

Synthese von neuen Carotino-Porphyrin Modellsystemen

zur Untersuchung von Energietransfer-Prozessen

Fluoreszenzspektroskopie, CD-Spektroskopie

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Betül Incekara-Fleck

aus Çorum/Türkei

Hamburg 2002

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

1. Berichtersteller: Prof. Dr. H.-D. Martin

2. Berichtersteller: Prof. Dr. H. Bettermann

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2002

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin danke ich für die interessante Themenstellung, für sein wohlwollendes Interesse, den bereitwillig eingeräumten wissenschaftlichen Freiraum bei der Gestaltung dieser Arbeit und die Diskussionsbereitschaft, die diese Arbeit begleitet haben.

Herrn Prof. Dr. H. Bettermann danke ich für die freundliche Zusammenarbeit, die Ermöglichung der spektroskopischen Messungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Für meine Eltern und
meine Brüder

Hypothesen sind Netze, nur der wird fangen, der auswirft...
(Novalis)

1. EINLEITUNG	1
1.1 Evolution	1
1.2 Photosynthese	2
1.2.1 Carotinoide	11
1.2.2 Porphyrine	15
1.3 Photosynthetische Modellsysteme	23
2. PROBLEMSTELLUNG	27
3. SYNTHESSEN	28
3.1 Allgemeines zu Syntheseplanung	28
3.2 Syntheseplanung	31
3.3 Synthese von Porphyrinen, Teil I	34
3.3.1 Allgemeines zu Porphyrinsynthesen	34
3.3.2 Synthese der Nitroporphyrine <u>47a/b/c</u>	35
3.3.3 Reduktion der Nitroporphyrine <u>47a/b/c</u> zu Aminoporphyrinen <u>38a/b/c</u>	39
3.3.3.1 ¹ H-NMR-Spektroskopie der Porphyrine	42
3.3.3.2 UV/Vis- und IR-Spektroskopie der Porphyrine	44
3.3.3.3 Weitere Besonderheiten der Porphyrine	48
3.3.4 Synthese des Carboxyphenylporphyrins <u>62</u>	50
3.4 Synthese von Brückenmolekülen	51
3.4.1 Synthese des Phosphoniumsalzes <u>66</u> für eine Amidverknüpfung	51
3.4.2 Synthese des Phosphoniumsalzes <u>72</u> für eine Esterverknüpfung	53
3.4.3 Synthese des Phosphoniumsalzes <u>76</u> für eine Amidverknüpfung	54
3.5 Synthese von Carotinoidbausteinen	56
3.5.1 Allgemeines zu Syntheseplanung	56
3.5.2 Synthese von Bausteinen mit β -Carotinendgruppe	57
3.5.2.1 Synthese von β -Carotinoidester <u>86</u> und Säure <u>39</u>	57
3.5.2.2 NMR-Spektroskopie der Verbindungen <u>86</u> und <u>39</u>	60
3.5.3 Synthese weiterer Bausteine mit β -Carotinendgruppe	67
3.5.3.1 Synthese des Carotinoidalkohols <u>89</u>	67
3.5.3.2 Synthese des Carotinoidamins <u>91</u>	69

Inhaltsverzeichnis

3.5.4	Synthese von Bausteinen mit oxidierten Carotinoidendgruppen	70
3.5.4.1	Synthese der Bausteine 95 und 40 mit Astazinendgruppe	70
3.5.4.2	Synthese des Bausteins mit Astaxanthinendgruppe	72
3.5.4.3	Synthese der Bausteine 100 und 101 mit Isonorastaxanthinendgruppe	75
3.5.4.4	Synthese der Bausteine 114 , 116 und 43 mit Dinorcantaxanthinendgruppe	77
3.6	Direkte Kupplungsversuche	80
3.6.1	Versuche mit diversen Reagenzien und Methoden	80
3.6.1.1	Versuche mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)	81
3.6.1.2	Versuche mit Triphenylphosphit	81
3.6.1.3	Versuche mit Phenyl-N-Phenylphosphoramidochloridat 79	82
3.6.1.4	Versuche mit 2-Chloro-4,6-Dimethoxy-1,3,5-Triazin (CDMT)	84
3.6.1.5	Verknüpfungsversuche über Säurechloride	84
3.6.1.6	Versuche mit Halotripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat 82	86
3.6.1.7	Synthese des Porphyrin-Styryl-Bichromophors 122	89
3.7	Indirekte Kupplungsversuche	93
3.7.1	Lösung des Kupplungsproblems durch Kreuzreaktionen	93
3.7.2	Synthese von Porphyrinen, Teil II	94
3.7.2.1	Synthese von L-Alanin verknüpften Porphyrinen 125a/b/c und 126a/b/c	94
3.7.2.2	UV/Vis-Spektroskopie der Verbindungen 38a/b/c , 125a/b/c und 126a/b/c	96
3.7.3	NMR-Spektroskopie der Verbindungen 125a/b/c und 126a/b/c	97
3.7.3.1	¹ H-NMR-Spektroskopie der Verbindungen 125a/b/c und 126a/b/c	98
3.7.3.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie der Verbindungen 125a/b/c und 126a/b/c	117
3.8	Synthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden	127
3.8.1	Synthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden mit β -Carotinendgruppe	127
3.8.1.1	UV/Vis-Spektroskopie der Carotino-Porphyrin-Dyaden 127a/b/c	129
3.8.1.2	NMR-Spektroskopie der Carotino-Porphyrin-Dyaden 127a/b	133
3.8.2	Synthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden mit oxidierten Carotinoidendgruppen 128 , 129 und 130	139
3.8.3	Synthese des Porphyrin-Styryl-Bichromophors 131	142
3.8.3.1	UV/Vis-Spektroskopie des Bichromophors 131	143
4.	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	145
4.1	Fluoreszenzspektroskopie	145

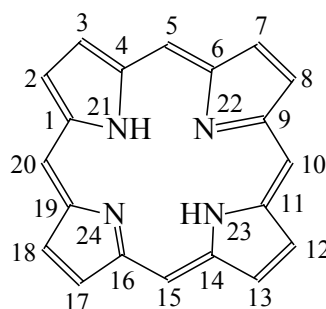
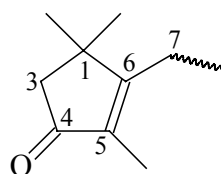
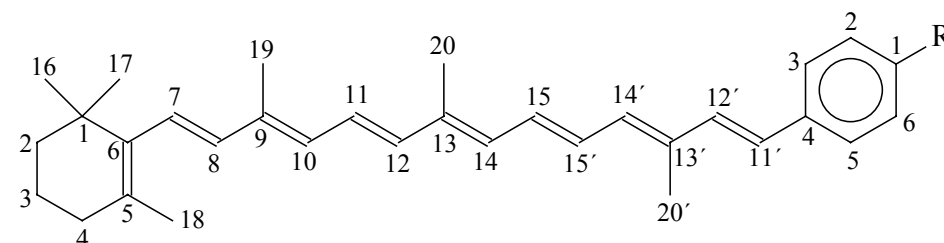
4.1.1	Einleitung in die spektroskopischen Untersuchungsmethoden an biomimetischen Modellsystemen	145
4.1.1.1	Energietransfer-Mechanismen	146
4.1.2	Meßziele, Verfahren und Bedingungen	149
4.1.3	UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der Carotinoide und der Porphyrine sowie ihre Rolle im natürlichen Energietransferprozeß	151
4.1.3.1	Fluoreszenzeigenschaften der Carotinoidsäure 39 und des Porphyrins 38a	154
4.1.4	„Intramolekulare“ Energietransfer-Untersuchungen an 127a	157
4.1.4.1	Fluoreszenzeigenschaften des Carotino-Porphyrins 127a	158
4.1.4.2	Quantenmechanische Betrachtung des Bichromophors 127a und der Ausgangsverbindungen 38a und 39	159
4.1.4.3	Energietransfereigenschaften des Carotino-Porphyrins 127a und Diskussion der Ergebnisse	162
4.1.5	„Intermolekulare“ Energietransfer-Untersuchungen an äquimolarem Gemisch der Ausgangsverbindungen 38a und 39	170
4.1.5.1	Fluoreszenz- und Energietransfereigenschaften des äquimolaren Gemisches 38a und 39	170
4.1.6	Gesamtbetrachtung der Energietransfergebnisse und Schlußfolgerungen	174
4.2	CD-Spektroskopie	178
4.2.1	Allgemeines	178
4.2.2	Durchführung der CD-Messungen	180
4.2.3	CD-Spektren der Verbindungen und Diskussion der Ergebnisse	181
4.3	PDT-Untersuchungen	189
4.3.1	Einleitung	189
4.3.2	Photosensibilisatoren in der PDT	190
4.3.3	Carotino-Porphyrine in der PDT/PDD	193
4.3.4	PDT/PDD-Untersuchungen an Carotino-Porphyrinen 127a/b , 128 , 130 und die Ergebnisse	194
5.	ZUSAMMENFASSUNG	195
5.1	Synthese neuer Verbindungen und Dyaden	195
5.2	Spektroskopische Untersuchungen	200

6. EXPERIMENTALTEIL	202
6.1 Allgemeines	202
6.2 Beschreibung der Versuche	205
7. LITERATURVERZEICHNIS	279

Angaben zu Nomenklatur

Die Benennung der Porphyrine und Bichromophore erfolgt, sowohl im synthetischen Teil als auch im experimentellen Teil (NMR) dieser Arbeit nach der IUPAC-Nomenklatur.

Bei den Carotinoidverbindungen werden die Bausteine in Analogie zur Carotinoid-Nomenklatur numeriert, die ebenfalls bei der Benennung der Carotino-Porphyrin Modellsystemen verwendet wird.



IUPAC-Nomenklatur
(Porphyrin)

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	EI	Elektronenstoß-Ionisation
AIBN	Azoisobutyronitril	ET	Energietransfer
ADP	Adenosindiphosphat	ENDOR	electron nuclear double resonance
ATP	Adenosintriphosphat	EPR	electron spin resonance (ESR)
BChl	Bakteriochlorophyll	eV	Elektronenvolt
bm	breites Multiplett	FAB	fast atom bombardement
bs	breites Singulett	fs	femtosekunde
C, Car	Carotinoid	FT	Fourier Transformation
CD	Circulardichroismus	GC	Gaschromatographie
Chl	Chlorophyll	H	heavy
CDMT	2-Chloro-4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin	Häm	Fe (II)-Protoporphyrin IX
COSY	H/H-correlated spektroskopie	HETCOR	C/H-correlated spektroskopie
cpm	counts per unit measuring time (Zählrate bezogen auf den Meßzyklus)	HUMO	highest occupied molecular orbital
Cyt b ₆ f	Cytochrom b ₆ f-Komplex	IC	internal conversion
D	Donor	ISC	intersystem crossing
d	dublett	IR	Infrarot Spektrum
DC	Dünnschichtchromatographie	J	Joule
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	K	Kelvin
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	kDa	Kilo Dalton
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer	$\lambda_{\max}$	maximale Extinktion einer Bande im UV/Vis-Spektrum
DIEA	Diisopropylethylamin	L	light
DNA	Desoxyribonukleinsäure	LHCI/II	light harvesting complex I/II
DMAP	p-Dimethylaminopyridin	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
DMS	Dimethylsulfid	M	Molarität
ϵ	Extinktionskoeffizient	m	multiplett

Abkürzungsverzeichnis

MCD	Magnetischer Circular- dichroismus	PTSA	p-Toluensulfonsäure
MHz	Megahertz	qd	quadruplett
MS	Massenspektrum	RT	Raumtemperatur
mW	milli Watt	S	Singulettzustand
NADP	oxidiertes Nicotinamide- nindinucleotidphosphat	s	singulett
NADPH	reduziertes Nicotinamiden- indinucleotidphosphat	SS-ET	Singulett-Singulett Energie- transfer
NBS	N-Bromsuccinimid	Schmp	Schmelzpunkt
n_d	Brechungsindex	Sdp	Siedepunkt
NIR	Nah-Infrarotstrahlung	T	Tripletzustand
NMM	N-Methylmorpholin	TT-ET	Triplet-Triplet Energie- transfer
NMP	N-Methylpyrrolidon	t	triplett
NMR	nuclear magnetic resonance	THF	Tetrahydrofuran
nm	nanometer (10^{-9} m = 1 Å)	TMS	Trimethylsilan
OEC	oxygen evolving complex	TPP	Tetraphenylporphyrin
P	Porphyrin	Triton B	Benzyltrimethylammonium- hydroxid
P_{680}	Reaktionszentrum von PS I	UV	ultraviolette Strahlung
P_{700}	Reaktionszentrum von PS II	Vis	sichtbare Strahlung
PC	Plastocyanin	WOC	water oxidising complex
PDD	Photodynamische Diagnostik	ZINDO	Zerner intermediate neglect of differential overlap
PDT	Photodynamische Therapie		
PDV	Photodynamische Virenzer- störung		
PPh ₃	Triphenylphosphin		
ppm	parts per million		
PQ	Plastoquinon		
PSI/II	Photosystem I/II		
PyCloP	Kupplungsreagenz 82		

1. EINLEITUNG

1.1 Evolution

Es wird angenommen, daß die Erde und die anderen Planeten ca. vor 4.6 Milliarden Jahren aus dem kosmischen Staub entstanden sind. Vor etwa 4 Milliarden Jahren begann die chemische Evolution und somit der Ursprung des Lebens. Die ersten primitiven Lebensformen entwickelten sich in einer anaeroben Atmosphäre erst 1 Milliarde Jahre nach der Entstehung der Erde aus toter Materie. Die Photosynthese, als Prozess der Umwandlung von Sonnenenergie in nutzbare chemische Energie, scheint sich in dieser Zeit entwickelt zu haben, denn von den Vorfahren der blaugrünen Algen gibt es Fossilien, die 3.2 Milliarden Jahre alt sind^[1,2]. Es ist aber nicht gesichert, ob damals schon Wasser gespalten und somit Sauerstoff an die Atmosphäre abgegeben wurde.

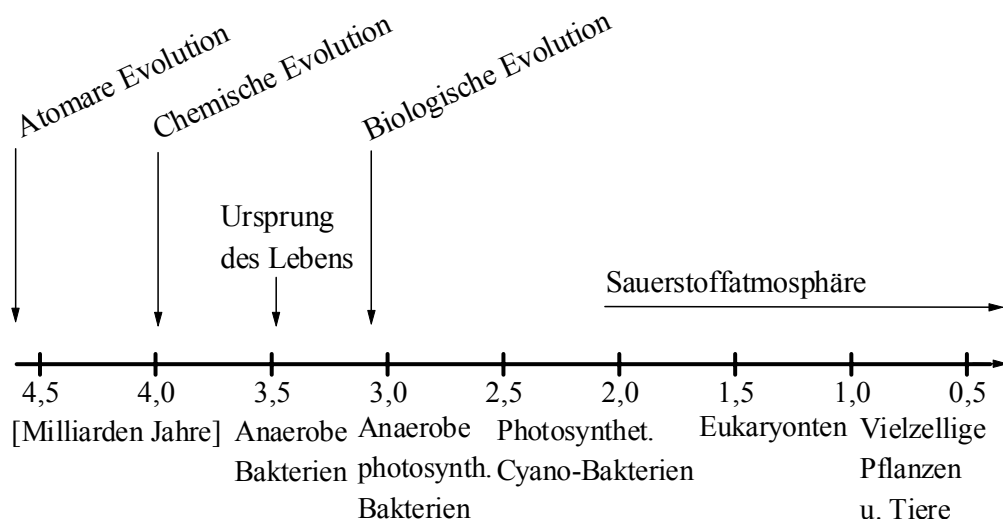


Abb. 1: Geologische Zeitskala in Milliarden Jahren

Zu den ältesten photosynthetischen Verfahren gehört die Spaltung des Schwefelwasserstoffes zur Reduktion von Kohlendioxid, die heute noch von den grünen und purpurnen

Schwefelbakterien praktiziert wird. Im Verlauf der Evolution (vor ca. 2.5 Milliarden Jahren) gelang es den Vorgängern der blaugrünen Algen und Pflanzen, mit Wasser, anstelle von Schwefelwasserstoff, zu arbeiten^[2]. Diese Mikroorganismen waren die ersten, die mit zwei hintereinander geschalteten Photosystemen beim Photosyntheseprozess durch Spaltung von Wasser Sauerstoff freisetzten. Nach Ansicht der paläontologischen Forscher sind 21 % des gegenwärtigen Sauerstoffgehalts in der Erdatmosphäre höchstwahrscheinlich biogener Herkunft, d.h. von Cyanobakterien und ihren biologischen Vorläufern aus der Spaltung des Wassers bei der Photosynthese freigesetzt^[3]. Diese Art der Photosynthese ist heute in den blaugrünen Algen (Cyanobakterien) und in allen grünen Pflanzen zu finden.

Infolge des durch die wasserspaltende Photosynthese zunehmenden Sauerstoffgehaltes wandelte sich die reduzierend wirkende anaerobe Atmosphäre im Verlauf der Evolution in die heutige oxidierende aerobe Atmosphäre. Dieser Atmosphärenwechsel war von einer natürlichen Selektion begleitet, die zum Aussterben zahlreicher Anaerobier beigetragen hat^[1,2]. Die überwiegende Anzahl der anaeroben Organismen, die diese Veränderung überlebten, mußten sich in Nischen zurückziehen. Dagegen konnten sich die wenigen Sauerstoff tolerierenden Lebewesen gut entwickeln. Aus dem Sauerstoff konnte sich in der Stratosphäre eine Ozonschicht bilden, die die Intensität der Sonnenstrahlen auf der Erdoberfläche minimierte und somit das Erweitern des Lebensraums vom Wasser aus auf Festland und Luftraum ermöglichte. Das Auftreten des Sauerstoffs in der Atmosphäre hat den Verlauf der Evolution von den Tieren bis zu uns Menschen entscheidend bestimmt, da dieses „Abfallprodukt“ der Photosynthese überhaupt ein Leben möglich macht.

1.2 Photosynthese

Die Photosynthese ist die Fähigkeit biologischer Systeme das Sonnenlicht als Energiequelle zum Wachstum und letztendlich zum Überleben zu nutzen. Diese umfaßt eine Lichtreaktion, die nur bei Belichtung stattfindet und eine Dunkelreaktion (auch als CO₂-

Fixierung bekannt), die sowohl im Dunkeln als auch bei Licht erfolgt. In den Lichtreaktionen wird die von den Antennen gesammelte Lichtenergie in chemischer Form in höher energiereicheren Stoffen wie ATP und NADPH gespeichert, während gleichzeitig aus der Spaltung von Wasser Sauerstoff freigesetzt wird. Bei den Dunkelreaktionen werden ATP und NADPH zu Reduktion von CO_2 zu Glucose und weiteren organischen Produkten genutzt (Calvin-Zyklus, Nobelpreis für Chemie 1961). Um hier genauer zu sein ist das NADPH eine Schlüsselverbindung, die an den meisten Redoxreaktionen in lebenden Zellen beteiligt ist. Nach Schätzungen werden pro Jahr $3 \cdot 10^{12}$ Tonnen CO_2 durch die Photosynthese fixiert^[2].

Die Photosynthese findet in membranreichen Organellen im Zellinneren, in den Chloroplasten, statt. Diese sind in den photosynthetisch aktiven Pflanzenteilen, wie z. B. Sproß- und Wurzelteilen enthalten^[3]. Die Chloroplasten können bei verschiedenen Spezies verschiedene Formen^[3] annehmen und haben eine für kleine Moleküle und Ionen durchlässige äußere Membran, die durch einen schmalen Intermembranraum getrennt sind und eine nahezu undurchlässigen Innenmembran^[4,5]. Das plasmatische Innere der Chloroplasten wird Stroma genannt und besteht aus löslichen Enzymen (z.B. für den Calvin-Zyklus), DNA, Ribosomen sowie RNA und den Thylakoiden, die in aufgestapelter Form Granum (Grana) genannt werden. Das Thylakoidsystem höherer Pflanzen ist in gestapelte und ungestapelte Bereiche differenziert^[3]. Die einzelnen Grana sind über die Stromalamellen miteinander verbunden.

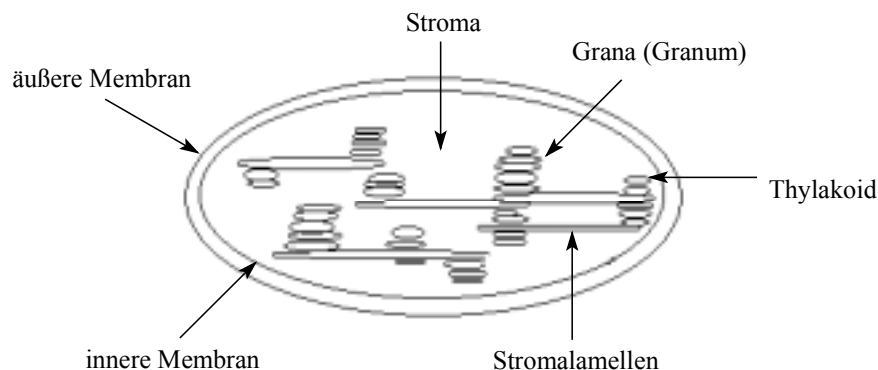
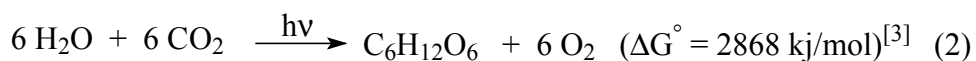
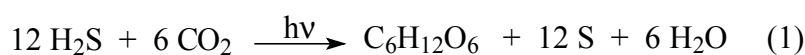


Abb. 2: Vereinfachtes schematisches Modell eines Chloroplasten

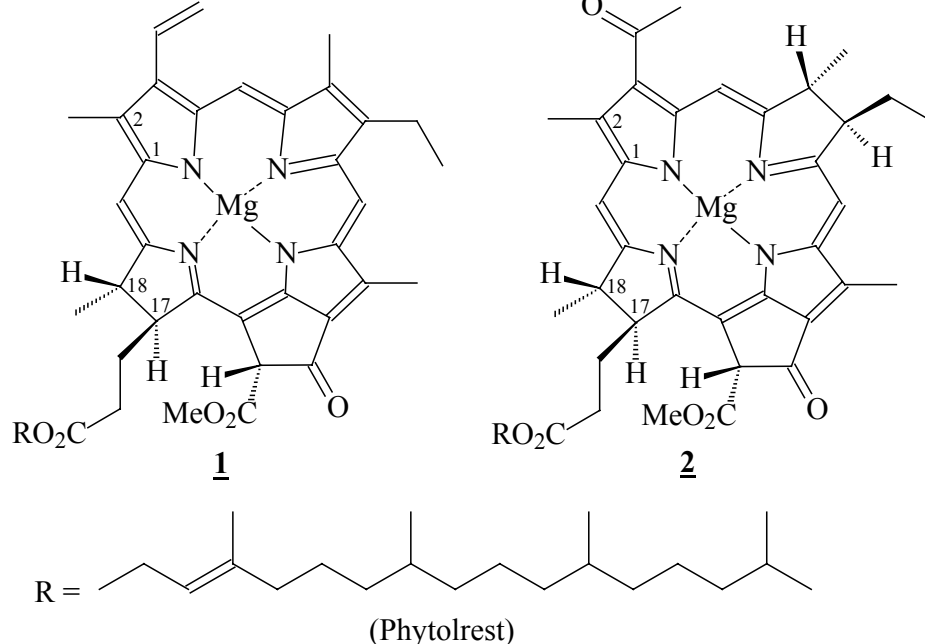
Die Granastapel der Chloroplasten hängen von den jeweiligen Lichtverhältnissen ab, und je nach Lichtverhältnis können Thylakoide produziert und wieder abgebaut werden. Der eigentliche Ort der photosynthetischen Lichtreaktionen und der Standort des Photosynthese-Apparates sind die Thylakoidmembranen. In dem aus verschiedenen Lipiden und Proteinen aufgebauten Thylakoidmembransystem (Doppelschichtmembran) sind die Photosysteme, lichtsammelnde Proteinkomplexe (LHC I und LHC II), die Reaktionszentren, die Elektronentransportketten, Enzyme und die ATP-Synthase plaziert.

In den photosynthetischen Prokaryonten wie z. B. Purpurbakterien (Rhodospirillineae) finden die Lichtreaktionen in eingestülpten Chromatophoren statt, da diese Organismen keine Chloroplasten haben^[4].

Zu Photosynthese sind, außer den Algen und höheren Pflanzen, die drei Gruppen der Bakterien, nämlich Cyano-, Purpur- und grüne Bakterien (Chlorobiineae) befähigt, wobei die zwei letzteren als Relikte aus der Frühzeit der Photosynthese-Evolution anzusehen sind und zu den anoxygenen „Photosynthetikern“ gehören, die H_2S spalten (s. Gl. (1)). Derartige anoxygene Organismen sind im Meer- und Süßwasser mit ihren orangen, roten und grünen Farben weit verbreitet^[6]. Die für den größten Anteil der Photosynthese in den Ozeanen verantwortlichen Cyanobakterien (bekannt als blaugüne Algen) hingegen zählen wie die grünen Pflanzen zu den oxygenen Photosynthetikern, die unter Spaltung von H_2O Sauerstoff freisetzen^[3] (Gl. (2)).



Diese aeroben Organismen reduzieren in einer ziemlich komplexen Reihe von Reaktionen Kohlendioxid zu Kohlenhydraten, die Elektronen für diese Reduktion stammen aus Wassermolekülen, die zu Sauerstoff und Protonen oxidiert werden (s. Gl. (2)). Die Energie für diesen Prozeß liefert die Sonnenenergie, die von Lichtsammler-Pigmenten (primär Chlorophylle und Carotinoide) absorbiert wird. Die wichtigsten und am weitesten verbreiteten lichtabsorbierenden Pigmente sind Chlorophylle (Chl a **1**), die blaues und rotes Licht absorbieren. Die Natur benutzt je nach Photosynthesesystem eine Reihe



überschüssiger Energie vor der Phototoxizität schützen. Hier sei die Doppelfunktion der Carotinoide herausgestellt, sie erfüllen nicht nur eine Rezeptorfunktion, sondern entsorgen reaktive Spezies wie $^1\text{O}_2$, Peroxide und Radikale und leiten die überschüssige Energie ab (s. Abb. 4). Dabei wird eine große Rolle dem Violaxanthin-Zyklus zugeschrieben^[7,8]. Bemerkenswert ist, daß die Funktion der Carotinoide als akzessorische Pigmente nicht im Vordergrund steht, da ihre Energieübertragungseffizienz (ca. 30-40 %) nicht sehr ausgeprägt ist. Ihre große Bedeutung für die Photosynthese scheint vielmehr bei der Energieregulation und der Entgiftung zu liegen^[2].

Alle Pigmente sind gewöhnlich an Proteine gebunden und stehen mit einer geeigneten Orientierung und Positionierung zueinander. In diesen Pigment-Proteinkomplexen (LHC) haben die Pigmente hauptsächlich funktionelle und die Proteine hauptsächlich strukturelle Eigenschaften. Die meisten photosynthetischen Systeme sind zur Anpassung befähigt, sie können ihre Antennenkomplexe an die Lichtverhältnisse anpassen.

Von manchen Pigment-Protein-Komplexen existieren sogar hochaufgelöste kristallographische Aufnahmen. Durch Elektronenbeugung an zweidimensionalen Kristallen von LHC II Trimeren gelang es *Kühlbrandt*^[9], die Struktur des LHC II näher zu beschreiben. *Kühlbrandt* konnte die Struktur des pflanzlichen LHC II bis zu einer Auflösung von 3.4 Å ermitteln^[10,11]. So findet man pro LHC II mindestens zwölf Chlorophylle und zwei Carotinoide (Lutein), wobei die einzelnen Chlorophylle (a/b) nicht zu geordnet werden können. Die Strukturbestimmung einer bakteriellen Antenne (LH2) von *Rhodospseudomonas acidophila* gelang ihm ebenfalls^[12].

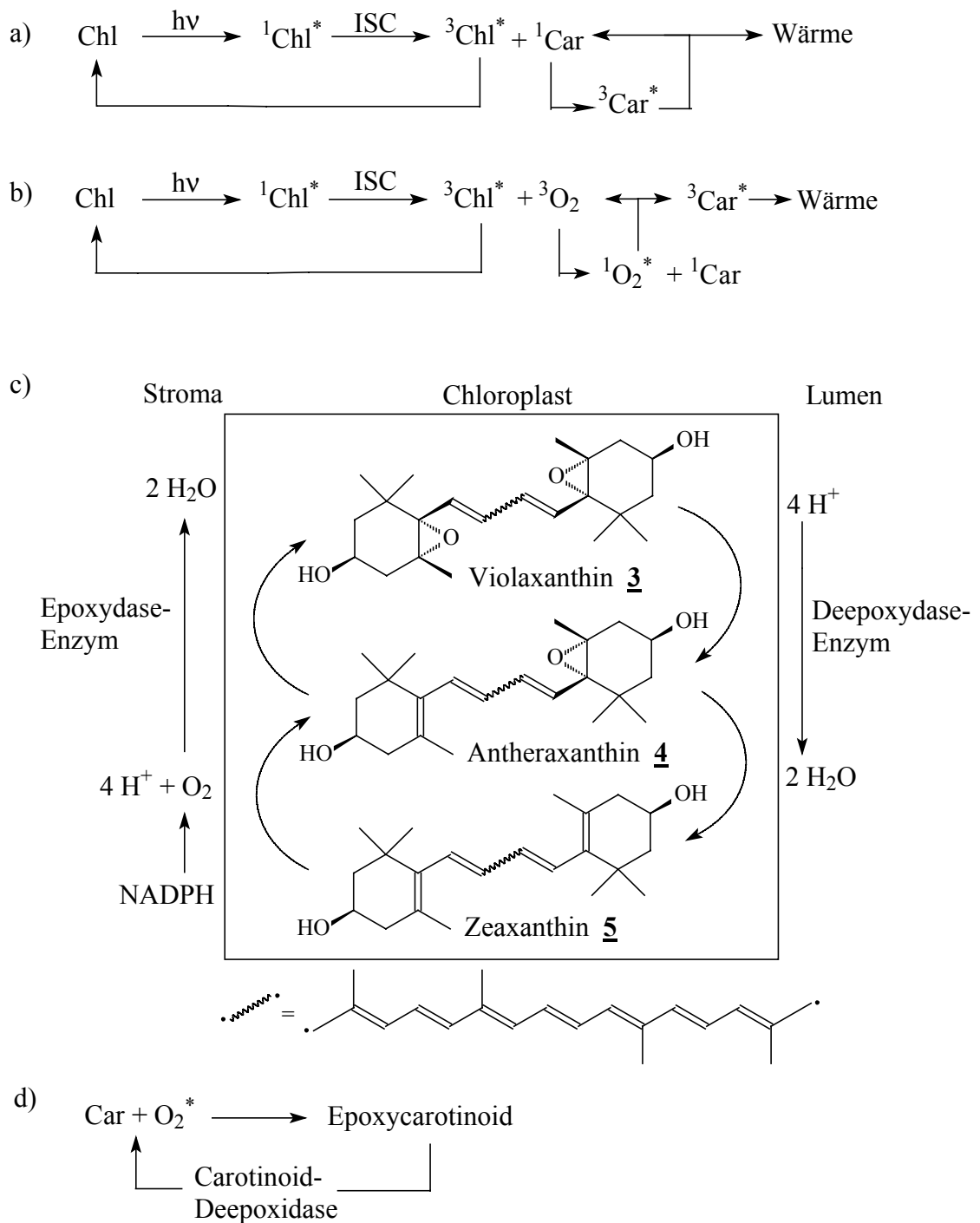


Abb. 4: Mechanismen zu Energieregulation der Carotinoide^[2]: a) Direktreaktion mit angeregtem Chl, b) Reaktion mit angeregten Sauerstoff-Spezies, c) Energieregulation durch Violaxanthinzyklus, d) Vernichtung angeregter Sauerstoff-Spezies durch reversible Epoxidierung

Die in der Natur vorkommenden Reaktionszentren werden anhand ihrer terminalen Akzeptoren in zwei Gruppen unterteilt, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Photosystemen I und II als Typ I und II differenziert werden. So verfügen die anaeroben Photosynthesebakterien über einen Reaktionszentrumstyp und die aeroben Organismen über zwei Typen von Reaktionszentren. In den Pigment-Protein-Komplexen der letzteren sind noch Teile des Antennensystems und weitere Redoxkomponenten integriert, die die Nachfolgeprozesse (Ferredoxin-Reduktion bzw. Wasser-Oxidation) gewährleisten. In der Literatur werden diese integralen Pigment-Protein-Komplexe als Photosysteme, je nach Typ, Photosystem I (PS I) und Photosystem II (PS II) geführt.

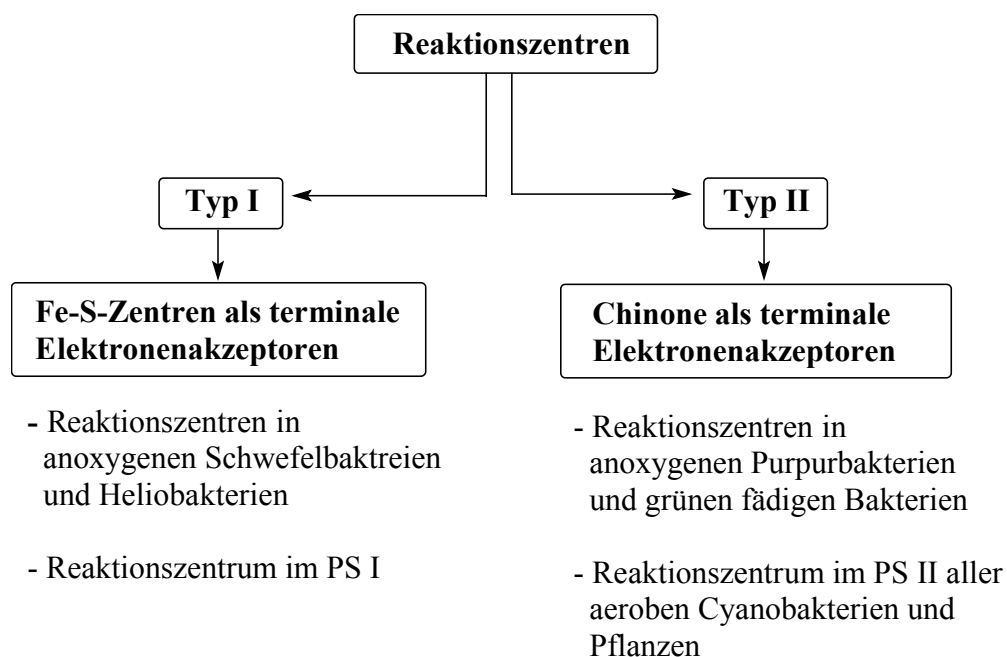


Abb. 5: Die vier Klassen von Reaktionszentren

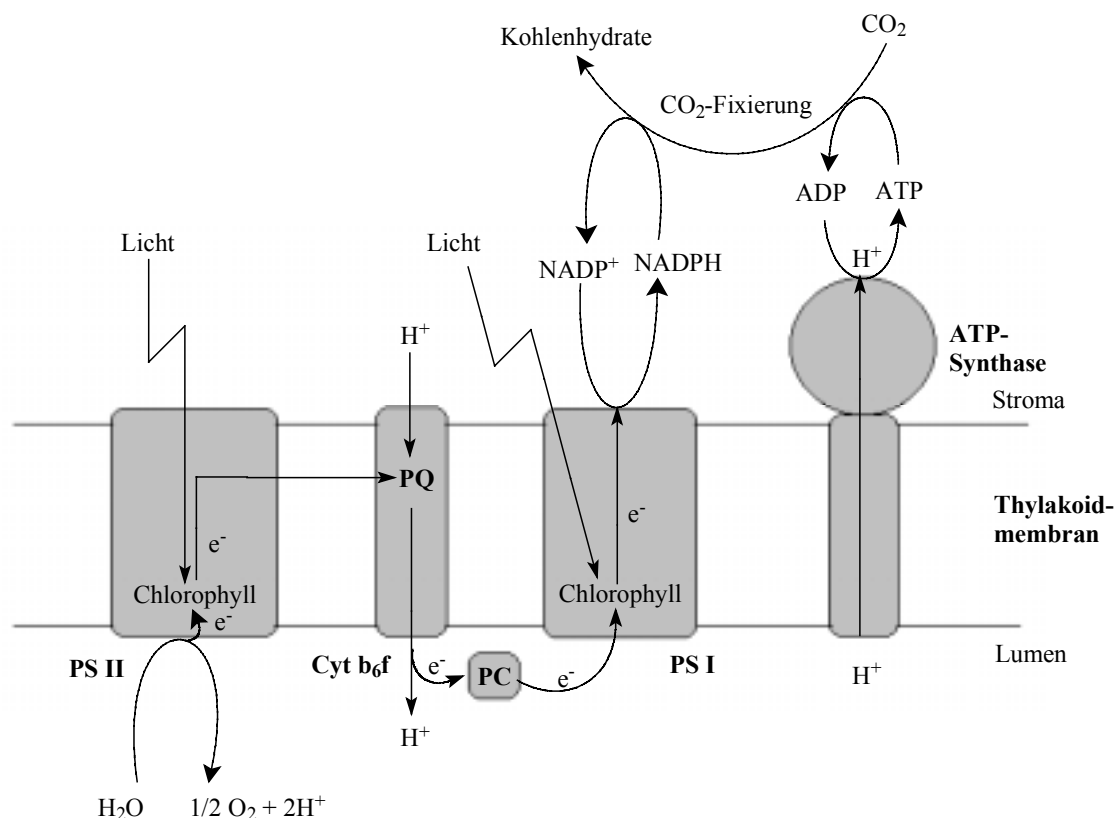
Das Photosystem II (Chinontyp) dient für die essentiellen Schritte der Wasserspaltung, und das Photosystem I (Fe-S-Typ) liefert das Enzym Ferredoxin zur Bildung von NADPH. Das in allen oxygenen Organismen zu findende Photosystem I enthält als Reaktionszentrum ein spezielles Chl a **1**, wahrscheinlich als Dimer, das eine ausgeprägte Bande im Differenzspektrum zwischen Red-/Ox-Form aufweist und daher als P₇₀₀ bezeichnet wird. Die ersten Röntgenstrukturanalysen für PS I lieferten strukturelle Informationen^{[3],[13]}. Der Pigment-Protein-Komplex des PS I mit einem Molekulargewicht

von etwa 340 kDa, besteht aus 10-12 Proteinen, ca. 100 Chl a 1, drei Fe-S-Komplexen, ca. 15 Carotinoiden und zwei Vitamin-K₁-Molekülen^[14]. Dagegen gibt es für das Photosystem II trotz intensiver Bemühungen noch keine brauchbaren dreidimensionalen Aufnahmen. Dies ist auf den komplexeren Aufbau des PS II zurückzuführen. Man muß sich daher mit Modellen begnügen, die z.B. auf molekularen Modellrechnungen beruhen^[14]. Das Reaktionszentrum des PS II besteht demnach auch aus Chl a 1, wahrscheinlich ebenfalls als Dimer, wobei die Absorptionsdifferenz hier bei 680 nm liegt und das Dimer folglich als P₆₈₀ bezeichnet wird. Das PS II besteht aus Pigmenten, Proteinen, Chinonen und Kofaktoren. Der präparativen Isolierung von Photosystemen und Reaktionszentren sind wesentlich neue Erkenntnisse in der über seit 200 Jahre betriebenen Photosyntheseforschung zu verdanken. So ist *Michel* die Isolierung und Kristallisation eines Reaktionszentrums aus *Rhodospseudomonas viridis* (schwefelhaltiges Purpurbakterium) gelungen, und zusammen mit *Deisenhofer* und *Huber* wurde durch Röntgenstrukturanalyse die Struktur bis in atomare Details bestimmt, wofür sie 1988 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden^[15-17]. Das Reaktionszentrum dieses Purpurbakteriums enthält vier BChl (zwei davon sind das „Special-Pair“), zwei BPhaeo b, zwei Chinone und ein Nicht-Haemeisen (NHE), die in eine Proteinmatrix eingebaut sind^[2]. Die Proteinmatrix besteht aus vier Polypeptiden: die Untereinheiten L (Light), M (Middle), H (Heavy) und ein Cytochrom, wobei die H-Untereinheit keine Pigmente oder Cofaktoren trägt^[2,3]. Während die einander ähnelnden L- und M-Untereinheiten jeweils fünf Transmembranhelices mit 19 oder mehr Aminosäuren hydrophober Natur enthalten, verfügt die H-Untereinheit nur über eine^{[2],[5]}.

Die Anregung des „Special-Pairs“ im Reaktionszentrum und die Elektronenübertragung auf einen Primärakzeptor erzeugt ein Reduktionsmittel, das zu Produktion von Kohlenhydraten und anderen Produkten genutzt werden kann. Obwohl dieser Prozeß in allen aeroben und anaeroben photosynthetischen Organismen gleich ist, gibt es Unterschiede. So sind die Elektronendonoren, die vom „Special-Pair“ erzeugte Elektronenlücken füllen, bei verschiedenen Gruppen unterschiedlich. Die Vielfalt der Organismen spiegelt sich auch bei der Unterschiedlichkeit der Elektronentransport-Mechanismen wider. Die Abbildung 6 zeigt schematisch den linearen photosynthetischen Elektronentransport in oxygenen Organismen. Die durch die Lichtabsorption der Antennenpigmente gesammelte Anregungsenergie wird zu den Photosystemen II und I weitergeleitet, diese Ener-

gie dient zur Spaltung von Wasser und Wanderung der Elektronen auf Akzeptoren, die diese wiederum an biochemische Prozesse weitergeben. Die Lichtenergie dient auch zum Antrieb des Protonentransportes in das Thylakoidlumen und somit zur Synthese von ATP. Das Elektronentransportsystem ist in fünf Abschnitte zu gliedern:

1. den Wasser spaltenden Mangan-Komplex (auch OEC^[18], oxygen evolving complex oder WOC^[3], water oxidising complex genannt)
2. den PS II-Komplex
3. eine Elektronentransportkette
4. den PS I-Komplex
5. eine Gruppe von Redoxsystemen zur Reduktion von NADPH und O₂



ADP/ATP = Adenosindi- und Adenosintriphosphat; Cyt b₆f = Cytochrom b₆f-Komplex;
 NADPH/NADP = red/ox Nicotinamidadenindinucleotidphosphat; PS I/II = Photosysteme I/II;
 PC = Plastocyanin; PQ = Plastochinon

Abb. 6: Schematische Darstellung der photosynthetischen Prozesse in Pflanzen, Algen und Cyanobakterien

1.2.1 Carotinoide

Zu den wichtigsten drei Hauptvertretern der in der Natur vorkommenden Farbstoffe gehören Isopren-Derivate, die Carotinoide, Tetrapyrrol-Derivate (s. Kap. 1.2.2), die Chlorophylle, Gallen- und Blutfarbstoffe umfassen und Benzopyran-Derivate, in welche Flavonoide, Anthocyane (Beerenfarbstoffe) und verwandte Verbindungen einzuordnen sind. Es ist nicht zu übersehen, daß die Carotinoide und insbesondere die Porphyrine in in der Photosynthese unentbehrlich sind, da ohne diese beiden Verbindungsgruppen die Photosynthese und somit das Leben zahlreicher Organismen zusammenbrechen würde.

Es ist anzunehmen, daß sich die Fähigkeit, Carotinoide zu produzieren, in frühen Stadien der Evolution entwickelt hat, da Carotinoid-Derivate in Fossilien gefunden wurden, die 3.4 Milliarden Jahre alt sind^[2]. Die Carotinoide kommen in vielen Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren vor und sorgen für gelbe bis rote Färbungen^[19,20]. Es ist aber zu betonen, daß diese Verbindungen nur in den Chloroplasten der höheren Pflanzen und Algen synthetisiert werden und erst durch die Nahrungskette ins Tierreich und zum Menschen gelangen. Die Herbstfärbung von Laubbäumen ist ebenfalls auf Carotinoide zurückzuführen. Der periodische Laubwechsel ist charakteristisch für die Laubbäume und wird durch einen präzisen Alterungsprozeß vorbereitet, der durch hohe Temperaturen und Lichteinflüsse begünstigt wird. Dieses Verhalten ist eine genetische Anpassung an die erschwerte Wasserversorgung während der kalten Jahreszeit. Durch diesen Prozess wird eine schnelle und effiziente Rückführung der für die Pflanzen schwer zu beschaffenden Elemente K, N, P und Fe gewährleistet. Die biochemischen Folgereaktionen sind der Abbau von Stärke, Proteinen, Nukleinsäuren, Porphyrinen (Chlorophylle) und die Biogenese von Anthocyanen, die dabei als Nebenprodukt entstehen und die leuchtenden roten Farben der alternden Blätter hervorrufen^[6]. Die Carotinoide bleiben bei diesem Abbauprozeß unversehrt in den Plastiden zurück und sind für die gelben Herbsttöne verantwortlich. Diese Farbenpracht kommt besonders im nord-amerikanischen „Indian Summer“ zu Geltung^[6]. Von den heute über 600 bekannten Carotinoiden sind um 150 in photosynthetischen Organismen zu finden und ca. 50 zeigen Provitamin-A-Aktivität^[20,21].

Die Carotinoid-Produktion in der Natur beträgt pro Jahr ca. 10^8 Tonnen^[19], wobei die Hauptproduzenten Algen, einige Bakterien (z.B. Flavobakterium), Pflanzen und Pilze

(z.B. *Neuspora crassa*) sind. Neben dem Namensgeber β -Carotin **6** gehören Fucoxanthin **9**, das charakteristische Pigment der Meeresalgen und ohne Frage das meist produzierte Carotinoid und die in den grünen Blattknospen vorkommenden Carotinoide Neoxanthin **8**, Lutein **7** und Violaxanthin **3** zu den häufigsten Vertretern dieser Verbindungsklasse.

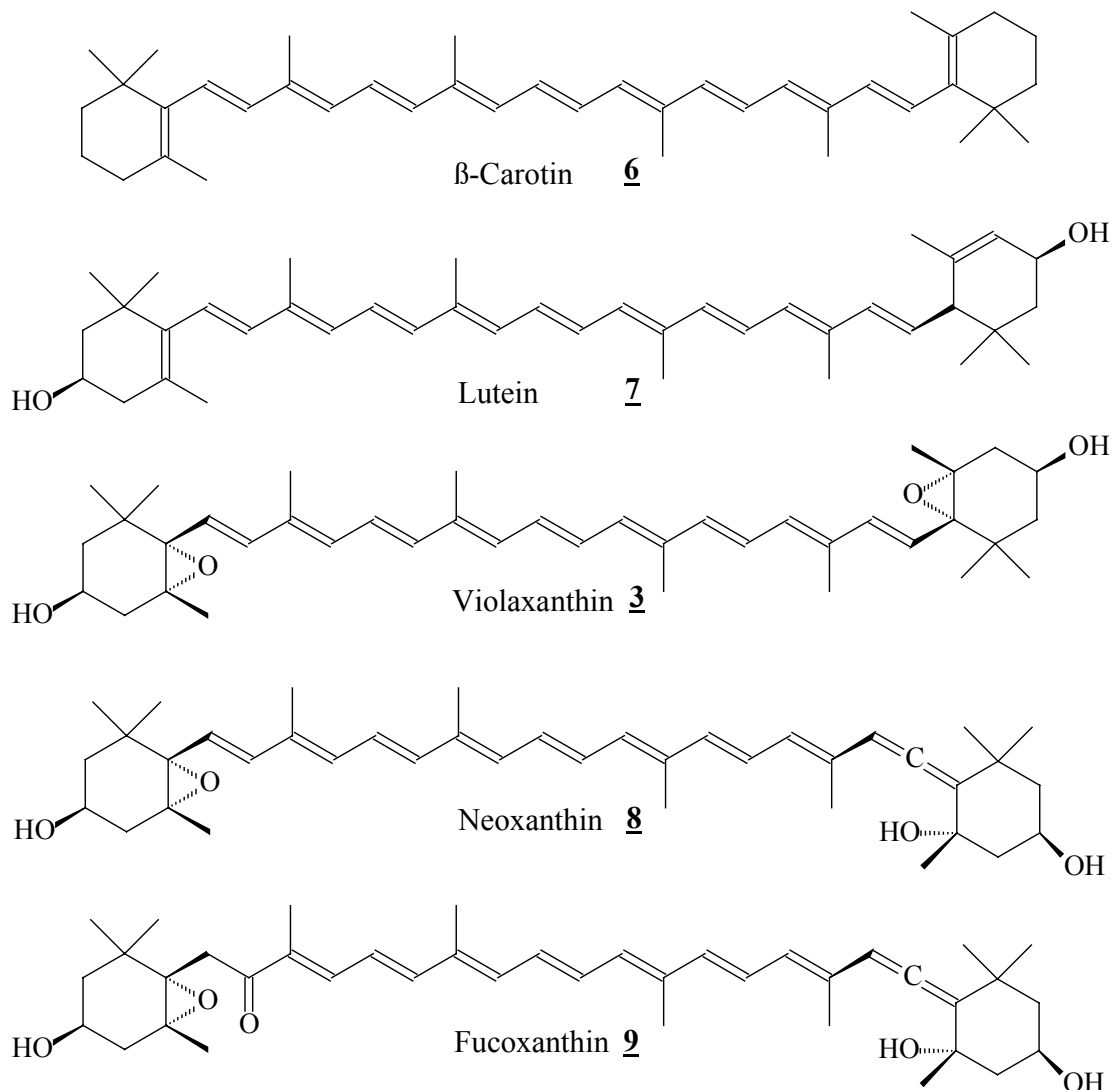
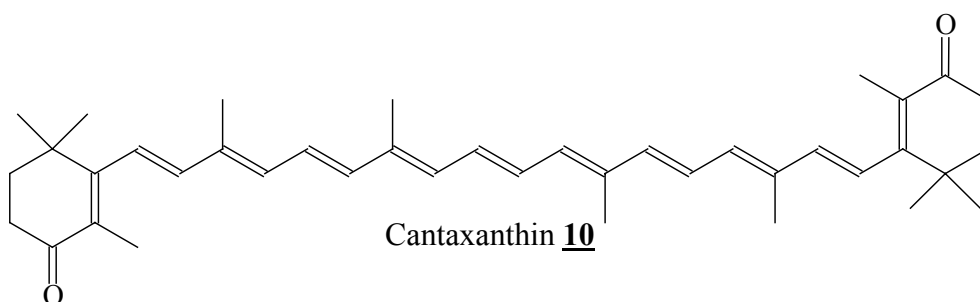


Abb. 7: Die häufigsten Carotinoide der Natur

Die Carotinoide sind in die Klasse der Tetraterpene einzuordnen, da sie aus acht Isoprenenheiten aufgebaut sind. Die Charakteristik dieser hydrophoben lipophilen Farbstoffgruppe ist eine Polyenkette, an deren Enden meist cyclische Endgruppen zu finden sind. Auf der einen Seite ist die Farbigkeit und das Potential für die antioxidative Wirkung

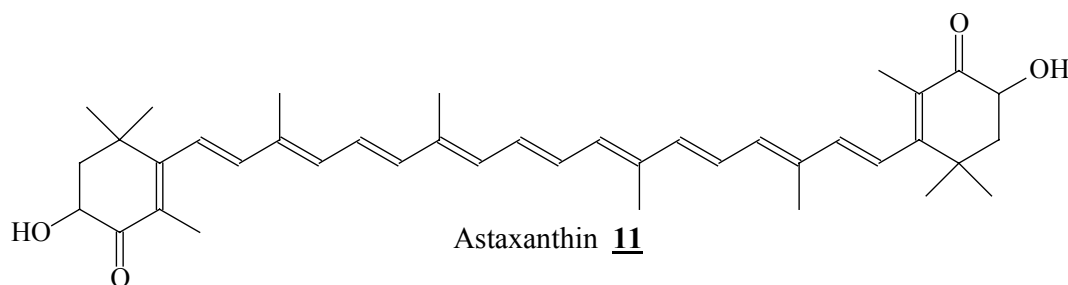
dieser Verbindungsklasse auf die Polyenkette zurückzuführen, und auf der anderen Seite ist dieses konjugierte Doppelbindungssystem verantwortlich für die Anfälligkeit der Carotinoide für Oxidationen und für freie Radikalreaktionen^[19]. Die chromophoren Eigenschaften dieser Verbindungen sind primär eine Funktion der Anzahl der Doppelbindungen und sekundär hängen sie von der Konformation Endgruppe/Polyenkette ab^[22,23]. Von den möglichen planaren Endgruppe/Polyenkette-Konformationen werden sowohl die s-cis- als auch die s-trans-Konformation gefunden; von den meisten Carotinoiden (z.B. β -Carotin **6**, Cantaxanthin **10**) wird die s-cis-Konformation bevorzugt.

Im strengsten Sinne werden reine Kohlenwasserstoffe als Carotinoide bezeichnet und die an der C-3 oder C-4 Position (oder beiden Positionen) sauerstoffhaltigen Vertreter als Xanthophylle. Dieser Feinunterscheidung wird im allgemeinen nicht so viel Wert beigemessen, und auch Xanthophylle werden oft unter dem Begriff „Carotinoid“ geführt. In den 60er Jahren wurde eine neue natürliche Carotinoid-Klasse, die sogenannten Nor-Carotinoide, entdeckt, bei denen das C-2-Kohlenstoffatom fehlt. Als Apocarotinoide werden Carotinoidderivate bezeichnet, die durch oxidative Spaltung einer Doppelbindung entstanden sind. Diese Spaltung führt zum Bruch der Polyenkette und zum Verlust einer oder beider Endgruppen. Zu diesem Verbindungstyp gehören z.B. die Retinoide, deren Name vom Retinal stammt, und die Trisporsäuren, die über ein chirales Zentrum am Ring verfügen, da sie im Gegensatz zu den anderen Carotinoiden am C-1-Atom über eine Säurefunktion verfügen^[19].



Man ist schnell zu der Erkenntnis gelangt, daß Carotinoide neben ihren ästhetischen Aufgaben auch lebenswichtige Funktionen besitzen müssen. So wurde z.B. in der Mitte des letzten Jahrhunderts die Krebsrisiko hemmenden Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wissenschaftlich mehrmals belegt und die medizinischen Verwendungsmöglichkeiten der Carotinoide intensiver erforscht^[24-28]. Es wurden hauptsächlich Un-

tersuchungen an β -Carotin **6**, Cantaxanthin **10** und Retinoiden durchgeführt, wobei mittlerweile die Wirkung des β -Carotins **6** bei Rauchern widersprüchlich diskutiert wird^[29]. Die Schutzfunktion der Carotinoide scheint sich also nicht nur auf die Photosynthesezentren (s. Kap. 1.2) zu beschränken. Die Fähigkeit, den schädlichen Singulett-Sauerstoff zu quenchen und Radikale zu binden, bietet offenbar auch Schutz für Tier und Mensch, da freie Radikale und $^1\text{O}_2$ als Verursacher einiger Krebsarten, insbesondere Hautkrebs, gelten^[30]. Die krebs-inhibierenden Eigenschaften der Carotinoide und Retinoide sind ebenfalls auf ihre Zell-Zell-Kommunikation (gap junction) induzierende Wirkung zurückzuführen^[27,28]. Die gap junctions sind Zell-Zell-Kanäle, die durch Gewährleistung einer schnellen und synchronen Antwort auf Reize für die interzelluläre Kommunikation sorgen; sie spielen somit eine große Rolle bei der Regulation von Entwicklung und Differenzierung zwischen kommunizierenden Zellen. So wird mit Carotinoiden die Kommunikation zwischen den krebs-initiierten Zellen und den normalen Zellen aufrechterhalten, wodurch eine Wachstumskontrolle der kranken Zellen durch gesunde möglich wird. Weiterhin ist anhand von Tierversuchen und klinischen Untersuchungen belegt worden, daß β -Carotin **6** durch seine antioxidativen Eigenschaften Herzkrankheiten und Arteriosklerose-Risiko entgegen wirkt^[24,25]. In Zusammenarbeit mit den natürlichen Radikalfängern wie Vitamin E (α -Tocopherol) und Selen sind Carotinoide eine gute Ergänzung und regen das Immunsystem an. Es hat sich herausgestellt, daß insbesondere die Xanthophylle, Cantaxanthin **10** und Astaxanthin **11**, eine stärkere Inhibition der Lipid-Peroxidation zeigen als β -Carotin **6** und α -Tocopherol^[31].



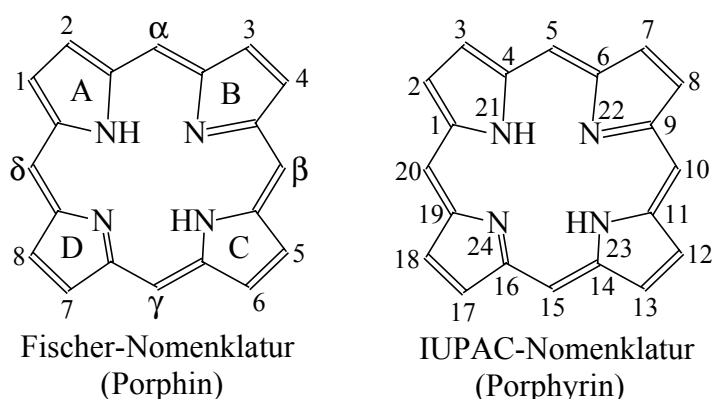
1.2.2 Porphyrine

Viele biologisch bedeutende, lebenswichtige Pigmente wie das Häm **26** im Hämoglobin; Chlorophylle, Bacteriochlorophylle in der Photosynthese; Vitamin B₁₂ **27** etc. stammen von den Tetrapyrrol-Farbstoffen ab. Da das Leben ohne diese Farbstoffe nicht möglich wäre, werden sie in der Literatur als „*Pigmente des Lebens*“ geführt^{[32],[39]}.

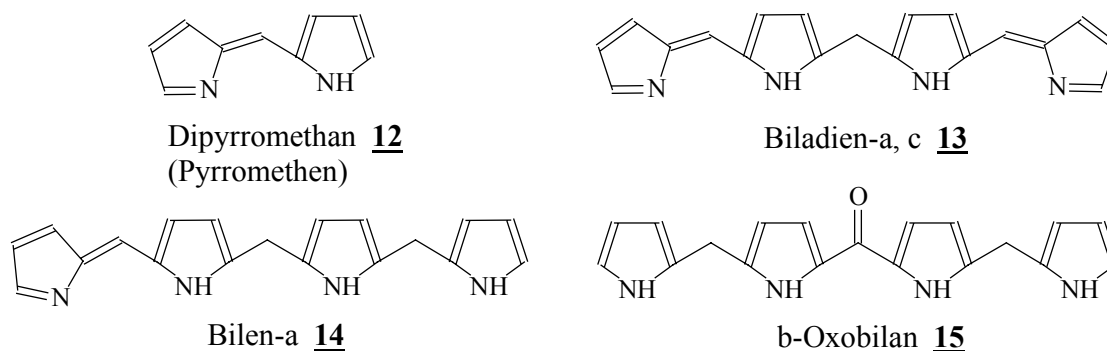
Die Porphyrine stellen eine Klasse der tieffarbigen, rot oder violett gefärbten, fluorescent-kristallinen Pigmente dar. Sie bestehen aus vier Pyrrolringen, die an ihren α -Positionen über vier Methin-Brücken miteinander verknüpft sind. Die Kristallstrukturanalysen liefern eine ebene Struktur, somit gehören sie zu den von der Natur hervorgebrachten Aromaten und zeichnen sich durch hohe Stabilität und intensive Lichtabsorptionen aus. Sie sind sogar so stabil, daß sie die drastischen geologischen Bedingungen während der Erdölbildung überstanden haben und im Rohöl als Hämin **22** und Chlorophyllderivate (i.a. Petroporphyrine genannt) zu finden sind, wobei zum Teil ein Metallionen-Austausch stattfand^[33]. Das eigentliche Porphyringerüst hat 22π -Elektronen, davon sind nur 18π -Elektronen an der aromatischen Delokalisation beteiligt, was die große Ähnlichkeit mit 18π -Annulensystemen erklärt. So wird auch deutlich, daß die Aromatizität bei Chlorinen und Bakteriochlorinen erhalten bleibt. Außer der Metallkomplexierung über die vier Stickstoffatome, können bei den Porphyrinen analog zu den Aromaten wie Benzol elektrophile Substitutionsreaktionen (Halogenierung, Nitrierung, Acylierung, Sulfonierung, Formylierung, Deuterierung) durchgeführt werden. Der Unterschied bei Porphyrinen ist, daß viel mehr Positionen zu elektrophilen Substitution zu Verfügung stehen: die meso-Positionen (5, 10, 15, 20) und die pyrrolischen β -Positionen (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18).

Die erste makrocyclische Tetrapyrrol-Struktur wurde erstmals 1912 von *Küster* vorgeschlagen, ihr wurde aber kein Glauben geschenkt, da man annahm, so ein großer Ring wäre instabil. Erst siebzehn Jahre später kam *Fischer* („Vater“ der Porphyrin-Chemie) auf die gleiche Struktur, als er und seine Mitarbeiter in München, aus pyrrolischen Ausgangsmaterialien die Totalsynthese von Hämin **26** zu verwirklichen versuchten, was ihm auch 1930 gelang. *Fischer* entwickelte ausgehend von Pyrrol und Dipyrryl-Verbindungen (Dipyromethene) weitere Syntheserouten, die zu Porphyrinen führten^[32]. Er war auch der erste, der sich über die Nomenklatur Gedanken machte. *Fischer* hat

jedem bekannten Porphyrin Trivialnamen gegeben, von denen einige noch heute gebraucht werden. Mit Zunahme von Porphyrin-Derivaten erschwerte sich die Anwendung der *Fischer*-Nomenklatur, so daß 1979 die IUPAC-Nomenklatur eingeführt und 1987 vervollständigt wurde. Hierdurch wurde die Anzahl von Trivialnamen reduziert, und eine familiäre Beziehung zwischen den verschiedenen Porphyrin-Strukturen kann schon mit dem Namen gezeigt werden^[34,35].

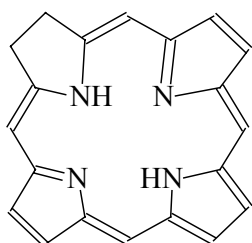


Andere Wissenschaftler wie *Kenner*, *Smith*, *Jackson*, *Johnson* aus England und *Woodward* aus der USA haben sich auch Gedanken über neue Synthesewege zu Porphyrinen gemacht; sie gingen von Dipyrrromethanen **12**, a, c-Biladienen **13**, Bilenen **14** und Oxo-bilanen **15** aus. Die Literatur an diesen Synthesen ist zu zahlreich, um hier im Details aufgeführt zu werden^[36]. *Woodward* gelang 1960 die Synthese von Chlorophyllen^[33].

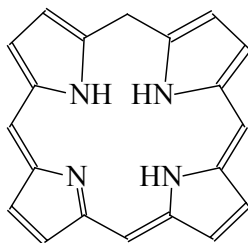


In der Natur kommen viele Tetrapyrrolstrukturen (meist in komplexierter Form) vor, in der Abbildung 8 sind einige bedeutende Vertreter dargestellt. Das Hämin **26** hat das

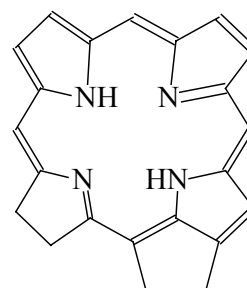
Porphyringerüst, die Chlorophylle sind in die Klasse der Chlorine **16** einzuordnen und Vitamin-B₁₂ **27** hat einen Corrinring **20** als Gerüst.



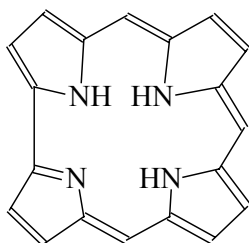
Chlorin **16**
(2,3-Dihydroporphyrin)



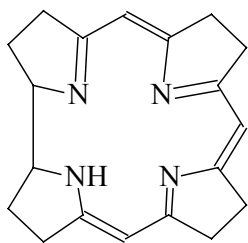
Phlorin **17**
(5,22 Dihydroporphyrin)



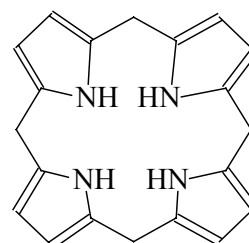
Phorbin **18**



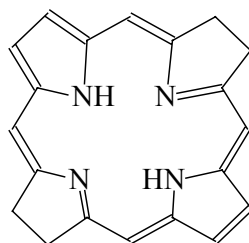
Corrol **19**



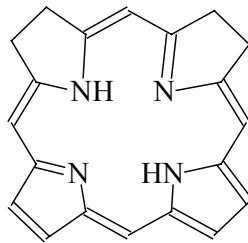
Corrin **20**



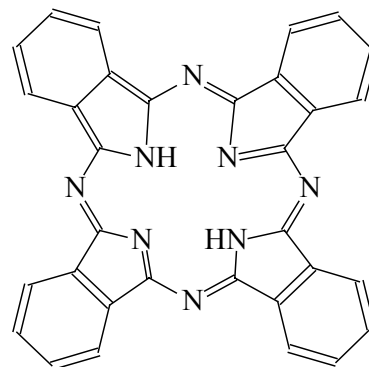
Porphyrinogen **21**



Bakteriochlorin **22**
(7,8,17,18-Tetrahydro
porphyrin)



Isobakteriochlorin **23**
(2,3,7,8-Tetrahydro
porphyrin)

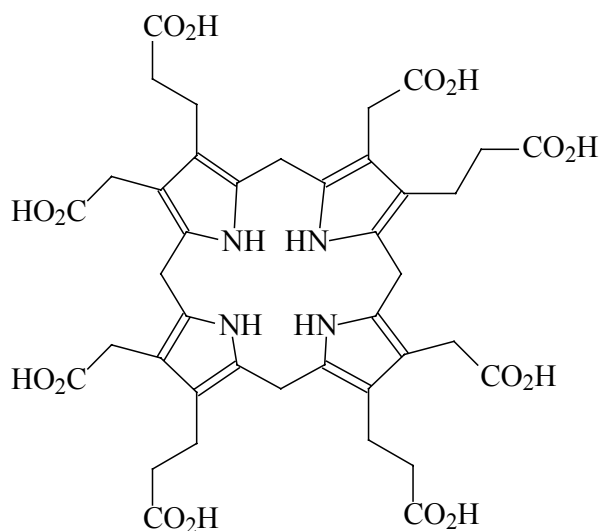


Phthalocyanin **24**

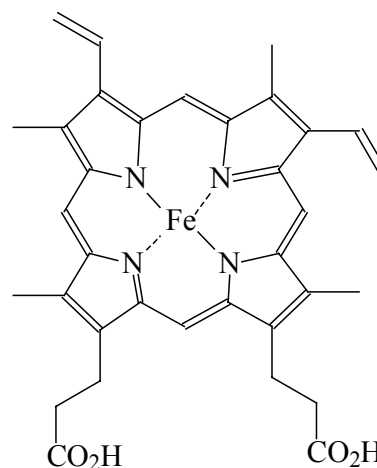
Abb. 8: Wichtige Vertreter der Tetrapyrrol-Pigmente

Zu den technisch bedeutsamsten Porphyrin-analogen Verbindungen gehören die Phthalocyanine **24** (5, 10, 15, 20-Tetraazatetrabenzoporphyrine), die 1928 in Schottland entdeckt wurden. Sie sind dunkelblaue und hochstabile Verbindungen, die hauptsächlich als Pigmente Verwendung finden.

Ein Blick auf die Biosynthese von Chlorophyll könnte als Fenster in die Evolution der Tetrapyrrol-Forschung dienen. Demnach sind die Porphyrine zuerst entstanden, dann die Metalloporphyrine und zuletzt die Chlorophylle (Chlorine **16**). Die primitive Photosynthese hat wahrscheinlich Porphyrine verwendet, während die moderne Photosynthese Chlorophylle benutzt. Da sich das Leben im Meer entwickelte, liegt die Vermutung nahe, daß die damaligen „Photosynthetiker“ einen Bedarf an wasserlöslichen Porphyrinen gehabt haben müssen^{[32],[40]}. Auf dem biosynthetischen Weg zu den lebenswichtigen Pigmenten wie Häm **26**, Chlorophyll, Bakteriochlorophyll, Vitamin B₁₂ **27**, ist das erste gebildete Porphyrinogen das hoch wasserlösliche Uroporphyrinogen III **25** (auch Urogen III genannt), das eine Sonderstellung einnimmt^{[32],[40]}.



Uroporphyrinogen III **25**



Häm **26**

Die Natur hat ausgehend von **25** eine Palette von Strukturtypen geschaffen, die außer ihrer Farbenpracht auch eine biologische Funktionsvielfältigkeit von den Mikroorganismen über die Pflanzen bis zu uns Menschen aufweisen^[32].

Eine der Funktionen von Porphyrinen und porphyrinähnlichen Verbindungen in der Natur z.B. ist es, Metallatome zu binden, die als Zentren für signifikante biochemische Prozesse dienen. Ohne Sauerstoff würde das Leben, wie wir es kennen, nicht mehr möglich sein, so ist unsere Abhängigkeit von Sauerstoff produzierenden höheren Pflanzen total. Höhere Organismen sind an einer schnellen und effizienten Sauerstoffversorgung interessiert. Das Protoporphyrin IX mit Eisen komplexiert stellt das rote Blutpig-

ment Hämin (Häm) **26** dar, welches im Hemoprotein Hämoglobin reversibel Sauerstoff bindet und im Körper transportiert; im Muskelgewebe wird das O₂ von Myoglobin gespeichert. Das Hämoglobin trägt auch das bei Stoffwechselvorgängen entstehende CO₂ an die Stellen, wo es so schnell wie möglich ausgeschieden wird. *Perutz* ist 1962 die Bestimmung des räumlichen Aufbaus des Gesamtmoleküls in seiner Sequenz und Struktur gelungen^[32]. Im menschlichen Körper sind ca. 700-800 g Hämoglobin vorhanden und da dieses ständig abgebaut wird, werden in der Galle, Leber und Darm pro Tag etwa 6 g Globin neu produziert^[37]. Beim Abbauprozess des Hämins **26** wird der Ring aufgebrochen und das Eisen freigesetzt. Es wird dann entweder ausgeschieden oder je nach Reserven des Körpers gespeichert^[32].

Das Vitamin-B₁₂-Coenzym **27** (Adenosylcobalamin)^[38-41] ist ebenfalls ein natürlich vorkommender Metallkomplex. Hier macht die Natur Gebrauch von Cobalt, um organische Spezies zu reduzieren und den Transport von H-Atomen zu involvieren. Ein Defizit an Vitamin B₁₂ **27** kann diätisch oder durch eine unzureichende Absorption des Vitamins im Darm verursacht werden^{[33],[42]}.

Für medizinische und kommerzielle Zwecke wird das Vitamin mit Cyanorest anstelle des Adenosylrestes isoliert. Daher ist es als Cyanokobalamin bekannt und andere Derivate werden als Cobalamine bezeichnet. Die Struktur dieses sehr komplexen Moleküls wurde in den 50er Jahren durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Den Porphyrin-Chemikern *Woodward* und *Eschenmoser* gelang in Zusammenarbeit von 1962-1972 die Totalsynthese des biologisch hoch wirksamen Vitamins, von dem der Tagesbedarf des Menschen 0.5-1 µg beträgt^{[33],[38]}.

Die Tatsache, daß in der Biosyntheseroute des Vitamin-B₁₂-Coenzym **27** keine Oxidation involviert ist, datiert seine Entstehung in die anaerobe Zeit der Erdgeschichte. In der Tat denken einige Mikrobiologen, seitdem bekannt wurde, daß die Corrine **20** (ringkontraktierte Porphyrine) noch älter sind als die Porphyrine, daß anaerobe Bakterien Corrine anstatt Porphyrine produzieren^{[30],[38]}. Die biologische Aufgabe der Corrine **20** ist es, biosynthetische Reaktionen zu katalysieren, sowie die Synthese von DNA, Aminosäuren und Methionin. Im Gegensatz zu den Porphyrinen und Chlorinen **16** sind die Corrine **20** nicht in den Energie-Metabolismus involviert. Eine der Funktionen des Coenzym Vitamin B₁₂ **27** ist die Beteiligung an dem Metabolismus der Aminosäuren, so ist es an der Umwandlung von Homocystein in Methionin beteiligt^[42].

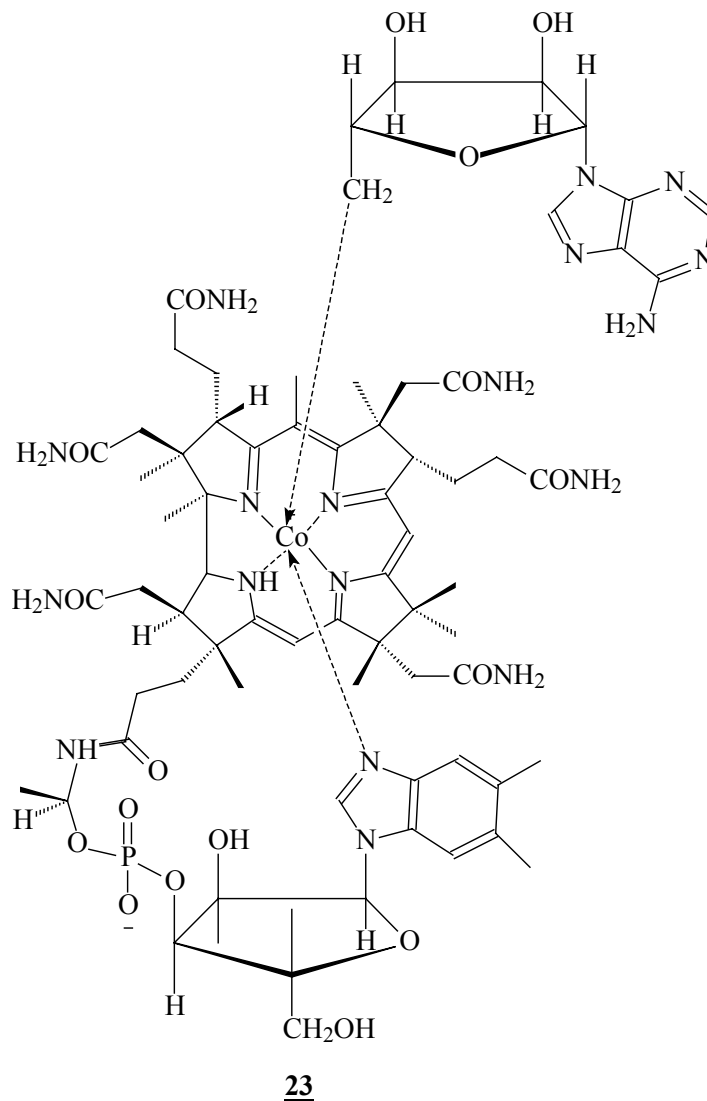


Abb. 9: Vitamin B₁₂ **27**^[32]

Auch andere Derivate der Porphyrine sind als prosthetische Gruppen in Redoxreaktionen der Cytochrome und Katalasen involviert. Der metabolische Abbau der Porphyrine führt zu den offenkettigen tetrapyrrolischen Produkten, die als Gallenfarbstoffe (Bile-Pigmente) bekannt sind^{[32],[43]}. Das Biliverdin **28** taucht in vielen Nischen des Tierreichs als grünes Hautpigment in bestimmten Reptilien und Amphibien auf^[43]. Bekannt ist auch z.B. das gelblich-orange gefärbte Bilirubin **29**. Die offenkettigen Tetrapyrrole (auch als Biline oder Bilinoide bekannt) sind im Tierreich gewöhnlich Exkretionsprodukte des Metabolismus. In der Welt der photosynthetischen Organismen spielen sie dagegen eine ganz andere Rolle. Die Biline lassen sich katabolisch von Chlorophyll und

Hämin **26** ableiten und sind als Photorezeptoren und photosynthetische Lichtsammler von großer Wichtigkeit (vgl. Kap.1.2)^[32].

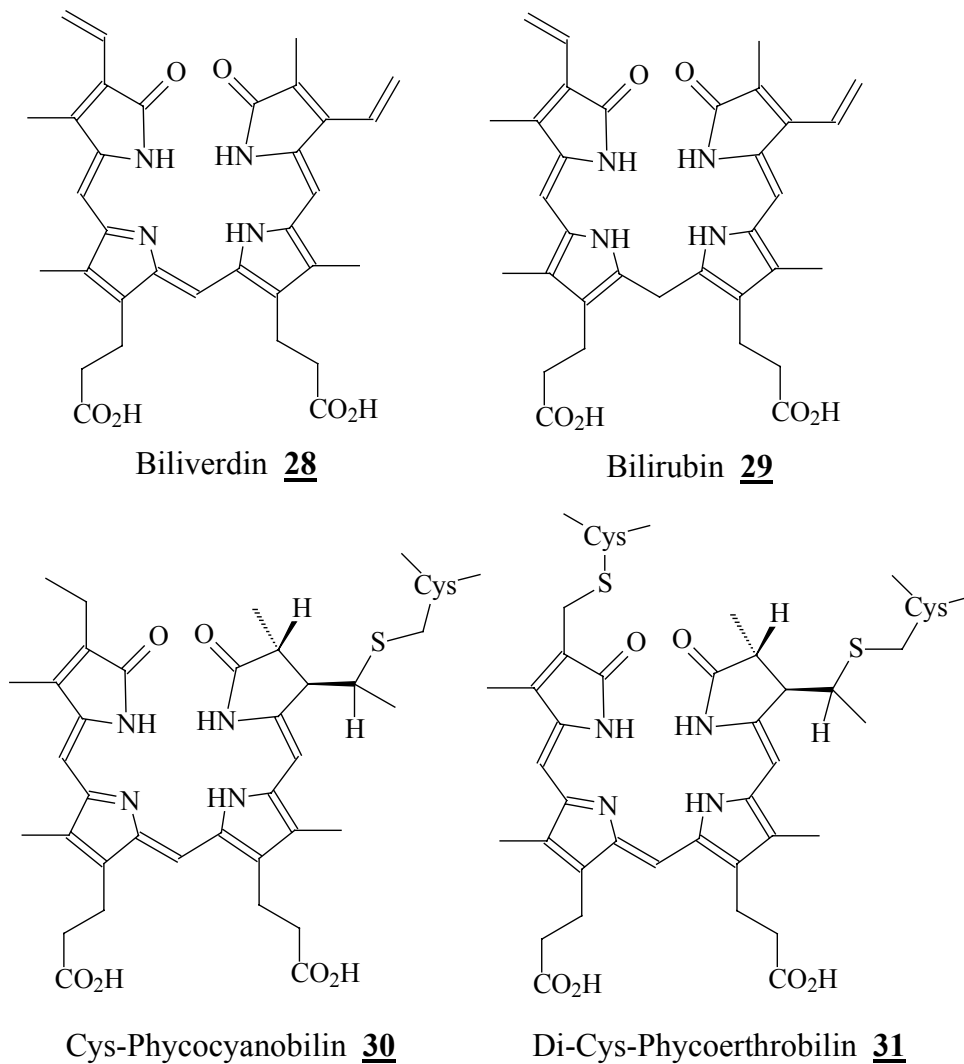


Abb. 10: Offenkettige Tetrapyrrolpigmente^[32]

Als Beispiele seien das Phycocyanobilin **30** und das Phycoerythrobilin **31** genannt, die an einer Polypeptidkette des Proteins befestigt sind und als Lichtrezeptoren in blaugrünen und roten Algen tätig sind. Verwandte Biline stellen die prosthetische Gruppe der Photorezeptoren (Phytochrome) für eine Klasse von Pflanzen dar, welche eine Reihe von verantwortlichen Aufgaben, wie das Blühen und die Keimung, lenken^{[3],[32]}.

Wie schon erwähnt wurde, ist das Uroporphyrinogen III **25** die gemeinsame Biosynthesestufe sämtlicher Porphyrine und Tetrapyrrolverbindungen, dessen jährliche Produktion in den Organismen weltweit mehr als eine Milliarde Tonnen beträgt.

Zu den ersten Porphyrin-Lieferanten gehören die natürlichen Quellen. So werden aus dem tierischen Blut das Häm **26** und aus den Pflanzen das Chlorophyll gewonnen und für praktische Zwecke entweder direkt verwertet oder zu anderen Verbindungen derivatisiert^[32]. Neben diesen Extraktionen existieren eine Reihe von eleganten Synthesemethoden, die sowohl zu naturidentischen als auch zu den synthetischen Porphyrinen und ihren Derivaten führen. Die Bedeutung dieser Synthesen zeigt sich an der von Jahr zu Jahr zunehmenden Zahl von Veröffentlichungen. Wegen ihrer vielseitigen Eigenschaften und Fähigkeiten gehören Porphyrin-Systeme mittlerweile zu den gefragten Verbindungen. Zu den kommerziell erfolgreichsten Kandidaten gehören die blau bis grünen Phthalocyanine **24**, die sich in ihren Farbstoffeigenschaften wegen der hohen Absorptionsintensitäten (ϵ bis zu 1.100.000) auszeichnen und somit zu den intensiven Farbstoffen gehören^[44]. Zu den technisch wichtigen Farbstoffen zählt das Kupferphthalocyanin^[45]. Die Tetrapyrrol-Pigmente haben eine große Anwendungsbreite und sind in Kunst-, Drucker-, Papier-, Stempelfarben (für z.B. Banknoten) zu finden, aber auch wegen ihrer Stabilität als Hochtemperaturschmiermittel für Raumträger wirksam^[32]. Die Anwendungsbreite der Porphyrine und porphyrinoiden Systeme beschränkt sich jedoch nicht nur auf ihre Farbstoffeigenschaften, wie die untere Tabelle zeigt.

Chemie	Medizin
Lichtumwandlung ^{[46-49],[66],[74]}	Tumordiagnostik und Tumorthherapie ^{[32],[44],[60,61]}
Katalyse ^{[50-53],[32],[60],[74]}	(weitere Literaturstellen s. Kap. 4.3)
UV/VIS/NIR-Sensoren ^{[44],[47]}	Virenzerstörung ^{[44],[228]}
Organische Leiter ^{[47],[54-59]}	DNA-Untersuchungen ^{[32],[62,63]}
Komplexchemie ^{[32],[60]}	

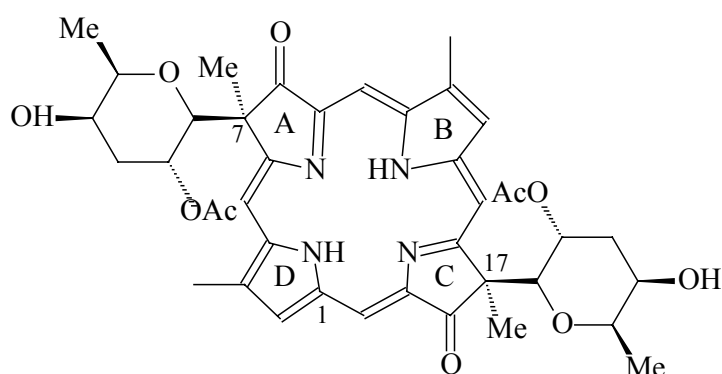
Tab. 1: Eine Auswahl der Anwendungsgebiete von Tetrapyrrolverbindungen

Für die in der oberen Tabelle zusammengefaßten Anwendungsbereiche werden sowohl natürliche als auch synthetische, hydrophile oder hydrophobe porphyrinoide Verbindungen

dungen verwendet, sei es mono-, heterometallierte oder freie Porphyrinbasen in monomerer oder oligomerer Form oder Porphyrine (metalliert/unmetalliert), die mit anderen Molekülen zu Multikomponenten-Systemen verknüpft sind.

Man macht sich z.B. bei der PDV- und PDT-Methode (s. Kap. 4.3) die Bildung von $^1\text{O}_2$ zu Nutze, mit der schonend, ohne wichtige Zellbestandteile zu zerstören, die Abtötung von Viren oder Krebszellen gewährleistet wird. Neben der Nutzung der ringexpandierten porphyrinoiden Verbindungen^[44] in der Krebstherapie, wurden kürzlich auch für die ringkontraktierten Derivate, die Corrole **15**, Anwendungen gefunden. Sie sind in der PDT den Porphyrinen überlegen und die Metallocorrole sind nicht nur als Katalysatoren aktiv, sondern sind noch dazu befähigt, Metalle in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen wie Fe(IV), Co(IV), Co(V) zu stabilisieren^[60].

Eine für die Krebsforschung interessante Verbindung stellt das aus dem lipophilen Extrakt der cyanophyten Mikroalge (*Tolypothrix nodosa*) isolierte Tolyporphyrin **28** (insgesamt 8 Derivate) dar, von dem mittlerweile Totalsynthesen beschrieben sind^[64-66].



Tolyporphyrin **32**

1.3 Photosynthetische Modellsysteme

Es ist für Naturwissenschaftler ein großer Reiz, die Werke der Natur zu untersuchen und herauszufinden, wie und wozu die vielfältigen chemischen Verbindungen in Organismen synthetisiert werden. Da dies in einer sehr scharfsinnigen und gezielten Art und Weise geschieht, ist die Natur die beste Vorlage, die es geben kann, um vieles von ihr

nachzuahmen. Die Photosynthese ist eines von den vielen interessanten und faszinierenden Gebieten. Die Natur hat im Verlauf der Evolution photosynthetisierende Systeme geschaffen und optimiert, so daß die Energie des Sonnenlichtes mit einer hohen Effizienz genutzt und diese Energie in guter Quantenausbeute intermolekular dorthin transferiert wird, wo sie in chemische Energie umgewandelt wird. Global betrachtet erreichen etwa $5,2 \cdot 10^{21}$ kJ Sonnenenergie jährlich die Erde und gut 50 % ($2,6 \cdot 10^{21}$ kJ) davon werden photosynthetisch genutzt^[2]. In Anbetracht der globalen Erwärmung, dem immer weiter ansteigenden Energiebedarf der Menschen und der langsam aber sicher knapp werdenden Energieressourcen, muß das auf die Menschheit früher oder später zukommende Energieproblem gelöst werden. So hat schon seit langem die Suche nach neuen Energiequellen begonnen. Nach wie vor übt hierbei die Nutzung der Solarenergie den größten Reiz aus, da sie unbegrenzt genutzt werden kann. Die Photosynthese stellt hierbei eine attraktive Methode zur Nachahmung durch die Forschung dar^{[32],[49]}. In der über 200 Jahre alten Photosynthese-Forschung ist man zwar schon weit gekommen und hat viele Erkenntnisse gewonnen, aber die Erforschung der Grundlagen ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Die Komplexität dieses Gebietes bewirkt, daß sicher noch einige Zeit bis zu Anwendungen vergehen wird. Ein tieferes Verständnis der Photosyntheseschritte auf atomarer, molekularer und struktureller Ebene könnte jedoch die Basis für die Lösung des Energieproblems, z.B. durch Spaltung von Wasser gekoppelt mit anderen Systemen^{[49],[67]} bilden.

Für eine derartige Nutzung der Solarenergie ist das Verständnis der photosynthetischen Elektronen- und Energietransfer-Prozesse notwendig^{[32],[49]}. Seitdem aufgeklärt wurde, welche Moleküle an diesen komplexen Transfer-Prozessen beteiligt sind, haben sich viele Wissenschaftler zur Aufgabe gemacht, Modellverbindungen zu synthetisieren, um einerseits Grundlagenforschung zu betreiben und andererseits anhand solcher künstlicher Systeme die Sonnenenergie effizienter für die Menschheit nutzbar zu machen.

Die Reaktionen der Photosynthese, die an künstlichen, d.h. der Natur nachempfundenen Modellsystemen simuliert werden, sind zum einen der schnelle Energietransferprozeß zum Reaktionszentrum und zum anderen der Elektronentransferprozeß. Zeitlich gesehen ist derartige biomimetische Forschung bis hin zu den 70er Jahre zurückzuverfolgen. Zu den wichtigsten Forschungsgruppen auf diesem Sektor, einschließlich des Elektronentransfers, gehört das Team von *Gust* und die Eheleute *Moore* aus Arizona^[68]; *Wasie-*

lewski aus Illinois^[69-74], Willner aus Jerusalem^[75-77], Osuka aus Kyoto^{[46,73],[78-81]} und in Deutschland Kurreck aus Berlin^[82,83]. Alle arbeiten mit Carotinoiden, Porphyrinen und Chinonen als Chromophore. Zu dem innovativsten Forschungsteam zählt die Gruppe von Gust und die Eheleute Moore, da sie sich nicht nur mit Synthesen von Dyaden^[84-89], Triaden^[90-103], Tetraden^[104-106] und Pentaden^[107] beschäftigt haben, sondern ebenfalls neue Untersuchungsmethoden auf diesem Forschungsgebiet etabliert haben. Die Begriffe „Dyade, Triade, Tetrade und Pentade“ wurden von der Arbeitsgruppe Gust und Moore eingeführt und stehen für die Anzahl der Chromophore in den jeweiligen Modellsystemen. So wird der Energietransfer (Antennenfunktion) und der Photoschutzmechanismus an Dyaden, d.h. an bichromophoren Modellsystemen, die über ein Brückenmolekül (Spacer) miteinander verknüpft sind, studiert^[84-89]. Dabei dienen die „Spacer“ in erster Linie zur Variation des Abstandes zwischen den beiden Chromophoren-Systemen. Bei den Brückenmolekülen handelt es sich meistens um kleine Bausteine.

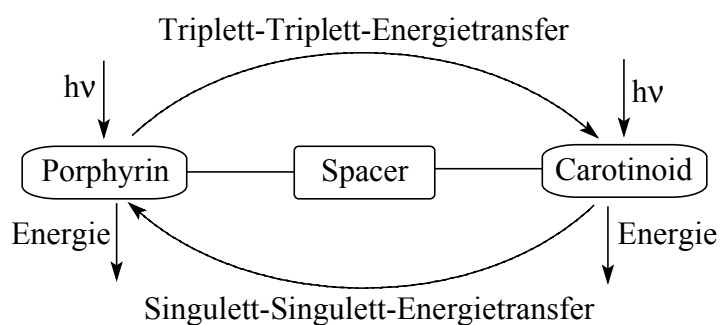


Abb. 11: Energietransfer-Untersuchungen an Carotino-Porphyrin-Dyaden

Eine gezielte Einführung von Substituenten am Porphyrin (z.B. Fluorierung) macht an solchen Dyaden auch Elektronentransfer-Simulationen möglich^[108,109]. Der Elektronentransfer-Prozess wird hauptsächlich an Triaden (z.B. Carotinoid-Porphyrin-Chinon), Tetraden (z.B. Carotinoid-Porphyrin-Chinon_A-Chinon_B) und an Pentaden (z.B. Carotinoid-Porphyrin_M-Porphyrin-Chinon_A-Chinon_B) simuliert, auf die hier nicht mehr eingegangen wird. Neben diesen Carotino-Porphyrinen gibt es auch andere multichromophoren Systeme, an denen Energietransferprozesse simuliert werden^[110-113].

Im allgemeinen wird bei diesen biomimetischen Modellsystemen die fehlende Proteinmatrix, die eine geeignete strukturelle Anordnung der funktionellen Gruppen vorgibt, durch eine chemische Verknüpfung über definierte Brückenmoleküle (Spacer) gewähr-

leistet. Bei der synthetischen Planung von solchen Modellsystemen zur Untersuchung von Energietransfer-Prozessen muß jedoch der physikalische Hintergrund beachtet werden, d.h. es ist auch eine theoretische Planung notwendig.

Im allgemeinen wird eine strahlungslose Übertragung der Anregungsenergie eines angeregten Donors (Transmitter) auf einen im Grundzustand befindlichen Akzeptor (Empfänger) als „Energietransfer“ bezeichnet. Zur mathematischen Beschreibung dieses Prozesses stehen zwei Mechanismen zur Auswahl, die nach ihren Entwicklern benannt wurden: *Förster*-^[114] und *Dexter*-Mechanismus^[115]. Beide unterscheiden sich zwar voneinander, aber beide haben die Forderung nach einer energetischen Resonanz gemeinsam. So sollte das Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors weitestgehend überlappen, damit es zum effizienten Energietransfer kommt. Außerdem ist bei beiden Mechanismen für einen schnellen und effizienten intramolekularen Energietransfer, abgesehen von günstigen energetischen Verhältnissen, der relative Abstand der beiden Chromophore und ihre Orientierung zueinander von besonderer Wichtigkeit.

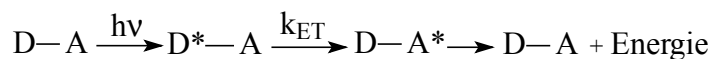
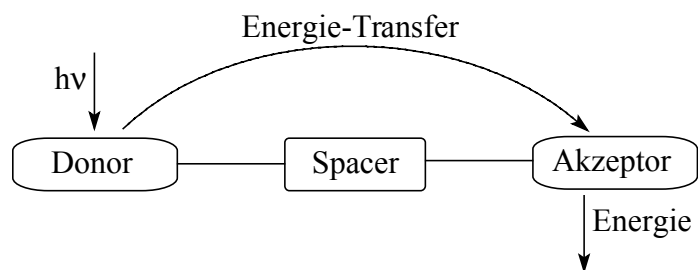


Abb. 12: Allgemeine schematische Darstellung des intramolekularen Energietransfers an gekoppelten Systemen

Diese beiden Mechanismen werden ausführlicher bei den spektroskopischen Untersuchungen im Kapitel 4.1.1.1 behandelt.

2. PROBLEMSTELLUNG

Wie einleitend im Kapitel 1.3 berichtet wurde, bieten biomimetische Modellverbindungen die Möglichkeit, die spezifischen Eigenschaften der äußerst komplexen Prozesse des Elektronen- und Energietransfers durch gezielten Aufbau von Donor, Brücke und Akzeptor einzustellen und separat zu studieren.

Einen sehr wichtigen Aspekt der Photosynthese stellt die photochemische Wechselwirkung zwischen Carotinoiden mit Tetrapyrrolen dar. Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue Carotino-Porphyrin-Bichromophore (*Dyaden*) als Modellsysteme synthetisiert werden, die kovalent miteinander verbunden sind, um an ihnen „intramolekulare“ Energietransfer-Untersuchungen durchzuführen. Die kovalente Bindung der beiden chromophoren Systeme miteinander soll die fehlende Einbettung in eine Proteinmatrix und die damit verbundene Fixierung ersetzen. Neben der Synthese der hierzu notwendigen Endgruppen, Brückenmoleküle und Kupplungsreagenzien liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen. Im Unterschied zu den in der Literatur beschriebenen Dyaden sollen die hier angestrebten Dyaden eine große Bandbreite unterschiedlicher Endgruppen umfassen.

Eine direkte Kupplung der Carotinoidbausteine mit dem Porphyrin **38a/b/c** war nicht möglich. Dieses Hindernis konnte jedoch durch eine indirekte Kupplung umgangen werden. Dabei konnte durch eine gezielte Einführung von Stereozentren die Möglichkeit zur Durchführung von CD-spektroskopischen Untersuchungen ermöglicht werden.

3. SYNTHESSEN

3.1 Allgemeines zu Syntheseplanung

Aufgrund der eingangs im Kapitel 1.3 geschilderten Gründe wurden die Synthesen der vorliegenden Arbeit in Anlehnung an die Literaturstellen^[116,118] der Arbeitsgruppe *Gust* und *Moore* geplant. Sie hat schon Anfang der achtziger Jahre Syntheserouten zu den Carotino-Porphyrin-Dyaden entwickelt, deren Synthesen dem folgenden Schema folgen. Dabei wird die Variante a) am häufigsten angewandt.

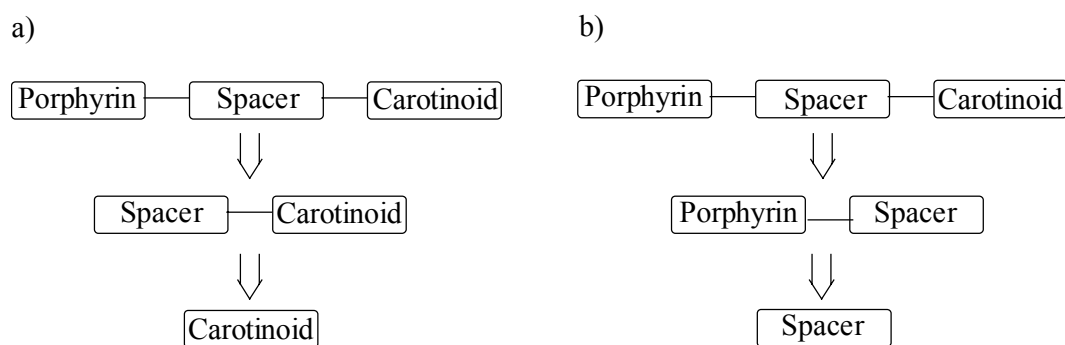


Abb. 13: Retrosynthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden

Die ersten bichromophoren Systeme wurden über Ether- und Esterbindung miteinander verbunden und sind in Abbildung 14 für einen Gesamtüberblick dargestellt^{[84-89],[116]}. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, wurden die bichromophoren Abstände und Winkel zum einen über die Verknüpfungspositionen (ortho-, meta- und para) und zum anderen über die Spacerkettenlänge variiert. Die zeitaufgelösten Triplett-Triplett-Energietransfermessungen, die zur Untersuchung von Photoschutzmechanismen dienen, zeigen für die Verbindungen **35a/b/c**, sowohl in Lösungsmittel Benzol als auch in einer Polystyrenmatrix, eine Geschwindigkeitssteigerung des Energietransfers in Richtung ortho->meta-> para-Isomer. Für die Verbindungen **36a/b** ist die Geschwindigkeit in Benzol bei einem Ethylenspacer ($n = 2$) größer als bei einem Propylenspacer ($n = 3$), während beide Verbindungen in Polystyren gleiche Transfargeschwindigkeiten aufweisen^[116]. Auffallend bei all diesen Carotino-Porphyrinen, sowohl mit einer Ether- als

auch mit einer Esterverknüpfung, ist, daß die freie Beweglichkeit an der Verknüpfungs-
bindung und die dadurch möglichen Konformationen eine nicht zu unterschätzende Rol-
le spielen. Dies hat zu einer intensiven Diskussion von Transfermechanismen geführt.

Die Konformationen der verschiedenen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch
untersucht, wobei sich bei den ortho und meta verknüpften Verbindungen interessante
Populationsverteilungen der unterschiedlichen Konformationen gezeigt haben^[117]. Bei
der Verbindung **34b** dominiert eine gefaltete Konformation, bei der der Abstand zwi-
schen dem Carotinoid und dem Porphyrin etwa 4 Å beträgt.

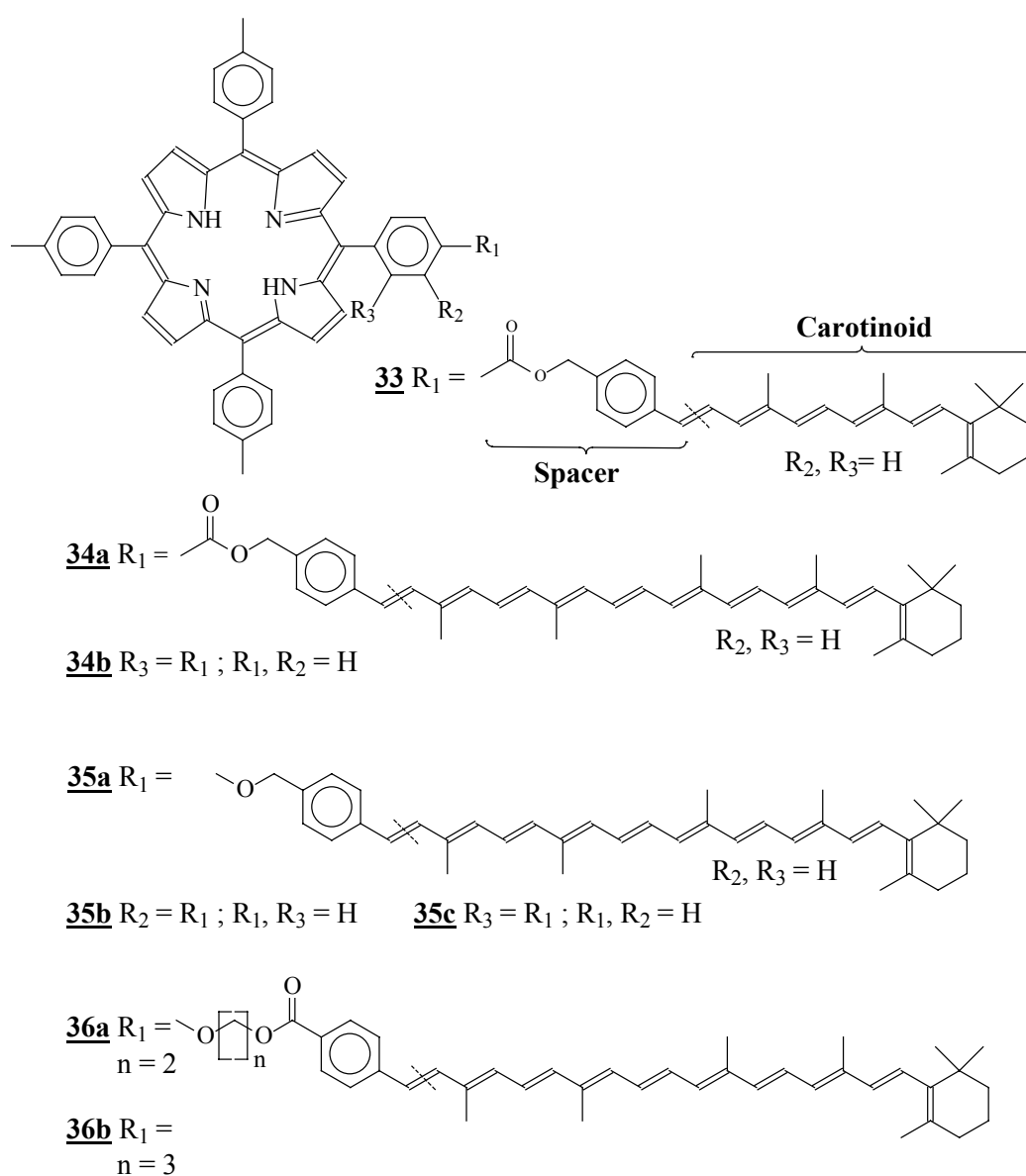


Abb. 14: Carotino-Porphyrin-Dyaden der Arbeitsgruppe Gust und Moore^[116]

An dieser Stelle ist es erwähnenswert, daß in der Literatur^[119] weitere Synthesen und Quenchuntersuchungen von über Amidbindung verknüpften Modellsystemen mit verschiedener Polykettenlänge (5-11 Doppelbindungen) zu finden sind. Diese Untersuchungen haben folgende Ergebnisse geliefert: während Carotinoideinheiten mit 5-7 Doppelbindungen die Porphyrinfloureszenz nicht quenchen, zeigen solche mit 10-11 Doppelbindungen um 10 % verringerte Porphyrinfloureszenz. Bei Carotinoidbausteinen mit 8-9 Doppelbindungen zeigen die Dyaden außerdem eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung.

3.2 Syntheseplanung

Aufgrund dieser Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen werden im Rahmen dieser Arbeit Carotino-Porpyhrin-Dyaden angestrebt, bei denen die beiden Chromophore über eine Amidbindung verknüpft sind. In der Abbildung 16 (s. S. 32) sind die hierzu notwendigen Carotinoidbausteine dargestellt, die anschließend mit entsprechenden Kupplungsmethoden zu Carotino-Porphrin-Dyaden umgesetzt werden sollen. Die Länge der Polykettenkette bei den Carotinoidbausteinen liegt konstant bei 7 Doppelbindungen. Wie aus der Abbildung 16 hervorgeht, werden hier die gleichen Porphyrinchromophore und das gleiche Brückenmolekül verwendet, wie bei den literaturbekannten Bichromophoren. Bei den Carotinoidchromophoren werden in dieser Arbeit erstmals Endgruppen von Xanthophyllen und Norcarotinoiden verwendet. Da in den natürlichen photosynthetischen Systemen oft Xanthophylle vorkommen, wären die hier erstrebten Dyaden als neue Modellsysteme für die Photosynthese prädestiniert.

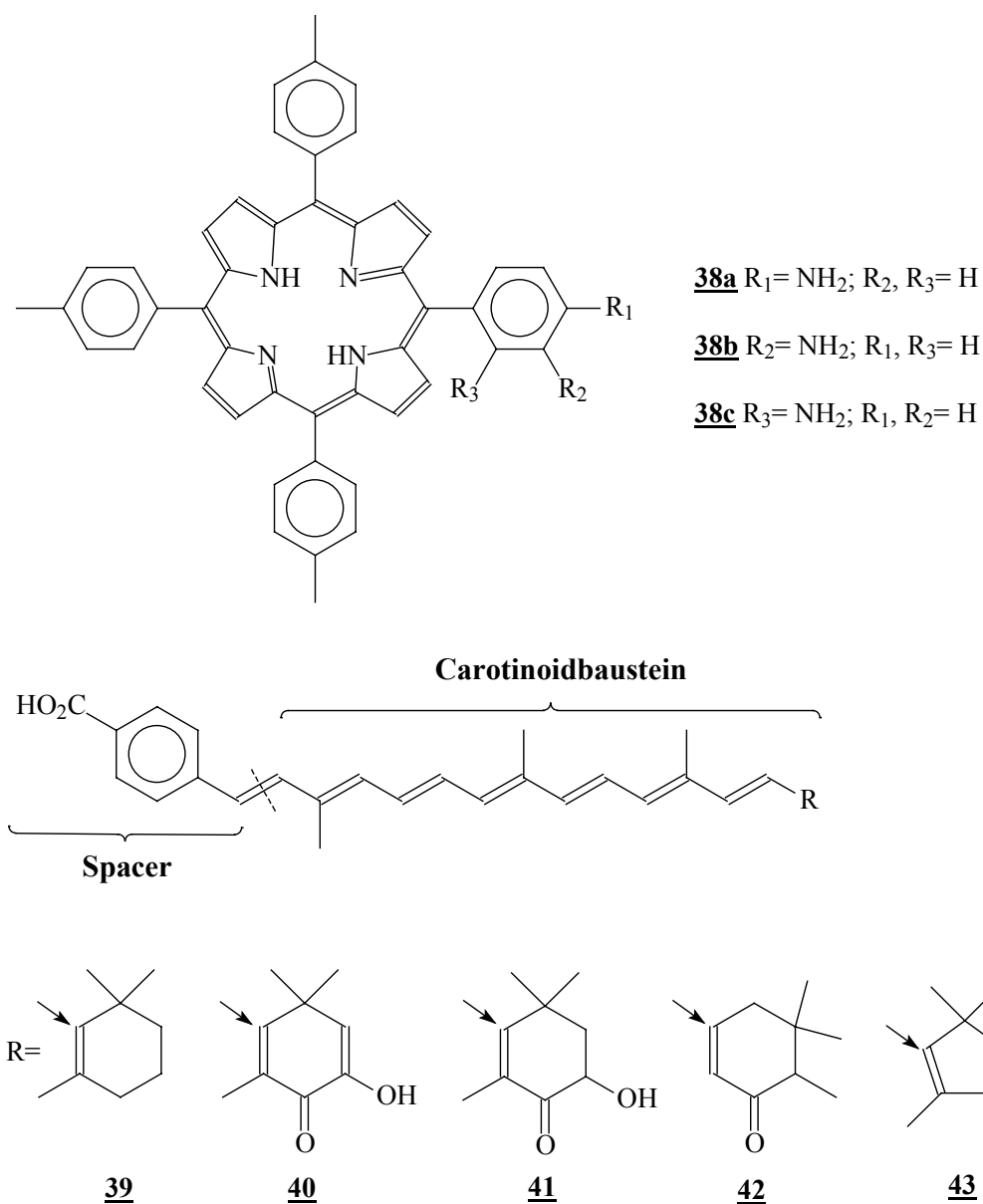
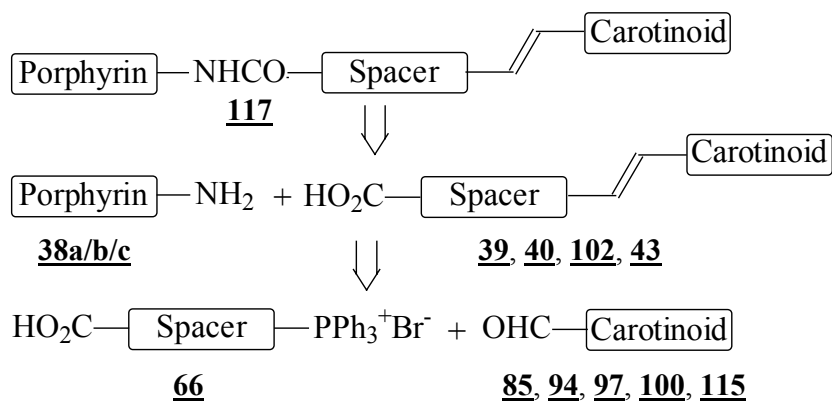


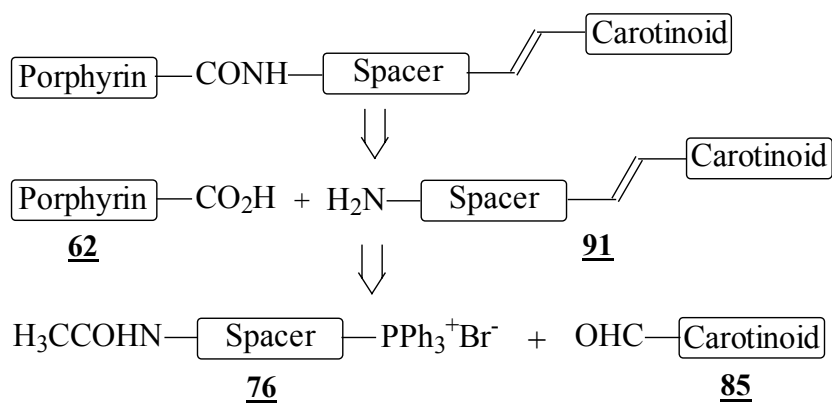
Abb. 16: Chromophorbausteine für Carotino-Porphyrin-Dyaden

An dieser Stelle kann schon erwähnt werden, daß sich die angestrebte Kupplung über eine Amidbindung als nicht trivial herausstellte. So wurden neben dem in der Abbildung 17a retrosynthetisch dargestellten Syntheseweg auch alternative Kupplungswege, wie die Verknüpfung über eine sequenzvertauschte Amidbindung (17b) und eine Esterbindung (17c) getestet. Hierfür mußten zahlreiche Synthesebausteine dargestellt und vielfältige Kupplungsmethoden im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit getestet werden.

a) Amidkupplung



b) sequenzvertauschte Amidkupplung



c) Esterkupplung

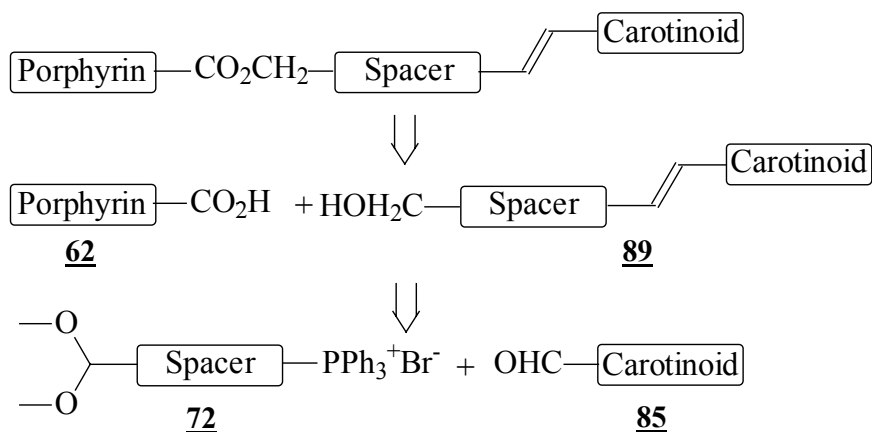


Abb. 17: Retrosynthesen zu den Carotino-Porphyrinen-Bichromophoren

3.3 Synthese von Porphyrinen, Teil I

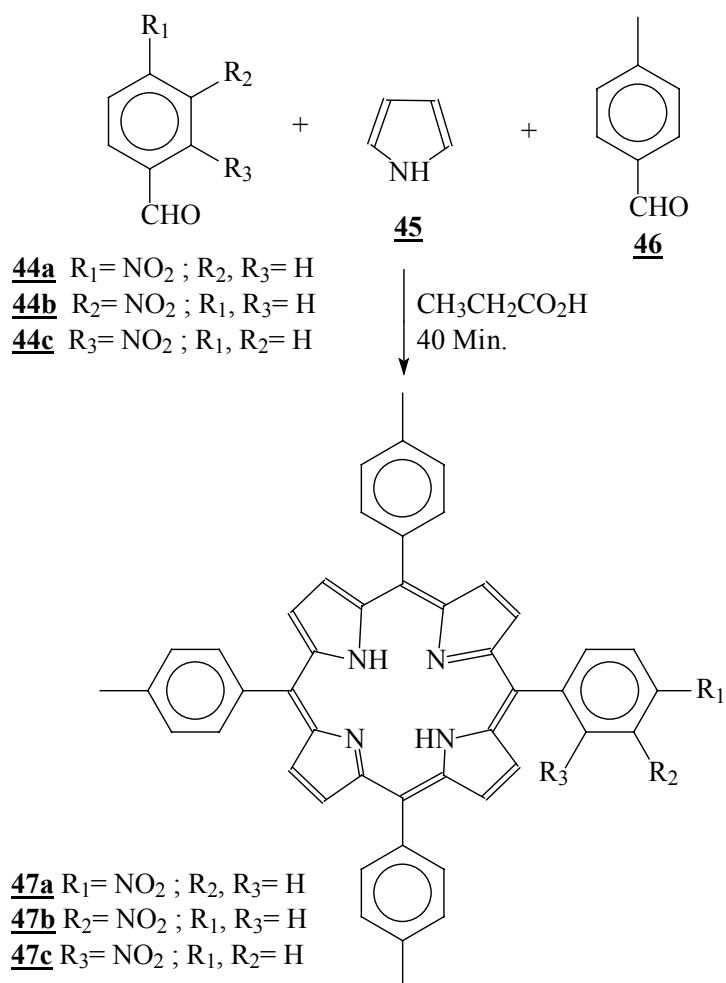
3.3.1 Allgemeines zu Porphyrinsynthesen

Bei der Porphyrinherstellung unterscheidet man, wie einleitend berichtet wurde (Kap. 1.2.2), zwischen gezielten Synthesen, bei denen meist alkylierte Porphyrine stufenweise über Dipyrromethane und α , γ -Biladienderivate aufgebaut werden und „Eintopfreaktionen“, die zu meso-Aryl substituierten Porphyrinen führen. Mit den „Eintopfreaktionen“ können ausgehend von entsprechend substituierten Aldehyden mit Pyrrol sowohl symmetrische als auch bei Verwendung von unterschiedlichen Aldehyden unsymmetrische Porphyrine in einem Schritt erhalten werden^[36]. Die Nachteile dieser Methode sind die oft schwierig zu trennenden Produktgemische und der Teeranteil, die zu niedrigen Produktausbeuten von wenigen Prozenten führen. Die auf diese Weise erhaltenen meso-Tetraarylporphyrine können auch bei Bedarf an den pyrrolischen β -Positionen substituiert werden^[120-123]. Für die hier angestrebten Porphyrine sind die Eintopfreaktionen jedoch, sowohl von den Kosten der Edukte als auch beim Arbeitsaufwand, den gezielten Synthesen überlegen.

Zum erstenmal wurde solch eine „Eintopfreaktion“ 1939 von *Rothmund* erfolgreich durchgeführt. Es gelang ihm, ausgehend von Pyrrol mit mehr als 25 verschiedenen aliphatischen, aromatischen oder heterocyklischen Aldehyden meso-substituierte Porphyrine zu synthetisieren^[124,125]. Seine Methoden unter anaeroben Bedingungen und im Lösungsmittel Pyridin ergaben eine Ausbeute von weniger als 5 % und enthielten Chlorine^[36]. Neben vielen anderen, haben *Adler* et al. festgestellt, daß die Durchführung der Reaktion in sauren Medien zu höheren Ausbeuten führt^[36]. So konnten sie in Propionsäure, z.B. bei TPP (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin), Ausbeuten bis zu 20 % erzielen. In Essigsäure sind sogar 35-40 % möglich, allerdings ist die Reinigung dann aufwendiger^[36].

3.3.2 Synthese der Nitroporphyrine 47a/b/c

Für die Synthese von Carotino-Porphyrinen werden im Rahmen dieser Arbeit auch unsymmetrische mono-Aminoporphyrine 38a/b/c^{[118],[126,127]} benötigt, zu denen man z.B. über die Reduktion der mono-Nitroporphyrinen 47a/b/c^{[118],[128]} gelangen kann. Die Synthese dieser Nitroporphyrine erfolgt auf dem oben beschriebenen Weg als „Eintopfreaktion“. Die Kondensation von p-Toluolaldehyd 46, p-Nitrobenzaldehyd 44a und Pyrrol 45 im Verhältnis 3.3:1:2.5 in Propionsäure liefert nach dem Befreien vom Teer und Waschen mit eiskaltem Methanol ein amorph violettetes Produktgemisch, das unter anderem das Nitroporphyrin 47a enthält. Die Herstellung der Verbindungen 47b und 47c erfolgt in analoger Weise unter Verwendung von m-Nitrobenzaldehyd 44b für 47b und o-Nitrobenzaldehyd 44c für 47c.



V1
V5
V7

Abb. 18: Syntheseweg der Nitroporphyrine 47a/b/c

Bei allen drei Synthesen laufen sehr exotherme Reaktionen ab, so daß zur Vermeidung von Siedeverzügen längere Rückflußkühler und größere Reaktionsgefäße zu verwenden sind. Ein Vergleich der Rohausbeuten zeigt die Tendenz: p-Rohprodukt > m-Rohprodukt > o-Rohprodukt. Da die Produktgemische dieser Nitroporphyrine säulenchromatographisch nur aufwendig zu trennen sind, werden sie für die Synthese von **38a/b/c** als Rohprodukt eingesetzt. Abbildung 19 zeigt am Beispiel der para-Nitroverbindung **47a** die möglichen weiteren Produkte bei diesen Eintopfreaktionen. Alle Produktgemische der drei Isomeren **47a/b/c** enthalten zum größten Teil das Tetratolyporphyrin **48**. Daneben können auch die disubstituierten Verbindungen **50** (cis) und **51** (trans) sowie die trisubstituierte Verbindung **49** säulenchromatographisch nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang zu den Ergebnissen von *Martell et al.*^[129], die bei der Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehyd und Pyrrol die entsprechenden Produkte (Tetraphenylporphyrin, mono-, di- (cis/trans) und trisubstituierte-Produkte) abgetrennt und charakterisiert haben.

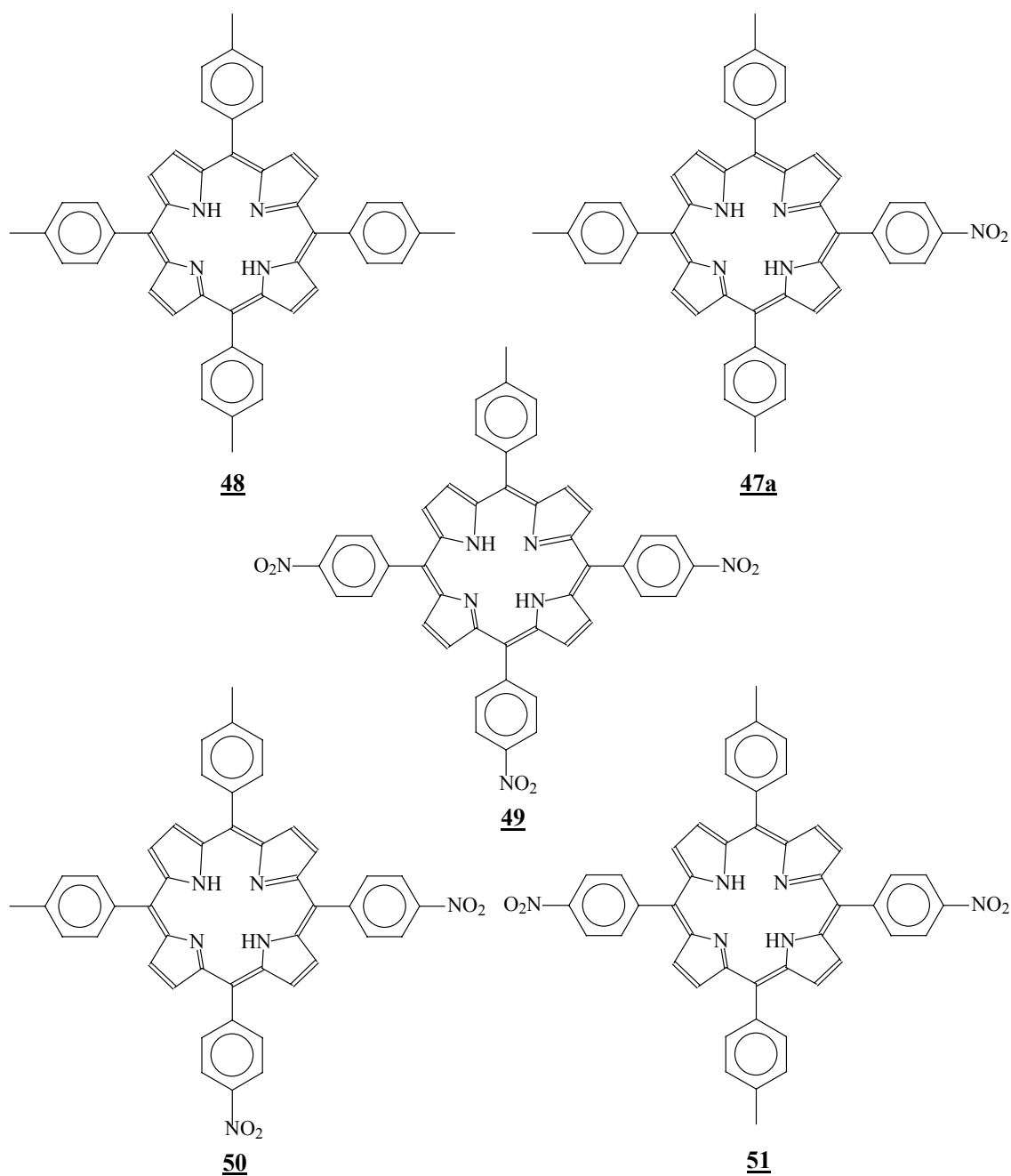


Abb. 19: Mögliche Produkte der Eintopfreaktion zu **47a**

Art und Menge der Produkte werden durch den Mechanismus der Reaktion plausibel. Hier spielen die funktionellen Gruppen (z.B. Aldehyde, Alkohole, Amine), die auftretenden Intermediate, die Effekte der Substituenten und das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Die ersten genauen Angaben zum Mechanismus machten *Badger* et al.^{[36],[130]}, indem sie die *Rothemund*-Reaktion (Umsetzung von Benzaldehyd mit Pyrrol zu TPP)

genauer untersucht haben. Sie konnten beobachten, daß 80 % des Reaktionswassers während der ersten 20 min entsteht, und sie isolierten Porphyrinogene vom Typ **56** (mit R= Aryl). Die *Rothemund*-Reaktion wurde auch von *Adler* et al.^[36] in verschiedenen Bedingungen studiert, und sie haben einige Charakteristika dieser Kondensationsreaktion entdeckt und explizit gezeigt, daß das Oxidationsmittel dieser Reaktion der atmosphärische Sauerstoff ist. In sauren aeroben Medien scheint die reagierende Spezies zweifellos das Carbeniumion **53** zu sein. *Adler* et al.^[36] vertreten auch die These, daß durch den Ringschluß zunächst ein Phlorin **13** als Hauptintermediat entsteht, dieses sich zum Chlorin **12** arrangiert und letztlich zum Porphyrin oxidiert wird.

Es steht nicht fest, ob zu Porphyrinen führende Spezies Polypyrrolmethane oder Polypyrrolmethene sind, da Synthesen aus Dipyrrylmethanen **54** und Dipyrrylmethenen bekannt sind. *Dolphin* isolierte Porphyrinogene vom Typ **56** und zeigte, daß diese quantitativ zu Porphyrinen **57** oxidiert werden^[36].

Dies legt nahe, daß die Intermediate, die durch Zyklisierung zu Tetrapyrrolen führen eher Polypyrrolmethane sind als Polypyrrolmethene.

Zum Schluß soll an eigenen praktischen Erfahrungen auf den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs eingegangen werden. Da die angestrebten Porphyrine als weiteres Nebenprodukt Chlorine enthalten, wird in der Literatur^[118] z.B. bei der Synthese von dem Nitroporphyrin **47b/c** zur Ausbeutesteigerung eine nachträgliche Oxidation des Rohproduktes mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon) empfohlen. Dies ist mit viel Arbeitsaufwand, Zeit, Kosten aber nur sehr geringen Ausbeuten verbunden. In der vorliegenden Arbeit wurde bei allen Porphyrinsynthesen nach Beendigung der Reaktion ca. 15 min. Preßluft eingeleitet und die Produkte erst am nächsten Tag abgesaugt. Sowohl die UV/Vis- als auch die NMR-Spektren von allen hier synthetisierten Tetrapyrrolen zeigen keine Spuren von Chlorinen, und insgesamt gesehen sind die Ausbeuten besser als mit der DDQ-Oxidation.

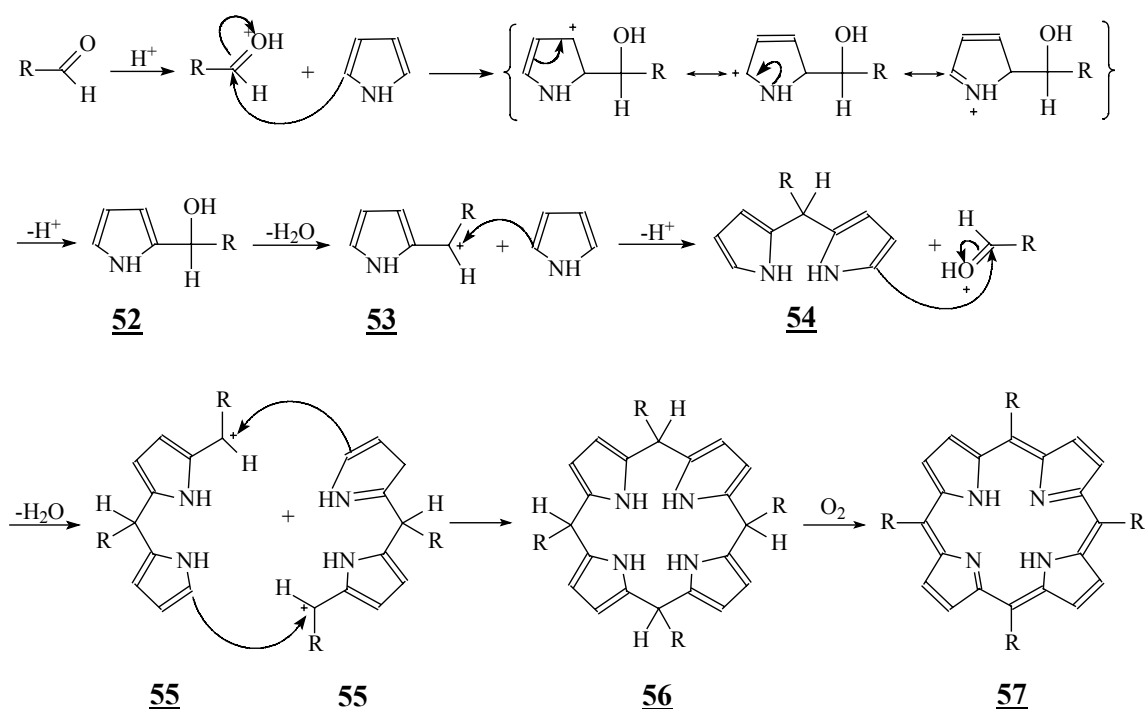


Abb. 20: Vermuteter Mechanismus der Porphyrinbildung bei der Rothemund-Reaktion^[36]

3.3.3 Reduktion der Nitroporphyrine **47a/b/c** zu Aminoporphyrinen **38a/b/c**

Wegen der großen Isolierprobleme werden die erhaltenen Nitroporphyrine **47a/b/c** direkt als Rohprodukt weiter umgesetzt. Als Aminoporphyrine lassen sich die verschiedenen Produkte nicht nur leichter trennen, sondern sind auch im Vergleich zu den Nitroporphyrinen besser löslich. Im allgemeinen sollte man mit dem Begriff der Löslichkeit^[131] bei den meisten Tetrapyrrolen vorsichtig umgehen, da beispielsweise für die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen relativ große Mengen an chlorierten Lösungsmitteln notwendig sind, um geringe Mengen zu lösen. Um handhabbare Lösungsvolumina zu haben, ist es daher für weitere Umsetzungen empfehlenswert, Porphyrinmengen von 1.0-2.0 g einzusetzen.

Aromatische Nitroverbindungen können mild, selektiv und kostengünstig entweder mit Zinnchloriddihydrat in Alkoholen oder Essigester, oder mit wasserfreiem Zinnchlorid in Alkoholen effizient zu Aminoverbindungen reduziert werden. Diese Zinnchlorid-

Reduktion ist in der Chemie eine schon lange bekannte Methode, von der man weiß, daß sie säurekatalysiert abläuft^[132,133]. Hierzu ist ein Mechanismus postuliert worden, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reduktion von Zinntrichlorid bestimmt wird (Gl. (5)), gefolgt von einer schnellen Reduktion über mehrere Zwischenstufen zur Aminoverbindung (Gl. (6)).



Abb. 21: Postulierter Mechanismus der Reduktion von Nitroaromaten^[133]

Diese Methode läßt sich mit guten Ausbeuten auch auf die meso-Arylporphyrine **47a/b/c** mit ihren zu reduzierenden Nitrogruppen anwenden. In der Literatur^{[118],[134]} wird die Reaktion von Porphyrinen entweder ohne oder mit Zusatz von geringen Mengen Lösungsmittel durchgeführt, wodurch eine bessere Durchmischung des Reaktionsansatzes gewährleistet ist. In der vorliegenden Arbeit wurde daher mit Zugabe von Lösungsmittel gearbeitet.

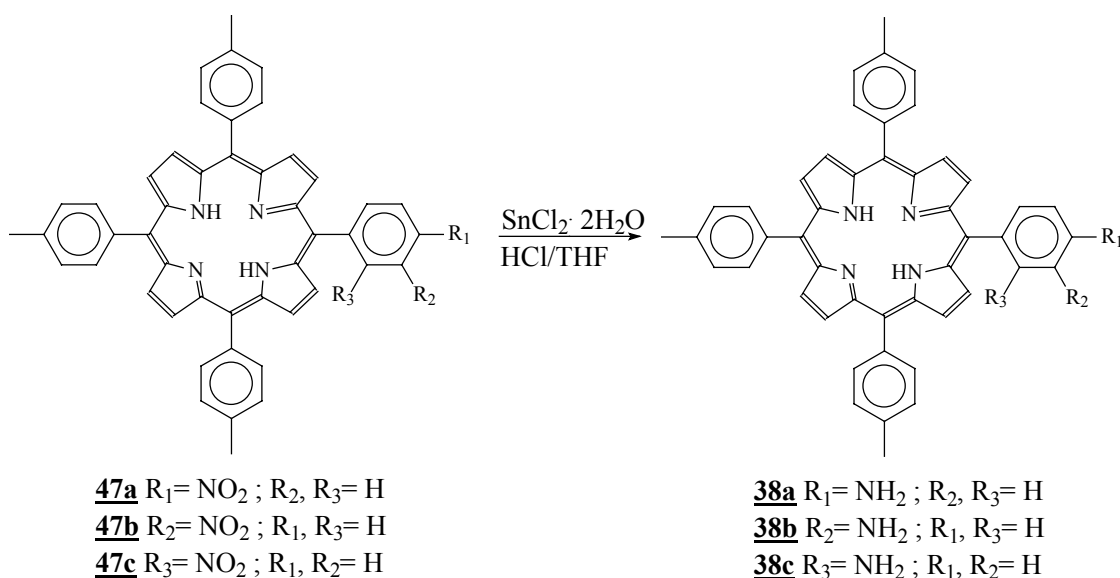


Abb. 22: Reduktion von Nitroporphyrinen **47a/b/c** zu Aminoverbindungen **38a/b/c**

Die Reduktion von **47a/b/c** zu **38a/b/c** erfolgt somit mit Zinnchloriddihdrat in HCl_{konz} mit etwas Zusatz von THF bei einer Reaktionstemperatur von 60-70 °C^{[126],[135]}. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Chloroform erhält man violette, metallisch schimmernde Kristalle, wobei alle Produktausbeuten (bezogen auf den eingesetzten Nitrobenzaldehyd **44a/b/c**) unter 10 % liegen (für **38a** 8.3 %; **38b** 2.2 % und **38c** 2.2 %). Da größere Mengen an **38a/b/c** benötigt werden, war die Suche nach alternativen Synthesen mit größeren Ausbeuten notwendig.

Eine andere Methode, bei der das Porphyrin **59** mit geschützter Aminofunktion via Eintopfreaktion aus p-Acetamidobenzaldehyd **58**, p-Toluolaldehyd **46** und Pyrrol **45** (im Verhältnis 1:3:4) in Propionsäure hergestellt wird, mit anschließender Entfernung der Schutzgruppe in HCl_{konz} /Ethanol (1:1), hat sich hier bei der Synthese von **38a** als attraktiv erwiesen^{[126],[136]}. Obwohl bei der „Nitroporphyrin-Methode“ höhere Ausbeuten an Rohprodukten vorliegen und diese über einen längeren Zeitraum lagerbar sind, ist die „Amid-Methode“ mit weniger Zeit und Arbeitsaufwand verbunden. Bei dieser Methode bleiben auch die lästigen Zinnabfälle aus. Die Ausbeute an **38a** liegt bei 6.2 %. Für die Verbindungen **38b/c** ist eine analoge Synthese auf Grund des hohen Preises der benötigten Acetamidobenzaldehyde nicht rentabel.

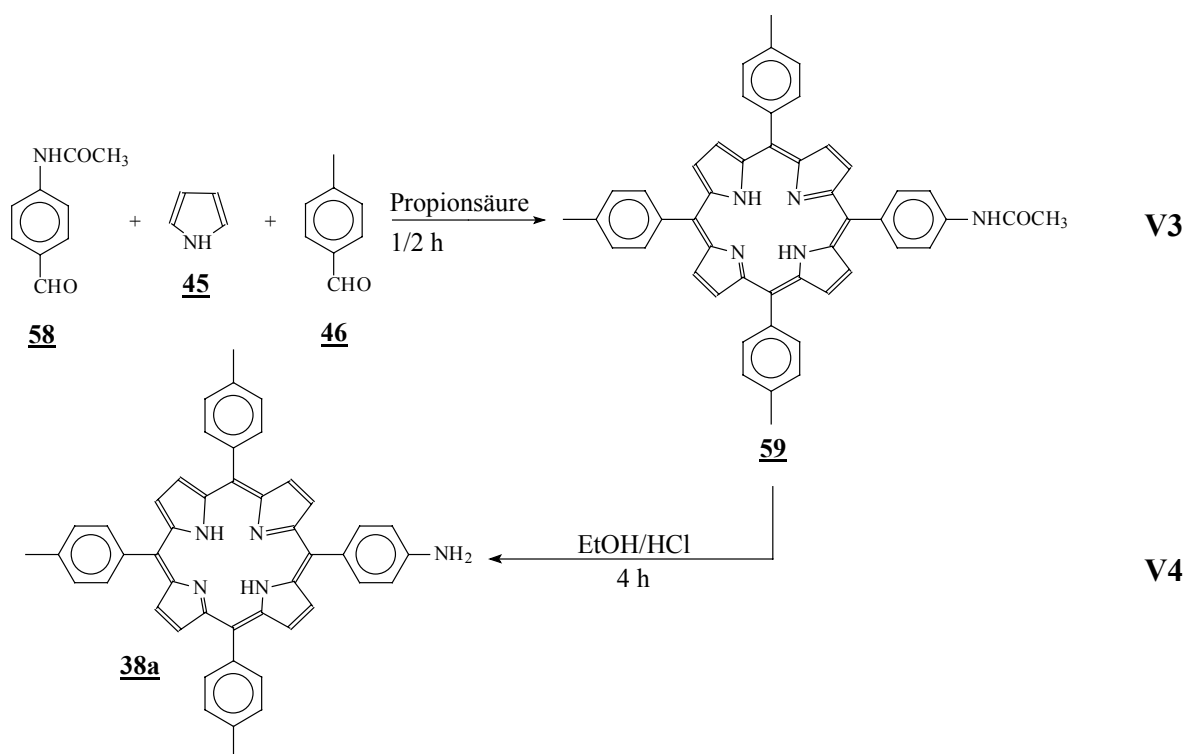


Abb. 23: Alternative Syntheseroute zu **38a**

3.3.3.1 ^1H -NMR-Spektroskopie der Porphyrine

Die ersten Forschungsberichte über NMR-Spektroskopie der Porphyrine liegen lange Jahre zurück und seit 23 Jahren sind nicht viele Erkenntnisse^[137,138] mehr hinzugekommen.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung an Porphyrinen und verwandten Verbindungen erfordert relativ hohe Konzentrationen, um auswertbare Spektren zu erhalten. Mit modernen Spektrometern sind dies Konzentrationen von 10^{-3} - 10^{-5} M.

Da Porphyrine jedoch mit wachsender Konzentration zunehmend Selbstaggregationen zeigen, ist es schwierig, zuverlässige Aussagen über die chemischen Verschiebungen der Monomerensignale zu machen. Die Aggregation bewirkt sowohl eine Hochfeld- als auch Tieffeldverschiebung der Signale.

Da sich bei den Porphyrinen um Aromaten und quasi [18]-Annulene handelt, läßt sich das Ringstrommodell, das als qualitatives Kriterium für die Aromatizität dient, auch für diese Art von Verbindungen gut anwenden^{[32],[139]}. Durch das von außen angelegte Magnetfeld wird im Molekül ein diamagnetischer Ringstrom erzeugt, der wiederum ein dem äußeren Magnetfeld entgegengesetztes Magnetfeld induziert. So erfahren die inneren Protonen eine Abschirmung und absorbieren bei hohen Magnetfeldstärken, während die äußeren Pyrrol- und meso-Protonen eine Entschirmung erfahren und bei tieferen Feldern absorbieren. Trotz der bislang erlangten Erkenntnisse ist es im allgemeinen schwierig, die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der synthetischen Porphyrine zu deuten. Neueste Erkenntnisse zeigen nämlich, daß man mit der Anwendung des Ringstrommodells vorsichtig sein sollte, was die Verschiebungen der inneren NH-Protonen betrifft. Deutliche chemische Verschiebungsänderungen können auch durch H-Atom bindende Effekte erklärt werden^[137]. Es gibt bei Porphyrinen Beobachtungen, die auf eine starke intramolekulare H-Bindung hindeuten, mit dem Resultat der Tieffeldverschiebung für die Kernprotonen.

In den ^1H -NMR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Porphyrine erscheinen die NH-Protonen für **38a/b/c** bei hohen Feldern zwischen -2 und -3 ppm, dagegen absorbieren die Pyrrol-Protonen zwischen 8-9 ppm, sogar die Protonen der Aminogruppe sind bei 3-4 ppm deutlich zu sehen. Beim para-Isomer **38a** erscheinen die Aromatensig-

nale als AB-Muster, während die Aufspaltungen beim meta- **38b** und ortho-Isomer **38c** erwartungsgemäß viel komplizierter sind.

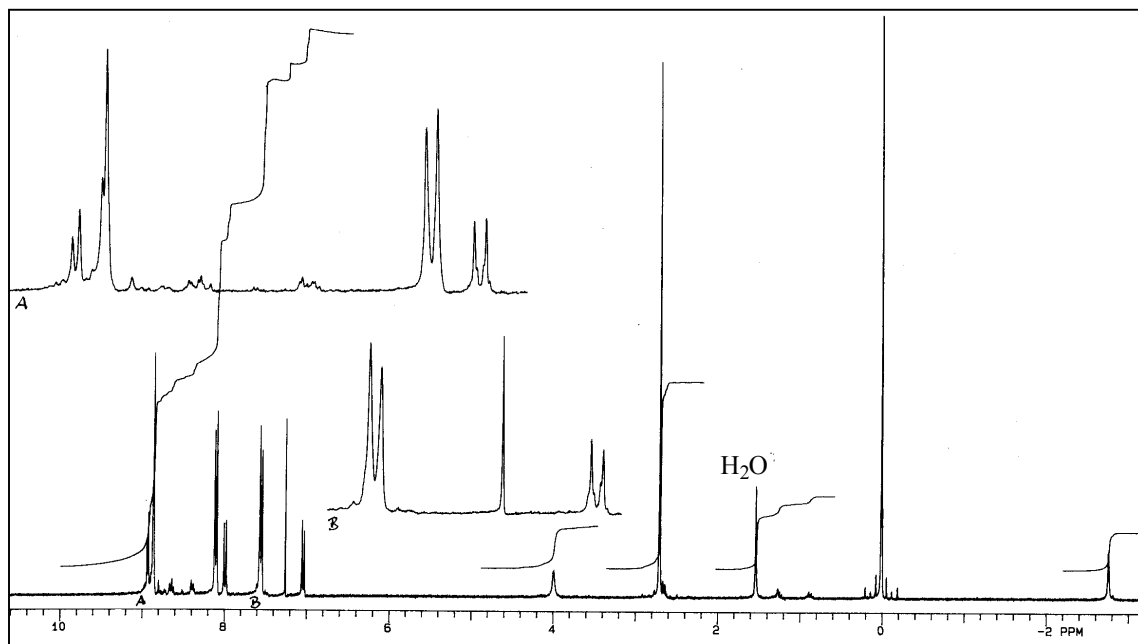


Abb. 24: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **38a**

δ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.76	bs	-	2H	Pyrrol NH
2.69	s	-	9H	Aryl-CH ₃
3.98	bs	-	2H	NH ₂
7.01	d	8.0	2H	5-Aryl-H
7.52	d	8.0	6H	10-, 15-, 20-Aryl-H
7.96	d	8.0	2H	5-Aryl-H
8.07	d	8.0	6H	10-, 15-, 20-Aryl-H
8.84	m	-	8H	Pyrrol-H

Tab. 2: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) von **38a**

3.3.3.2 UV/Vis- und IR-Spektroskopie der Porphyrine

Eines der beeindruckendsten Kennzeichen der Porphyrine sind ihre charakteristischen UV/Vis-Spektren. Im allgemeinen besteht das Spektrum eines Porphyrins aus einer intensiven Bande im Nah-UV-Bereich um 390-425 nm. Sie wird B-Bande oder nach ihrem Entdecker auch Soret-Bande genannt und repräsentiert B_x - und B_y -Übergänge. Langwelliger als die B-Bande liegen, je nach Porphyrin-Typ, 2-4 viel schwächere Absorptionsbanden, die Q-Banden, die sich im VIS-Bereich von 470-700 nm erstrecken. Die Anzahl und Intensität dieser Banden kann neben den Anhaltspunkten, ob es sich um freie Base- oder Metallo-Porphyrine handelt, auch Hinweise auf das Substitutionsmuster (β - oder meso-Substitution) des Porphyrins geben^[32]. Trotz zahlreicher komplexer Modelle liefert das von *Gouterman* entwickelte Vier-Orbital-Modell die anschaulichste Erklärung für die Komplexität der Porphyrin UV-Spektren^[140,141].

Die UV-Spektren der Porphyrine **38a/b/c**, bei der es sich um meso-substituierte freie Porphyrine mit quasi D_{2h} -Symmetrie handelt, zeigen die oben beschriebene intensive Soret-Bande und vier Q-Banden mit den Intensitäten $IV > III > II > I$. Vom theoretischen Standpunkt kann die Symmetrierniedrigung durch den Amino-Substituenten in guter Näherung vernachlässigt werden. Die Topologie der Spektren von **38b/c** ist identisch.

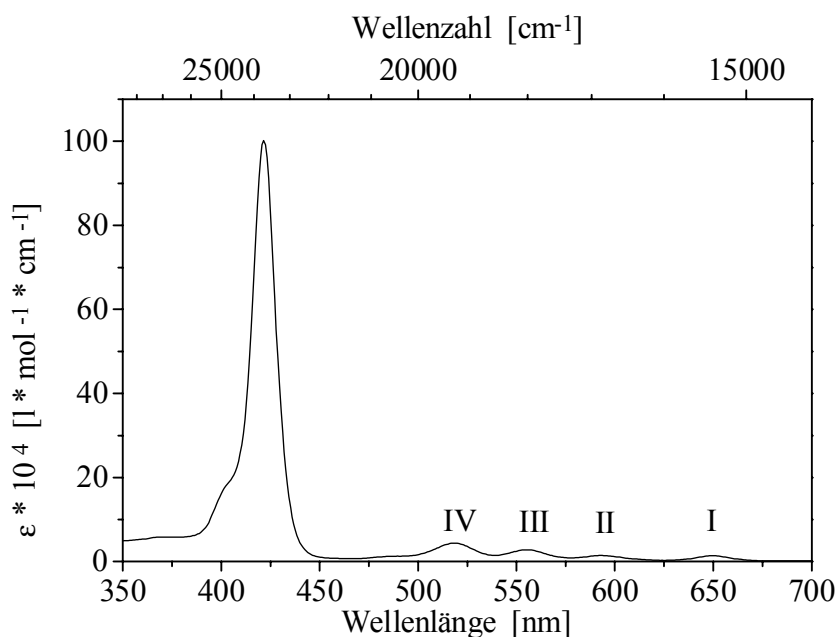


Abb. 25: UV/Vis-Spektrum ($CHCl_3$) von p-Aminoporphyrin **38a** (2.51×10^{-6} M)

In der Literatur werden die Q-Banden auch in Q_y- (IV, III) und Q_x-Banden (II, I) aufgeteilt. Alle Absorptionsbanden sind jedoch in „Monomerenspektren“ zu sehen. Aufgrund der schon erwähnten Aggregationstendenz der Porphyrine wird daher in dieser Arbeit die Konzentration der vermessenen Lösung angegeben. „Monomerenspektren“ liegen ab μM -Lösungen vor. Dieser Aspekt der *Aggregation* wird noch einige Kapitel dieser vorliegenden Arbeit begleiten.

In konzentrierten Lösungen (ca. $>10^{-5}$ M) haben sich für das para-Derivat **38a** im Lösungsmittel Chloroform konzentrationsabhängige Absorptionsspektren gezeigt, die auf Aggregation zurückgeführt werden. Diese beobachteten Veränderungen sind der Bildung von Dimeren oder höheren Aggregaten zuzuschreiben, in denen zwischen zwei benachbarten Porphyrinen starke Exzitonenwechselwirkungen existieren^[142]. Bei den hier abgebildeten Spektren (s. Abb. 25-27, S. 46) handelt es sich um voneinander unabhängig aufgenommene Spektren, die die Aggregationstendenz des Porphyrins **38a** gut verdeutlichen. Im konzentriertesten Spektrum (s. Abb. 26) hat sich neben der Soret-Bande eine neue, bathochrom verschobene Bande bei 454 nm gebildet. Die Intensität der B-Bande ist deutlich verringert. Die Q_y-Banden (IV, III) sind ungestört geblieben, obwohl eine der Q_x-Banden (I) nur noch andeutungsweise zu erkennen ist. Zusätzlich hat sich bei 686 nm eine neue und intensive Bande gebildet. Insgesamt betrachtet deutet dies auf eine „J-Aggregation“ hin. Das in Abbildung 27 dargestellte Spektrum der ca. 18 μM -Lösung zeigt eine weitere Möglichkeit der Spektrengestalt. In diesem Spektrum ist eine schwache hypsochrome Bande bei 368 nm zu sehen und die Soret-Bande ist um 30 nm bathochrom verschoben. Bei den Q-Banden sind beide Q_y-Banden nicht mehr zu sehen, und eine der Q_x-Banden ist nur andeutungsweise zu erkennen. Die neue um 32 nm bathochrom zu Q_I rotverschobene Bande hat etwas mehr an Intensität zugenommen.

Konzentration [mol/l]	Soret	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I [nm]
2.51×10^{-6} (d = 1 cm)	422	518	555	594	650
1.90×10^{-5} (d = 0.2 cm)	421/ 454	518	556	-	~650/ 686
1.79×10^{-5} (d = 0.5 cm)	368/451	-	-	(625?)	(~625?)/ 682

Tab. 3: Vergleich der UV/Vis-Daten

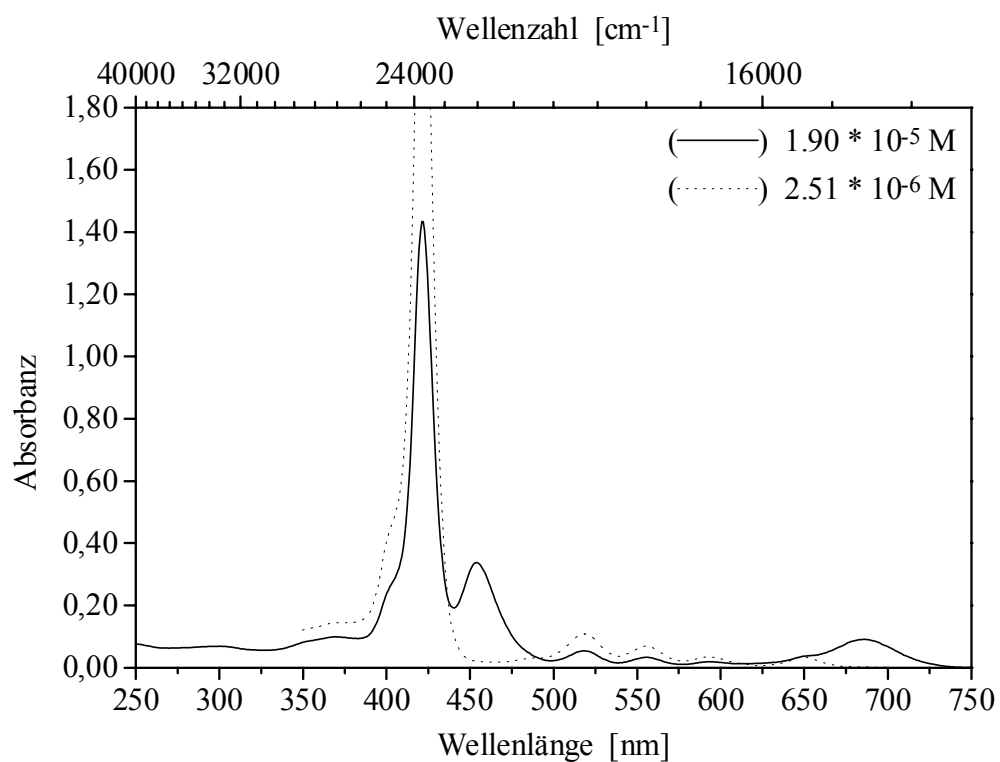


Abb. 26: Vergleich des Monomeren- und Aggregationsspektrums (CHCl₃) von **38a**

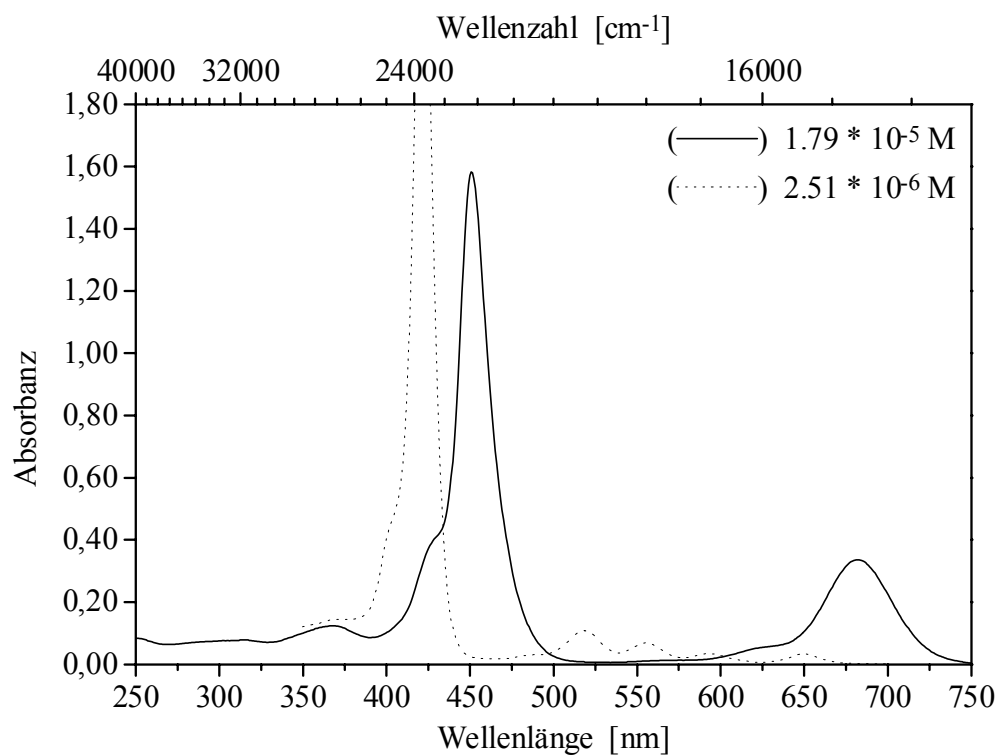


Abb. 27: Vergleich der UV/Vis-Spektren (CHCl₃) von **38a**

IR-Spektroskopie:

Diese Spektroskopie gestaltet sich im allgemeinen bei den Porphyrinen schwierig. Die Spektren werden meistens in Nujol aufgenommen, da sie darin schärfere Signale zeigen sollen. Von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Porphyrinen sind gute IR-Aufnahmen jedoch auch mit KBr-Presslingen gelungen.

In der Literatur^[143] sind IR-spektroskopische Untersuchungen von einigen Tetraphenylporphyrinen gemacht worden, und die Daten sind tabellarisch aufgelistet, woraus sich für diese Verbindungsklasse eine allgemeine Tendenz bezüglich der energetischen Lage der Signale ergibt. Die wichtigsten Zuordnungen sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Schwingung	Wellenzahl [cm ⁻¹]
-NH (Streckschwingung)	3350
=C-H (Streckschwingung)	2850-3140
-C=C-	bei 1600, p-substituierte > 1610
-C-H	1440-1470 bei allen Porphyrinen
-C=N-(Streckschwingung)	1350
-C-H (Deformationsschwingung)	730-770 mono-substituierte Aromaten

Tab. 4: Allgemeine Zuordnung der IR-Daten bei Porphyrinen^[143]

3.3.3.3 Weitere Besonderheiten der Porphyrine

a) NH-Tautomerie

Die NH-Tautomerie ist ein dynamischer intramolekularer Prozeß, der bei allen Porphyrinen beobachtet wird. Sie gehört zu den am besten untersuchten Themengebieten der Porphyrinchemie^[144-148]. Der Mechanismus dieser Konvertierung war und ist das Thema zahlreicher NMR- und theoretischen Untersuchungen. Anhand von Experimenten und von Rechnungen konnte bestätigt werden, daß die anti-Tautomerform **60a/b** (auch als trans bekannt) stabiler ist als die syn-Form **60c** (auch als cis bekannt)^{[137],[145]}. Insgesamt erfährt das anti-Tautomer eine bessere elektrostatische Anziehung als das syn-Tautomer, das durch die elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare der angrenzenden Stickstoffatome destabilisiert wird. Die Aktivierungsenergien für den Umwandlungsprozeß **60a/b** wurden für einige Tetrapyrrole bestimmt, sie liegen etwa zwischen 50-60 kJ·mol⁻¹ ^[137].

Mit Tieftemperatur-NMR-Messungen wird dieser schnelle Prozeß eingefroren. So haben z.B. Messungen bei -80 °C für den Fall des TPP zwei Signale für die Pyrrolprotonen ergeben, während bei 30 °C nur ein Signal erhalten wird. Eines der Signale weist eine Verbreiterung auf, die auf eine long-range Kopplung der NH-Protonen mit den Pyrrol-Protonen zurückgeführt wird^{[137],[144]}.

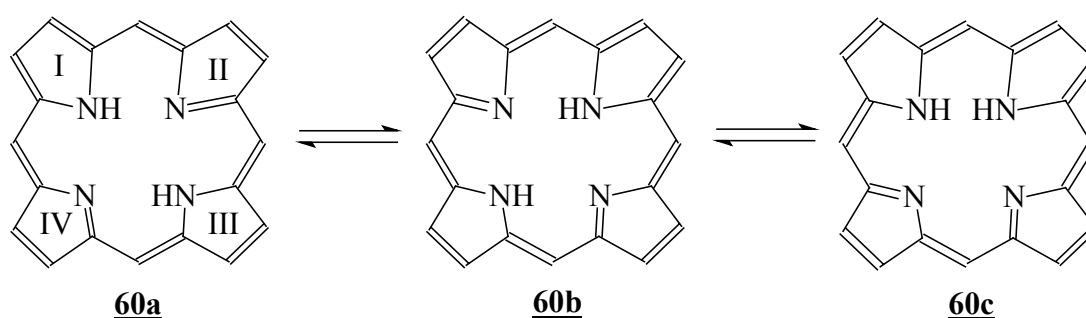


Abb. 28: Tautomerie bei Porphyrinen

b) Atropisomerie

Eine weitere Besonderheit bei den meso-Tetraarylporphyrinen sind die dynamischen Rotationsprozesse der Phenylsubstituenten, die schon seit den siebziger Jahren NMR-spektroskopisch untersucht werden. Bei den unsymmetrisch substituierten Arylringen (ortho oder meta substituierte) dieser meso-Tetraphenylporphyrinen spricht man von Atropisomerie, die auf eine begrenzte Rotation der Arylringe um die Porphyrin-Aromat-Bindung zurückzuführen ist und zu vier Isomeren führt^[137]. Ein Modell für diese Biphenyl-Typ-Atropisomerie lieferten *Gottwald* und *Ullman*^[149] nach ihren Forschungen an einigen Verbindungen. Die Phenylgruppen stehen in einem definierten Winkel zu Porphyrinringebene. Je nach Lage der Substituenten am Phenylring können diese nach „oben“ oder nach „unten“ stehen, so daß vom α - oder β -Isomer gesprochen werden kann. Nach kristallographischen Aufnahmen von verschiedenen Porphyrinen liegen die Verdrillungswinkel zwischen 60-90°^[150]. Die ermittelten Aktivierungsenergien für Rotationen zeigen, daß die Rotationsbarrieren für die ortho substituierten Verbindungen größer als für anders substituierte Verbindungen sind. Eine Nonplanarität des Porphyrinringes (z.B. protonierte Porphyrine) führt zu niedrigeren Barrieren, so daß eine Rotation hier leichter erfolgt.

Im Falle der in dieser Arbeit beschriebenen Porphyrine spielt die Atropisomerie für die meta- und ortho-substituierten Nitroporphyrine **47b/c** und ihre reduzierten Derivate **38b/c** eine Rolle. Bei diesen Verbindungen sind jeweils zwei Isomere möglich. In den späteren Kapiteln wird auf diese Thematik nochmals in Zusammenhang mit der NMR-Spektroskopie der Folgeprodukte eingegangen.

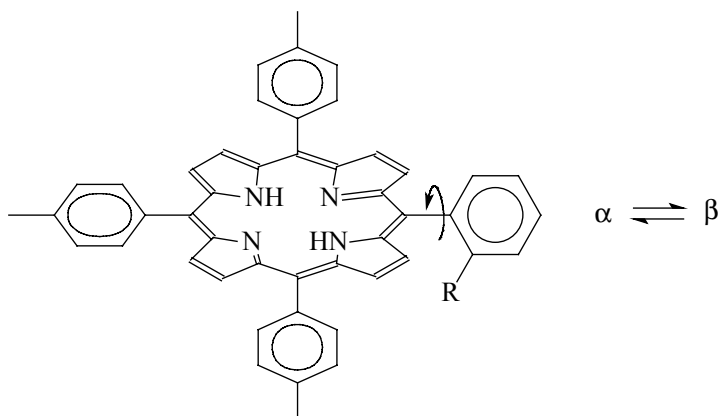


Abb. 29: Atropisomerie bei den Porphyrinen **47b/c** und **38b/c**

3.3.4 Synthese des Carboxyphenylporphyrins **62**

Die Synthese des Makrozyklus **62** erfolgt nach der Methode von Anton et al.^[151], die sich mit der Herstellung von Porphyrin-Dimeren und -Trimeren beschäftigen. In Analogie zu den in Kapiteln 3.4.2 und 3.4.3 beschriebenen Synthesen, werden p-Carboxybenzaldehyd, p-Toluolaldehyd und Pyrrol in Propionsäure im Verhältnis 1:3:4 zu **62** kondensiert. Die in der Literatur beschriebene Isolierung der Verbindung aus dem Produktgemisch durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Chloroform als Eluationsmittel gestaltete sich schwierig. Nach einem Essigsäurezusatz von 1 % läßt sich das Gemisch jedoch gut trennen und man erlangt das sehr schwerlösliche Porphyrin **62**, dessen Ausbeute bei 2.1 % liegt (bezogen auf die eingesetzte Menge an **61**). Wegen der Schwerlöslichkeit konnten trotz vieler Versuche keine spektroskopischen Daten (NMR, IR) erhalten werden.

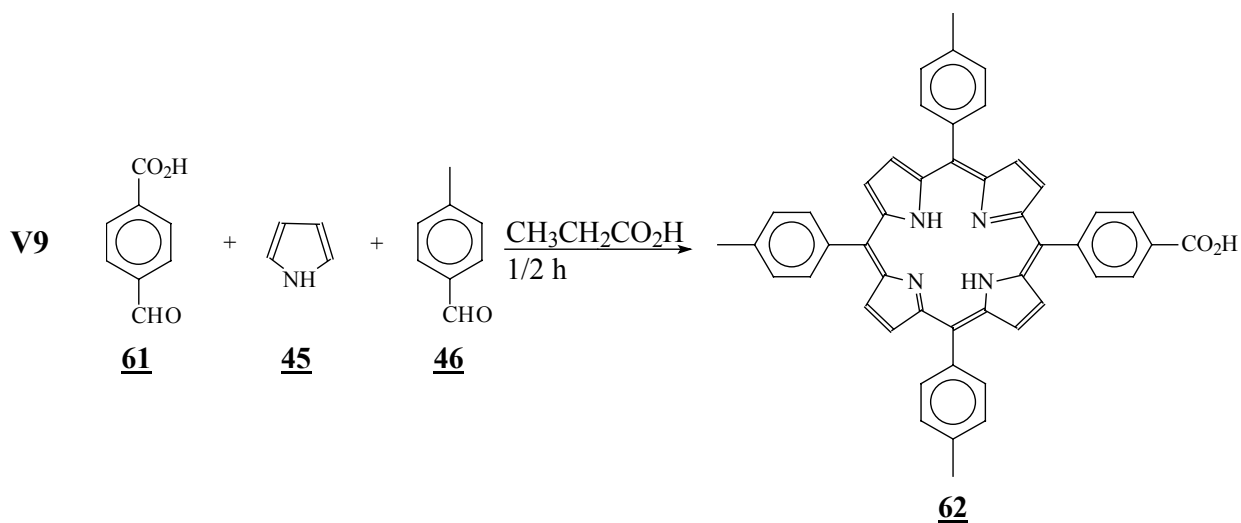


Abb. 30: Syntheschema von **62**^[151]

3.4 Synthese von Brückenmolekülen

Neben einer funktionellen Gruppe (z.B. Säure-, Amino-, Alkoholfunktion) für eine Verknüpfung mit einem passenden Porphyrin müssen die Brückenmoleküle (Spacer) für die Verknüpfung mit den Carotinoidbausteinen als Phosphoniumsalze vorliegen, wie es schon in Abbildung 17 (s. S. 33) gezeigt wurde. Zu den Phosphoniumsalzen **66**, **72** und **76**, die diese Bedingungen erfüllen, gelangt man durch Bromierung der entsprechenden Ausgangsverbindungen und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphin. Neben der klassischen Bromierungsmethode mit elementarem Brom fiel die Wahl auf die selektivere Methode der NBS-Bromierung. Mit dieser schonenden Methode, bei der die Konzentration an molekularem Brom während der Reaktion gleichbleibend niedrig ist, werden gezielt im allgemeinen allylische H-Atome von Olefinen aber auch in Nachbarschaft befindliche Positionen an aromatischen Verbindungen bromiert.

3.4.1 Synthese des Phosphoniumsalzes **66** für eine Amidverknüpfung

Das im Rahmen dieser Arbeit besonders oft verwendete Brückenmolekül ist das Phosphoniumsalz **66**. Es wird daher in größeren Mengen benötigt. Somit war eine Optimierung seiner Synthese naheliegend. Für die Synthese dieses in der Chemie oft eingesetzten Phosphoniumsalzes **66** sind zwei Wege beschrieben, die beide beschritten wurden. Als ersten Syntheseweg zu **66** beschreibt die Literatur^[152] die in Abbildung 31 (s. S. 52) dargestellte Reaktionsreihenfolge. Ausgehend von 4-Methylbenzoesäure **63** erfolgt zuerst die Bromierung mit Brom oder NBS zu 4-Bromomethylbenzoesäure **64**, je nach Methode mit schwankenden Ausbeuten von 67 % bis zu 82 %^[153-156]. Es schließt sich die Veresterung zu 4-Bromomethylbenzoesäuremethylester **65** mit 70-76 % Ausbeuten an, bevor letztlich im Lösungsmittel Benzol mit sehr guten Ausbeuten (92-93 %)^{[157], [116]} zum Phosphoniumsalz **66** umgesetzt wird. Durchschnittlich wurde mit NBS-Bromierung eine Ausbeute von 79 % an **64** erzielt. Die größeren Schwankungen der Ausbeute hängen von der Größe des Reaktionsansatzes und der damit verbundenen Menge an Succinimid, die vom Produkt abgetrennt werden muß und Produkt

enthält, ab. Je nach Literatur erfolgt diese Befreiung des wasserlöslichen Succinimids nach unterschiedlichen Methoden. Nachdem alle Vorschriften getestet wurden, wurde die maximale Ausbeute mit der von *Tuleen et al.*^[155] beschriebenen Vorschrift erzielt. Diese wird im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben. Die säurekatalysierte Veresterung von **64** zu **65** erfolgt mit 50 % und wurde nicht mehr weiter optimiert. Die bromierten Verbindungen **64** und **65** sind in der Kälte und unter Inertgas lagerbar, sollten aber spätestens nach 2-3 Wochen zum Phosphoniumsalz **66** umgesetzt werden, da sie auch unter diesen Lagerbedingungen zerfallen. Falls notwendig, können die Verbindungen **64** und **65** aus Essigsäureethylester umkristallisiert werden.

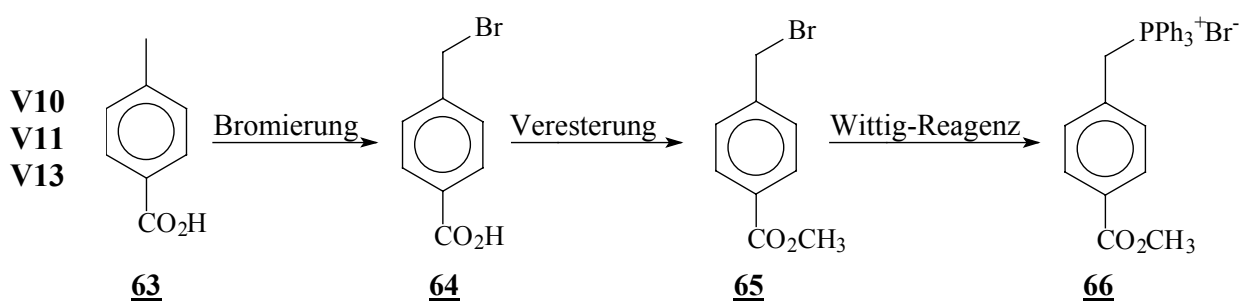


Abb. 31: Syntheseroute zu **66** nach Literatur^{[152],[157]}

Die Abbildung 32 zeigt den zweiten, weniger zeitaufwendigen Syntheseweg^{[116],[157]}. Ausgehend vom käuflichen 4-Methylbenzoesäuremethylester **67** wird zunächst mit NBS bromiert und 4-Bromomethylbenzoesäuremethylester **65** mit 58 % Ausbeute erhalten. Der käufliche Erwerb des Esters **67** erspart den Veresterungsschritt. So kann je nach Gebrauch von der bereits veresterten die bromierte Verbindung **65** hergestellt und weiter umgesetzt werden. Obwohl beide Synthesewege in guten Ausbeuten zu **66** führen, ist dem zweiten Weg aufgrund der oben genannten Gründe der Vorzug zu gewähren. Während in der Literatur^{[116],[157]} die Umsetzung von Triphenylphosphin mit der bromierten Verbindung **65** in Benzol erfolgt, wurde diese Reaktion hier in trockenem Methylenchlorid durchgeführt und liefert ebenfalls mit guter Ausbeute (91 %) das feine, weiß pulverige Phosphoniumsalz **66**, das über ein Jahr haltbar ist. Das Salz **66** kann mit Diethylether ausgefällt werden.

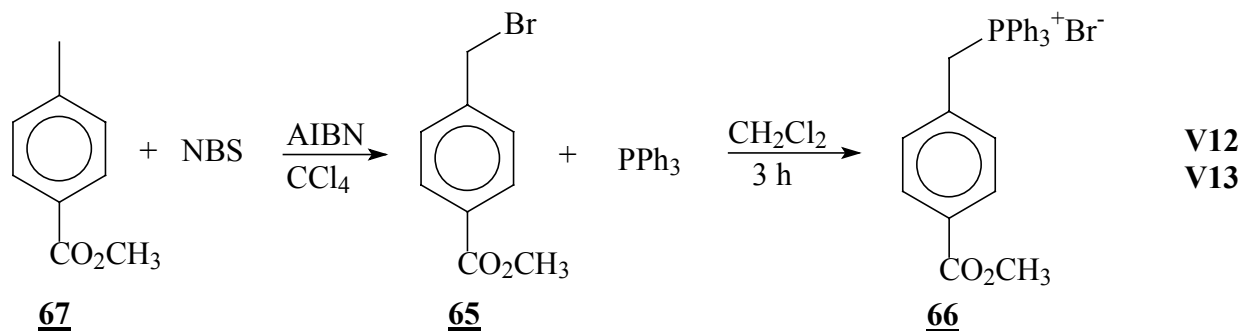
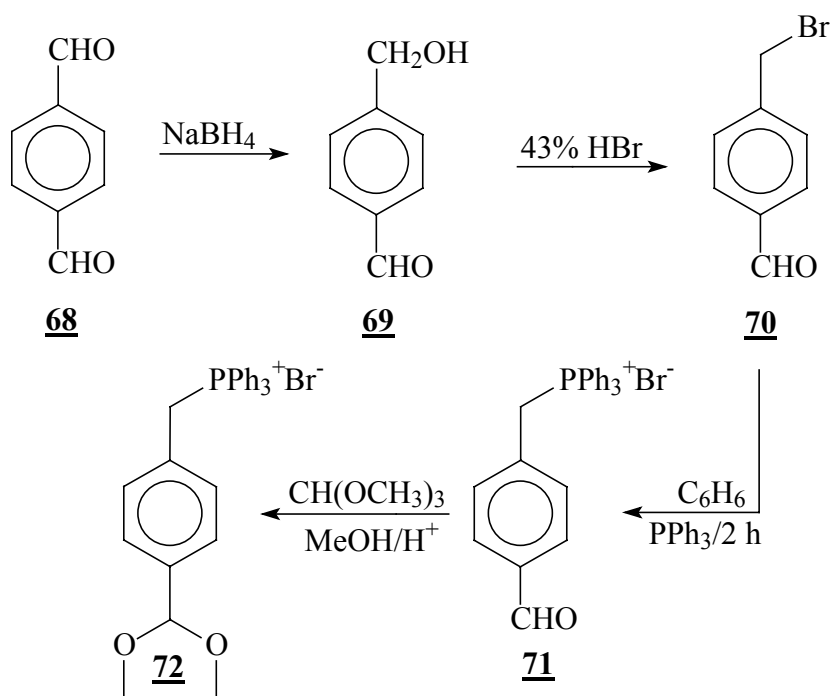


Abb. 32: Syntheseweg zu **66** ^{[116],[157]} bei „vertauschter“ Reaktionsfolge

3.4.2 Synthese des Phosphoniumsalzes **72** für eine Esterverknüpfung

Die Herstellung der gewünschten Verbindung **72**, die als Brückenmolekül für eine Esterverknüpfung dienen soll, erfolgt in einer vierstufigen Synthese ausgehend von Terephthalaldehyd **68** (s. Abb. 33, S. 54). Wie aus der Abbildung 17c (s. S. 33) hervorgeht, wird die Aldehydfunktion des Spacers **72** erst nach der Verknüpfung mit dem Carotinoidbaustein **85** reduziert.

Da die bromierte Verbindung **70** ^[158,159] vom Institut bereit gestellt wurde, konnte das Phosphoniumsalz **72** unter Verzicht auf die ersten beiden Syntheseschritte dargestellt werden. Ausgehend von **70**, erfolgte die Herstellung des ungeschützten Phosphoniumsalzes **71** mit 76 %-iger Ausbeute, welches säurekatalysiert mit zehnfachem Überschuß an Orthoameisensäuretrimethylester zum geschützten, fein pulverigen Phosphoniumsalz **72** mit 93 % Ausbeute acetalisiert wurde ^[160]. Beide Phosphoniumsalze **71** und **72** fallen nach Zugabe von Diethylether sauber aus, was die ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren auch belegen. Das geschützte Phosphoniumsalz **72** ist die stabilere Verbindung und mehrere Monate lagerbar.

V14
V15Abb. 33: Syntheseweg des geschützten Phosphoniumsalzes **72**

3.4.3 Synthese des Phosphoniumsalzes **76** für eine sequenzvertauschte Amidkupplung

Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Phosphoniumsalzen **66** und **72**, erfordert die Herstellung dieses an der Aminofunktion geschützten Phosphoniumsalzes **76** mehr Arbeitsaufwand und Vorsicht. Obwohl nach der Literaturvorschrift^[161] zum Schützen der Aminogruppe die Edukte **73** und **74** komplett zusammengegeben werden, erschien es hier sinnvoller, p-Toluidin **73** vorzugeben und das Acetanhydrid **74** so zuzutropfen, daß die exotherme Reaktion nicht außer Kontrolle geraten kann. Die geschützte Verbindung **75a** wurde mit 50 %-iger Ausbeute erhalten. Die Bromierung wird in Analogie zu den vorherigen Routen mit NBS durchgeführt und wegen der Instabilität der erhaltenen halogenierten Verbindung **75b** direkt weiter zum Phosphoniumsalz **76** umgesetzt. Nach einer Umkristallisation des erhaltenen Salzes **76** aus Methylenchlorid/Benzol betrug die Ausbeute 36 % bezogen auf **75b** (6.5 % bezogen auf **75a**), während Gust und Moore^[161]

52 % erzielen. Nach den Schilderungen der Literatur wird die Ausbeute durch den Bromierungsschritt begrenzt, da hierbei laut NMR-Messungen nur die Hälfte des eingesetzten Eduktes verbraucht wird. Diese Beobachtung wurde hier durch GC/MS-Messungen bestätigt, die belegen, daß im Rohprodukt der Bromierung noch größere Mengen an **75a** vorliegen. Somit läßt sich die hier erzielte schlechte Ausbeute erklären. Weitere Optimierungsversuche der Synthese von **76** wurden nicht mehr durchgeführt, da dieses Phosphoniumsalz **76** nur in geringen Mengen benötigt wurde.

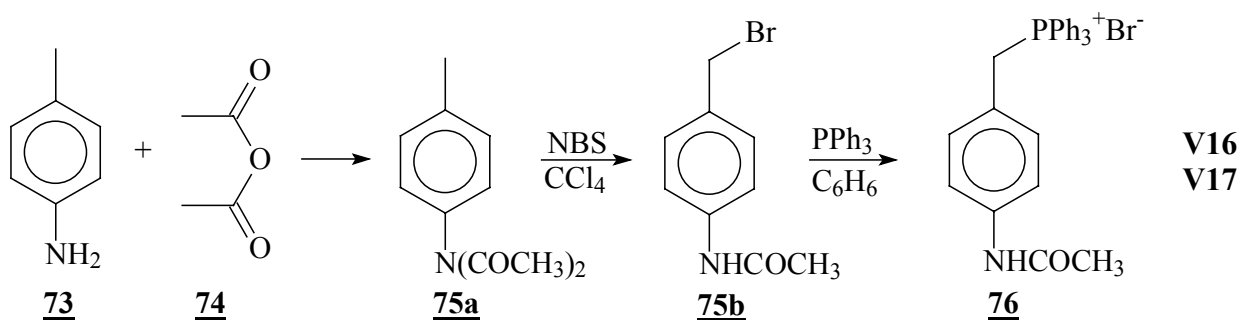


Abb. 34: Syntheseweg von **76**^[161]

3.5 Synthese von Carotinoidbausteinen

3.5.1 Allgemeines zu Syntheseplanung

Für die Herstellung der gewünschten Carotinoidverbindungen, die sich von den Apo-Carotinoiden herleiten lassen, wurde zum Teil das in der Carotinoidchemie allgemein gültige Syntheschema angewandt. Üblicherweise werden sowohl in der Literatur^[19] als auch im Arbeitskreis die Endgruppen und die Polyenkette unabhängig voneinander hergestellt, wobei es sich bei den Endgruppen in der Regel um Phosphoniumsalze oder Phosphonate handelt, die mittels *Wittig*- bzw. *Wittig-Horner-Emmons*-Reaktion mit der Polyenkette zu den gewünschten Verbindungen umgesetzt werden^[162].

Im Falle der hier benötigten Carotinoidverbindungen werden die verschiedenen Phosphoniumsalze in definierten Molverhältnissen mit C₁₀-Dialdehyd zu den entsprechenden Apo-Carotenalen umgesetzt und diese mit geeigneten Brückenmolekülen, bei denen es sich ebenfalls um Phosphoniumsalze handelt, mittels *Wittig*-Reaktion verknüpft. Da unserem Arbeitskreis durch die großzügigen Schenkungen der BASF-AG einige Dialdehyde und Endgruppen in Form von Phosphoniumsalzen zu Verfügung stehen, wurden diese auch bei Synthesen eingesetzt. Zur Herstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Carotinoidbausteinen ist somit folgendes Syntheschema aufzustellen:

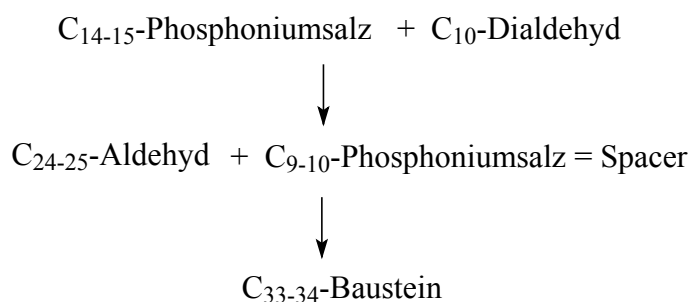


Abb.35: Allgemeines Syntheschema der Carotinoidbausteine

3.5.2 Synthese von Bausteinen mit β -Carotinendgruppe

3.5.2.1 Synthese von β -Carotinoidester **86** und Säure **39**

In der Literatur^{[116],[118]} wird meist nur die Herstellung von Bausteinen mit β -Carotinendgruppe und normaler Polyenkettlänge beschrieben (z.B. **83/84**). Als Ausgangsmaterial dient das β -Apo-8'-Carotenal (C_{30} -Aldehyd), welches mit dem Brückenmolekül **66** im Molverhältnis 1:1.5 unter Gasatmosphäre in trockenem Toluol mit Natriummethanolat als Base umgesetzt wird und den Carotinoidester **83** mit 62 %-iger Ausbeute liefert. Dieser wird anschließend zu **84** verseift (Ausbeute: 91 %)^[116].

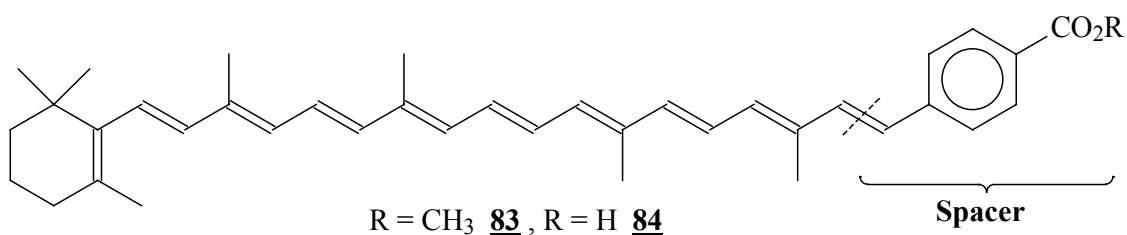


Abb. 36: Literaturbekannte Spacer-verknüpfte Carotinoidbausteine^{[116],[118]}

Da im Institut aufgrund der bereits erwähnten Schenkungen der BASF-AG für die Herstellung der hier gewünschten Säure **39** das C_{25} -Carotenal **85** schon vorlag, hat sich der Syntheseweg auf zwei Syntheseschritte reduziert. So wurde zur Herstellung von **39** das β -Apo-12'-Carotenal (C_{25} -Aldehyd) **85** zuerst unter den in der Literatur^[116] beschriebenen Bedingungen umgesetzt, wonach der Carotinoidester **86** in geringen Ausbeuten (nur 22 %) erhalten wurde. Neben der nicht zufriedenstellenden Ausbeute ist das Spacerphosphoniumsalz **66** in Toluol nicht gut löslich. Außerdem ist das Lösungsmittel Toluol nicht leicht am Rotationsverdampfer zu entfernen. Besonders bei großen Ansätzen gestaltete sich die Isolierung von **86** daher schwierig. Die Durchführung der Reaktion in trockenem Methanol unter Gasatmosphäre sowohl mit kleinen als auch mit großen Reaktionsansätzen hat sich hier als vorteilhafter erwiesen. Abgesehen von der guten Löslichkeit der Reaktanden konnten auch Ausbeuten bis zu 80 % erzielt werden. Die Reaktionsdauer, die bei allen Ansätzen mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert

wurde, hängt von der Größe des Reaktionsansatzes ab. Für die hier gemachten Ansätze liegt die Reaktionszeit zwischen 3-7 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel kann das Produkt getrocknet unter Argonatmosphäre im Tiefkühlschrank mehrere Monate gelagert werden. Die Verseifung vom Carotinoidester **86** zu Carotinoinsäure **39** erfolgt, wie in der Literatur^[116] beschrieben, im Lösungsmittelgemisch THF/Methanol im Verhältnis 3:1 mit wässriger 10 %-iger Kalilauge unter Argonatmosphäre. Hierbei muß auf die Entgasung der Lösungsmittel besonders geachtet werden. Da die Reaktionszeit lang ist, bietet sich an, diese Verseifungsreaktion über Nacht laufen zu lassen.

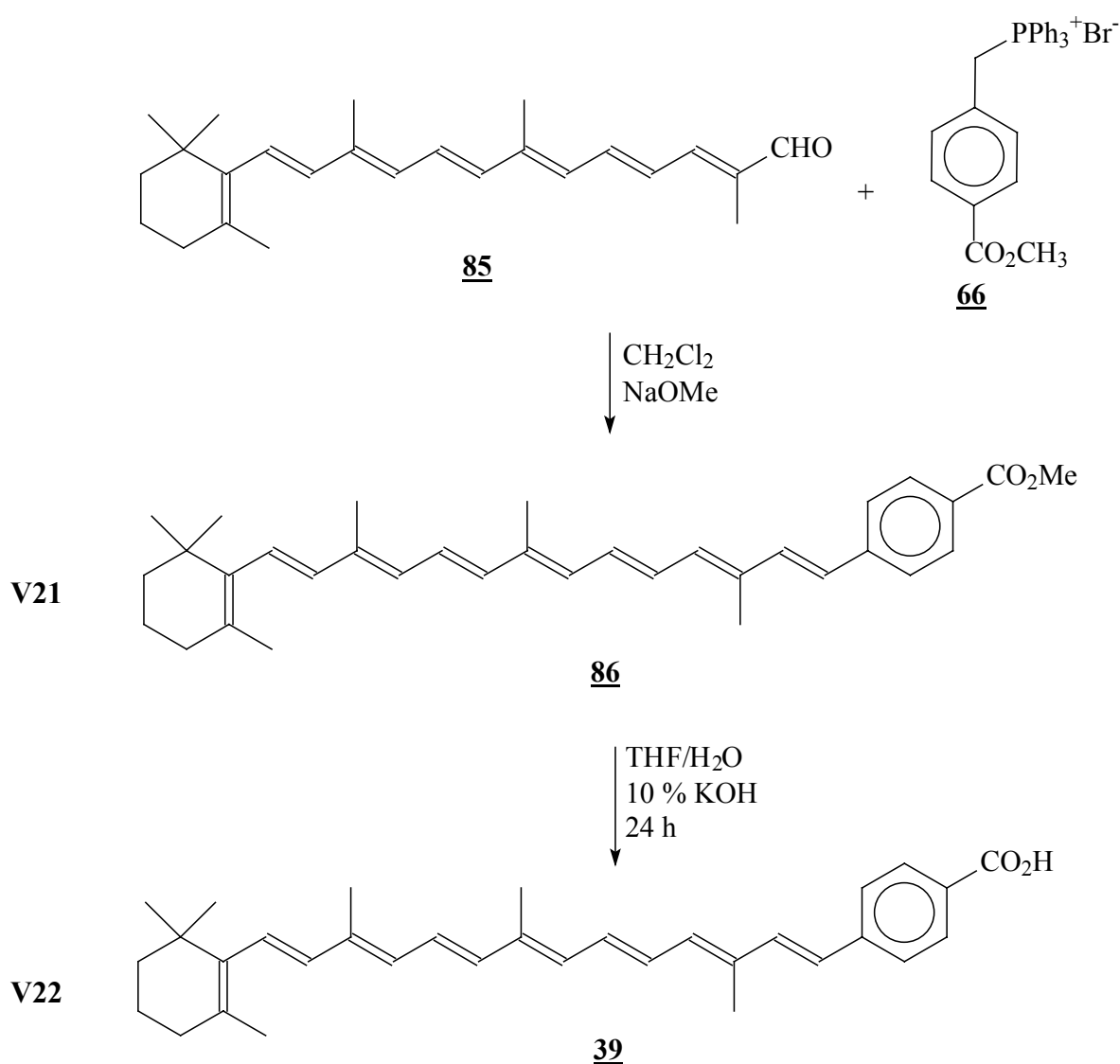


Abb. 37: Syntheschema der Carotinoidbausteine **86** und **39**

Trotz dieser langen Reaktionsdauer ist auf der DC immer noch ein geringer Anteil an Ester **86** zu sehen, daher führte dies zum Suchen von geeigneten Laufmitteln für eine chromatographische Reinigung. Als Eluationsmittel für eine Reinigung des Produktes **39** an Kieselgel eignete sich ein Gemisch von Dichlormethan/Methanol im Verhältnis 15:1 am besten. Nach der chromatographischen Reinigung konnte die Säure **39** mit 95 % Ausbeute isoliert werden. Auch bei niedrigen Lagertemperaturen und unter Schutzgas ist die Säure **39** im Vergleich zum Ester **86** leider nur wenige Wochen lagerbar.

Neben der Darstellung von Carotino-Porphyrin-Dyaden wird die Carotinoidsäure **39** von Köhn^[163,164] zur Synthese von chiralen Carotinoid-Dimer-Modellsystemen eingesetzt, an denen das Aggregationsverhalten von Carotinoiden untersucht werden sollen.

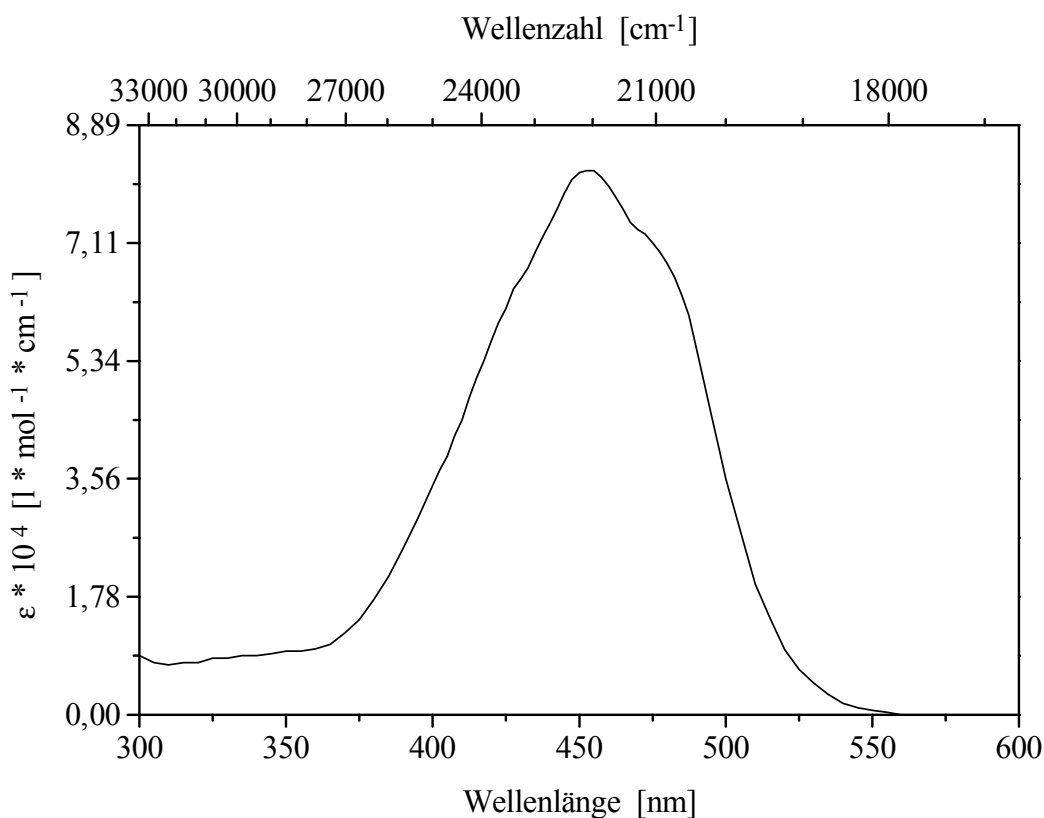


Abb. 38: UV/Vis-Spektrum (CHCl₃) von der Carotinoidsäure **39**

Näheres zu UV/Vis-Spektroskopie der Carotinoide ist im Kap. 4.1.3 beschrieben.

3.5.2.2 NMR-Spektroskopie der Verbindungen **86** und **39**

Für die Zuordnung der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Apo-Carotinoide **86** und **39** wurden zunächst die in der Literatur^[22] aufgeführten Daten von β -Carotin **1** und β -Apo-8'-Carotenal zu Hilfe genommen, da eine eindeutige Zuordnung der Signale, insbesondere für die Polyenkette aufgrund der hohen Signaldichte, trotz H/H-Korrelation nicht trivial ist. Es existieren auch Untersuchungen einiger 7'-Aryl substituierter 7'-Apo- β -Carotinoide, unter denen auch der Carotinoidester **83** zu finden ist^[165]. Im Vergleich zu den Signalen des β -Carotins **1** erfahren die 10'-, 7'- und 8'-Protonen des Esters **83** die größten chemischen Verschiebungen^[165]. Trotz einiger Übereinstimmungen sind die Spektren von **86** und **39** nicht direkt mit den genannten Verbindungen zu vergleichen. Als weiterer Vergleich dienten die ^1H -NMR-Daten von β -Apo-12'-Carotenal^[166], mit deren Hilfe und anhand der C/H-Korrelationsspektren die einzelnen Signale zugeordnet wurden. Für die Zuordnung der ^{13}C -Signale der Aromaten wurde ein Inkrementensystem^[139] zu Hilfe genommen. Da sich die NMR-Daten (^1H , ^{13}C) vom Ester **86** und Säure **39** nicht nennenswert voneinander unterscheiden, können folgende allgemeine Aussagen gemacht werden:

Die Signale der Polyenkettenprotonen können in drei Gruppen mit teilweise erkennbaren oder verschmolzenen AB-Muster eingeteilt werden. Bei den ^1H -NMR-Spektren liegen im ersten Bereich zwischen 6.13-6.19 ppm die 8-, 10- und 7-CH Signale mit den typischen vicinalen Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 16.15 \text{ Hz}$ für 8- und 7-CH und $^3J_{\text{HH}} = 10.38 \text{ Hz}$ für 10-CH. Im zweiten Bereich zwischen 6.26-6.41 ppm liegen die 12-, 14- und 14'-CH, die auch anhand ihrer typischen Kopplungskonstanten erkannt wurden. Diese Zuordnung der 14- und 14'-Protonen wird durch das H/H-Korrelationsspektrum bestärkt, da in diesem eine Fernkopplung mit den 20- und 20'-CH₃ zu erkennen ist, analog auch von 19-CH₃ mit 10-CH. Der letzte Signalbereich mit den 11-, 15- und 15'-Protonen befindet sich zwischen 6.64-6.73 ppm. Das Dublett des 11'-Protons ist vor der unmittelbaren Nähe des dritten Bereiches bei 6.58 ppm deutlich zu sehen. Als einziges liegt das Dublett des 12'-Protons von den restlichen Polyenprotonen abgesondert bei 6.98 ppm, gefolgt vom AB-Muster der Aromatensignale.

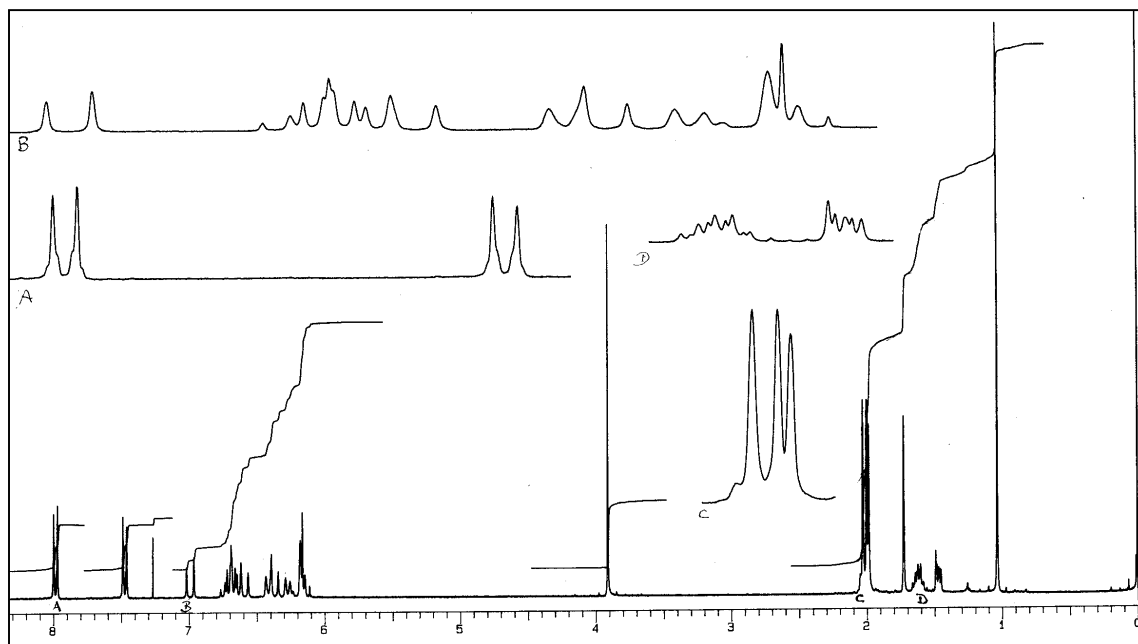


Abb. 39: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **86**

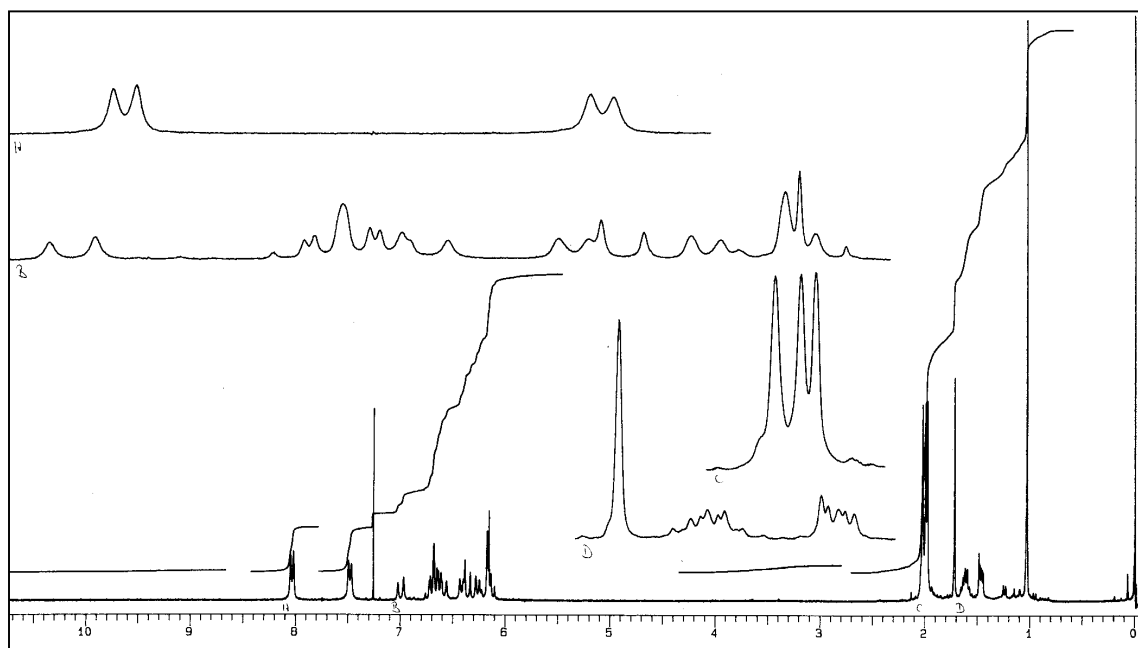
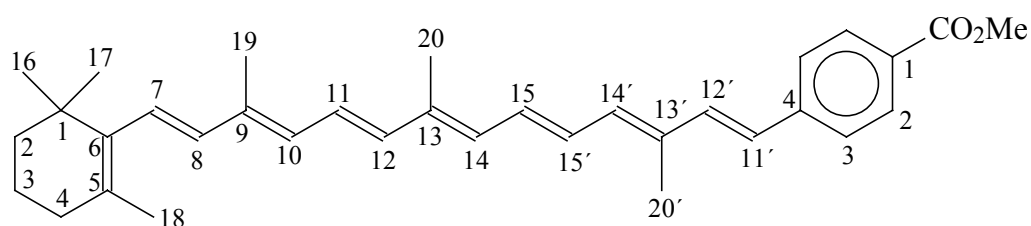


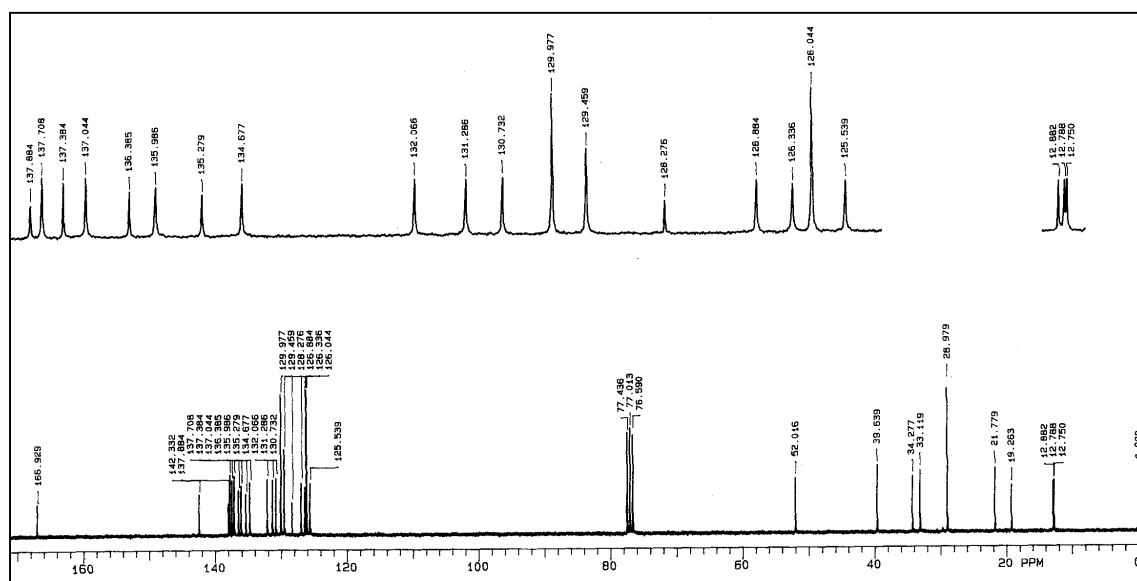
Abb. 40: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **39**

δ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.03	s	-	6H	16/17-CH ₃
1.45-1.48	m	-	2H	2-CH ₂
1.59-1.61	m	-	2H	3-CH ₂
1.72	s	-	3H	18-CH ₃
1.98	s	-	3H	19-CH ₃
1.98-2.02	m	-	2H	4-CH ₂
1.99	s	-	3H	20-CH ₃
2.02	s	-	3H	20'-CH ₃
3.90	s	-	3H	CO ₂ CH ₃
6.13	d	16.15	1H	8-CH
6.16	d	10.38	1H	10-CH
6.19	d	16.15	1H	7-CH
6.26	d	10.44	1H	14-CH
6.36	d	15.11	1H	12-CH
6.41	d	10.65	1H	14'-CH
6.58	d	15.78	1H	11'-CH
6.64-6.73	m	-	3H	11-, 15-, 15'-CH
6.98	d	15.72	1H	12'-CH
7.45	d	8.45	2H	Aryl-H
7.96	d	8.34	2H	Aryl-H

Tab. 5: ¹H-NMR₃₀₀-Daten (CDCl₃/TMS) vom Carotinoidester **86**

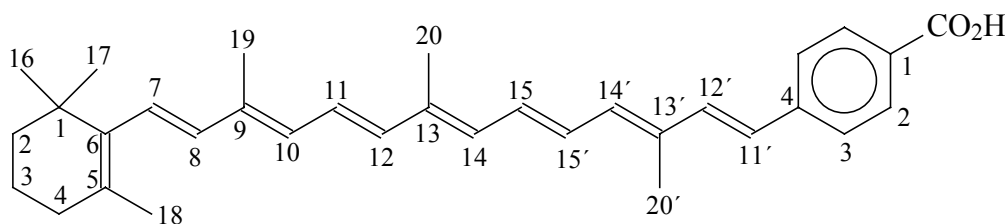


δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
12.75	19-C	129.46	11'-C
12.79	20-C	129.97	$\underline{\text{C}}\text{H-Aryl}$
12.88	20'-C	130.73	10-C
19.26	3-C	131.29	15-C
21.78	18-C	132.07	14-C
28.98	16/17-C	134.68	14'-C
33.12	4-C	135.28	13'-C, C-Aryl
34.28	1-C	135.98	12'-C
39.64	2-C	136.39	9-C
52.02	$\text{CO}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$	137.04	12-C
125.53	15'-C	137.38	13-C
126.04	$\underline{\text{C}}\text{H-Aryl}$	137.70	8-C
126.33	11-C	137.88	6-C
126.87	7-C	142.33	C-Aryl
128.28	5-C	166.93	$\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{CH}_3$

Tab. 6: $^{13}\text{C-NMR}_{75}$ -Daten (CDCl_3/TMS) von **86**Abb. 41: $^{13}\text{C-NMR}_{75}$ (CDCl_3/TMS) von **86**

δ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.03	s	-	6H	16/17-CH ₃
1.45-1.49	m	-	2H	2-CH ₂
1.58-1.66	m	-	2H	3-CH ₂
1.72	s	-	3H	18-CH ₃
1.94-2.03	m	-	2H	4-CH ₂
1.98	s	-	3H	19-CH ₃
1.99	s	-	3H	20-CH ₃
2.03	s	-	3H	20'-CH ₃
6.13	d	15.87	1H	8-CH
6.16	d	10.17	1H	10-CH
6.20	d	15.87	1H	7-CH
6.26	d	10.43	1H	14-CH
6.36	d	14.89	1H	12-CH
6.42	d	10.44	1H	14'-CH
6.59	d	15.93	1H	11'-CH
6.64-6-73	m	-	3H	11-, 15-, 15'-CH
6.99	d	16.15	1H	12'-CH
7.46	d	8.03	2H	Aryl-H
8.02	d	8.39	2H	Aryl-H

Tab. 7: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) der Carotinoinsäure **39**



δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
12.73	19-C	130.20	<u>C</u> H-Aryl
12.79	20-C	130.71	10-C
12.89	20'-C	131.69	15-C
19.25	3-C	132.01	14-C
21.78	18-C	134.94	14'-C
28.98	16/17-C	135.26	13'-C, C-Aryl
33.11	4-C	136.37	9-C
34.26	1-C	136.43	12'-C
39.62	2-C	137.04	12-C
125.69	15'-C	137.49	13-C
126.05	11-C	137.71	8-C
126.58	<u>C</u> H-Aryl	137.89	6-C
126.95	7-C	143.14	C-Aryl
129.35	11'-C	171.55	<u>C</u> O ₂ CH ₃
129.48	5-C		

Tab. 8: ^{13}C -NMR₇₅-Daten (CDCl₃/TMS) von **39**

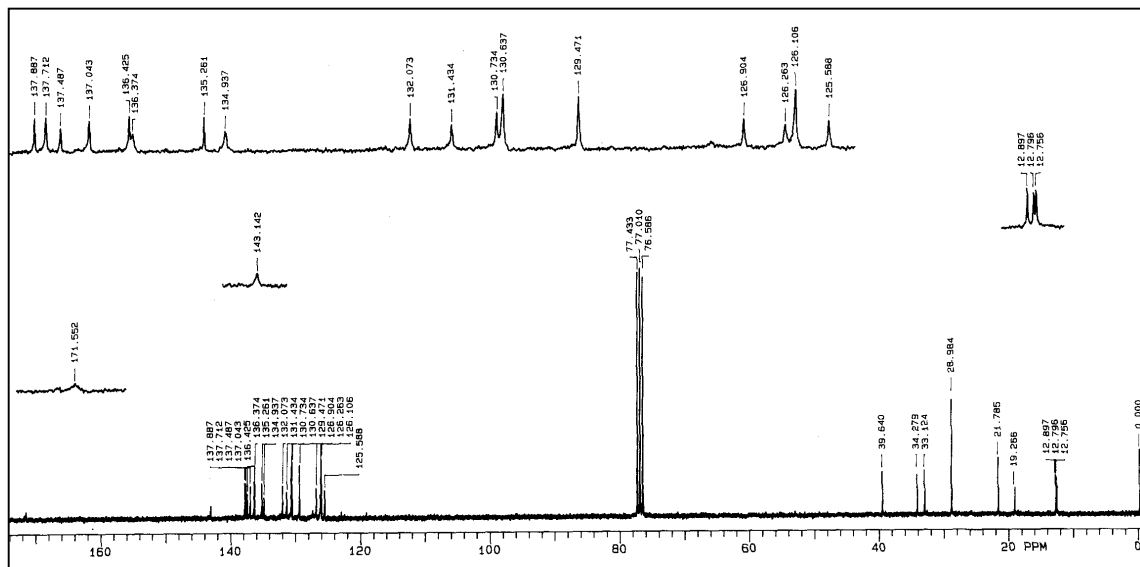


Abb. 42: ^{13}C -NMR₇₅ (CDCl_3/TMS) von **39**

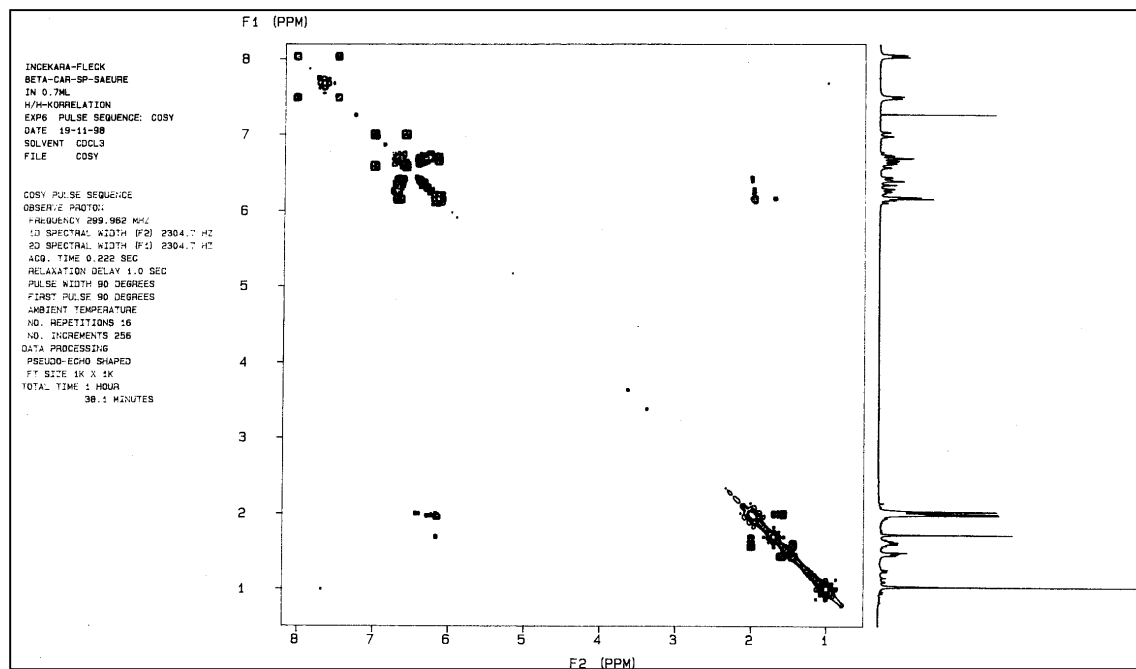


Abb. 43: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **39**

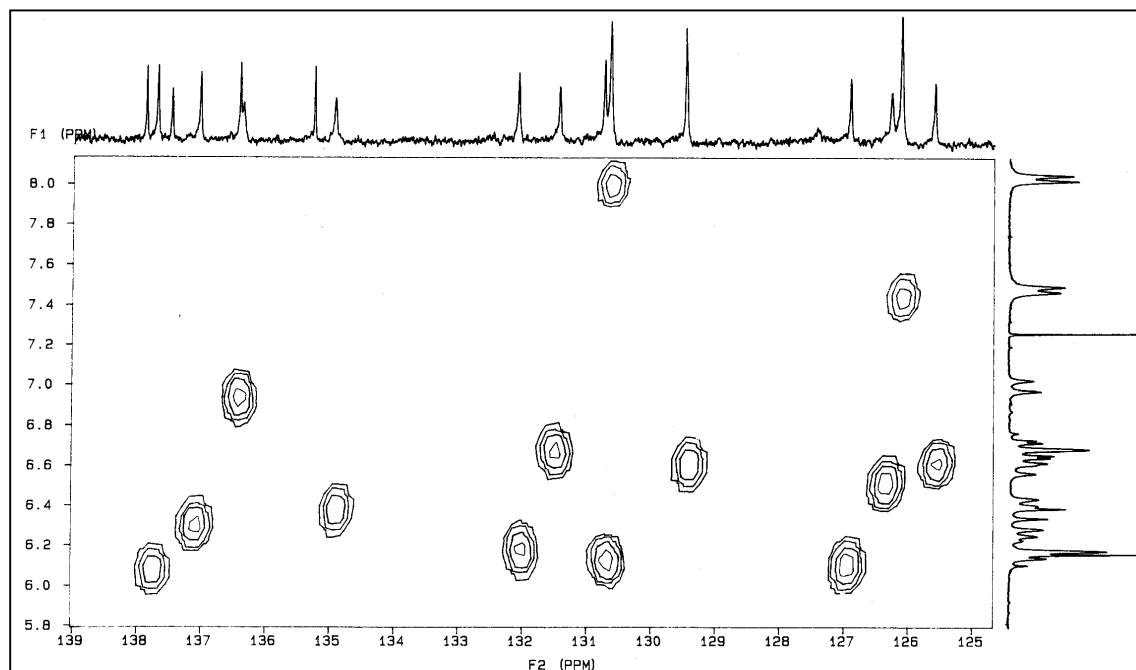


Abb. 44: C/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **39**

3.5.3 Synthese weiterer Bausteine mit β -Carotinendgruppe

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Verbindungen sind zu Testzwecken für die einzelnen Kupplungsversuche (Ester- und sequenzvertauschte Amidverknüpfung mit den entsprechenden Porphyrinen, vgl. Abb. 17) synthetisiert worden. Eine Optimierung der Ausbeuten war daher nicht notwendig. Die einzelnen neuen Moleküle wurden, soweit es möglich war, vollständig spektroskopisch charakterisiert.

3.5.3.1 Synthese des Carotinoidalkohols 89

Bei der Herstellung dieses Bausteins 89 wird das bereits aus vorherigen Synthesen bekannte C₂₅-Carotenal mit dem acetalisierten Brückenmolekül 72 unter inerten Bedingungen mit Natriummethanolat als Base in Methylenchlorid zum geschützten Produkt 87 umgesetzt (DC-Kontrolle), welches vor dem Entschützen säulenchromatographisch mit Chloroform an Kieselgel gereinigt wird. Zur Entfernung der Dimethoxyschutzgruppen wird das Produkt 87 in Aceton gelöst und nach Zugabe von wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Entstehung des Carotinoidaldehyds 88 an der leichten Farbänderung zu erkennen ist. Das Produkt 88 wurde mit einer Ausbeute von 54 % erhalten (bezogen auf 85). Die säurekatalysierte Deacetalisierungsreaktion verläuft gut und ohne Probleme. Die mittelmäßige Ausbeute ist auf den ersten Syntheseschritt (85 + 72) und auf die darauf folgende Reinigung zurückzuführen. Die Reduktion des Aldehyds 88 erfolgt im trockenen Lösungsmittelgemisch Chloroform/Methanol mit Natriumborhydrid unter DC-Kontrolle. Da Überschüsse an Reduktionsmittel zur Zersetzung des Produktes führt, sollte man mit den eingesetzten Mengen vorsichtig sein. Dies ist bei kleinen Ansätzen aufgrund der niedrigen Molmasse von Natriumborhydrid schwierig, da die Einsatzmenge nicht genau abwiegbare ist. Das Produkt 89 wird nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit 38 %-iger Ausbeute (bezogen auf 88) sauber erhalten.

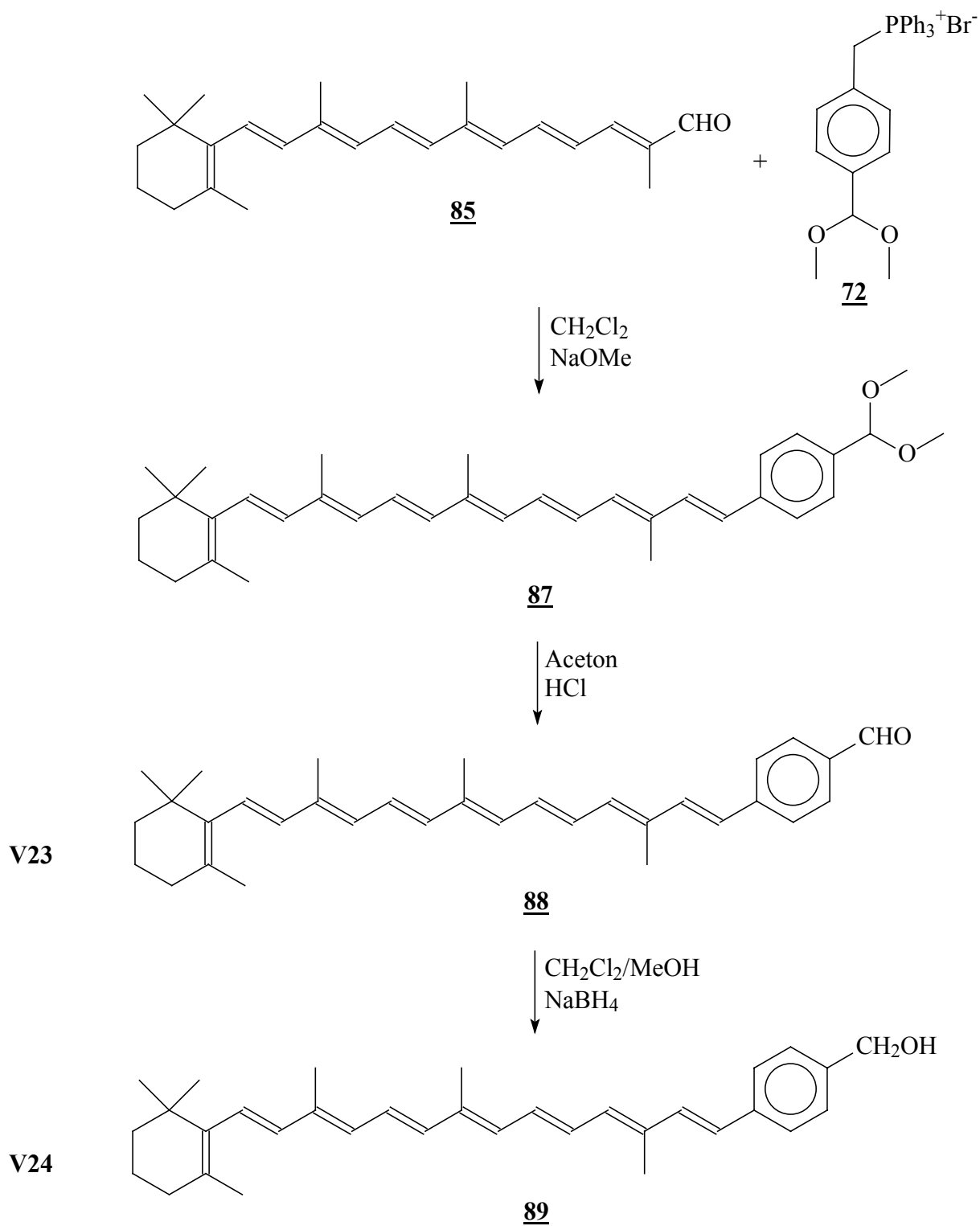
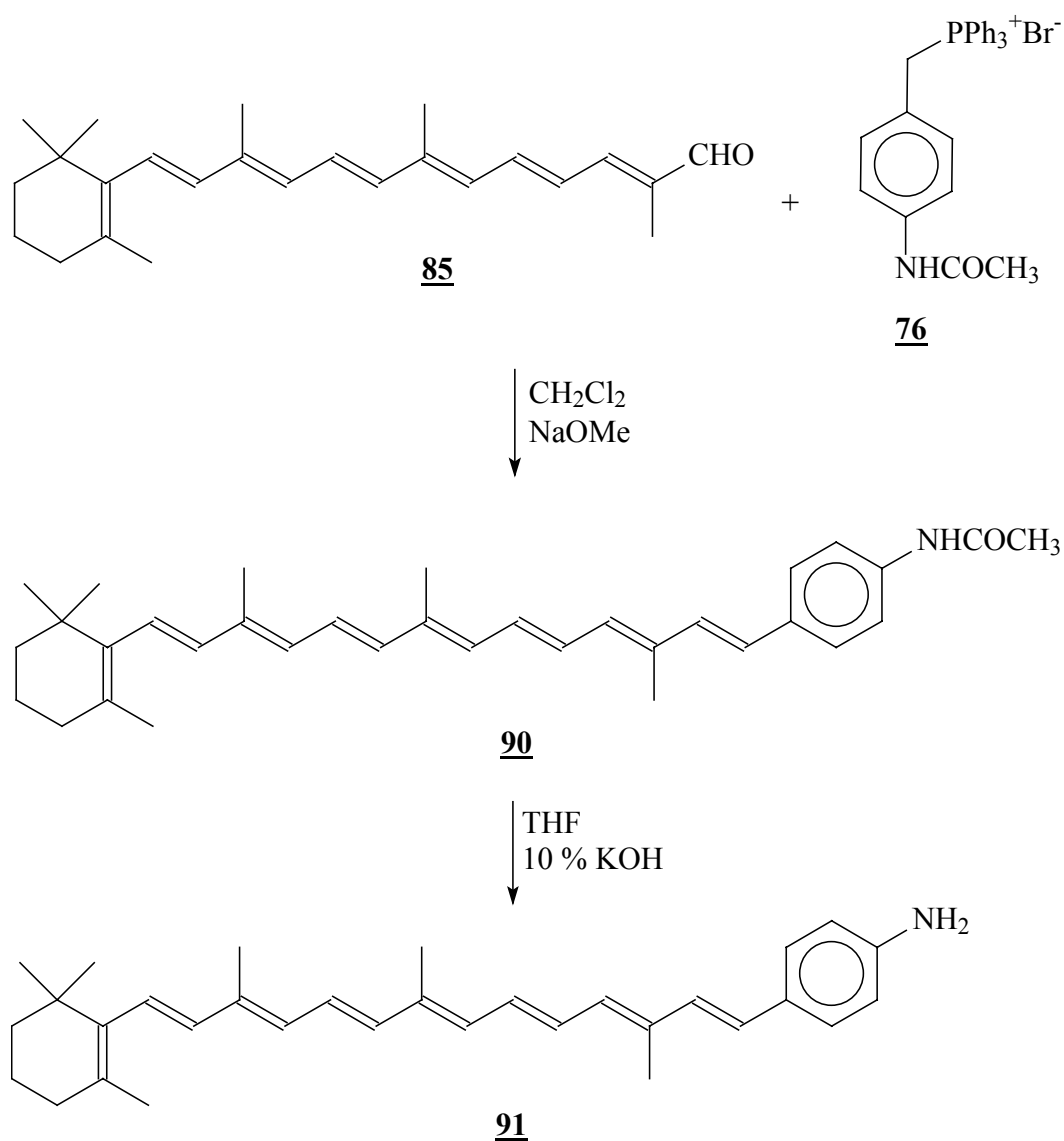


Abb. 45: Syntheschema der Verbindungen **88** und **89**

3.5.3.2 Synthese des Carotinoidamins 91

Die Herstellung dieses, für eine sequenzvertauschte Amidverknüpfung dienenden Bausteins 91, vollzieht sich analog zu den bisher beschriebenen Synthesen. Hierzu wird das C₂₅-Carotenal unter Argonatmosphäre in trockenem Dichlormethan und käuflichen Natriummethanolat als Base mit dem geschützten Phosphoniumsalz 76 umgesetzt und das Reaktionsprodukt 90 säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.



V25

Abb. 46: Syntheschema des Carotinoidamins 91

Das Entschützen von **90** erfolgt basenkatalysiert mit 10 %-iger KalilaugeLösung bei einer Reaktionszeit von 6 h und einer Temperatur von 63 °C, mit anschließender Reinigung über Säulenchromatographie an Kieselgel. Das Endprodukt **91** wurde mit 49 % erhalten, während die Literatur für ein homologes Carotinoidamin mit normaler Polykettenlänge 53 % erreichte.

3.5.4 Synthese von Bausteinen mit oxidierten Carotinoidendgruppen

Das Syntheseprinzip der bereits beschriebenen Carotinoidbausteine bewährte sich auch bei den Bausteinen mit anderen Endgruppen. Die Reaktionen wurden hier ebenfalls per DC verfolgt. Auch hier wurde teilweise auf von der BASF-AG zur Verfügung gestellte Phosphoniumsalze zurückgegriffen. In Vorversuchen wurde der Einsatz von Natrium-methanolat als Base bei der Synthese von C₂₄,₂₅-Carotenalen ausgeschlossen und die *Buddrus*-Methode gewählt. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Synthesen sind in den Ausbeuten weitgehend optimiert und die Produkte vollständig spektroskopisch charakterisiert.

3.5.4.1 Synthese der Bausteine **95** und **40** mit Astazinendgruppe

Mit C₁₀-Dialdehyd **93** und dem entsprechenden C₁₅- Phosphoniumsalz **92** erfolgte via *Buddrus*-Methode^[167,168] die Kettenverlängerung zum Carotenal **94** mit einer deutlich besseren Ausbeute (86 %), als es in der Literatur^[166] (40 %) erreicht wurde. Für die chromatographische Reinigung des Apo-Carotenals **94** wird wie in der Literatur ein Eluationsmittelgemisch von Dichlormethan/Aceton/Ameisensäure (95:5:3) angewandt, obwohl dieses Gemisch einige Nachteile aufweist. Leider wurde vergeblich nach einem besseren Laufmittel gesucht. So wurden die Laufmittelgemische Dichlormethan/Methanol (10:1) oder Dichlormethan/Aceton/Ameisensäure (35:5:3) getestet, die jedoch nicht zur besseren Trennung des Reaktionsgemisches führten. Bei dem Produkt **94** han-

delte es sich meistens um ein Öl, das nach längerer Zeit in der Kälte auskristallisierte. Für die weiteren Synthesen wurde das Carotenal **94** meistens als Öl eingesetzt. Die Verknüpfung dieses Bausteins mit dem Brückenmolekül **66** zum Ester **95** verläuft analog zu den bereits beschriebenen Reaktionen mit einer Reaktionszeit von 10 h unter Argonatmosphäre.

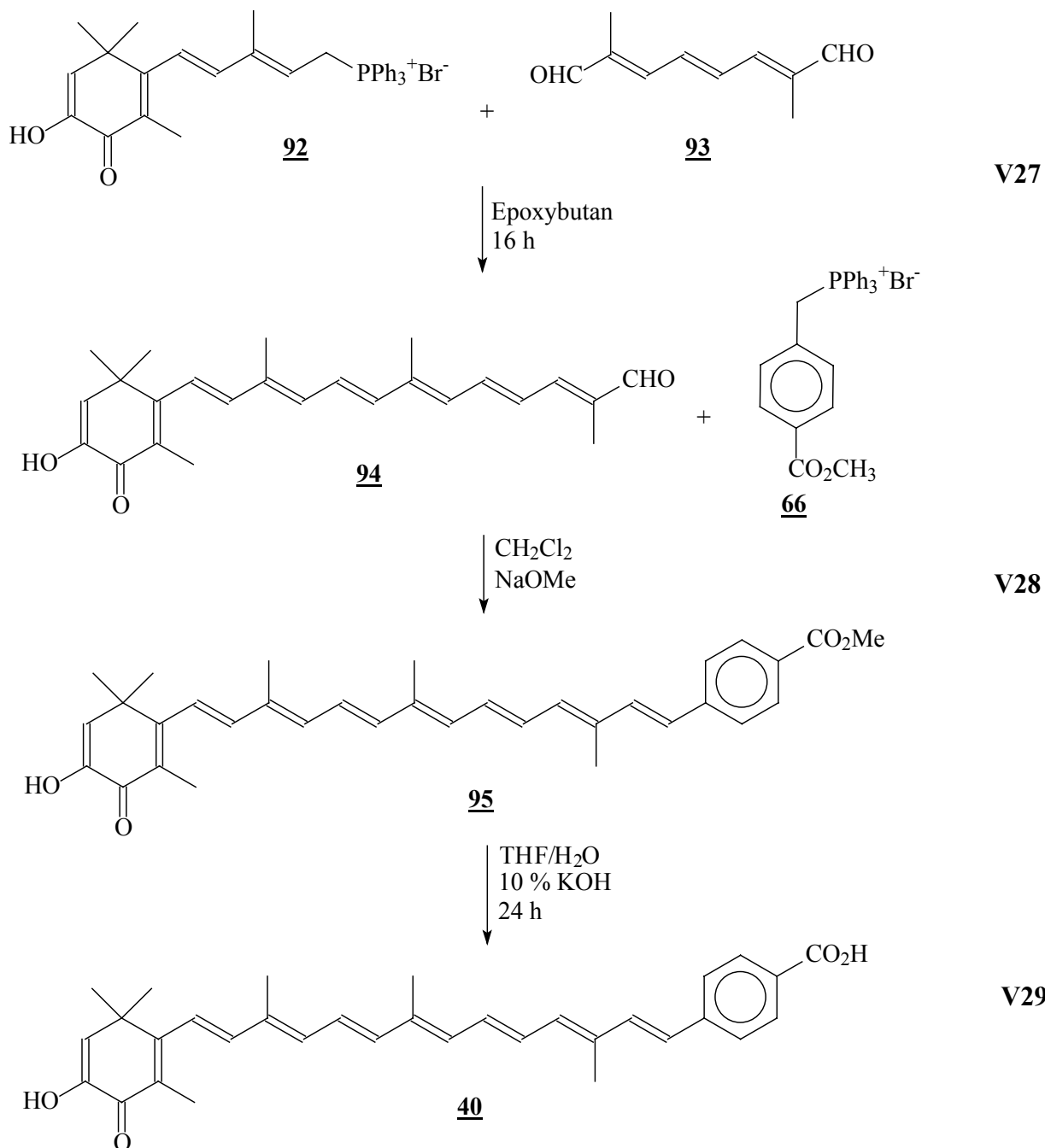


Abb. 47: Syntheseweg der Bausteine **95** und **40** mit Astazinendgruppe

So konnte der Ester **95** mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (10:1) an Kieselgel gereinigt und mit einer Ausbeute von 80 % als Feststoff isoliert werden. Bei manchen Ansätzen fiel **95** als Öl an. Dann wurde eine Ausfällung mit n-Hexan vorgenommen. Die basische Verseifung des Esters **95** unter den üblichen Bedingungen ist hier nach 18-24 h vollendet. Die Reinigung der Carotinoinsäure **40** an Kieselgel ist mit Dichlormethan/Methanol (6:1) in 90 %-iger Ausbeute gelungen.

3.5.4.2 Synthese des Bausteins mit Astaxanthinendgruppe

Da das für den Syntheseweg notwendige Phosphoniumsalz **96** vorlag, konnte die in der Abbildung 48 dargestellte Syntheseroute beschriftet werden. Dieses Salz **96** führt mit C₁₀-Dialdehyd **93** in einer Wittig-Reaktion^[162] zum kettenverlängerten Apo-Carotenal **97**, der in der schon beschriebenen Weise mit dem Brückenmolekül **66** zum Ester **98** umgesetzt wird. Die Verseifung zur Säure **41** war von Nebenreaktionen begleitet. Hier wurde nur die Säure **40** isoliert; **41** konnte nicht nachgewiesen werden.

In der Literatur^[166] ist die Herstellung vom Carotenal **97** ausgehend von oben genannten Ausgangsprodukten und Epoxybutan als Base mit entsprechenden ¹H- und ¹³C-NMR-Daten beschrieben. Bei dieser sogenannten *Buddrus-Methode*^[167,168] werden Phosphoniumsalze von Epoxiden bzw. daraus gebildeten Alkoholaten deprotoniert, wobei die Konzentration an freier Base und damit die Basizität des Reaktionsmediums stets gleichmäßig niedrig bleibt, so daß milde Bedingungen vorliegen. Die Durchführung der Reaktion mit dieser sich in der Carotinoidchemie gut bewährten Methode unter Einsatz von Epoxybutan als Base und 1.2 fachen Überschuß an C₁₀-Dialdehyd **93** konnten höhere Ausbeuten an **97**, bei großen Ansätzen bis zu 96 % bei einer Reaktionszeit von 7 h erreicht werden, während in der Literatur C₁₀-Dialdehyd **93** im 5 fachen Überschuß eingesetzt wird und die Reaktionsdauer 16 h beträgt, bei der die Ausbeuten nur zwischen 45-50 % liegen. Weiterhin konnte hier mittels DC bei längeren Reaktionszeiten (≥ 9 h) die Bildung von Astaxanthin **11** beobachtet werden. Das nach der chromatographischen Reinigung als Öl vorliegendes Carotenal **97** kristallisiert in der Kälte sehr langsam aus, kann aber auch mit Diethylether ausgefällt werden.

Zur Verknüpfung mit dem Brückenmolekül **66** wird der C₂₅-Aldehyd **97** unter den gleichen Bedingungen unter Schutzgas 10 h in Epoxybutan/Methanol_{abs} (2:1) refluxiert, wobei der Methanol als Lösungsmittel für **66** dient.

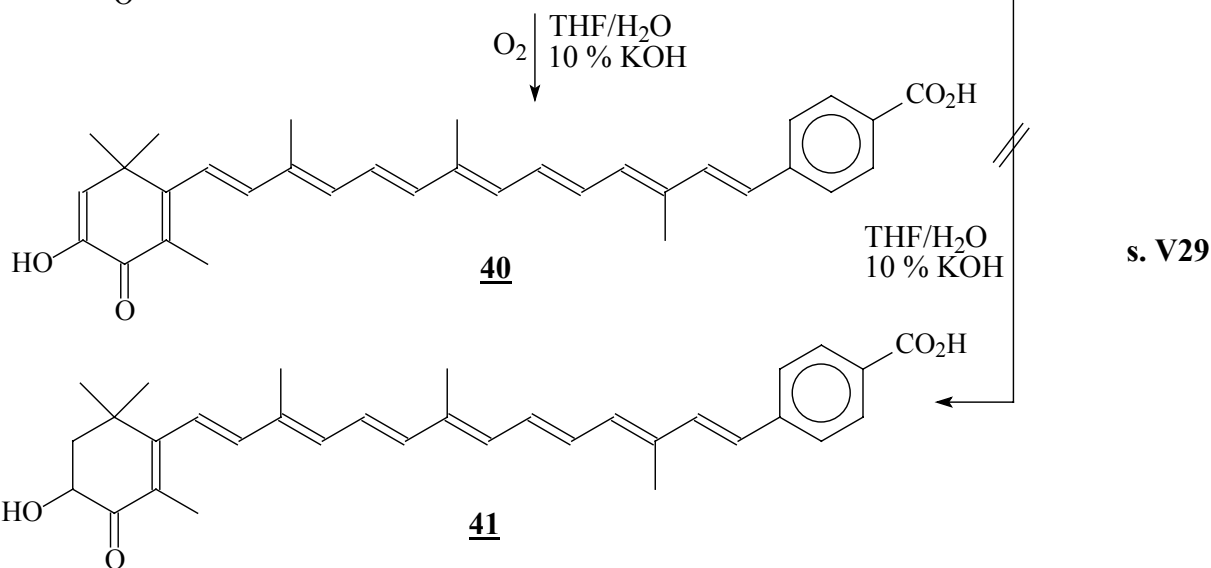
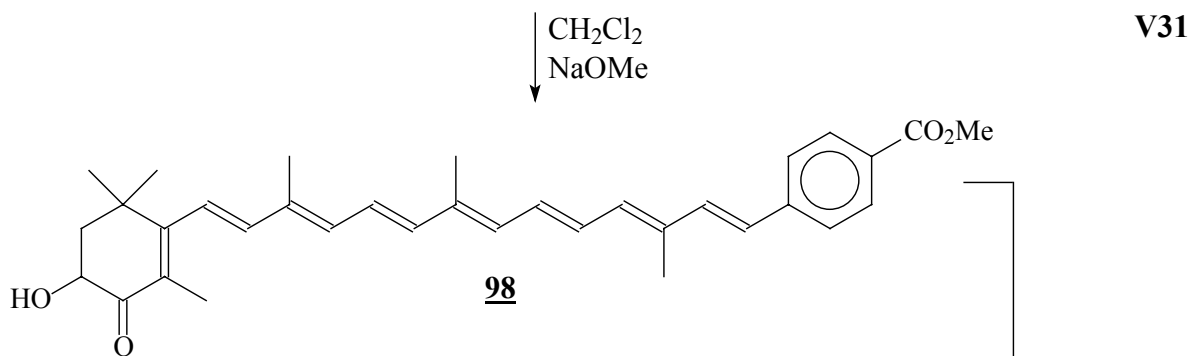
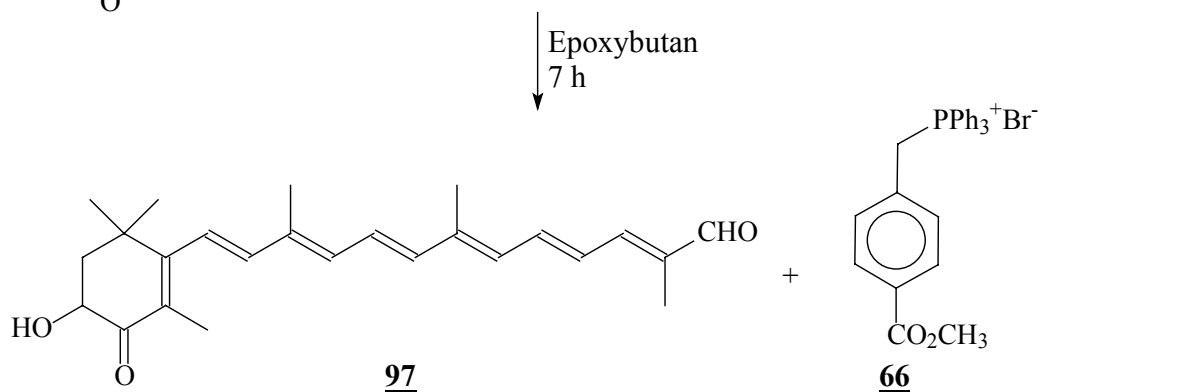
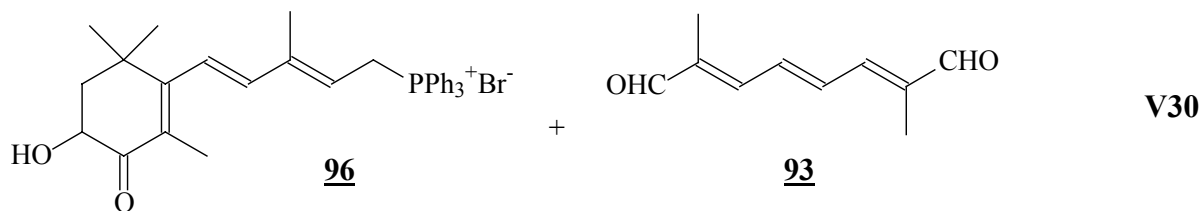


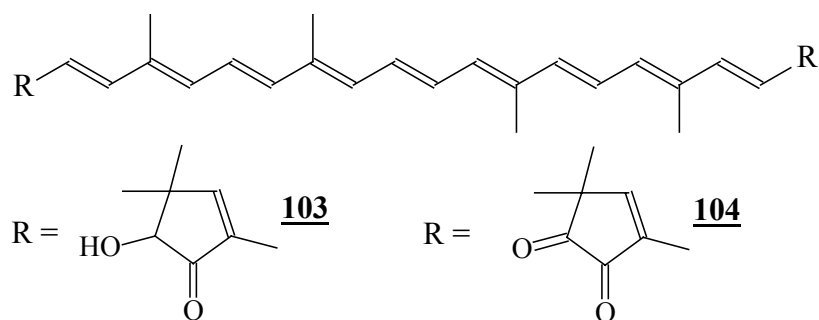
Abb. 48: Syntheseroute für die Verbindung **98** mit Astaxanthinendgruppe

Der Ester **98** wurde nach einer Reinigung durch Säulenchromatographie als Feststoff mit 72 %-iger Ausbeute isoliert. Dieses Produkt kann auch mit n-Hexan zur Ausfällung gebracht werden. Bei der zu der β -Carotinoidsäure **39** analogen Verseifungsreaktion von **98** im Lösungsmittelgemisch THF/Methanol (3:1) unter Basenkatalyse wurde nach den üblichen Reinigungsverfahren mit 92 % Ausbeute nicht die angestrebte Säure **41** mit der Astaxanthinendgruppe, sondern die Verbindung **40** isoliert, bei der es sich um eine Verbindung mit Astazinendgruppe handelt. Dies ist durch ^1H - und besonders durch ^{13}C -NMR-Daten zu belegen. Diese Tatsache der Autoxidation in basischem Milieu unter Beteiligung von Sauerstoff ist bei Xanthophyllen, insbesondere bei Bis- α -Ketolen (wie z.B. Astaxanthin) ein bekannter Aspekt^[19]. Man weiß, daß Mono- α -Ketole meist langsamer oxidiert werden. Der zu verseifende Ester **98** gehört zwar zu dieser Verbindungsgruppe, trotzdem war die lange Reaktionsdauer der Verseifung (18-24 h) und die Gegenwart von Luftsauerstoff für diese Autoxidationsreaktion ausreichend. Bei positiver Betrachtung kann unter diesen Bedingungen ausgehend vom Phosphoniumsalz **92** zu der Säure **40** mit Astazinendgruppe gelangt werden.

Was die NMR-spektroskopischen Daten der bereits vorgestellten Verbindungen **94**, **95**, **40**, **97**, **98** und der folgenden Bausteine **100**, **101**, **102**, **115**, **116**, **43** mit Carotinoidendgruppen aus der Xanthophyllgruppe betrifft, so unterscheiden sie sich in der Aufspaltung und Reihenfolge der Signale der Polyenkettprotonen. Man kann hier ebenfalls von „Signalgruppen“ sprechen.

3.5.4.3 Synthese der Bausteine **100** und **101** mit Isonorastaxanthinendgruppe

Hier wurde mit dem Phosphoniumsalz **99** auf eine institutseigene Verbindung als Edukt zurückgegriffen. Im allgemeinen wird das Salz **99** ausgehend von Isophoron (3,5,5-Tri-methyl-2-cylohexenon) in einer siebenstufigen Reaktionsfolge aufgebaut^[169]. Da im Institut Vorräte an **99** vorhanden waren, wurde das Phosphoniumsalz **99** mit 1.3 Mola-quivalente C₁₀-Dialdehyd in Epoxybutan in einer 8-stündigen Reaktion zu C₂₄-Carotenal **100** kettenverlängert. Zur chromatographischen Reinigung an Kieselgel wurde das Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Diethylether (3:1) eingesetzt, wonach das Produkt **100** mit 80 %-iger Ausbeute erhalten wurde. Analog wird dieser C₂₄-Aldehyd **100** mit 1.2 Moläquivalenten Dialdehyd **93** unter Gasatmosphäre im Lösungsmittelge-misch Epoxybutan/Methanol_{abs} (2:1) bei einer Reaktionsdauer von 7-8 h zum Caroti-noidester **101** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduk-tes an Kieselgel mit dem Elutionsmittel Methylenchlorid/Diethylether im Verhältnis 8:1 wurde der Ester **101** mit einer Ausbeute von 52 % erhalten. Weitere Optimierungs-versuche der Ausbeute konnten nicht mehr gemacht werden, da durch einen relativ gro-ßen Reaktionsansatz alle Vorräte an **99** aufgebraucht waren. Auch hier wurde nach der basischen Verseifung des Esters anstelle von **42** mit 86 % Ausbeute die autoxydierte Säure **102** mit Isonorastazinendgruppe isoliert. Die ist durch die ¹³C-NMR-Daten belegt und stimmt mit den Literaturdaten^[169] überein. Auch aus der Klasse der Norcarotinoi-den ist dies nicht das erste Beispiel für eine Autoxidation. In Gegenwart von Sauerstoff und Basenwirkung wird Actinoerythrol **103** zum Violerythrin **104** oxidiert^[170-172].



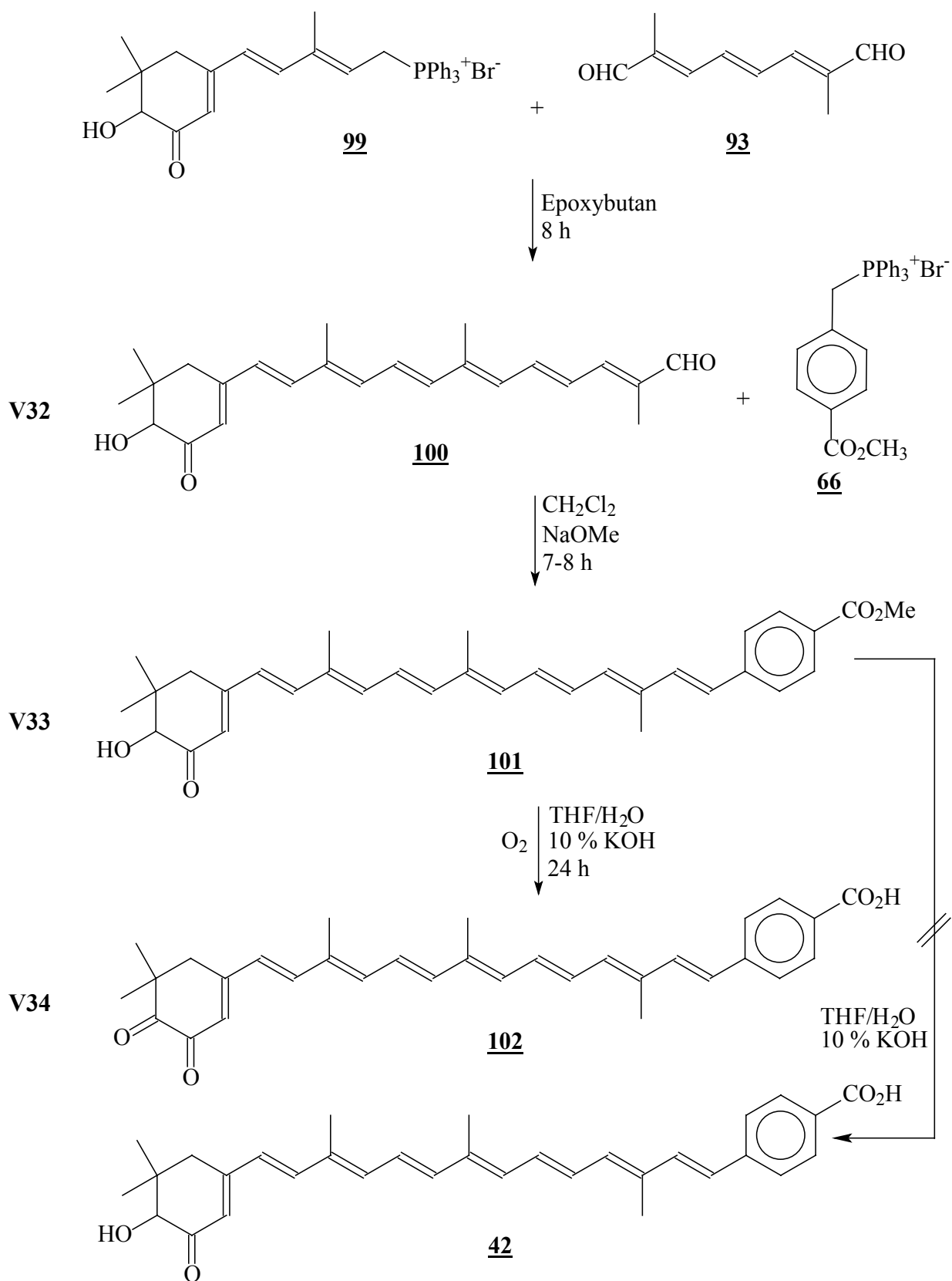


Abb. 49: Syntheseroute zu den Verbindungen **100**, **101** und **102**

3.5.4.4 Synthese der Bausteine **114**, **116** und **43** mit Dinorcantaxanthinendgruppe

Bei diesen Bausteinen mit Norcarotinoidendgruppen mußte zunächst das notwendige C₁₄-Phosphoniumsalz hergestellt werden. Hierzu wurde die im Institut von M. Schank^[173] verkürzte siebenstufige Synthesesequenz angewandt, die schon in der eigenen Diplomarbeit^[174] zur Herstellung von Violerthyrin beschriftet wurde. Daher wird hier auf eine ins Detail gehende Beschreibung verzichtet und auf die Literatur^[173] verwiesen. Ausgehend von kostengünstigen Edukten wie Isobutylmethacrylat **105** und Polyphosphorsäure wird nach der von Conia^[175] entwickelten Methode das Cyclopentenongrundgerüst in einem einzigen Syntheseschritt aufgebaut. Diese, im Arbeitskreis gut bewährte Methode, ermöglicht durch Verwendung von verschiedenen α , β -unge-sättigten Carbonsäureestern den Zugang zu einer Vielzahl von Fünfringsystemen. Trotz der erzielten mittelmäßigen Ausbeuten von 30-37 %^[173,174], stellt diese Zyklisierungsreaktion vom Zeitaufwand und Kosten her noch immer die attraktivere Möglichkeit dar, um an Cyclopentenone zu gelangen.

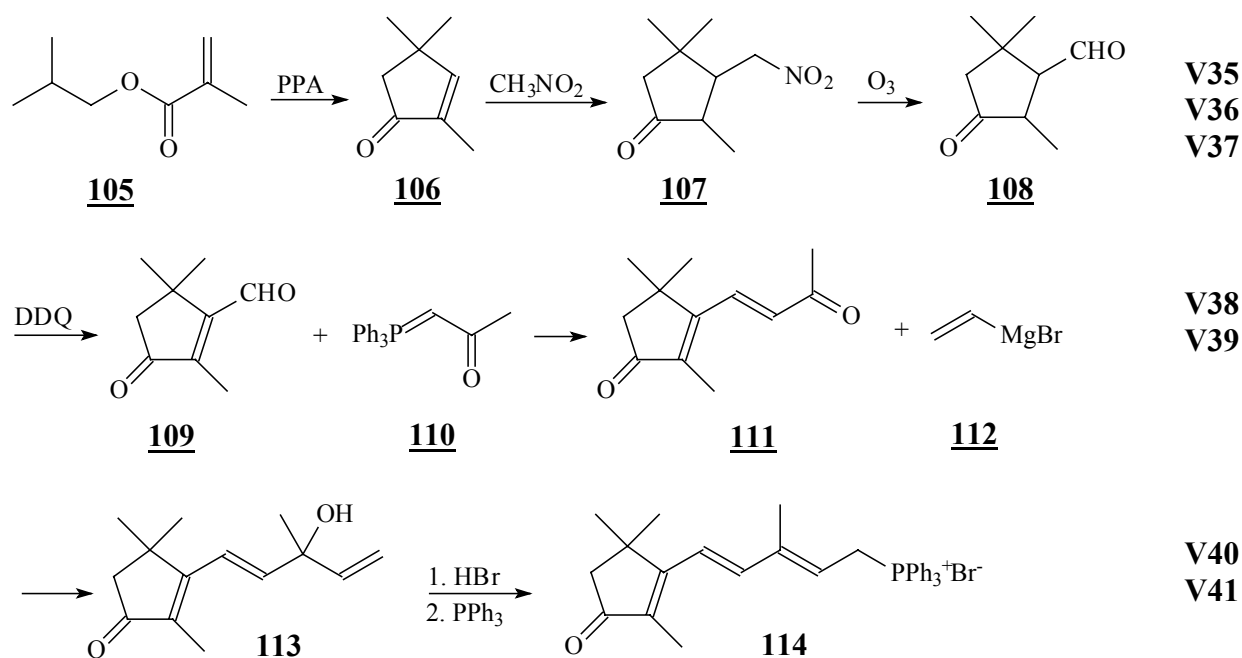


Abb. 50: Synthesesequenz zum Phosphoniumsalz **114**^[173]

Die Zyklisierungsreaktion findet bei 100 °C unter Zutropfen des Isobutylmethacrylats **105** zu Polyphosphorsäure, die auch als Reaktionsmedium dient, statt. Die Rühr- und Zutropfgeschwindigkeit spielen eine große Rolle für die zu erzielenden Ausbeuten. Das in die Kategorie der α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen einzuordnende Cyclopentenon **106** wird unter Basenkatalyse mit Nitromethan in einer *Michael*-Additionsreaktion^[33] zu **107** überführt, das als Enantiomergemisch weiter umgesetzt wird. Diese farblos kristalline und lange lagerbare Nitroverbindung **107** wird mittels Ozonolyse zum gesättigten Aldehyd **108** oxidiert. Unter milden Bedingungen findet mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) im Unterschuß die Dehydrierung des gesättigten Aldehyds **108** zu **109** statt. Zur Aufbau der Seitenkette wird der ungesättigte Aldehyd **109** mit dem Ylid **110** via *Wittig*-Reaktion^[162] zum haltbaren Diketon **111** kettenverlängert. In einer *Grignard*-Reaktion^[33] mit dem käuflichen metallorganischen Reagenz Vinylmagnesiumbromid **112** wird bei tiefen Temperaturen zum Alkohol **113** überführt, dessen Ausbeuten aufgrund von bisher nicht näher charakterisierten Nebenprodukten bei 54 % liegen. Mit der auch im Institut erfolgreich angewandten Methode der Phosphoniumsalz-Herstellung wird der Alkohol **113** zunächst mit 63 %-iger Bromwasserstoffsäure unter Allyumlagerung in das instabile Bromid überführt, das ohne Isolierung direkt mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz **114** umgesetzt wird^[176].

Wie üblich wird das Salz **114** mit Epoxybutan als Base in einer 4-stündigen Reaktion mit C₁₀-Dialdehyd **93** zum, erstmals von *Rosenberger* et al.^[177] isolierten, C₂₄-Carotenal **115** umgesetzt (s. Abb. 51), der nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether (10:1) mit einer Ausbeute von 92 % erhalten wurde. Die Verknüpfung des C₂₄-Aldehyds **115** mit dem Brückenmolekül erfolgt unter *Buddrus*-Bedingungen^[167,168] mit einer Reaktionszeit von 4 h in trockenem Methanol. Nach der chromatographischen Reinigung an Kieselgel betrug die Ausbeute des Esters **116** 55 %. Die basenkatalysierte Verseifungsreaktion des Esters **116** mit wäßriger 10 %-iger Kaliumhydroxidlösung braucht bei dieser Carotinoidendgruppe längere Reaktionszeiten. Bei Beendigung der Reaktion nach 24 h sind Ausbeuten von 30 % festgestellt worden, während bei einer Reaktionsdauer von etwa 48 h die Carotinoidsäure **43** nach der Reinigung mit 66 % als Feststoff isoliert wurde.

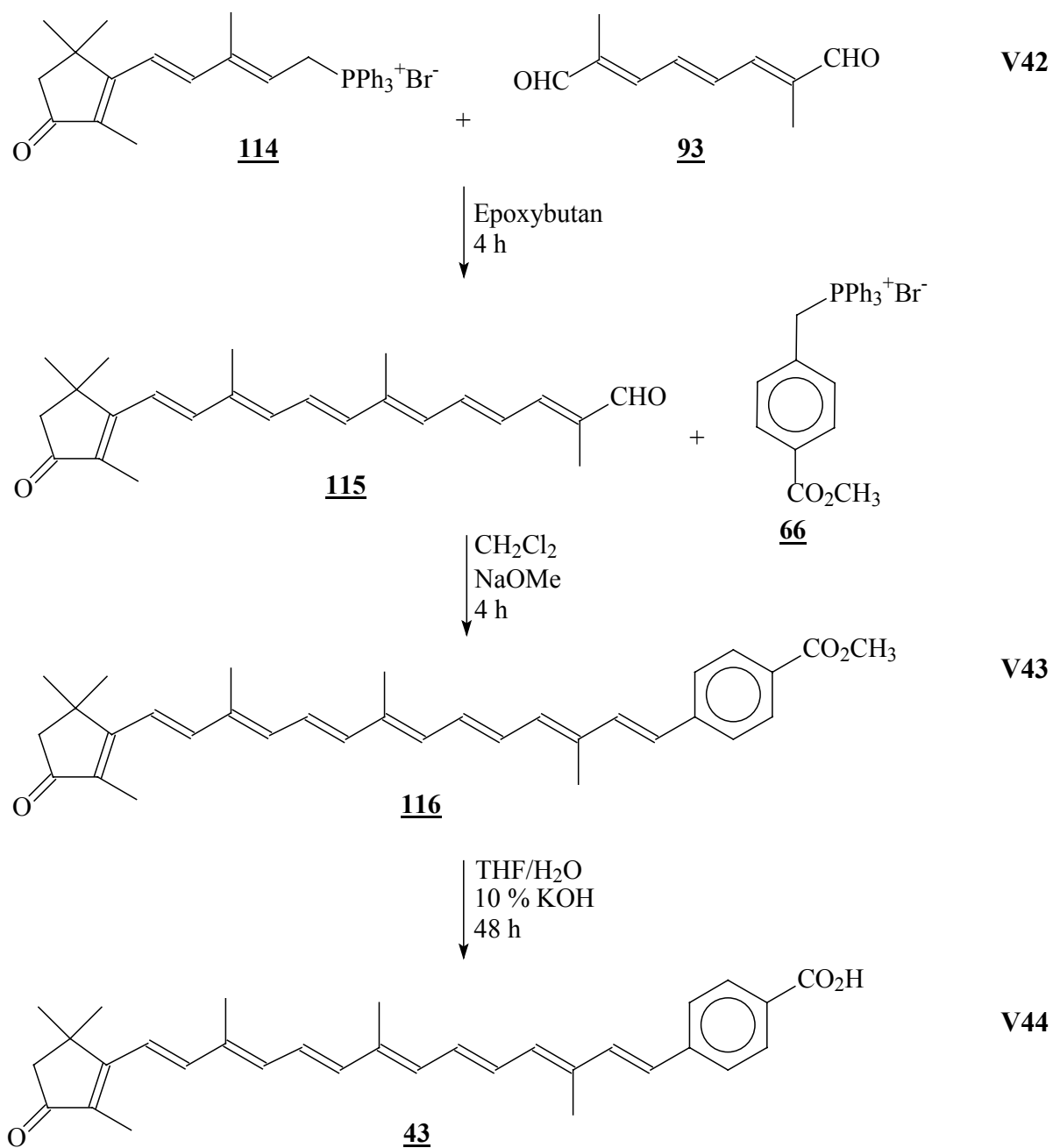


Abb. 51: Synthesesequenz der Verbindungen 115, 116 und 43

3.6 Direkte Kupplungsversuche

3.6.1 Versuche mit diversen Reagenzien und Methoden

Zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit geplanten Carotino-Porphyrin-Dyaden über eine Amidverknüpfung wurden zunächst die von *Gust, Moore* et al. bisher entwickelten Kupplungsmethoden angewandt, bei denen aus der Peptidchemie bekannte Reagenzien eingesetzt werden: mit Reagenzien wie DCC^{[90],[116]}, CDMT^[178] wird die Carotinoidsäure **84** aktiviert und mit entsprechend funktionalisierten Porphyrinen verknüpft. Neben diesen Synthesewegen haben *Gust, Moore* et. al eine Verknüpfung über Säurechloride erzielt, bei der sowohl die Carotinoidsäure **84** als auch Porphyrine mit Säurefunktion eingesetzt wurden^{[118],[161]}. In Anlehnung an diese Vorgehensweise sollte mit den erwähnten Reagenzien, den Edukten **38a** und **39** die Verbindung **117** dargestellt werden.

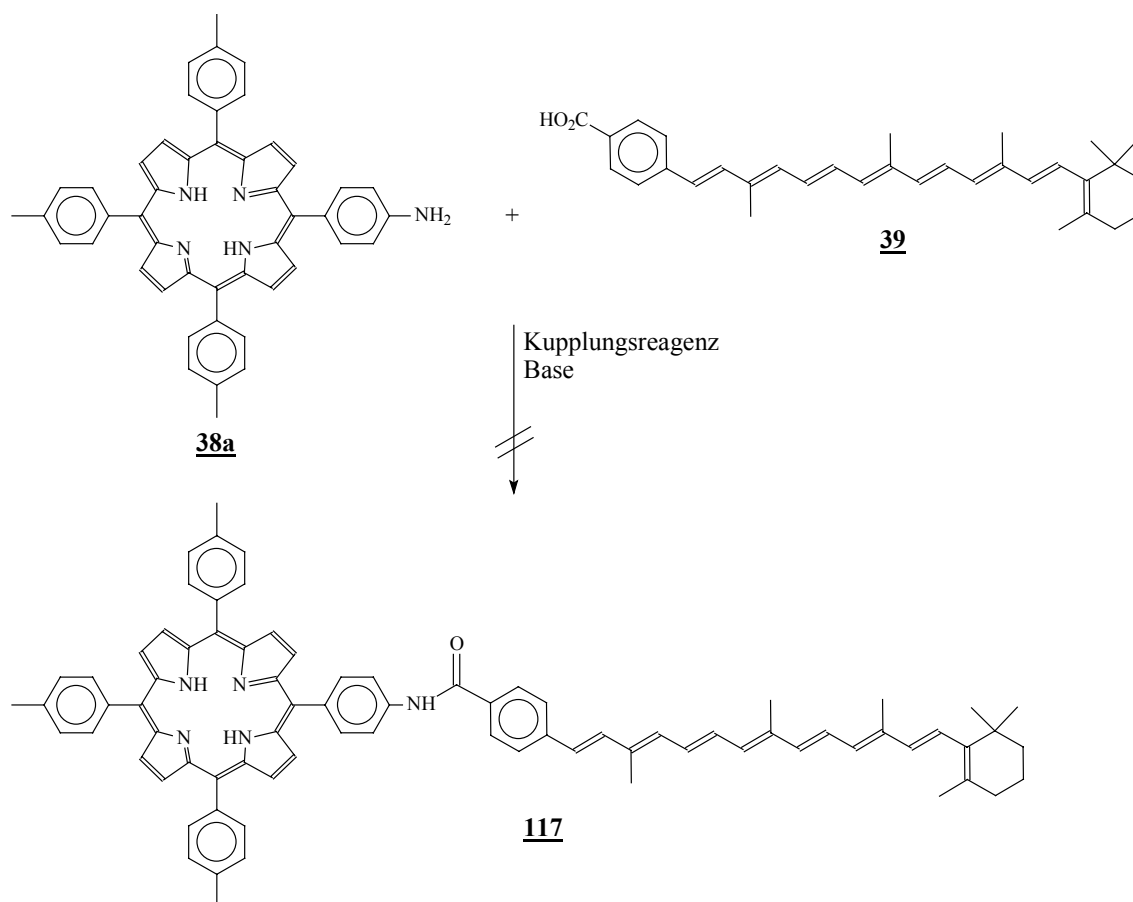


Abb. 52: Vorgesehene Kupplungsreaktion von Carotino-Porphyrinen

3.6.1.1 Versuche mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)

Zuerst wurden die von Moore, Gust et al.^[116] beschriebenen Ansatzmengen eingesetzt. Dabei wurde das Aminoporphyrin **38a** im Überschuß eingesetzt, und der ganze Ansatz nach Zugabe von DCC und Spuren von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), welches sowohl als Katalysator als auch als Base dient, in trockenem Methylenchlorid unter Argonatmosphäre 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde per DC-Kontrollen verfolgt, wobei jedoch keine Produktentstehung, wohl aber Eduktabbau, festgestellt wurde. Um herauszubekommen, was mit den Edukten geschieht, wurde der Reaktionsansatz einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. So wurde anhand der NMR- und UV-Spektren der einzelnen Fraktionen bestätigt, daß das Porphyrin **38a** zurückerhalten wird, während sich die Carotinoide **39** fast vollständig zersetzen. Auch wiederholte Ansätze unter veränderten Reaktionsbedingungen mit frischem DCC brachten keinen Erfolg. Aus den DC-Kontrollen war ersichtlich, daß die Carotinoide **39** abgebaut werden, ohne daß eine Kupplung zustande kommt. Alle mehrmals durchgeführten Variationen der Reaktion mit DCC und DMAP sind in der unteren Tabelle zusammengefaßt.

Edukte	Temperatur [°C]	Reaktionszeit	Ergebnis
38a + 39	RT; 50	24 h, 3 h, 1 Wo	kein Produkt
38b + 39	RT; 50	24 h, 3 h	kein Produkt
38c + 39	RT; 50	24 h, 3 h	kein Produkt

Tab. 9: Kupplungsversuche mit DCC

3.6.1.2. Versuche mit Triphenylphosphit

Im allgemeinen werden solche Phosphite in der Polymerchemie in Gegenwart von Metallsalzen zur Kondensation von aromatischen Polyamiden eingesetzt^[179]. Sie finden aber auch als Kupplungsreagenzien Verwendung. Für die Verknüpfungsreaktion wird

der folgende Reaktionsablauf vorgeschlagen, bei dem ein Pyridinphosphoniumsalz entsteht, welches unter Aminolyse zum gewünschten Amid führt.

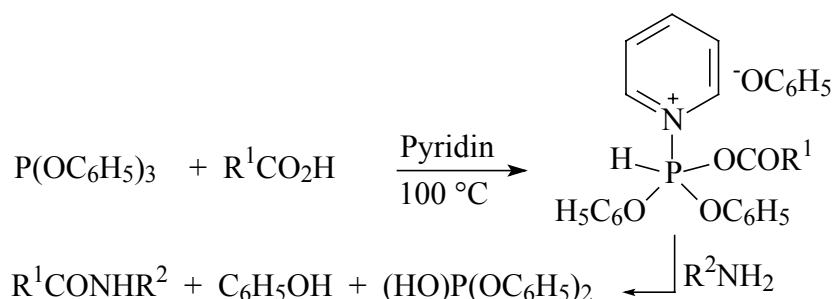


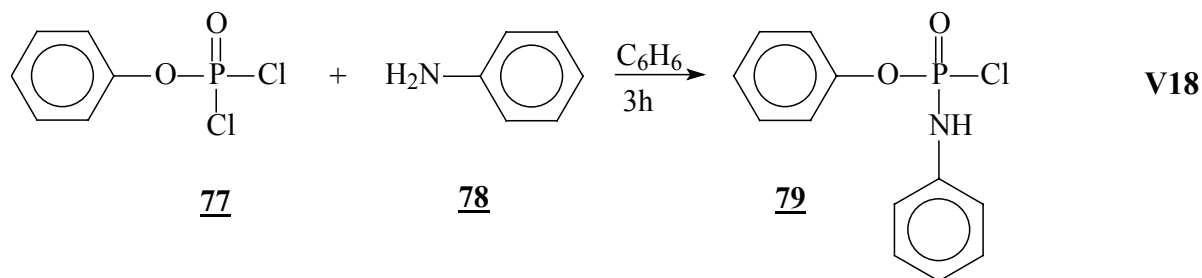
Abb. 53: Vermuteter Mechanismus der Kupplung mit Triphenylphosphit^[179]

Das Porphyrin **38a** und die Säure **39** werden in äquimolaren Mengen in Pyridin nach Zusatz der Base N-Methylpyrrolidon (NMP) bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C 3 h unter Gasatmosphäre erhitzt, wonach jedoch auch hier kein Umsatz registriert wurde.

3.6.1.3 Versuche mit Phenyl-N-Phenylphosphoramidochloridat **79**

Neben den Forschern *Gust*, *Moore* et al. zählt die Arbeitsgruppe von *Lindsey*^[180] auf dem Sektor der biomimetischen Forschung zu den bekannten. Sie haben ein Porphyrin über eine Amidbindung mit einem Cyaninfarbstoff mit dem von *Mestres* et al.^[181] synthetisierten Reagenz **79** gekuppelt; als Modellsystem zur Nachahmung der Antennenfunktion. Da dieses Kupplungsreagenz nicht käuflich zu erwerben ist, wurde es nach der von *Mestres* et al. beschriebenen Vorschrift synthetisiert. Zur Herstellung wird der in Benzol gelöste Phosphorsäuremonophenylester **77** in einem Zeitrahmen von 30 Minuten bei Raumtemperatur zu dem in Benzol vorgelegten Anilin **78** getropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Ganze drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Um trotz einer Umkristallisation aus Acetonitril die nicht entfernten Anilinreste zu beseitigen, wird das Produkt **79** mit saurer wässriger Lö-

sung extrahiert. Der Schmelzpunkt des amorph-kristallinen, farblosen Produktes **79** zeigt, daß die Extraktion erfolgreich war. Es wurde eine Ausbeute von 54 % erreicht, bezogen auf die Einsatzmenge von **77**. Bei einer trockenen und kühlen Lagerung ist das Produkt mehrere Monate haltbar, kann aber nach gewisser Zeit Verfärbungen zeigen. Von *Mestres et al.* wird der unten abgebildete Kupplungsmechanismus vorgeschlagen.



Kupplungsmechanismus:

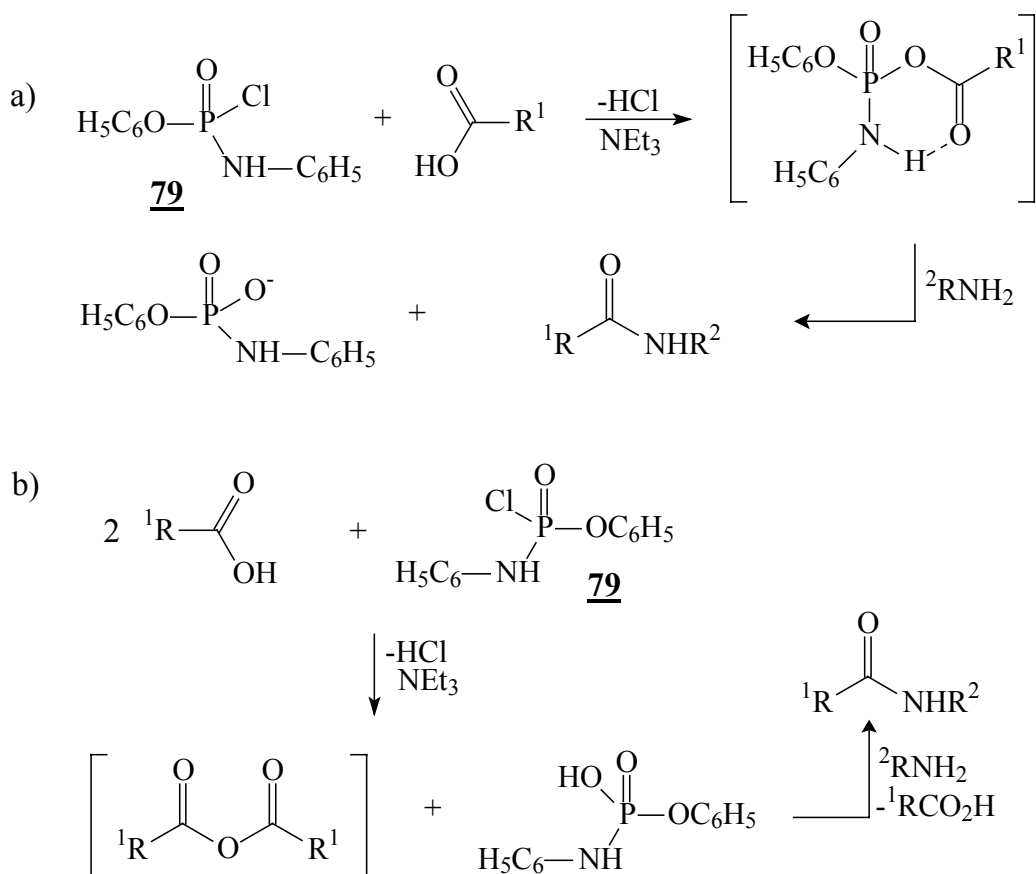


Abb. 54: Syntheseweg und vermuteter Kupplungsmechanismus des Reagenzes **79**^[181]

Damit Edukte nicht verschwendet werden, wurden Testversuche in wasserfreiem Dichlormethan unter Argonatmosphäre mit minimalen Mengen des Porphyrins **38a**, der Carotinoidsäure **39** und des Reagenzes **79** durchgeführt. In äquimolaren Mengen (s. Abb. 54a) mit der Base Triethylamin wurde 30-90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Ein erneuter Ansatz mit der Säure **39** im Überschuß (s. Abb. 54b) wurde durchgeführt. Dabei wurde anstelle des von der Literatur^[181] beschriebenen Triethylamins als Base N-Methylmorpholin und DMAP als Katalysator eingesetzt. Die Kontrolle beider Reaktionen per DC zeigte ebenfalls keinen Umsatz.

3.6.1.4 Versuche mit 2-Chloro-4,6-Dimethoxy-1,3,5-Triazin (CDMT)

Gegen Ende der neunziger Jahre hat die Arbeitsgruppe von *Gust* und *Moore*^[178] zur Herstellung ihrer Modellverbindungen ein anderes Reagenz als DCC benutzt, ein Triazinderivat, das zur Aktivierung der Säure dient. Gemäß dieser Literaturvorschrift wurde die Carotiniodsäure **39**, CDMT und N-Methylmorpholin (NMM) als Base in äquimolaren Mengen in trockenem Methylenchlorid unter Argonatmosphäre 3 h bei Raumtemperatur, zur Erzeugung des entsprechenden Anhydrids, gerührt. Diese Reaktionsmischung, wurde zu einer Lösung bestehend aus Porphyrin **38a**, NMM und Dimethylaminopyridin (DMAP) in wasserfreiem Dichlormethan getropft und anschließend weitere 2 h gerührt, wobei sich laut DC keine Umsetzung zeigte. Auch die Wiederholung der Reaktion mit frisch hergestellten Edukten und längeren Reaktionszeiten brachten keinen Erfolg.

3.6.1.5 Verknüpfungsversuche über Säurechloride

Eine der weiteren Methoden aus der Peptidchemie zur Aktivierung von Säuren ist die Überführung zu Säurechloriden. In Anbetracht der allgemeinen Labilität von Carotinoiden in Säuren und Basen, wurde nicht viel Hoffnung in diese Kupplungsmethode ge-

setzt, obwohl *Moore, Gust* et al. neben den bereits vorgestellten Methoden auch über Säurechloride erfolgreich zu ihren Carotino-Porphyrinen gelangt sind^{[116],[118],[161]}.

Aufgrund der besseren Löslichkeit der Säure **39** wurde die Reaktion unter inerten Bedingungen in trockenem Methylenchlorid durchgeführt, nicht in Toluol, wie in der Literatur beschrieben. Zu dieser Lösung wurde in Pyridin gelöstes Thionylchlorid getropft, wobei eine Farbänderung wahrgenommen wurde, was auf eine erfolgreiche Aktivierung der Säure **39** zurückgeführt wurde. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde an der Ölpumpe entfernt, der Rückstand zu einer Lösung von Porphyrin **38a** in Pyridin gegeben und 30 Min. unter Zimmertemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel war die Kupplung auch hier erfolglos.

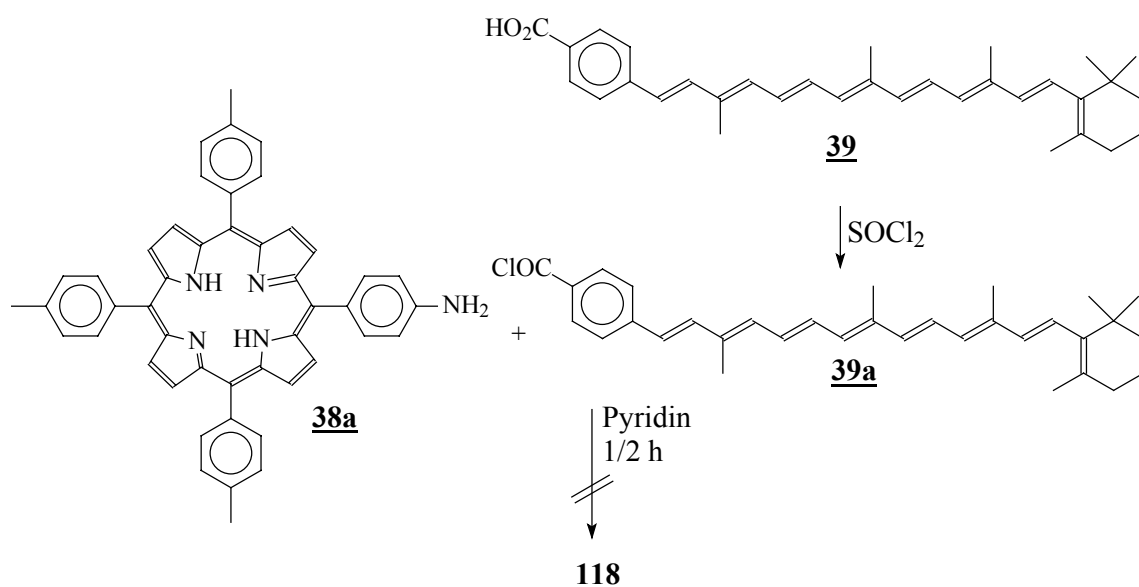


Abb. 55: Kupplungsversuch über Säurechlorid

Da Porphrine im allgemeinen gegenüber Säuren und Basen stabiler sind, wurde diese Methode ebenfalls mit Porphyrin **62**, das eine Säurefunktion enthält, getestet. Bei dieser Methode kann das Porphyrin **62** mit einem Carotinoidbaustein entweder über eine Ester- oder über eine Amidbindung verknüpft werden.

Für die Verknüpfung als Ester wurde das Porphyrin **62** in Benzol mit Oxalylchlorid versetzt und 3 h unter Gasatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wurde der grüne Rückstand zu einem Reaktionsgemisch bestehend aus dem Alkohol **89**

in Pyridin und Benzol getropft und 43 h bei RT gerührt. Eine Entstehung der Verbindung **119** konnte hierbei nicht beobachtet werden. Trotz der Möglichkeit, anstelle von Alkohol **89** das Amin **91** einzusetzen, um eine sequenzvertauschte Amidkupplung zu erzielen, wurde die Methode nicht mehr weiter in Betracht gezogen.

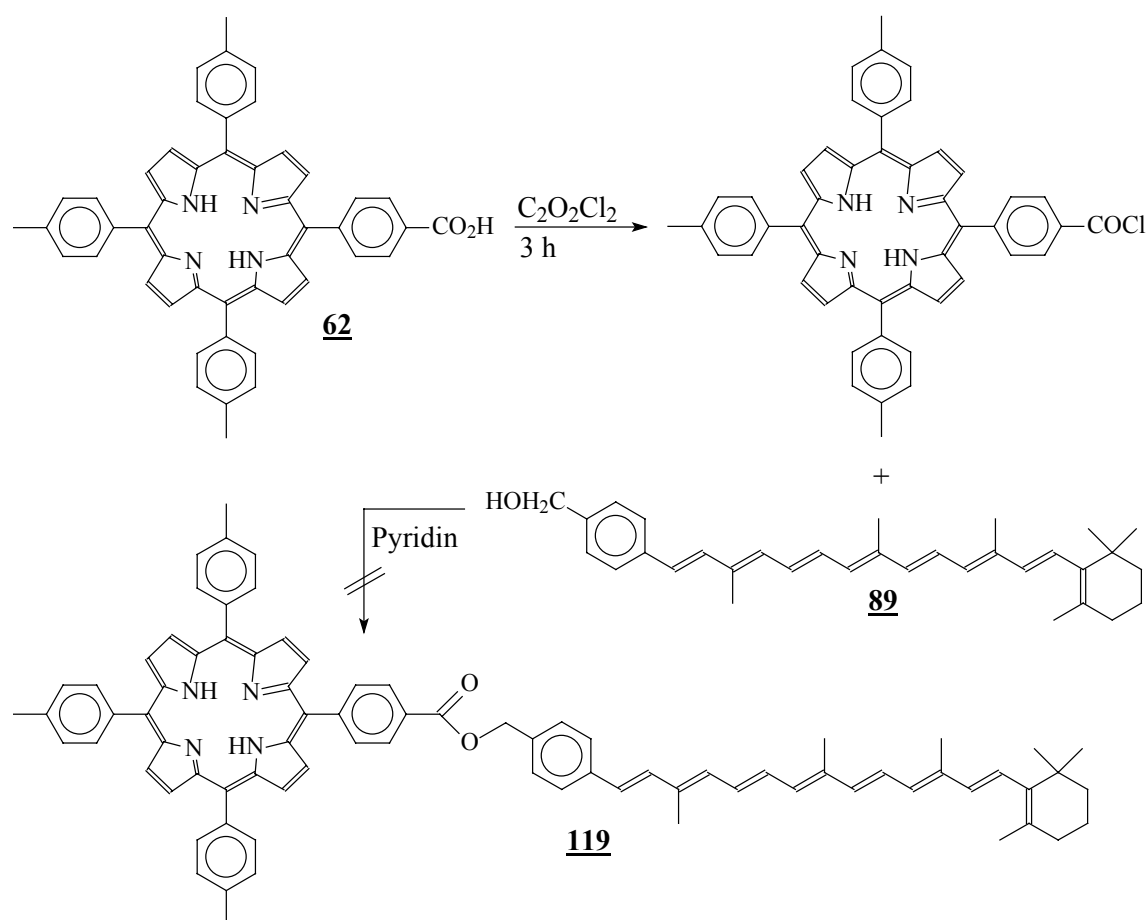


Abb. 56: Kupplungsversuch über Esterbindung

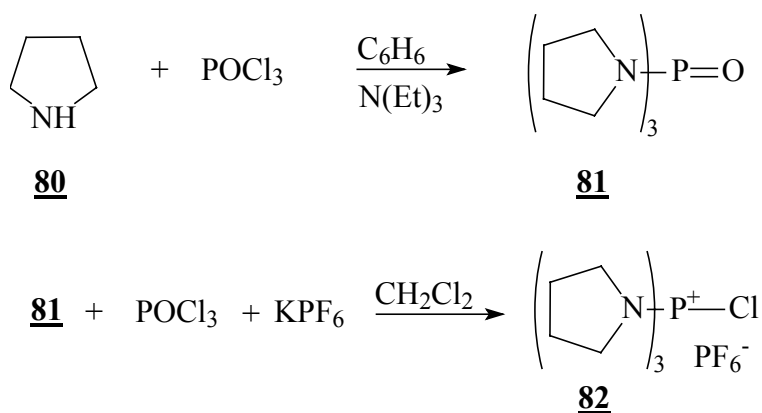
3.6.1.6 Versuche mit Halotripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat **82**

Auf der Suche nach weiteren Kupplungsmöglichkeiten wurde nach Recherchen das als sehr effizient geltende Reagenz **82**^[182] gewählt. PyCloP **82** wird zusammen mit dem Bromderivat PyBroP seit langem in der Peptidchemie eingesetzt. Auch im Arbeitskreis *Martin* wurden hiermit positive Ergebnisse bei der Darstellung von Bichromophoren

gemacht. PyCloP **82** kann käuflich erworben werden, die Synthese ist jedoch einfach und deutlich kostengünstiger.

Die zweistufige Synthese beginnt mit der Herstellung des Tripyrrolidinophosphinoxid **81**. Hierzu wird in Benzol gelöstes Phosphorylchlorid bei einer Temperatur von 0-5 °C zu einer in Benzol vorgelegten Lösung von Triethylamin und Pyrrolidin **80** zugetropft und über Nacht gerührt. Nach der Destillation erhält man das klare Produkt **81** mit 80 % Ausbeute. Es kann bei niedrigen Temperaturen gelagert werden. Bei längerer Lagerung treten Verfärbungen ein, die wahrscheinlich von Zersetzungen herrühren, aber durch erneute Destillation entfernt werden können.

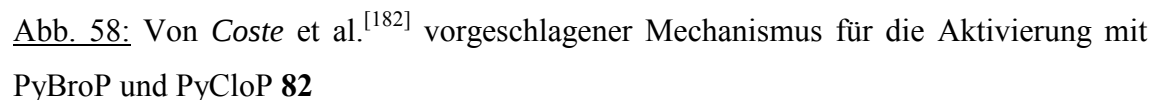
In einer exothermen Reaktion wird das Tripyrrolidinophosphinoxid **81** mit weiterem Phosphorylchlorid umgesetzt und nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur mit in Wasser gelöstem Kaliumhexafluorophosphat versetzt. Das Produkt **82** wurde mit Essigester umkristallisiert und mit 82 %-iger Ausbeute als kristalline, farblose Substanz erhalten.



V19
V20

Abb. 57: Herstellung des Kupplungsreagenzes **82**^[182]

Die Untersuchungen von Coste et al.^[182] bezüglich des Mechanismus zeigen eindeutig für PyBroP und PyCloP **82** die direkte Entstehung eines Anhydrids und Tripyrrolidinophosphinoxids, wobei die anfänglich angenommene Bildung eines Acyloxyphosphoniumsalzes nur bei sterisch gehinderten Verbindungen auftritt. So ist für die hier durchgeführten Reaktionen der in Abbildung 58 dargestellte Mechanismus zu erwarten.



Edukte	Temperatur [°C]	Reaktionszeit	Base	Ergebnis
<u>38a</u> + <u>39</u>	0; RT; 50	3 h, 11 h, 6 h	DIEA, Net ₃ /DMAP	kein Produkt
<u>38b</u> + <u>39</u>	RT; 50	24 h, 6 h	DIEA	kein Produkt
<u>38c</u> + <u>39</u>	RT; 50	24 h, 6 h	DIEA	kein Produkt

Tab. 10: Kupplungsversuche mit PyBroP in trockenem CH_2Cl_2

Die Versuche, mit PyCloP **82** oder **79** die von *Reiffers*^[184] und *Schneider*^[183] bereit gestellten Farbstoffe **120a/b** an das Porphyrin **38a** zu koppeln, scheiterten, obwohl die Kupplung dieser Bausteine **120a/b** zu bichromophoren Systemen nach Aktivierung mit **82** beschrieben ist.



3.6.1.7 Synthese des Porphyrin-Styryl-Bichromophors **122**

Dagegen konnte eine direkte Kupplung von **38a** und dem von *Reiffers*^[184] und *Schneider*^[183] bereitgestellten Styrylfarbstoff **121** mit PyCloP **82** erreicht werden. Unter Argonatmosphäre werden in äquivalenten Mengen das Porphyrin **38a** und der Styrylfarbstoff **121** in trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von DIEA und einem dreifachen Überschuß an PyCloP **82** wird die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur 18-24 h gerührt, wobei eine Produktentstehung durch DC schon nach zwei Stunden zu registrieren war.

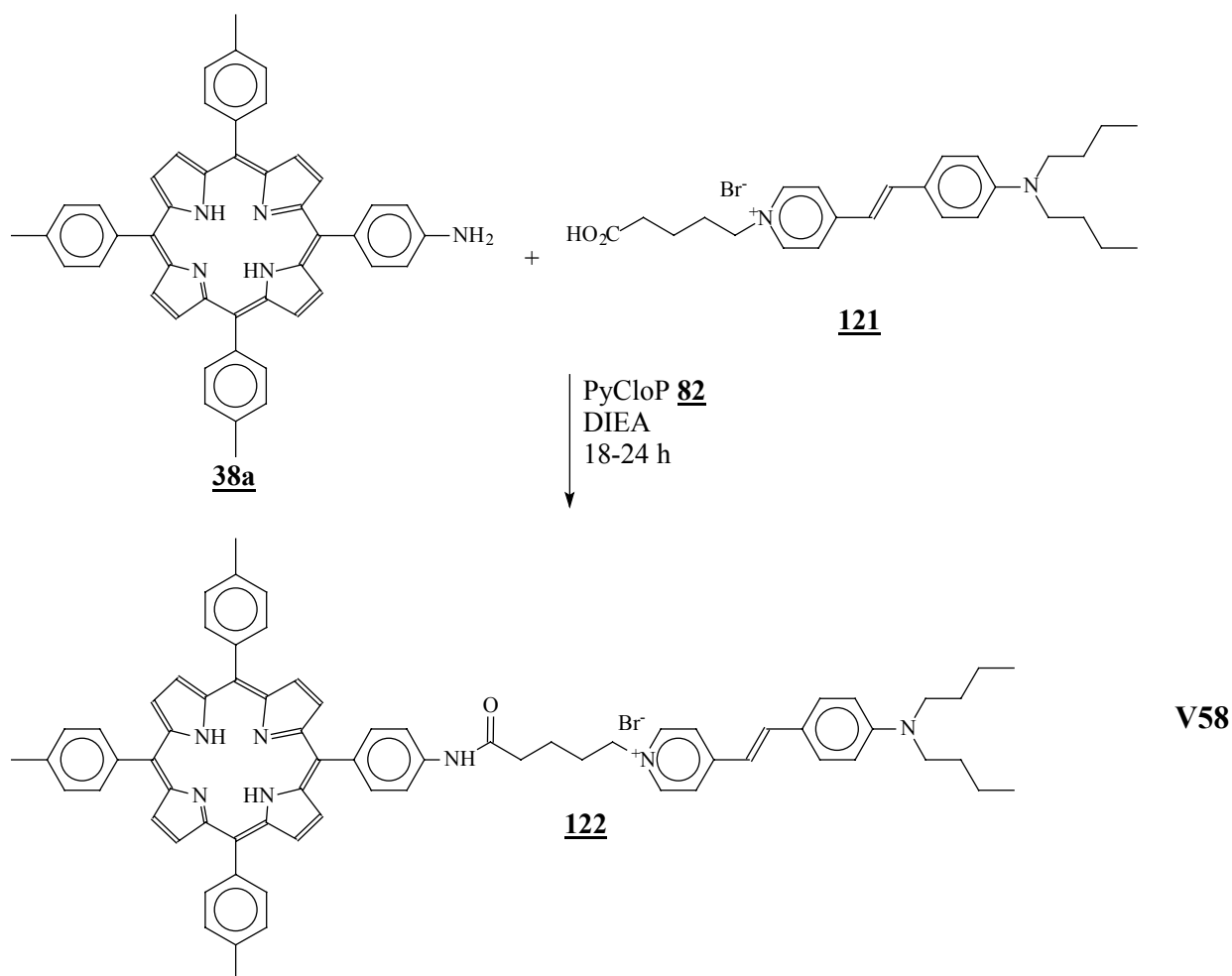


Abb. 59: Synthese eines direkt gekuppelten Porphyrin-Styryl-Bichromophors **122**

Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel mit dem Eluationsmittel Dichlormethan/Methanol. Die Effektivität des hier eingesetzten Reagenzes PyCloP **82** wird besonders an der nach den vielen Fehlschlägen nicht erwarteten Ausbeute von 88 % deutlich.

In Abbildung 60 sind die UV/Vis-Spektren des Bichromophors **122** und des Porphyrins **38a** (vgl. Abb. 25, S. 44) zusammen abgebildet. Die Soret-Bande des Porphyrins ist bei 421 nm zu sehen. Die zwei Q_y -Banden sind zwar durch die Absorption des Styrylfarbstoffes verdeckt, aber man kann trotzdem die ungefähre Lage dieser Banden leicht erkennen. Dabei sind die letzten beiden Q_x -Banden bei ~590 nm und 649 nm deutlich zu sehen.

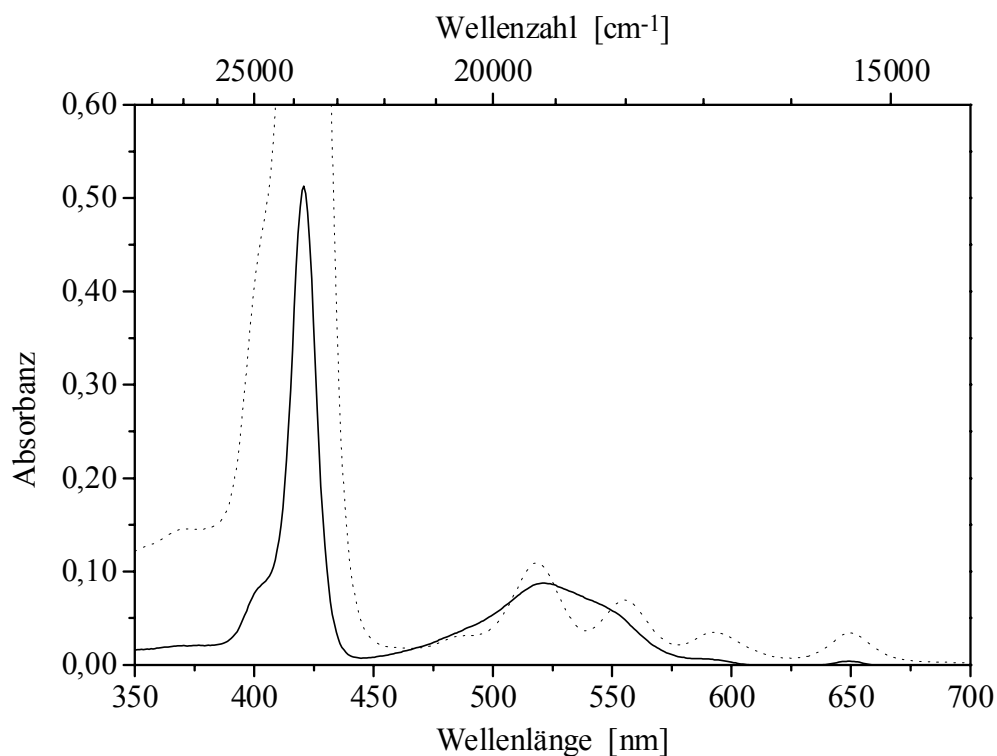


Abb. 60: UV/Vis-Spektrum (CHCl₃) von **122** (1.92×10^{-6} M (—)) und **38a** (····)

Mit einer um eine Zehnerpotenz konzentrierteren Probe, die durch eine neue Einwaage hergestellt wurde, sind im UV/Vis-Spektrum durch Aggregation bedingte Veränderungen festzustellen, die ebenfalls von einer „J-Aggregation“^[188] herzurühren scheinen. Wie beim Porphyrin **38a** (vgl. Abb. 26 und 27, S. 46), ist auch hier eine neue, weniger intensive Bande bei 451 nm neben der Soret-Bande zu erkennen. Bei der Bande des

„Styrylchromophors“, unter der sich die beiden Q_y -Banden befinden, ist eine Verschiebung um lediglich 2 nm zu beobachten. Die Q_y -Banden scheinen näher zueinander verschoben zu sein, so daß die „Styrylchromophors-Bande“ spitzer erscheint. Die beiden Q_x -Banden sind zwar nahezu unbeeinflusst zu sehen, aber bei 676 nm ist eine weitere neue Bande zu beobachten.

Konzentration [mol/l]	Soret-Bande	Styryl-Bande	Q_I [nm]
1.92×10^{-6} (d = 1 cm)	421	521	649
1.40×10^{-5} (d = 1 cm)	420/ 451	523	~649/ 676

Tab. 11: UV/Vis-Daten (CHCl_3) Vergleich vom Porphyrin-Styrylbichromophor **122**

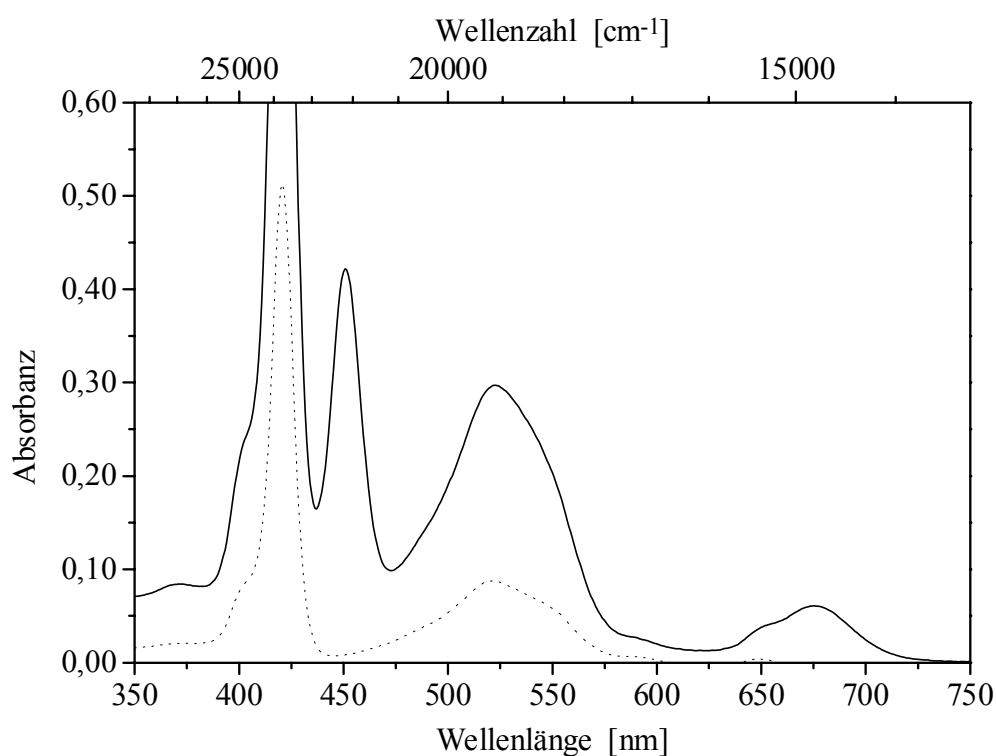
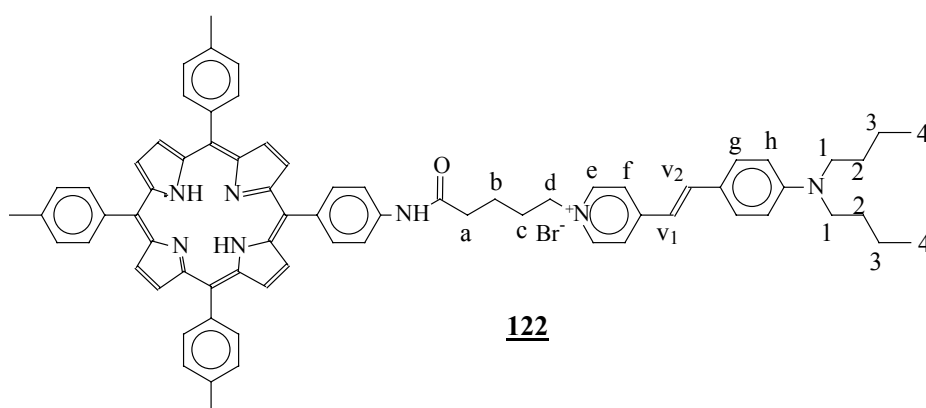


Abb. 61: UV/Vis-Spektrum (CHCl_3) von **122** mit der Konzentration 1.92×10^{-6} M (.....) und 1.40×10^{-5} M (—)

δ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.79	s	-	2H	Por-NH
0.82	t	7.26	6H	4-CH ₃
1.16	sext.	7.48	4H	3-CH ₂
1.37	m	-	2H	2-CH ₂
1.83	m	-	2H	a-CH ₂
1.86	m	-	2H	c-CH ₂
2.58	s	-	6H	Aryl-CH ₃
2.62	m	-	2H	b-CH ₂
2.64	s	-	3H	Aryl-CH ₃
3.03	t	6.95	4H	1-CH ₂
4.19	t	7.24	2H	d-CH ₂
6.30	d	8.87	2H	h-CH
6.48	d	15.75	1H	v ₂ -CH
7.18	d	8.79	2H	g-CH
7.27	d	15.75	1H	v ₁ -CH
7.34	d	6.67	2H	f-CH
7.38-8.10	m	-	16H	Por-Aryl-CH
8.78-8.86	m	-	8H	Pyrrol-H
8.79	d	6.54	2H	e-CH
9.25	s	-	1H	NH

Tab. 12: ¹H-NMR₃₀₀-Daten (CDCl₃/TMS) von **120**

3.7 Indirekte Kupplungsversuche

3.7.1 Lösung des Kupplungsproblems durch Kreuzreaktionen

Nach zahlreichen Testversuchen ist es legitim, anzunehmen, daß die Porphyrine **38a/b/c** mit der Carotinoidsäure **39** nicht direkt zu Carotino-Porphyrin-Dyaden zu koppeln sind.

Um nun herauszufinden, welcher der beiden Bausteine, das Porphyrin **38a** oder die Säure **39**, der reaktionsträgere ist, wurden Kreuzreaktionen durchgeführt.

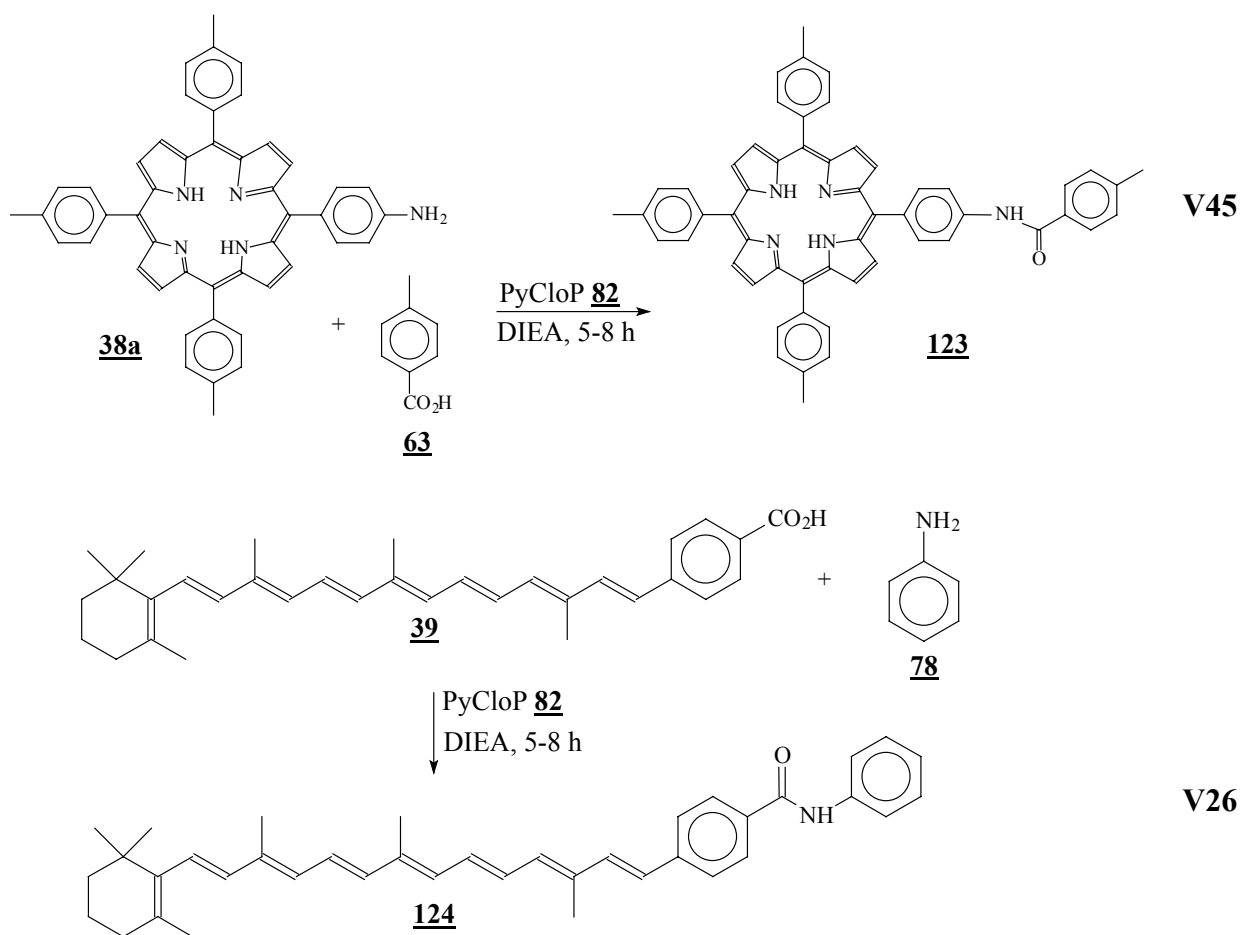


Abb. 62: Kreuzreaktionen

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde in trockenem Dichlormethan, PyCloP **82** und DIEA das Porphyrin **38a** mit 4-Methylbenzoesäure und die Säure **39** mit Anilin bei Raumtemperatur unter Inertgas umgesetzt. Mittels DC konnten bei beiden Reaktionen

neue Produkte nachgewiesen werden. Nach einer Reaktionszeit von 5-8 h wurden die Produkte gereinigt, wobei für die chromatographische Reinigung von **123** an Kieselgel das Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Diethylether im Verhältnis 9:1 und für **124** 8:1 benutzt wurde. So konnten **123** mit einer Ausbeute von 83 % und **124** mit 43 % isoliert und weitgehend charakterisiert werden. Anhand dieser Reaktionen konnte bewiesen werden, daß beide Bausteine **38a** und **39** mit anderen Molekülen zu kuppeln sind, aber nicht miteinander reagieren.

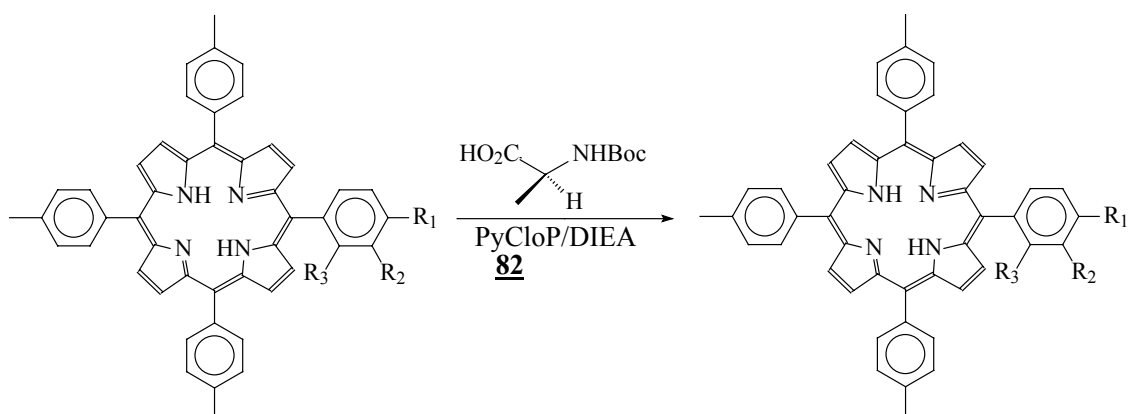
So bestand nur die Möglichkeit, die Porphyrine mit den Carotinoidbausteinen indirekt über einen zweiten Zwischenbaustein in zwei Syntheseschritten zu verbinden. Da die an das Porphyrin zu knüpfenden Carotinoidbausteine schon über ein Brückenmolekül verfügen, sollte der Einbau eines Zwischenbausteins die Abstände der beiden chromophoren Systeme möglichst wenig vergrößern. Die kleinsten Bausteine, die sowohl eine Aminofunktion als auch eine Säurefunktion tragen, sind Aminosäuren. So wurde L-Alanin als Zwischenbaustein gewählt, welches über ein Chiralitätszentrum verfügt. Somit werden auch CD-spektroskopische Untersuchungen an den Carotino-Porphyrin-Dyaden möglich, so daß mehr Informationen über das Aggregationsverhalten dieser Verbindungen (s. Kap. 4.2, S. 178) zu gewinnen sind.

3.7.2 Synthese von Porphyrinen, Teil II

3.7.2.1 Synthese von L-Alanin verknüpften Porphyrinen **126a/b/c**

Aufgrund der schon mehrmals erwähnten Säure- und Basenlabilität der Carotinoidverbindungen wurde der Zwischenbaustein zunächst mit den Porphyrinen **38a/b/c** umgesetzt. Als Synthon wurde das N-Boc geschützte L-Alanin gewählt. Die Porphyrine **38a/b/c** und der L-Alaninbaustein wurden jeweils in äquimolaren Mengen unter Gasatmosphäre in trockenem Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von PyCloP **82** und DIEA bei Raumtemperatur gerührt. Für die Umsetzung von **38a** nach einer Reaktionsdauer von 24 h mit dem L-Alaninbaustein können 1.5-3 Moläquivalente PyCloP eingesetzt werden, ohne daß die Ausbeute von 97 % an gereinigtem **125a** beeinflußt wird.

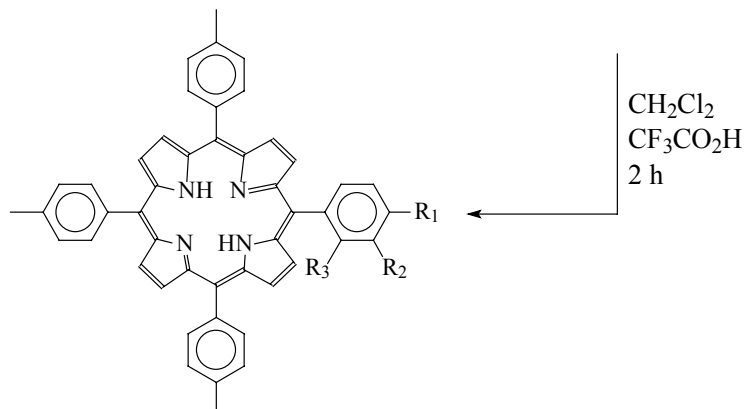
Mit 1.2-2.0 Moläquivalenten PyCloP **82** werden nach 30-35 h und Reinigung 80 % des m-Derivats **125b** und 85 % des o-Derivats **125c** bei Verwendung von 1.5-2.0 Moläquivalenten PyCloP **82** erhalten. Allerdings muß die Reaktionsdauer des o-Derivats **125c** auf 2-3 Tage verlängert werden. Da trotz der langen Reaktionszeiten bei allen drei Derivaten laut DC Spuren von Edukten zu sehen sind, werden die Produkte säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Methanol (für **125a/b** im Verhältnis 15:1 und für **125c** 10:1) unterzogen.



38a $R_1 = \text{NH}_2$; $R_2, R_3 = \text{H}$
38b $R_2 = \text{NH}_2$; $R_1, R_3 = \text{H}$
38c $R_3 = \text{NH}_2$; $R_1, R_2 = \text{H}$

125a $R_1 = \text{NHC(=O)CH(CH}_3\text{)NHBoc}$; $R_2, R_3 = \text{H}$
125b $R_2 = \text{NHC(=O)CH(CH}_3\text{)NHBoc}$; $R_1, R_3 = \text{H}$
125c $R_3 = \text{NHC(=O)CH(CH}_3\text{)NHBoc}$; $R_1, R_2 = \text{H}$

V46
V48
V50



126a $R_1 = \text{NHC(=O)CH(CH}_3\text{)NH}_2$; $R_2, R_3 = \text{H}$
126b $R_2 = \text{NHC(=O)CH(CH}_3\text{)NH}_2$; $R_1, R_3 = \text{H}$
126c $R_3 = \text{NHC(=O)CH(CH}_3\text{)NH}_2$; $R_1, R_2 = \text{H}$

V47
V49
V51

Abb. 63: Syntheseweg der L-Alanin verknüpften Porphyrinisomeren **125a/b/c** und **126a/b/c**

Zur Entfernung der Schutzgruppen werden die Produkte unter Argonatmosphäre in der geringsten Menge von trockenem Dichlormethan gelöst und bei 0 °C mit dem gleichen

Volumen an Trifluoressigsäure versetzt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird die grüne Reaktionsmischung mit wässriger Natriumcarbonatlösung vorsichtig neutralisiert, wobei die violette Farbe der Porphyrine zurückkehrt. Bei Beendigung der Aufarbeitung werden die Produkte im Ölpumpenvakuum getrocknet. Auch hier verläuft die Reaktion einwandfrei und mit guten Ausbeuten, so liegen diese für die drei Produkte **126a/b/c** bei 97 %, 92 % und 90 %.

3.7.2.2 UV/Vis-Spektroskopie der Verbindungen **38a/b/c**, **125a/b/c** und **126a/b/c**

In den UV/Vis-Spektren der nur in chlorierten Lösungsmitteln oder Aceton löslichen Aminoporphyrinen **38a/b/c** und der L-Alanin verknüpften Verbindungen **125a/b/c**, **126a/b/c** sind kaum Unterschiede festzustellen, für einen Gesamtüberblick sind die in Chloroform aufgenommenen UV/Vis-Daten unten in der Tabelle zusammengefaßt.

Verbindung (Konzentration)	B-Bande [nm]	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I
38a (2.51×10^{-6} M)	422	518	555	594	650
125a (1.78×10^{-5} M)	421	517	553	591	647
126a (8.08×10^{-6} M)	421	518	554	591	647
38b (2.68×10^{-6} M)	421	516	554	591	647
125b (2.14×10^{-5} M)	420	517	554	591	647
126b (1.62×10^{-5} M)	420	516	553	592	647
38c (3.27×10^{-6} M)	420	517	553	591	647
125c (2.14×10^{-5} M)	420	517	552	590	647
126c (1.48×10^{-5} M)	420	516	552	590	647

Tab. 13: UV/Vis-Daten (CHCl₃) der Porphyrinbausteine

3.7.3 NMR-Spektroskopie der Verbindungen **125a/b/c** und **126a/b/c**

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung dieser Verbindungen haben sich interessante Ergebnisse ergeben, die neben der schon lange bekannten und bis heute mit großem Interesse verfolgten Aggregationsfreudigkeit dieser Verbindungsklasse^{[137],[142],[185-192]} auch auf ihre besonderen Eigenschaften wie Atropisomerie^[149,150] und NH-Tautomerie^[144-148] zurückzuführen sind. Hierüber wurde schon in den Kapiteln 3.3.3.1 und 3.3.3.3 berichtet. Neben den klar zuzuordnenden und in der Literatur^[137] geschilderten Effekten, haben sich hier substanzspezifische Besonderheiten ergeben, über die teilweise nur spekuliert werden kann.

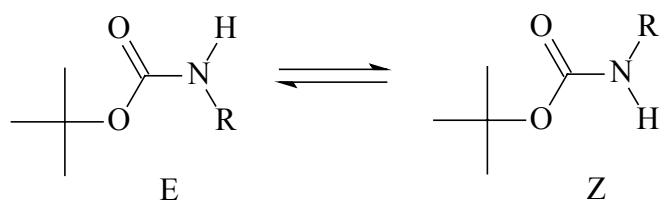
Die Anwendbarkeit des Ringstrommodelles auf diese Verbindungsgruppe bietet Möglichkeiten, mehr Informationen aus den Spektren herauszubekommen. So wird die Abstands- und Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen zu einer nützlichen Sonde für inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Porphyrine^[137]. Diese Wechselwirkungen werden in drei Gebiete eingeteilt: Aggregation, π -Stapelung und Ligand- und Anionenbindung, wobei für den Fall der hier behandelten Verbindungen **125a/b/c** und **126a/b/c** die Aggregation und die π -Stapelung in Frage kommen. Bei der Aggregation wiederum sind verschiedene Typen zu finden. So sind die π - π Wechselwirkungen bei metallfreien Porphyrinen schwächer und bei Metalloporphyrinen stärker^[137]. In der Literatur existieren häufig Beispiele und Untersuchungen über das Aggregationsverhalten der Metalloporphyrine; es werden z.B. auch starke Metall-Seitenketten-Wechselwirkungen beschrieben^{[137],[189]}. Weiterhin existieren Untersuchungen von einigen Tetraarylporphyrinen, unter denen das klassische Tetraphenylporphyrin (TPP), **38a**, **59** und einige wasserlösliche Vertreter^[185-192] zu finden sind. Im allgemeinen machen sich Aggregate in NMR-Spektren durch Hoch- oder Tieffeldverschiebungen der Signale im Vergleich mit den Signalen der Monomeren-Spektren bemerkbar. Solche Verschiebungen werden auch im Falle der Verbindungen **125a/b/c** beobachtet. Aus den Spektren ist aber nicht zu entnehmen, wieviele Moleküle an der Aggregation beteiligt sind und welche Struktur vorliegt. Die Natur der Aggregate hängt von vielen Faktoren wie z.B. Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur ab. Da insbesondere für die ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konzentrierte Proben benötigt

werden, hohe Konzentrationen die Aggregation jedoch erwiesenermaßen fördern, wird die Bestimmung von Signallagen schwierig.

3.7.3.1 ^1H -NMR-Spektroskopie der Verbindungen 125a/b/c und 126a/b/c

Sowohl bei den geschützten Isomeren 125a/b/c als auch bei den entschützten Verbindungen 126a/b/c zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren interessante Phänomene. Neben der Aggregation sind weitere Effekte zu beobachten, die nur teilweise deutbar sind und bisher nicht beobachtet wurden. Um hier eine der Besonderheiten zu nennen, wurden z.B. in den ^1H -NMR Aminoporphyrinspektren von 38a/b/c auch bei unterschiedlichen Konzentrationen für die drei Methylgruppen der Tolyreste immer nur ein Singulett signal beobachtet. Bei den mit L-Alanin verknüpften und noch die Boc-Schutzgruppe enthaltenden Porphyrinen, wie beim para-Isomer 125a, ist jedoch eine Aufspaltung dieser Methylgruppen in zwei Singulett festzustellen, die laut Integration sechs (10-, 20-Aryl- CH_3) und einmal drei Protonen (15-Aryl- CH_3) entsprechen. Es ist auch eine Konzentrationsabhängigkeit bezüglich der Lage dieser beiden Singulett und der Signalformen festzustellen. Beim meta-Isomer 125b sieht man sogar drei Singulett (jeweils drei Protonen) für die Methylgruppen der Aromaten, von denen zwei etwas verbreitert sind. Dagegen ergibt sich beim geschützten ortho-Isomer 125c und bei allen entschützten Verbindungen 126a/b/c wieder ein scharfes Singulett für die neun Methylprotonen der drei Aromaten unabhängig von der Konzentration der Proben. Eine der weiteren Besonderheiten der Spektren von 125a/b/c und 126c sind die fast generell auftretenden Austauschverbreiterungen, die höchstwahrscheinlich auf unterschiedliche dynamische Prozesse zurückzuführen sind. Als Konsequenz treten in den COSY-Spektren die erwarteten Kreuzsignale in unterschiedlicher Stärke auf und können sogar ganz fehlen. Unerwarteterweise werden auch Austauschverbreiterungen bei den Signalen des geschützten Alaninrestes beobachtet. Dieser Befund kann mit einer Carbamat-Dynamik erklärt werden. In der Tat existieren in der Literatur NMR-Studien zur Konformation von geschützten Boc-Aminosäuren. Die von Kessler et al.^[193-195] an einigen Verbindungen gemachten NMR-Untersuchungen zeigen, daß in Lösungen von Boc-

Aminosäuren ein Gleichgewicht zwischen einer gestreckten E-Konformation an der Urethanbindung und einer cyclischen Konformation (Siebenring) mit Z-Konfiguration existiert. Weiterhin haben sie herausgefunden, daß die E-Form bei Raumtemperatur und die cyclische Struktur bei tiefen Temperaturen stabiler ist, wobei eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung E-Struktur von polaren Lösungsmitteln begünstigt wird. Die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Konformationsumwandlung ergab einen Wert von etwa $67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [195].



Wie Abbildung 64 zeigt, ist auch bei den Boc-geschützten Alanylporphyrinen **125a/b/c** eine Stabilisierung der Z-Konformation durch Ausbildung eines Siebenringes möglich. Das resultierende dynamische Gleichgewicht der beiden Konformationen führt somit zu den beobachteten Austauschverbreiterungen der Alanylsignale, die wie erwartet bei höherer Temperatur (s. Abb. 74, S. 109) verschwinden.

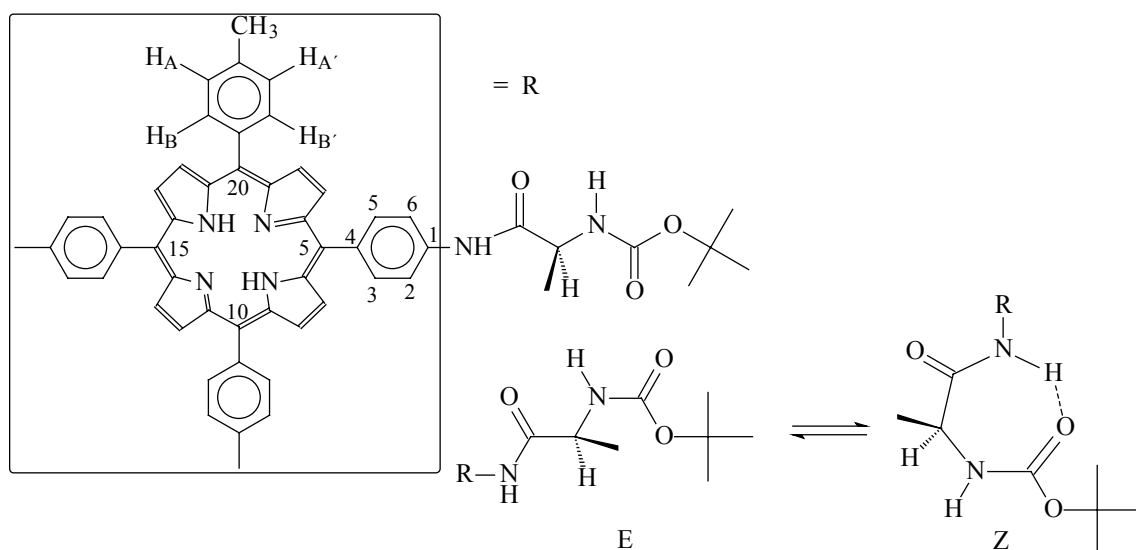


Abb. 64: E/Z-Isomerie der Boc-geschützten Alanylporphyrine

Ob dieser Prozeß tatsächlich für die im aromatischen Bereich der Spektren beobachtete Dynamik verantwortlich zu machen ist, bleibt Spekulation.

a) Interpretation der ^1H -NMR-Spektren vom geschützten para-Isomer **125a**

Zur vollständigen Charakterisierung wurde zunächst eine konzentrierte Probe vermessen. Bei erster Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums fallen die im aromatischen Bereich verbreiterten Signale und die Aufspaltung der Arylmethylgruppen in zwei Singulets auf, von denen eins (10-, 20-Aryl-CH₃) ebenfalls etwas verbreitert ist. Während es beim nicht mit Alanin gekoppelten Porphyrin **38a** nur zwei AB-Systeme, d.h. das eine für die 10-, 15-, 20-Arylprotonen und das andere für die 5-Arylprotonen zu sehen sind, existieren im Spektrum des geschützten para-Isomers **125a** für alle Arylprotonen vier AB-Systeme, von denen zwei deutlich verbreitert sind. Diese beiden AB-Systeme wurden den 10-, 20-Aromaten zugeordnet. Dagegen ist das AB-System der 15-Arylprotonen scharf und deutlich zu sehen. Für zwei der Pyrrolprotonen zeigt sich ebenfalls ein verbreitertes Signal. Inwieweit die in der Abb. 64 dargestellte E/Z-Isomerie an der Urethanbindung und die Aggregation bei dieser Dynamik eine Rolle spielt, bleibt spekulativ. Aber bei Verdünnung der Probe scheint die Signalverbreiterung im aromatischen Bereich abzunehmen (vgl. Abb. 65 und 66, S. 102). Der Effekt der E/Z-Isomerie hat, wie schon angedeutet, Auswirkungen auf die möglichen Kopplungen der Protonen. So sind aus den COSY-Daten neben geminalen und vicinalen Kopplungen mit Kreuzsignalen, die hier nicht näher erläutert werden, auch Fernkopplungen zu sehen, die nicht den Erwartungen entsprechen (s. Abb. 67, S. 103). Es handelt sich dabei um die Kopplungsmuster der in zwei Singulets aufgespaltenen 10-, 20- und 15-Arylmethylprotonen. Während die Fernkopplungen (4J , 5J) der 10-, 20-Arylmethylprotonen überhaupt nicht zu sehen sind, erkennt man die lange-range Kopplungen der 15-Arylmethylprotonen mit unterschiedlicher Stärke, wobei ein Signal fehlt. Diese unterschiedliche Schärfe der Kreuzsignale ist auf die unterschiedlichen Kopplungskonstanten J zurückzuführen. Weiterhin ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß dynamische Prozesse zur Verminderung der Kreuzsignale und zur Verschmierung von Kopplungen führen. Die Auswirkungen dieser dynamischen Effekte auf ^{13}C -NMR-Spektren werden im Kapitel 3.10.3.2 ausführlich diskutiert.

Eine erneute Vermessung der Spektren mit einer nur halb so konzentrierten Probe **125a**, erlaubt es, den Einfluß der Probenkonzentration durch Spektrenvergleich zu ermitteln (vgl. Abb. 65 und Abb. 66). Die ^1H -NMR-Daten des mit der geringer konzentrierten Probe aufgenommenen Spektrums sind in der Tabelle 14 zusammengefaßt und werden mit den Daten einer konzentrierten Probe verglichen. Es sind sowohl Hoch- als auch Tieffeldverschiebungen wahrzunehmen, was auf das Vorliegen verschiedener Spezies hinweist.

Eine derartige Konzentrationsabhängigkeit der Aggregation konnte ebenfalls für das meta-Isomer **125b** gefunden werden. Eine weitere Auffälligkeit ist die etwas geringere Signalverbreiterung der 10-, 20-Aryl AB-Systeme, von denen die Hälfte unter einem Dublett des AB-System der 5-Arylprotonen liegt. An den sichtbaren Signalen ist wiederum eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verbreiterung der Signale zu erkennen. Ein Vergleich der COSY-Spektren (vgl. Abb. 67 und 68) zeigt besonders im aromatischen Bereich und bei den Methylprotonen andere Kopplungsmuster.

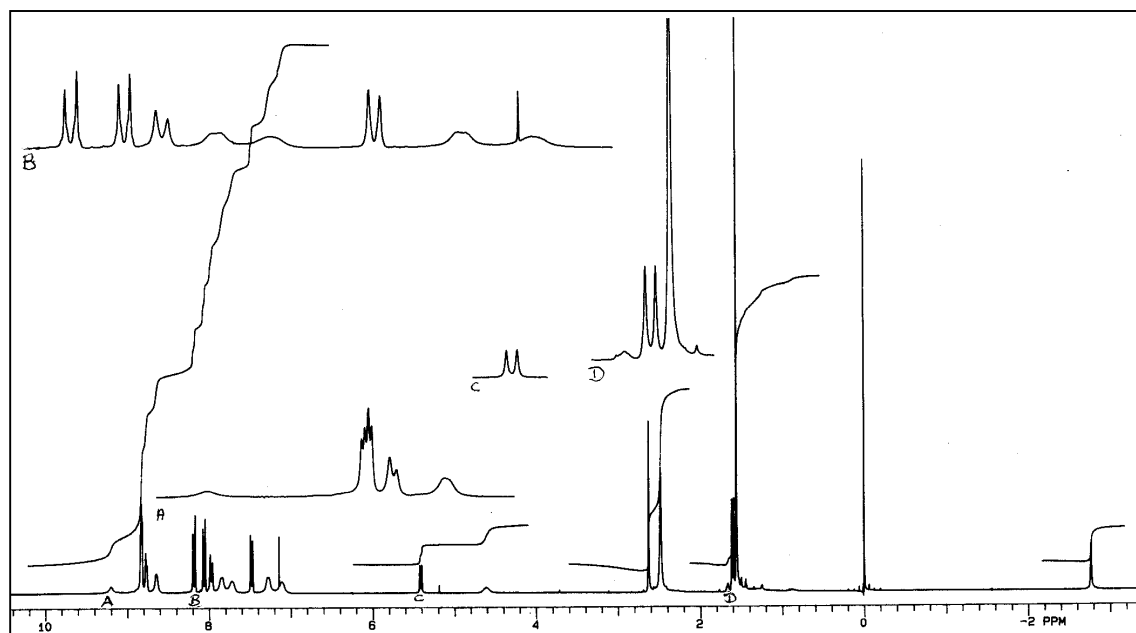


Abb. 65: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **125a** (konzentrierte Probe)

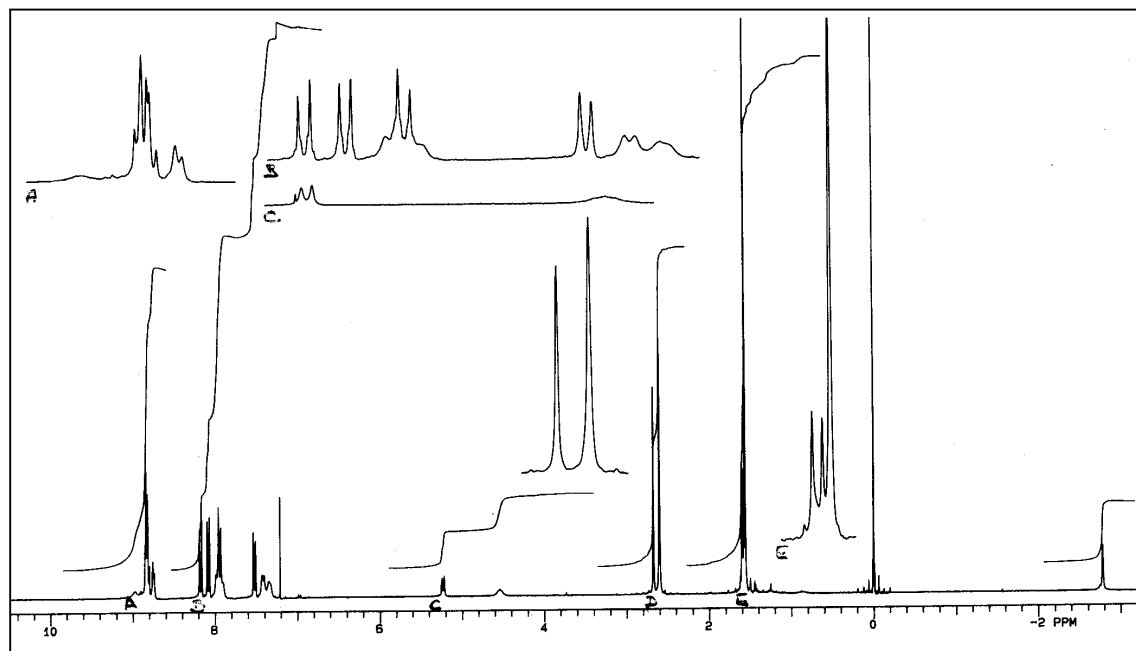


Abb. 66: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **125a** (verdünnte Probe)

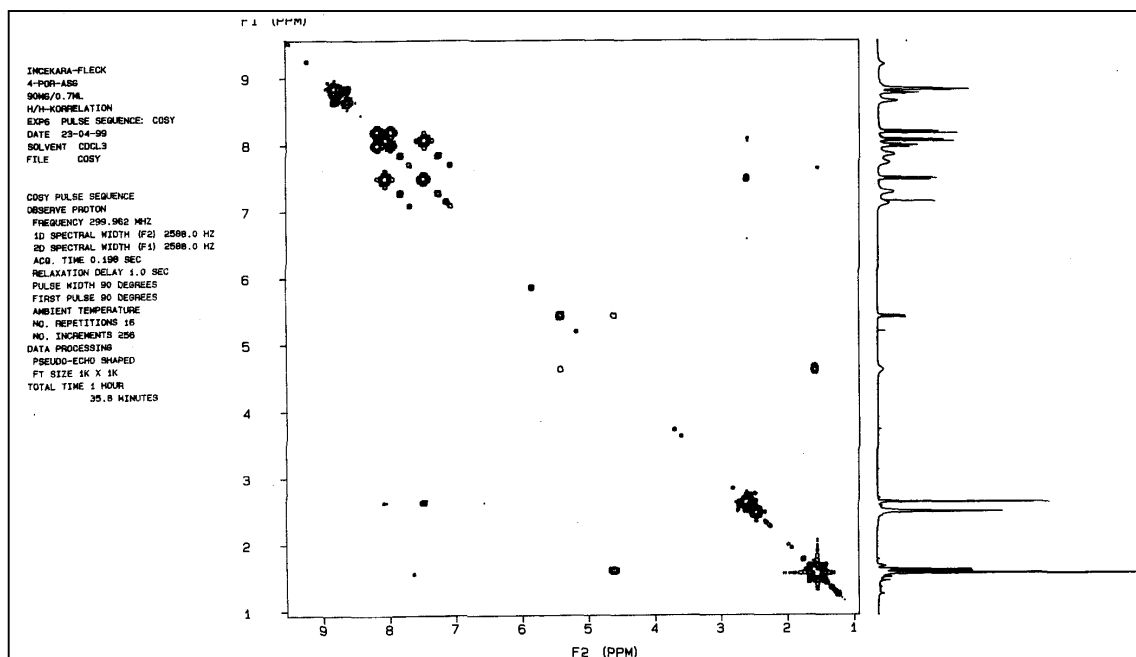


Abb. 67: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **125a** (konzentrierte Probe)

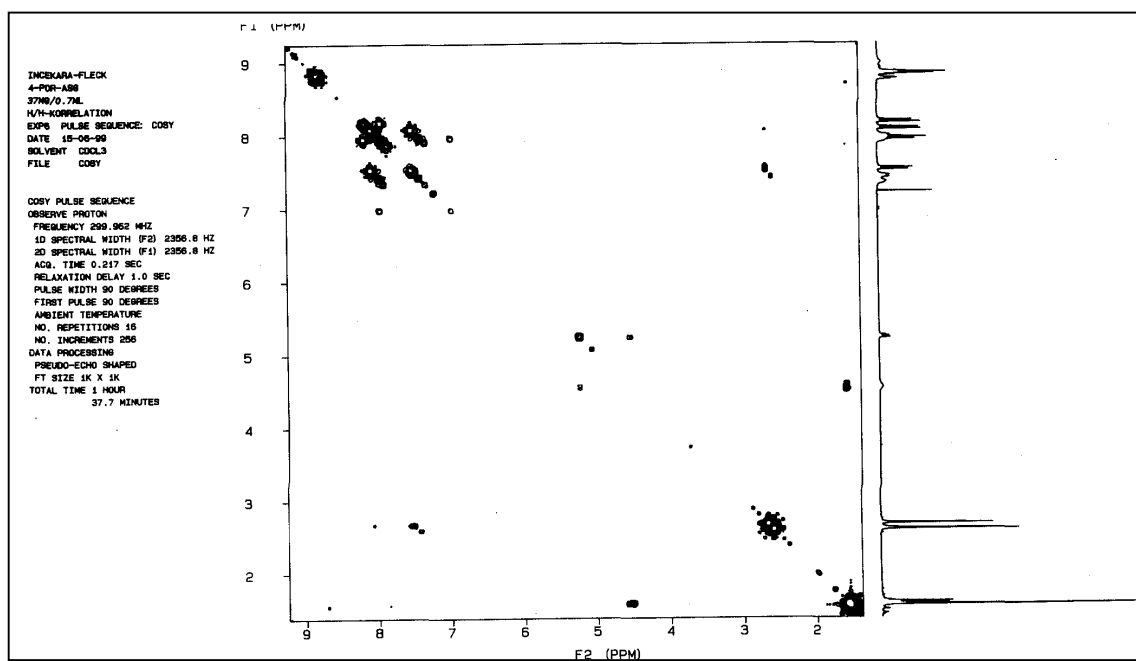


Abb. 68: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **125a** (verdünnte Probe)

δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.78	-0.01	s	-	2H	Por-NH
1.56	± 0	s	-	9H	Boc-CH ₃
1.59	+0.01	d	7.04	3H	Ala-CH ₃
2.59	+0.11	s	-	6H	10-, 20-Aryl-CH ₃
2.67	+0.04	s	-	3H	15-Aryl-CH ₃
4.54	-0.06	bm	-	1H	Ala-CH
5.24	-0.17	d	7.69	1H	Ala-NH
7.34	-	bd	4.56	2H	10-, 20-Aryl-H
7.42	-	d	6.67	2H	10-, 20-Aryl-H
7.52	+0.04	d	7.77	2H	15-Aryl-H
7.90-7.99	-	m	-	4H	10-, 20-Aryl-H
7.94	-0.03	d	8.42	2H	5-Aryl-H
8.08	+0.02	d	7.90	2H	15-Aryl-H
8.17	-0.01	d	8.46	2H	5-Aryl-H
8.75	-	d	4.40	2H	Pyrrol-H
8.80-8.90	-	m	-	6H	Pyrrol-H
8.97	-0.22	s	-	1H	NH

Tab. 14: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) einer verdünnten Probe von **125a** und die Unterschiede zu einer konzentrierteren Probe, $\Delta\delta = (\delta_{\text{verd}} - \delta_{\text{konz}})$

b) Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vom entschützten para-Isomer **126a**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist im aromatischen Bereich Ähnlichkeiten mit dem Spektrum des Aminoporphyrins **38a** auf, d.h. zwei AB-Systeme, von denen eines zu den 5-Arylprotonen gehört. Die Tolylmethylgruppen sind zu einem einzigen Singulett verschmolzen. Das Ala-NH₂ Signal ist breit und erscheint hochfeldverschoben (s. Tabelle 15, S. 106). Die Integration ergibt mehr als zwei Protonen. Daher muß man sowohl die Verbreiterung als auch die größere Signalfläche als Austauschmittelung der NH₂-Protonen mit dem im Choloform gelösten Wasser interpretieren. Für die Pyrrolprotonen

hat sich auch ein Dublett ergeben, und insgesamt sind die Signale scharf. Im COSY-Spektrum sind die Fernkopplungen zwischen den Tolylmethylgruppen mit den aromatischen Protonen zu sehen, wobei hier nun eine Unterscheidung zwischen den Methylgruppen nicht mehr möglich ist. In der Tabelle 15 sind die Daten und die gebildeten Differenzen zwischen den Daten der geschützten Verbindung **125a** dargestellt.

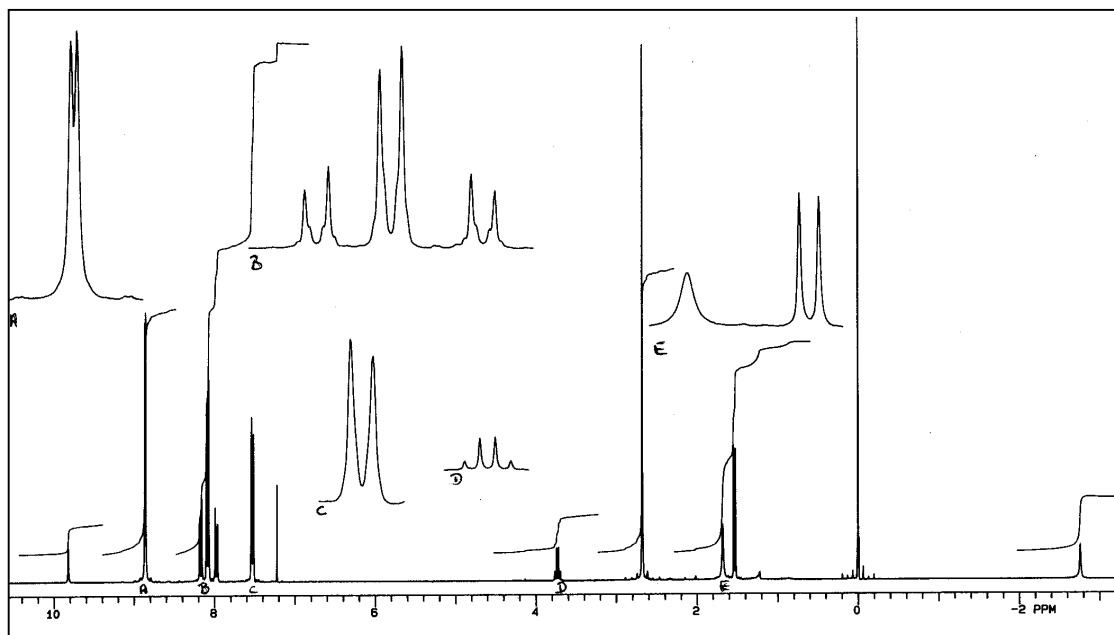


Abb. 69: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **126a**

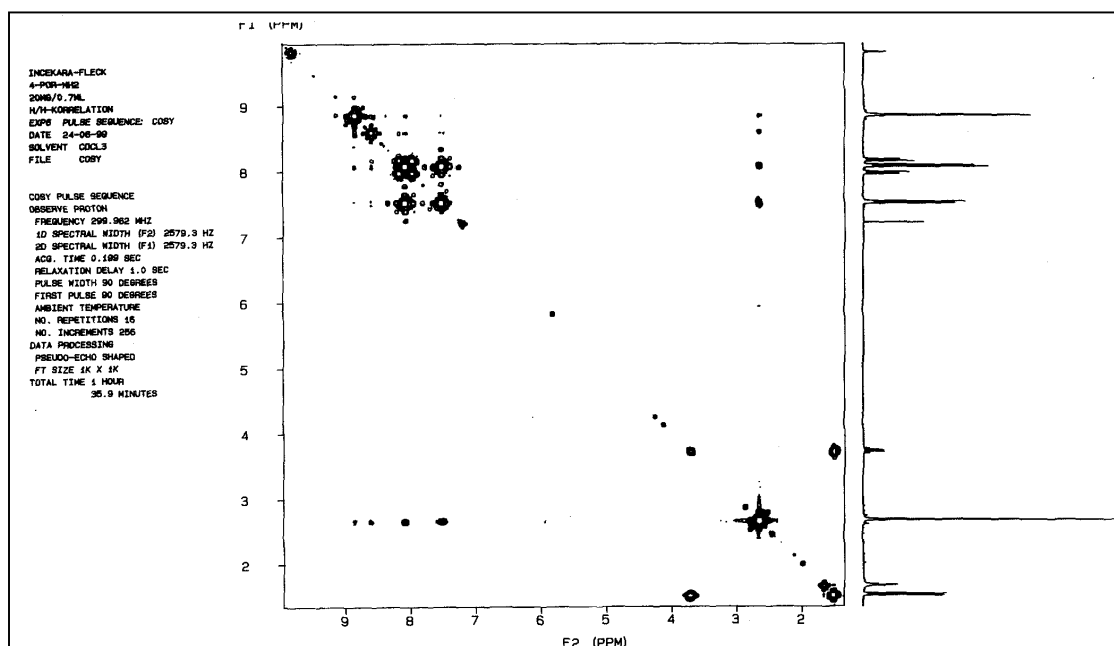


Abb. 70: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **126a**

δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.76	-0.02	s	-	2H	Por-NH
1.53	+0.06	d	7.00	3H	Ala-CH ₃
1.68	-	bs	-	„2H“	Ala-NH ₂
2.68	-	s	-	9H	10-, 15-, 20-Aryl-CH ₃
3.73	+0.81	qd	7.00	1H	Ala-CH
7.53	-0.01	d	7.97	6H	10-, 15-, 20-Aryl-H
7.97	-0.03	d	8.50	2H	5-Aryl-CH
8.08	± 0	d	7.85	6H	10-, 15-, 20-Aryl-H
8.17	± 0	d	8.42	2H	5-Aryl-H
8.86	-	d	2.20	8H	Pyrrol-H
9.82	-0.85	s	-	1H	NH

Tab. 15: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) der Verbindung **126a**, mit $\Delta\delta = (\delta_{125a} - \delta_{126a})$

c) Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom geschützten meta-Isomer **125b**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer konzentrierten Probe zeigt analog zum para-Isomer **125a** Verbreiterungen und Unschärfen beim Ala-CH, bei den aromatischen und bei den pyrrolischen Signalen. Dies läßt auf dynamische Bewegungen schließen, die ihre Ursachen in einer E/Z-Isomerie oder hier Atropisomerie haben können. Die Tatsache der Atropisomerie, daß hier zwei Isomere **125b**, nämlich α und β , vorliegen und sich ineinander umwandeln können, könnte sich ebenfalls in den Spektren bemerkbar machen und zu unscharfen Signalen führen. Eine weitere Feststellung hier ist die Dynamik im ABCD-System der 5-Aryl-H, von denen zwei unter dem sehr eng beieinander befindlichen AB-System der 10-, 15-, 20-Arylprotonen versteckt sind. Eventuell könnte dies von einer Atropisomerie herrühren, da für die 5-Arylprotonen im Falle des para-Isomers **125a** solch eine Beobachtung nicht gemacht wurde. Nur in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **125b** sind für die Tolylmethylgruppen drei Singulets zu beobachten, die laut Integration je drei H-Atomen entsprechen und von denen sogar zwei verbreitert sind. Was die Fernkopplungen in den COSY-Spektren angeht, bestehen hier gewisse Parallelen zu

dem para-Isomer **125a**. Man kann nur eine 4J - und eine sehr schwache 5J -Kopplung erkennen, die vermutlich den 15-Arylmethylprotonen zuzuordnen sind.

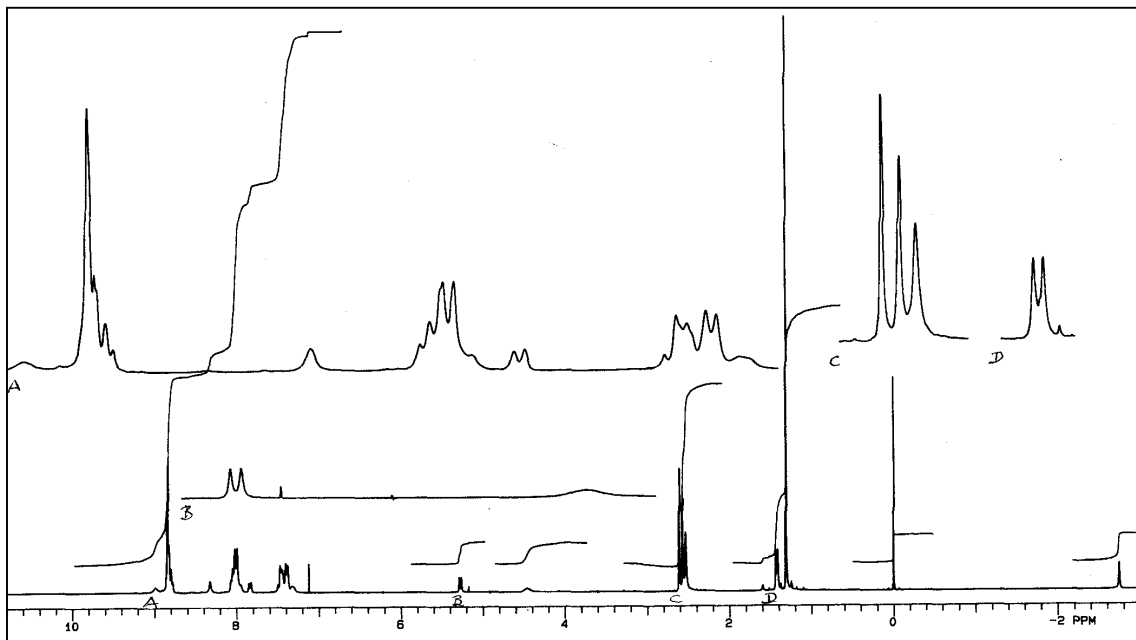


Abb. 71: ^1H -NMR₃₀₀ (CDCl_3/TMS) von **125b** (konzentrierte Probe)

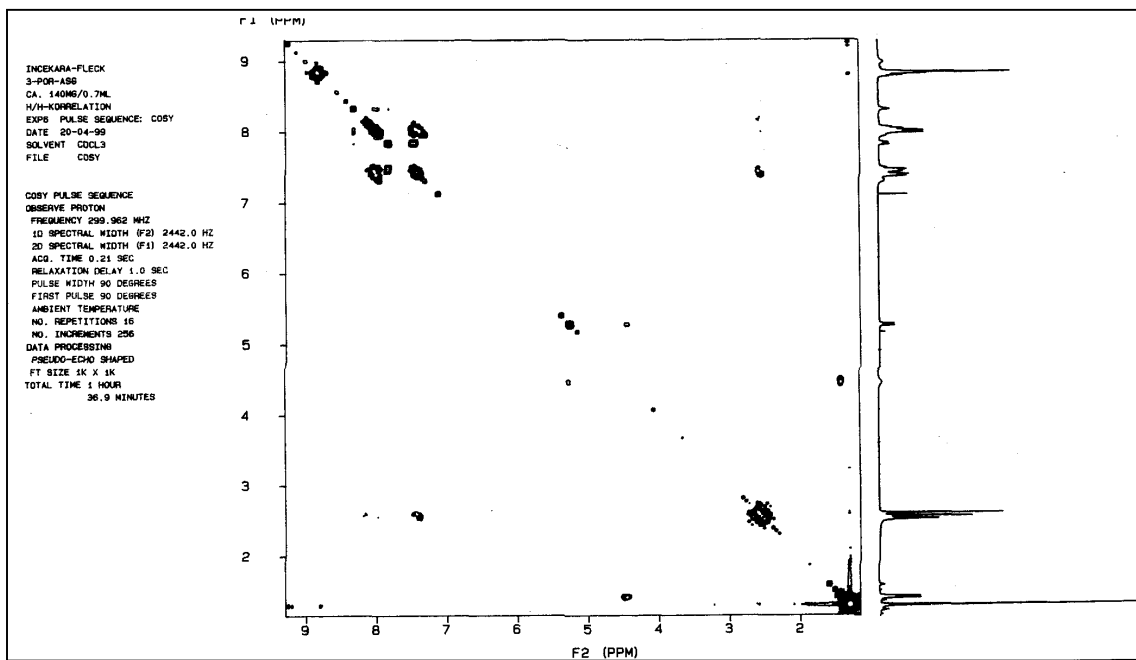


Abb. 72: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **125b** (konzentrierte Probe)

δ_1 [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.75	s	-	2H	Por-NH
1.31	s	-	9H	Boc-CH ₃
1.42	d	7.04	3H	Ala-CH ₃
2.53	s	-	3H	Aryl-CH ₃
2.57	s	-	3H	Aryl-CH ₃
2.61	s	-	3H	Aryl-CH ₃
4.45	bm	-	1H	Ala-CH
5.28	d	7.40	1H	Ala-NH
7.12-7.47	m	-	7H	5-, 10-, 15-, 20-Aryl-H
7.84	d	7.61	1H	5-Aryl-H
7.99-8.07	m	-	7H	5-, 10-, 15-, 20-Aryl-H
8.32	bs	-	1H	5-Aryl-H
8.78-8.84	m	-	8H	Pyrrol-H
8.99	s	-	1H	NH

Tab. 16: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) der Verbindung **125b**

Eine Verdünnung der Probe um das Fünffache stellt ein Spektrum dar, das man von einem „Monomer“ erwarten würde. Das Auffallende an dem verdünnten Spektrum sind die schärferen Signale und insgesamt eine Tieffeldverschiebung der Signale. Hiervon bleibt das Signal für das Ala-CH verschont. Nur für das NH-Signal ist eine Hochfeldverschiebung festzustellen. Neben dem Aggregationseffekt scheint hier auch die E/Z-Isomerie eine Rolle zu spielen. Unter dem AB-System der 10-, 15-, 20-Arylprotonen ist eines der zum 5-Arylprotonen gehörendes verstecktes Signal in Erscheinung getreten, während ein anderes immer noch verdeckt ist. Für die Pyrrolprotonen ist eine Dublettierung zu sehen. Wie beim geschützten para-Isomer **125a** ist hier eine Abnahme der Signalverbreiterung mit der Konzentration zu registrieren, was mit einer Aggregation zusammenhängen könnte.

Die erneute $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahme des Spektrums bei einer höheren Temperatur (57 °C) zeigt auf den ersten Blick ein fast identisches Spektrum. Bei genauer Analyse werden

jedoch Veränderungen in den chemischen Verschiebungen deutlich. Während bei den aromatischen und anderen Signalen kaum Veränderungen festzustellen sind, haben die NH, Ala-NH und Ala-CH eine Hochfeld- und die inneren Porphyrin-NH eine Tieffeldverschiebung erfahren. Die Signalbreite ist, wie erwartet, auf typische Werte zurückgegangen, und die Multiplizität der Signale ist deutlich zu erkennen.

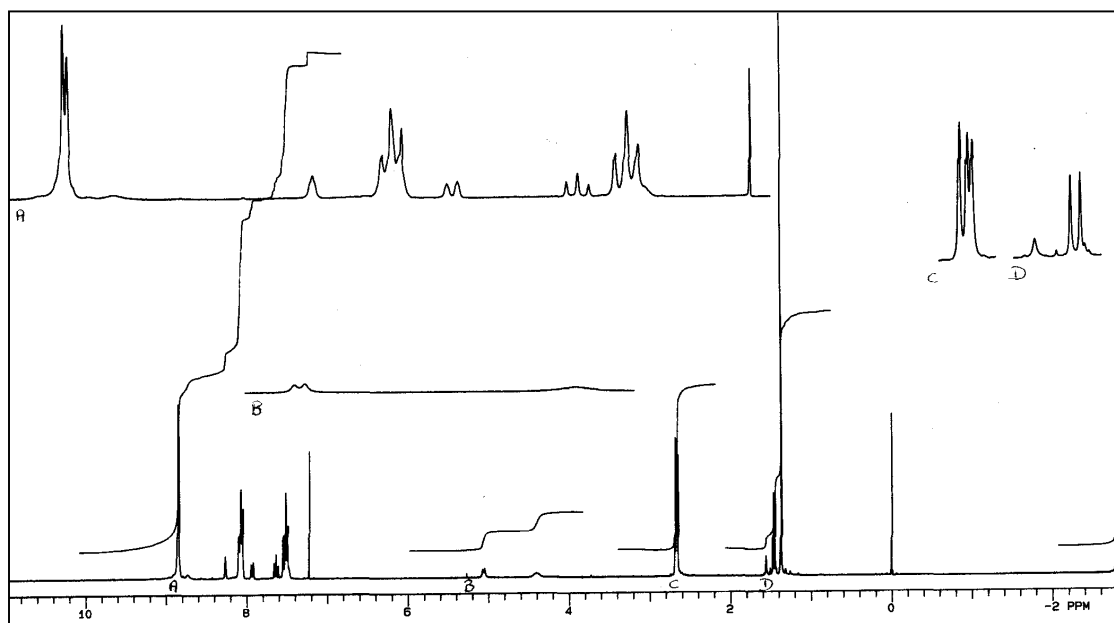


Abb. 73: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **125b** (verdünnte Probe)

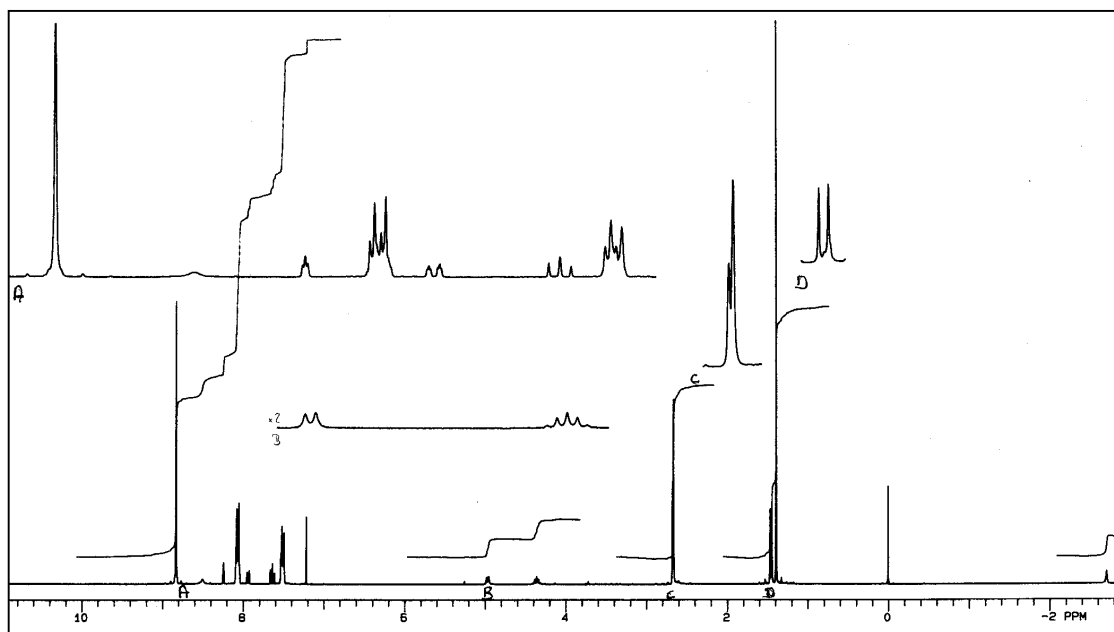


Abb. 74: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) von **125b** (verdünnte Probe auf 57 °C erhitzt)

Für die austauschenden Pyrrolprotonen ist nun ein Singulett zu sehen, und alle Signale des ABCD-Systems der 5-Aryl-H sind deutlich zu erkennen. Eine weitere wichtige Feststellung ist die Verschmelzung der drei Singulett für die drei Tolylmethylgruppen zu zwei Singulett, wie beim para-Isomer **125a**. Somit ist das Auftauchen von drei Singulett bei dieser Verbindung **125b** auf einen dynamischen Prozeß zurückzuführen, sehr wahrscheinlich auf die Atropisomerie und/oder die E/Z-Isomerie an der Urethanbindung.

Alle für Verbindung **125b** gesammelten drei ^1H -NMR-Daten wurden miteinander verglichen und Differenzen gebildet, die in der Tabelle 17 zusammengefaßt sind. Aus den Differenzen geht hervor, daß die chemischen Verschiebungsänderungen von konzentrierter zu verdünnter Probe größer sind als die durch Erwärmung hervorgerufenen. Diese Differenzen belegen das Vorhandensein von Aggregationseffekten.

Signale	$\Delta\delta_1 (\delta_{\text{konz.}} - \delta_{\text{verd.}}) [\text{ppm}]$	$\Delta\delta_1 (\delta_{\text{verd/RT}} - \delta_{57\text{ °C}}) [\text{ppm}]$
Por-NH	+0.03	+0.07
Boc-CH ₃	-0.06	-0.02
Ala-CH ₃	-0.04	+0.01
Aryl-CH ₃	-0.12	-0.01
Aryl-CH ₃	-0.10	± 0
Aryl-CH ₃	-0.07	-
Ala-CH	± 0	+0.09
Ala-NH	+0.22	+0.10
5-Aryl-H	-	-
10-, 15-, 20-Aryl-H	-0.11	± 0
10-, 15-, 20-Aryl-H	-0.06	± 0
Pyrrol-H	-	-
NH	+0.30	+0.20

Tab. 17: ^1H -NMR₃₀₀-Daten (CDCl₃/TMS) der Verbindung **125b** im Vergleich

d) Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums vom entschützten meta-Isomer 126b

Trotz einer konzentrierten Probe 126b sind in dem Spektrum keine dynamischen Prozesse zu erkennen, und alle Signale sind scharf. Sowohl für die drei Tolylmethylgruppen als auch für die Pyrrolprotonen ist nur ein Singulett zu beobachten. Das AB-System der 10-, 15-, 20-Arylprotonen und das ABCD-System der 5-Arylprotonen sind deutlich zu erkennen. Neben der erheblichen Tieffeldverschiebung für das NH und ebenso einer Hochfeldverschiebung für das Ala-CH, hat sich eine sehr große Hochfeldverschiebung für die freie Ala-NH₂ ergeben, die anscheinend wie die inneren Pyrrol-NH durch den diamagnetischen Ringstrom eine Abschirmung erfahren. Im COSY-Spektrum sieht man, neben der üblichen ^3J -Kopplungen, die ^4J - und ^5J -Kopplungen der Tolylmethylprotonen mit den aromatischen Protonen.

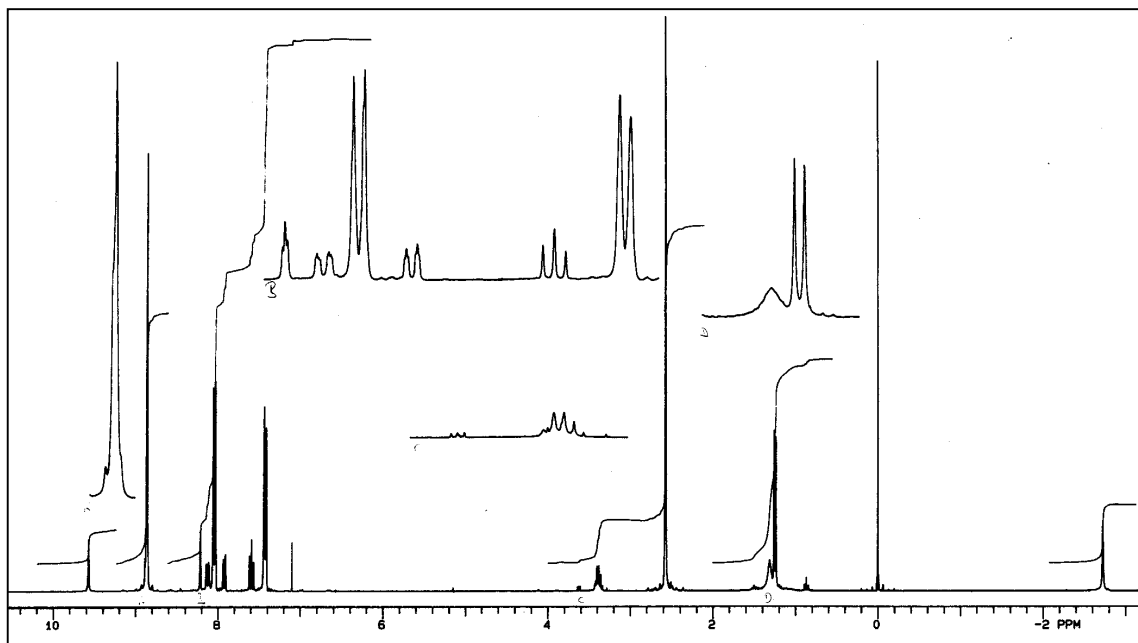


Abb. 75: ^1H -NMR₃₀₀ (CDCl₃/TMS) von 126b

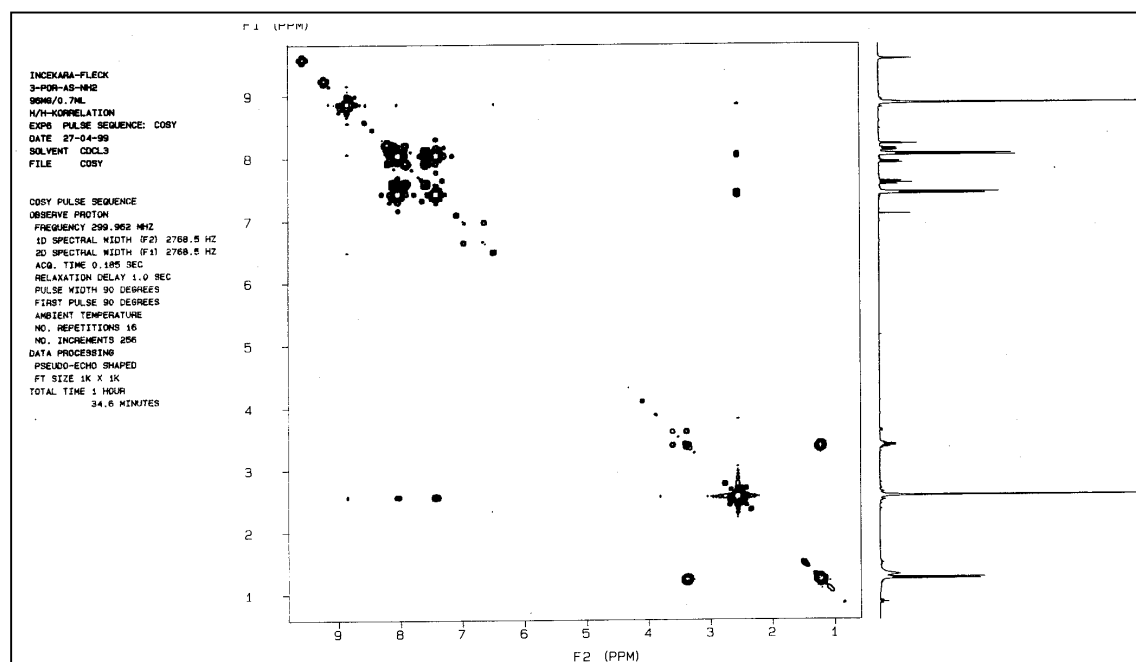


Abb. 76: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl₃/TMS) von **126b**

δ_1 [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.73	s	-	2H	Por-NH
1.25	d	7	3H	Ala-CH ₃
1.31	bs	-	2H	Ala-NH ₂
2.57	s	-	9H	Aryl-CH ₃
3.39	qd	6.96	1H	Ala-CH
7.43	d	7.41	6H	10-, 15-, 20-Aryl-H
7.56-8.22	m	-	4H	5-Aryl-H
8.04	d	7.93	6H	10-, 15-, 20-Aryl-H
8.86	s	-	8H	Pyrrol-H
9.57	s	-	1H	NH

Tab. 18: ¹H-NMR₃₀₀-Daten (CDCl₃/TMS) der Verbindung **126b**

Signale	$\Delta\delta_1 (\delta_{125b/konz}-\delta_{126b})$ [ppm]	$\Delta\delta_1 (\delta_{125b/verd}-\delta_{126b})$ [ppm]
Por-NH	+0.02	-0.05
Ala-CH ₃	+0.17	+0.21
Aryl-CH ₃	-	-
Ala-CH	+1.06	+1.06
10-, 15-,20-Aryl-H	-0.04	+0.07
10-, 15-, 20-Aryl-H	-0.04	+0.02
Pyrrol-H	-0.01	-0.03
NH	-0.58	-1.08

Tab. 19: Unterschiedsvergleich der $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) von **125b/126b**

e) Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vom geschützten ortho-Isomer **125c**

Das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist auch hier eine gewisse Unschärfe einiger aromatischer Signale auf. In diesem Falle ist bei allen Alanylsignalen eine stärkere Dynamik zu beobachten als bei **125a/b**. Auch die starke Hochfeldverschiebung der Ala-CH₃ und Boc-Methylgruppensignalen ist bemerkenswert. Neben der cis/trans-Isomerie um die C-N-Bindung und Aggregation, ist hier wie beim meta-Isomer die Atropisomerie zu berücksichtigen, die ebenfalls einen Einfluß haben könnte. In der Literatur^[196-198] wird eine vergleichbare, mit Alanin verknüpfte Verbindung (an allen meso-Positionen) beschrieben und ist NMR-spektroskopisch untersucht worden. Dort sind keine Hinweise auf dynamische Prozesse zu finden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **125c** ist das einzige von den hier untersuchten geschützten Verbindungen, in dem sich für die drei Tolylmethylgruppen ein scharfes Singulett ergeben hat, wobei theoretisch gesehen eine Aufspaltung erwartet wurde. Für die sechs Pyrrolprotonen ist ein Dublett und für zwei Protonen ein Quasi-Dublett von Dubletts oder eng beieinander liegende zwei Dubletts zu sehen. Unmittelbar vor diesen befindet sich auch ein zum ABCD-System der 5-Arylprotonen gehörendes Dublett. Sonst sieht man hier positionsbedingt eine noch stärkere Beeinflussung der chemischen Verschiebungen für die Protonen der ortho-Substituenten, die durch den Ringstrom eine Abschirmung erfahren und somit bei hohen Feldern erscheinen (z.B. NH). Das AB-System der 10-15-, 20-Arylprotonen ist

kaum zu erkennen und scheint sich aufgespalten zu haben, wobei es zwei Signale der 5-Arylprotonen verdeckt. Im COSY-Spektrum sind die Fernkopplungen der Tolylmethylprotonen mit den Arylprotonen zu sehen.

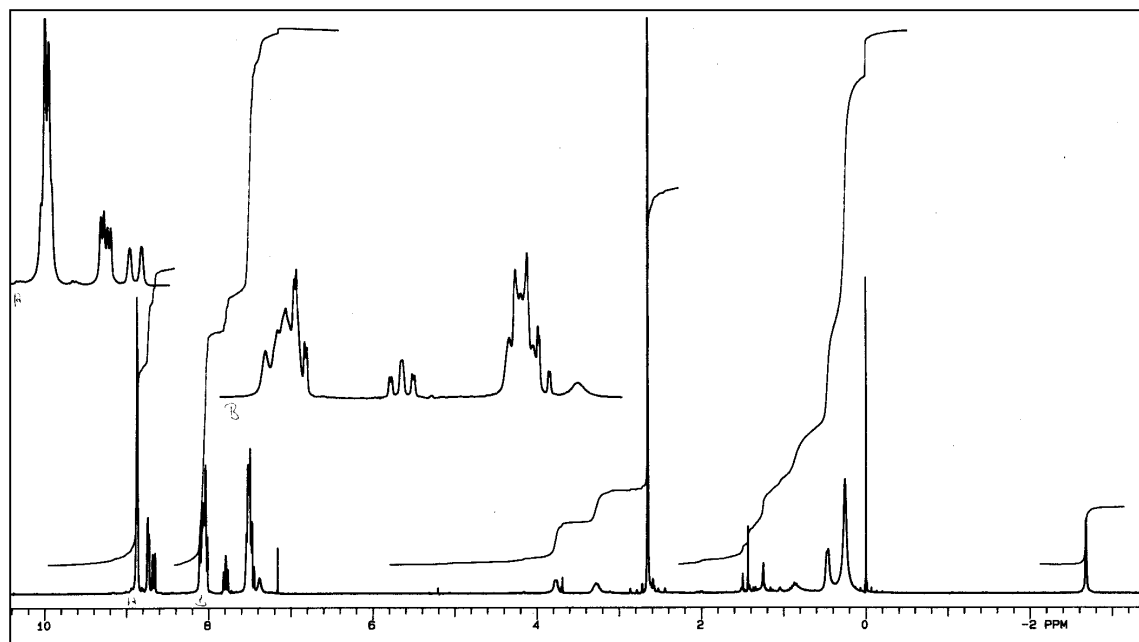


Abb. 77: ^1H -NMR₃₀₀ (CDCl_3/TMS) von **125c**

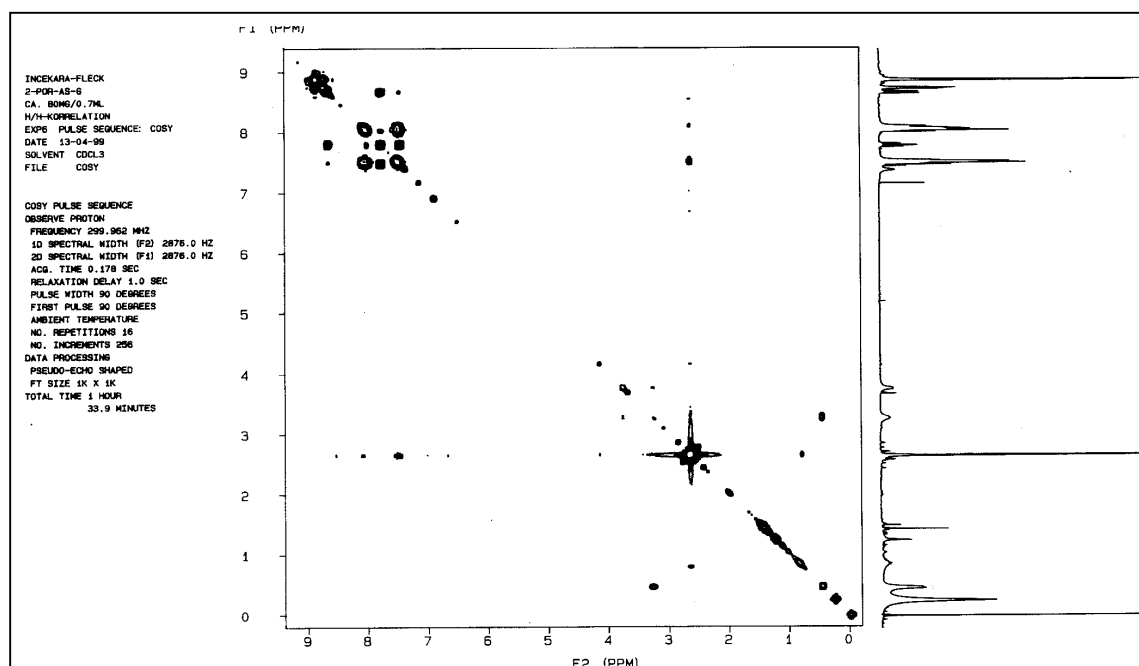


Abb. 78: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **125c**

δ_1 [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.68	s	-	2H	Por-NH
0.25	bs	-	9H	Boc-CH ₃
0.47	bd	5.49	3H	Ala-CH ₃
2.57	s	-	9H	Aryl-CH ₃
3.35	bm	-	1H	Ala-CH
3.77	bd	4.93	1H	Ala-NH
7.38	bs	-	1H	NH
7.45-7.77	m	-	7H	5-, 10-, 15-, 20-Aryl-H
7.81	m	-	1H	5-Aryl-H
8.01-8.11	m	-	7H	5-, 10-, 15-, 20-Aryl-H
8.67	d	8.42	1H	5-Aryl-H
8.74	dd	2.20; 4.76	2H	Pyrrol-H
8.88	d	2.56	6H	Pyrrol-H

Tab. 20: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) vom **125c**

d) Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vom entschützten ortho-Isomer **126c**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist Parallelen mit dem des entschützten para- **126a** und insbesondere dem des meta-Isomers **126b** auf. Wie bei den Spektren dieser beiden Verbindungen, zeigt sich auch für **126c** für die Tolylmethylgruppen nur ein Singulett, wobei die Signale scharf und deutlich erkennbar sind. Unmittelbar an den Flanken des AB-Systems der 10-, 15-, 20-Arylprotonen befinden sich zwei Signale des ABCD-Systems der 5-Arylprotonen und eines ist sehr eng bei den Pyrrolsignalen. Die Aufspaltung der Signale der sechs Pyrrolprotonen ist nur schwach zu erkennen, aber insgesamt ist es bei zwei verschiedenen Signalen geblieben, die laut Integration für zwei und sechs Pyrrolprotonen stehen. Das Ala-CH und Ala-NH₂ sind von einer starken Hochfeld- und das Ala-CH₃ von einer Tieffeldverschiebung betroffen. Im COSY-Spektrum sind hier ebenfalls die Fernkopplungen der Tolylmethylprotonen mit den Arylprotonen deutlicher zu erkennen.

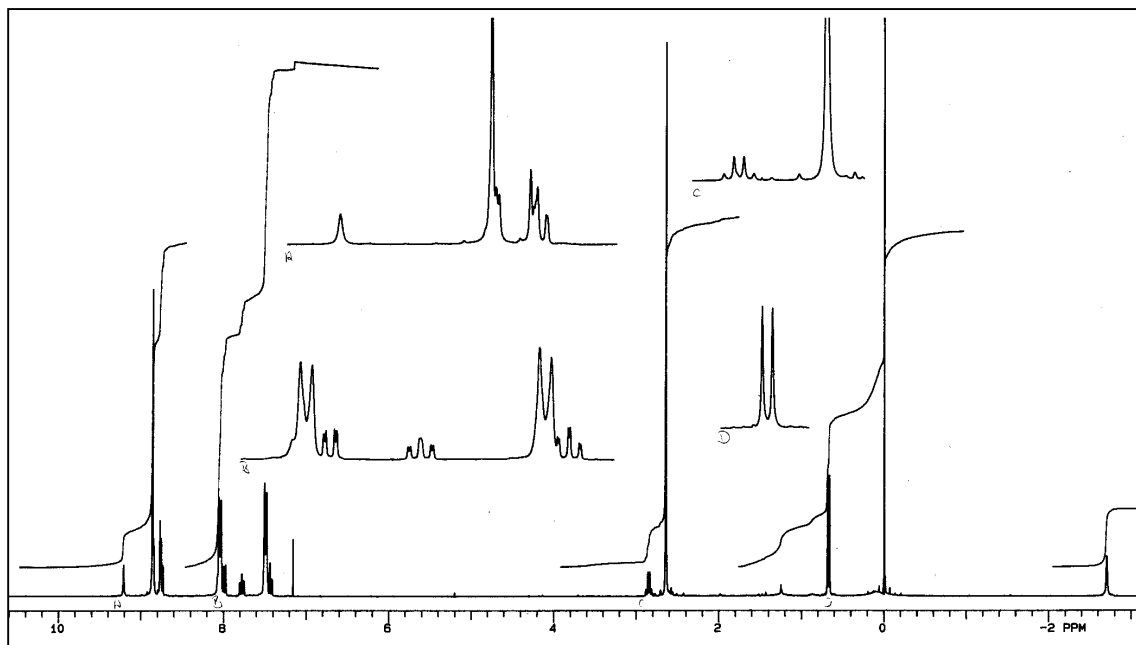


Abb. 79: ^1H -NMR₃₀₀ (CDCl_3/TMS) von **126c**

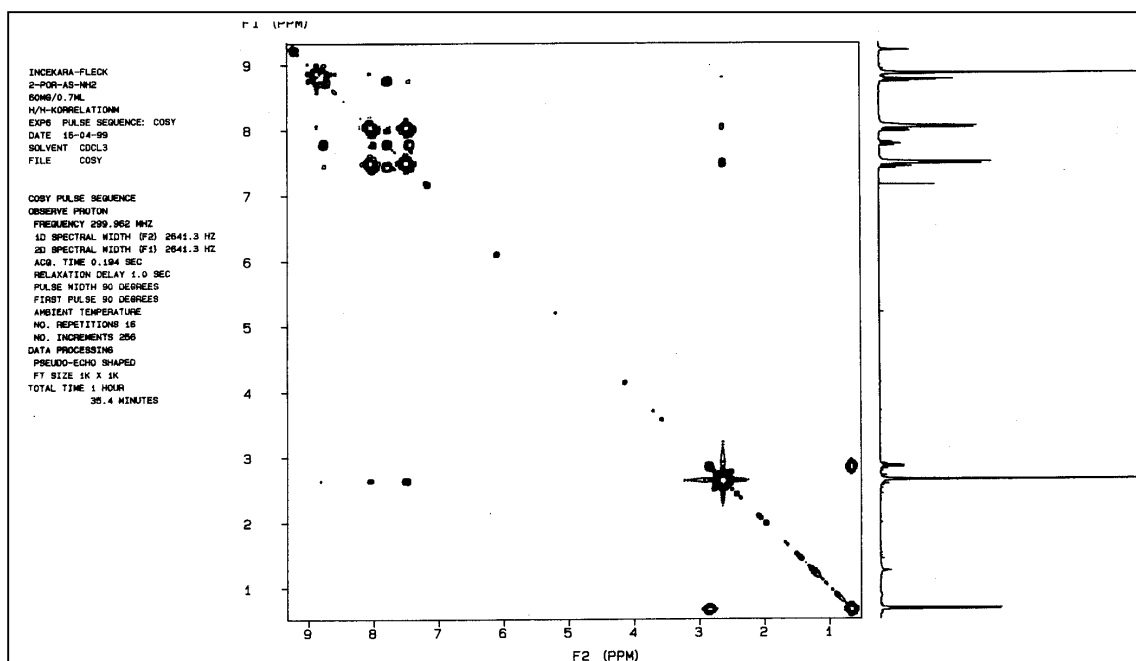


Abb. 80: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **126c**

δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Intensität	Zuordnung
-2.70	+0.02	s	-	2H	Por-NH
0.01	-	bs	-	2H	Ala-NH ₂
0.68	-0.21	d	6.95	2H	Ala-CH ₃
2.65	-0.08	s	-	9H	10-,15-, 20-Aryl-CH ₃
2.85	+0.50	qd	7.00	1H	Ala-CH
7.41-7.81	-	m	-	3H	5-Aryl-H
7.50	+0.01	d	8.05	6H	10-, 15-, 20-Aryl-CH
8.05	± 0	d	8.14	6H	10-, 15-,20-Aryl-H
8.74	-0.07	bm	-	1H	5-Aryl-H
8.77	-0.03	m	-	2H	Pyrrol-H
8.86	+0.02	m	-	6H	Pyrrol-H
9.22	-1.84	s	-	1H	NH

Tab. 21: $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Daten (CDCl_3/TMS) von **126c**, mit $\Delta\delta = (\delta_{\text{geschützt}} - \delta_{\text{entschützt}})$

3.7.3.2 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie der Verbindungen **125a/b/c** und **126a/b/c**

Die Schwierigkeit der $^{13}\text{C-NMR}$ -Aufnahmen verdünnter Proben mit den zur Verfügung stehenden Spektrometern und das Auftreten von Aggregationseffekten in konzentrierten Proben führt zu Problemen bei der spektroskopischen Charakterisierung. Speziell bei den unkomplexierten Porphyrinen können die dynamischen Prozesse, wie die NH-Tautomerie, bei Raumtemperatur zu Verbreiterung der Pyrrolsignale führen. Hiervon sind insbesondere die α -Kohlenstoffatome betroffen, die in manchen Fällen nicht mehr beobachtet werden können^{[137],[199,200]}. Bei den hier synthetisierten Tetraarylporphyrinen **125a/b/c** und **126a/b/c** kommt, neben dieser Tautomerie und der cis/trans-Isomerie, für die meta- und ortho-Isomere die Atropisomerie hinzu, die einen Rotations-prozeß der an den entsprechenden Positionen befindlichen Substituenten darstellt.

In der Literatur wird über die Auswirkungen dieses Prozesses auf ^1H -NMR-Signale berichtet, aber die Informationen über die Folgen für ^{13}C -NMR-Signale sind rar^[199,200].

Mit Hilfe von DEPT- und HETCOR-Spektren konnte eine Zuordnung der Signale erreicht werden. Für die Zuordnung der quartenären aromatischen Kohlenstoffe wurde das Inkrementensystem angewandt, und für die Porphyrinsignale wurden die bekannten Literaturdaten von TPP zu Hilfe genommen^[199,200]. Für alle hier untersuchten Porphyrine sieht man in allen Spektren die Folge der NH-Tautomerie als verbreiterte Signale der α -Pyrrolkohlenstoffe. Weiterhin ist es zu einigen eng beieinander liegenden Mehrfachaufspaltungen von Signalen gekommen. Diese sind teilweise verbreitert und weisen die Effekte auf, wie sie in Kapitel 3.7.3.1 beschrieben wurden.

a) Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren der geschützten Porphyrinderivate 125a, 126b und 126c

Wie in den ^1H -NMR-Spektren von 125a eine zweifache und im Falle von 125b eine dreifache Aufspaltung der drei Tolylmethylgruppen zu sehen ist, so finden sich auch in den ^{13}C -NMR-Spektren für diese Methylkohlenstoffatome zwei Signale für das para-125a und drei für das meta-Isomer 125b. Für das ortho-Isomer 125c ist nur ein Signal für die Methylkohlenstoffe zu sehen, was in Analogie zu dem Singulett für die neun Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum steht. Diese Aufspaltung setzt sich auch bei den tertiären Kohlenstoffen der 10-, 15-, 20-Aromaten für alle drei Isomere fort. Beim para-Isomer 125a entsprechend der Aufspaltung im ^1H -Spektrum sind die Doppelsignale bei 127 ppm und 134 ppm als tertiäre Kohlenstoffe der 10-, 20- und 15-Aromaten identifiziert worden. Im Falle der meta-Verbindung 125b sind für diese Kohlenstoffe bei 127 ppm ein Doppelsignal (vermutlich 10-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$ und 15-Aryl- $\underline{\text{CH}}$) und bei 134 ppm nur ein Signal für alle tertiären Kohlenstoffe der 10-, 15-, 20-Aromaten zu sehen, was sich eventuell zufällig ergeben hat. Weiterhin sind die Signale für Ala- $\underline{\text{CH}}$ bei 50 ppm und Ala- $\underline{\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)}$ bei 156 ppm etwas verbreitert. Hier sind erneut Parallelen zur para-Verbindung 125a, denn diese Verbreiterung findet sich dort beim tertiären Alaninkohlenstoff wieder. Es scheint so, als ob diese Verbreiterung von der Konzentration abhängt, da in beiden Fällen NMR-Aufnahmen mit sehr konzentrierten Proben gemacht wurden. Im Falle des ortho-Isomers 125c zeigt sich für die tertiären aromatischen Koh-

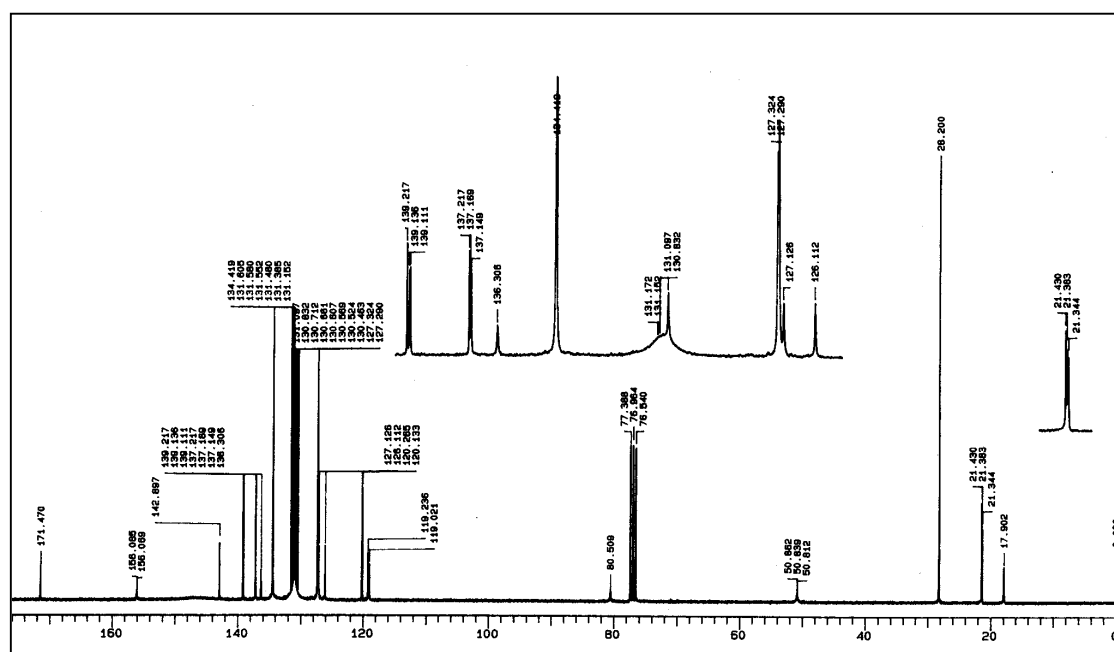
lenstoffe ein leicht verbreitertes Doppelsignal bei 127 ppm und ein verbreitertes Doppelsignal bei 134 ppm, was eventuell von Atropisomerie herrühren könnte. Trotz der Berücksichtigung von Aggregation, der die größte Rolle zugeschrieben wird, Atropisomerie, E/Z-Isomerie an der C-N-Bindung und eventuell Epimerisierung, wobei das letztere auszuschließen wäre, sind all die geschilderten Resultate nicht in Einklang zu bringen. Ein Vergleich der in verschiedenen Konzentrationen gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren von **125a** zeigt neben den oben erwähnten Ergebnissen, daß die in den ^1H -NMR-Spektren festgestellten chemischen Verschiebungen sich auch in den ^{13}C -Spektren widerspiegeln. Das Spektrum des meta-Produkts **125b** enthält viel mehr Signale für die β -Pyrrolkohlenstoffe als das der anderen beiden Isomere. Bei der Vielfalt der Effekte in den NMR-Spektren sind Spekulationen keine Grenzen gesetzt. Es stellt sich die Frage, ob diese Effekte einzeln je aufgeklärt werden können.

δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	Zuordnung
17.62	+0.31	Ala- $\underline{\text{CH}}_3$	131.06	-	β -Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$
21.41	-0.13	10-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}_3$	131.09	-	β -Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$
21.49	-0.05	15-Aryl- $\underline{\text{CH}}_3$	134.38	-0.13	10-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
28.41	± 0	$\text{CO}_2\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$	134.48	-0.03	15-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
51.05	+0.01	Ala- $\underline{\text{CH}}$	135.08	-0.02	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
80.92	-0.12	$\text{CO}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	137.17	-0.17	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
118.00	+0.02	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	137.22	-0.01	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
119.22	+0.01	meso-C	137.27	-	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
120.08	-0.08	meso-C	137.59	-	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
120.15	-0.05	meso-C	138.20	-	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
127.28	-0.14	15-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	139.13	-0.13	5-Aryl- $\underline{\text{C}}$
127.37	-0.03	10-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	139.26	-0.02	5-Aryl- $\underline{\text{C}}$
130.93	-	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$ (β)	156.32	+0.05	$\underline{\text{CO}}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
130.98	-	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$ (β)	171.26	+0.30	PorPhNH $\underline{\text{CO}}$ Ala

Tab. 22: ^{13}C -NMR₇₅-Daten der verdünnten Probe von **125a**, mit $\Delta\delta = (\delta_{\text{konz}} - \delta_{\text{verd}})$

δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
17.90	Ala- <u>C</u> H ₃	130.71	Pyrrol- <u>C</u> H
21.41	Aryl- <u>C</u> H ₃	130.83	5-Aryl- <u>C</u> H
21.49	Aryl- <u>C</u> H ₃	131.10	Pyrrol- <u>C</u> H
21.43	Aryl- <u>C</u> H ₃	131.15	Pyrrol- <u>C</u> H
28.20	CO ₂ C(<u>C</u> H ₃) ₃	131.39	Pyrrol- <u>C</u> H
50.84	Ala- <u>C</u> H	131.48	Pyrrol- <u>C</u> H
80.51	CO ₂ <u>C</u> (CH ₃) ₃	131.55	Pyrrol- <u>C</u> H
119.02	meso-C	131.58	Pyrrol- <u>C</u> H
119.24	5-Aryl- <u>C</u> H	131.61	Pyrrol- <u>C</u> H
120.13	meso-C	134.42	10-, 15-, 20-Aryl- <u>C</u> H
120.27	meso-C	136.31	Pyrrol- <u>C</u>
126.11	5-Aryl- <u>C</u> H	137.15	Pyrrol- <u>C</u>
127.13	5-Aryl- <u>C</u> H	137.17	Pyrrol- <u>C</u>
127.29	10-, 15-, 20-Aryl- <u>C</u> H	137.22	Pyrrol- <u>C</u>
127.39	10-, 15-, 20-Aryl- <u>C</u> H	139.11	Aryl- <u>C</u>
130.46	Pyrrol- <u>C</u> H	139.14	Aryl- <u>C</u>
130.52	Pyrrol- <u>C</u> H	139.22	Aryl- <u>C</u>
130.57	Pyrrol- <u>C</u> H	142.89	5-Aryl- <u>C</u>
130.61	Pyrrol- <u>C</u> H	156.08	<u>C</u> O ₂ C(CH ₃) ₃
130.66	Pyrrol- <u>C</u> H	171.26	PorPhNH <u>C</u> OAla

Tab. 23: ¹³C-NMR₇₅-Daten (CDCl₃/TMS) vom geschützten meta-Produkt **125b**

Abb. 83: ^{13}C -NMR₇₅ (CDCl_3/TMS) von **125b**

δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
17.91	Ala- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	131.24	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$
21.47	Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	131.31	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$
27.05	$\text{CO}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	131.35	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$
50.27	Ala- $\underline{\text{C}}\text{H}$	131.46	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$
78.95	$\text{CO}_2\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	131.54	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$
112.39	meso-C	132.08	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$
120.54	meso-C	134.42	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$
121.03	5-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$	134.51	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$
121.18	meso-C	134.65	5-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$
123.13	5-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$	137.45	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
127.40	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$	138.20	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
127.47	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$	138.84	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
129.46	5-Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$	139.09	Aryl- $\underline{\text{C}}$
131.08	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$	154.01	$\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
131.12	Pyrrol- $\underline{\text{C}}\text{H}$	170.65	PorPhNH $\underline{\text{C}}\text{OAla}$

Tab. 24: ^{13}C -NMR₇₅-Datem (CDCl_3/TMS) vom geschützten ortho-Produkt **125c**

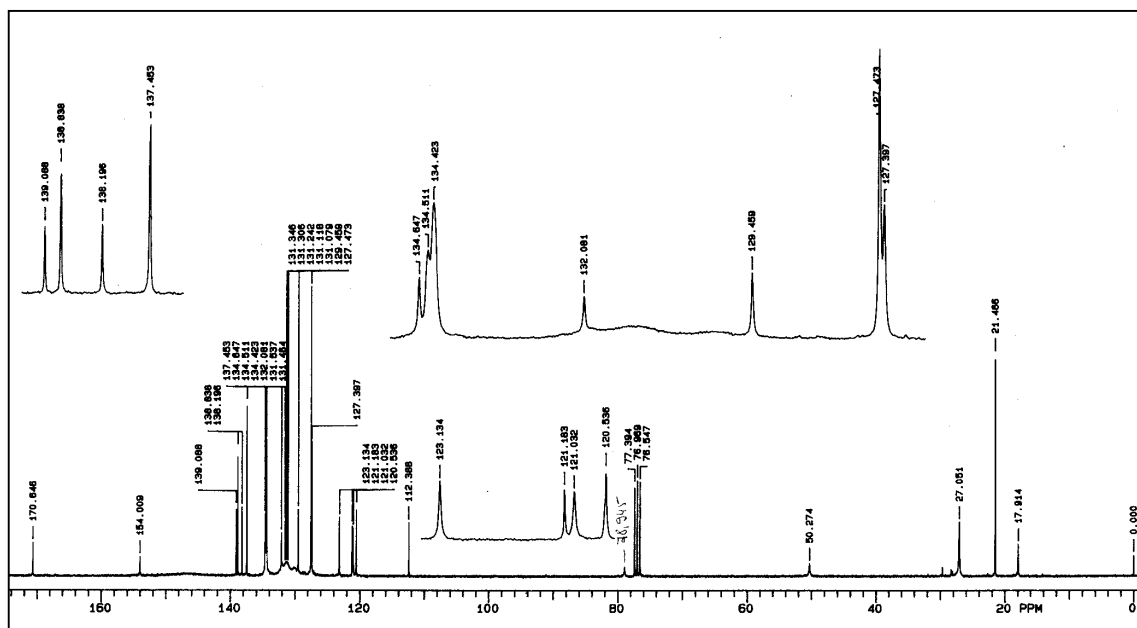
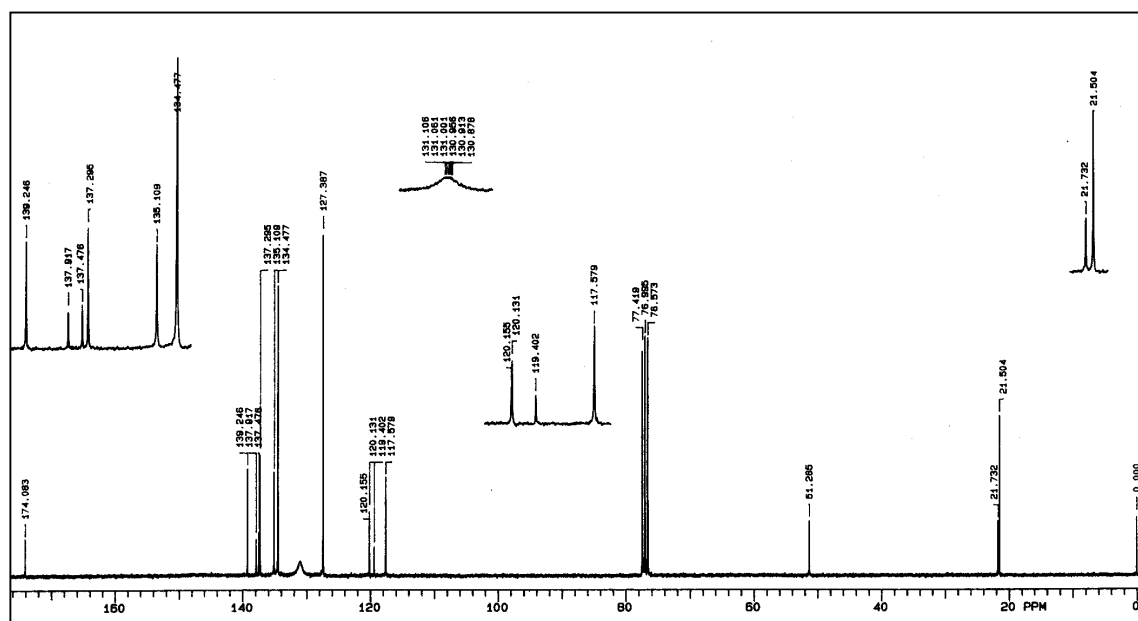


Abb. 84: ^{13}C -NMR₇₅ (CDCl_3/TMS) von **125c**

b) Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren der entschützten Porphyrinderivate **126a, **126b** und **126c****

Eigentlich gibt es bei diesen Derivaten nicht viel bemerkenswertes zu berichten, alle Signale sind deutlich erkennbar. Wie in den ^1H -NMR-Spektren von allen entschützten Porphyrinverbindungen **126a/b/c** für die Tolylmethylgruppen ein einziges Singulett zu finden ist, so ist auch in ihren ^{13}C -NMR-Spektren nur ein Signal für deren Kohlenstoffe zu sehen. Während bei diesen Tatsachen, wie erwartet für die tertiären Kohlenstoffe der 10-, 15-, 20-Aromaten je ein Signal in den Spektren von para- **126a** und meta-Isomeren **126b** beobachtet wird, fällt diese Erwartung beim ortho-Isomer **126c** aus dem Rahmen. So haben sich für diese tertiären Kohlenstoffe je ein Doppelsignal bei 127 und 134 ppm ergeben, die ebenfalls verbreitert sind. Ob diese Dynamik auf die bisher diskutierten Effekte zurückzuführen ist oder ein neuer Effekt ist, bleibt Spekulation. Ansonsten sind in den Spektren der Verbindungen **126b/c** kaum Signale für die β -Pyrrol-C-Atome vorhanden, trotz konzentrierter Proben.


 Abb. 85: $^{13}\text{C-NMR}_{75}$ (CDCl_3/TMS) von **126a**

δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
21.50	Aryl- $\underline{\text{CH}}_3$	131.00	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$
21.73	Ala- $\underline{\text{CH}}_3$	131.06	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$
51.29	Ala- $\underline{\text{CH}}$	131.11	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$
117.58	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	134.48	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
119.40	meso-C	135.11	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
120.13	meso-C	137.30	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
120.16	meso-C	137.48	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
127.39	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	137.92	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
130.38	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$	139.25	Aryl- $\underline{\text{C}}$
130.91	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$	174.08	PorPhNH $\underline{\text{CO}}$ Ala
130.96	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$		

 Tab. 25: $^{13}\text{C-NMR}_{75}$ -Daten vom (CDCl_3/TMS) entschützten para-Produkt **126a**

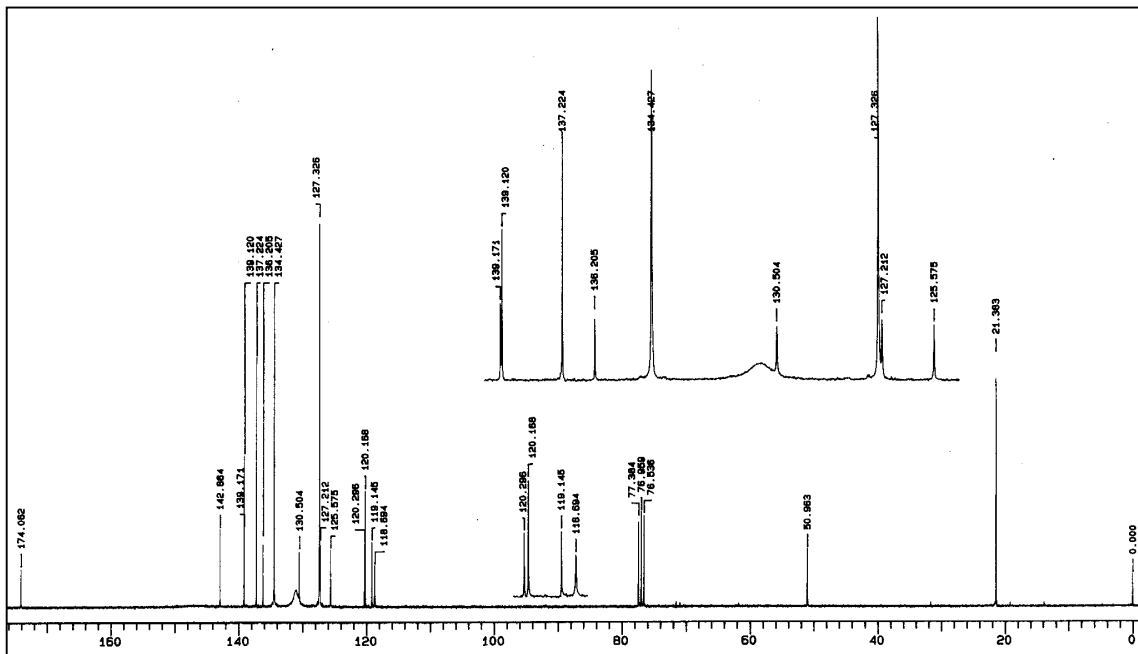
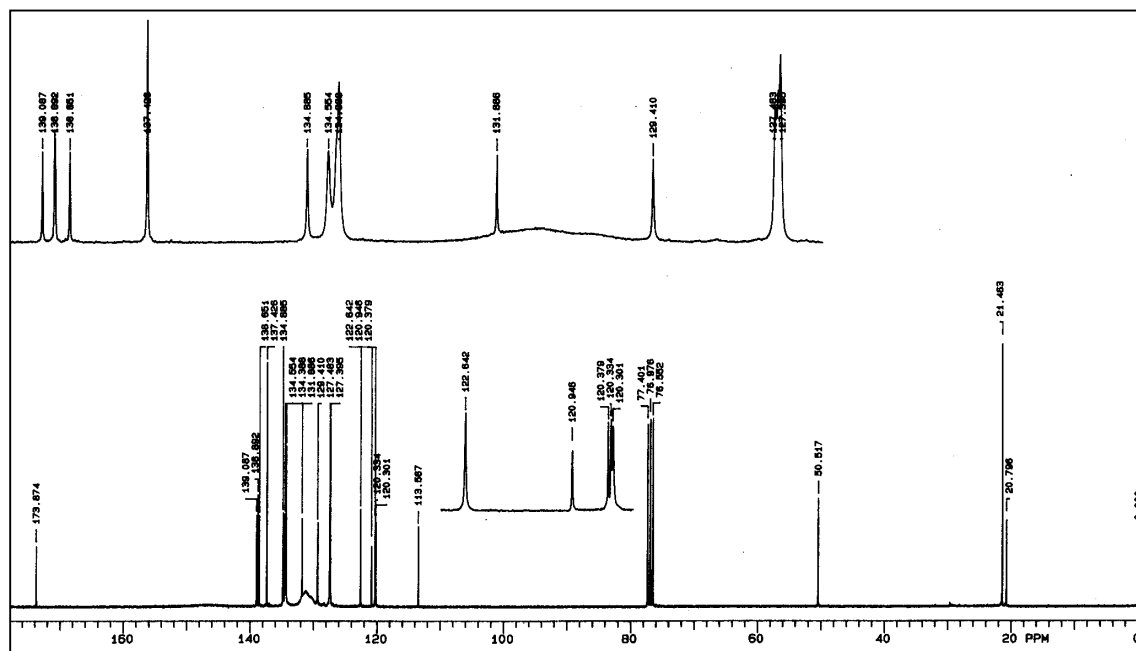


Abb. 86: ^{13}C -NMR₇₅ (CDCl₃/TMS) von **126b**

δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
21.38	Aryl- <u>C</u> H ₃ / Ala- <u>C</u> H ₃	130.50	5-Aryl- <u>C</u> H
50.96	Ala- <u>C</u> H	134.48	10-, 15-, 20-Aryl- <u>C</u> H
118.69	5-Aryl- <u>C</u> H	136.21	Pyrrol- <u>C</u>
119.15	meso-C	137.22	Pyrrol- <u>C</u>
120.17	meso-C	139.12	Pyrrol- <u>C</u>
120.30	meso-C	139.17	Aryl- <u>C</u>
125.58	5-Aryl- <u>C</u> H	142.87	Aryl-C
127.21	5-Aryl- <u>C</u> H	174.08	PorPhNH <u>C</u> OAla
127.33	10-, 15-, 20-Aryl- <u>C</u> H		

Tab. 26: ^{13}C -NMR₇₅-Daten (CDCl_3/TMS) vom entschützten meta-Isomer **126b**


 Abb. 87: ^{13}C -NMR₇₅ (CDCl_3/TMS) von **126c**

δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
20.80	Ala- $\underline{\text{CH}}_3$	129.41	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
21.46	Aryl- $\underline{\text{CH}}_3$	131.89	Pyrrol- $\underline{\text{CH}}$
50.52	Ala- $\underline{\text{CH}}$	134.39	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
113.57	meso-C	134.55	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
120.30	meso-C	134.89	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$
120.33	meso-C	137.43	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
120.38	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	138.65	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
120.95	meso-C	138.89	Pyrrol- $\underline{\text{C}}$
122.64	5-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	139.09	Aryl- $\underline{\text{C}}$
127.40	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$	173.87	PorPhNH $\underline{\text{CO}}$ Ala
127.48	10-, 15-, 20-Aryl- $\underline{\text{CH}}$		

 Tab. 27: ^{13}C -NMR₇₅-Daten (CDCl_3/TMS) vom entschützten ortho-Produkt **126c**

3.8 Synthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden

Neben der angestrebten Variation des Abstandes und der Orientierung der beiden chromophoren Systeme zueinander über eine para-, meta- und ortho-Verknüpfung, ist die Herstellung mehrerer Carotino-Porphyrin-Dyaden auch mit anderen Carotinoidendgruppen gelungen. Bisher wurden in der Literatur lediglich Dyaden beschrieben, die nur aus β -Carotinendgruppe mit der üblichen Polyenkettengänge bestehen. In dieser Arbeit werden erstmals Verbindungen mit Endgruppen aus der Klasse der Xanthophylle beschrieben. Alle Verbindungen sind in chlorierten Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Chloroform oder in Aceton gut löslich.

3.8.1 Synthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden mit β -Carotinendgruppe

Hierzu werden die mit L-Alanin verknüpften Porphyrine **126a/b/c** mit Carotinoidsäure **39** durch Aktivierung mit PyCloP **82** gekuppelt. Zur Verknüpfung werden die entsprechenden Porphyrine **126a/b/c**, die Carotinoidsäure **39** und PyCloP **82** unter Argonatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von DIEA als Base bei Raumtemperatur gerührt. Im Falle des para-verknüpften Carotino-Porphyrins **127a** wurden zur Kupplung 1.5, 2.5 und 3 Moläquivalente PyCloP **82** eingesetzt. Hierbei zeigte sich, daß es ausreicht, das Kupplungsreagenz **82** im 1.5 fachen Überschuß einzusetzen, um die maximale Ausbeute (nach Reinigung) zu erzielen. Für die Reinigung des Produktes **127a** an Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Methanol (10:1) reicht leider eine einmalige säulenchromatographische Trennung nicht aus. Nach einer weiteren Chromatographie wurde das Produkt **127a** rein mit einer Ausbeute von 35 % isoliert und mit den üblichen spektroskopischen Methoden vollständig charakterisiert.

Zur Umsetzung zum meta-Produkt **127b** wurden 1, 1.1 und 1.2 fache Überschüsse an PyCloP **82** eingesetzt und eine Ausbeute von 36 % erreicht, wobei eine Reaktionszeit von 1-2 Tagen notwendig ist. Die chromatographische Reinigung an Kieselgel gelingt mit dem Eluationsmittel Dichlormethan/Methanol (15:1) und ist im Vergleich zum para-Produkt **127a** aufwendiger.

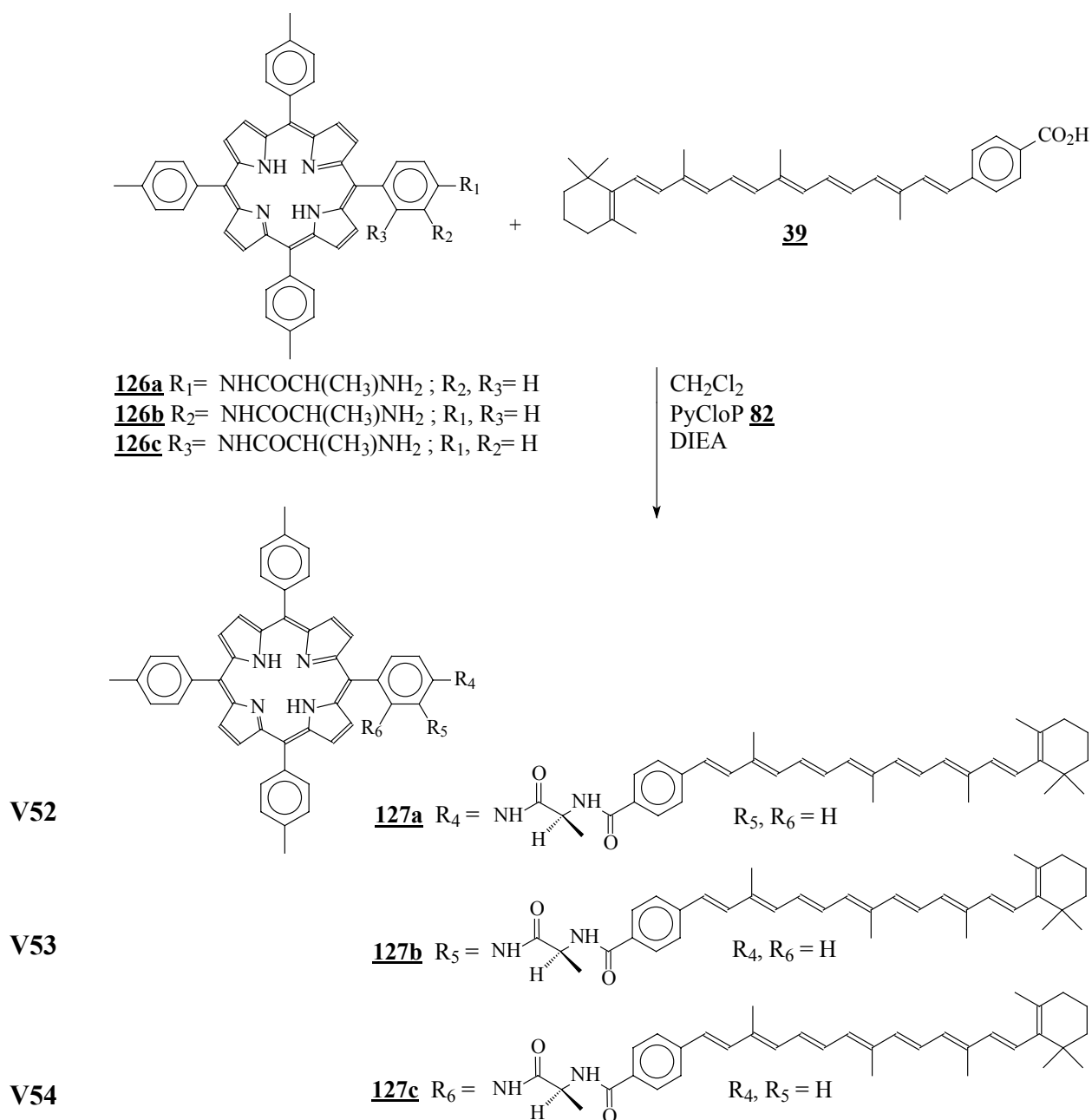


Abb. 88: Syntheschema der para-, meta- und ortho-verknüpften Carotino-Porphyrin-Dyaden **127a/b/c**

Für die Herstellung des ortho-Produktes **127c** wurden 1 und 2 Moläquivalente an PyCloP **82** eingesetzt, wobei sich bei einer Reaktionsdauer von 2-3 Tagen der Reaktionsansatz mit doppeltem Überschuß bewährt hat. Nach einer Reaktionsdauer von 2-3 Tagen wurde die mehrmalige Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether (8:1)

vollzogen, und die Isolierung dieses instabilen Produktes **127c** gelang mit nur 6 %. Schon bei den Reinigungsarbeiten war zu beobachten, daß das Produkt **127c** zerfällt, daher konnte es trotz zahlreicher und großer Reaktionsansätze nie in solchen Mengen isoliert werden, daß eine vollständige Charakterisierung möglich gewesen wäre. Lediglich eine UV/Vis- und MS-spektroskopische Charakterisierung war möglich.

3.8.1.1 UV/Vis-Spektroskopie der Carotino-Porphyrin-Dyaden **127a/b/c**

Bei Betrachtung der UV/Vis-Spektren der Carotino-Porphyrin-Dyaden geht deutlich hervor, daß sich die Spektren dieser Bichromophore aus den Spektren der ungekoppelten Chromophore additiv zusammensetzen. Dies zeigt, daß sich die beiden Chromophore im Bichromophor gegenseitig nicht beeinflussen. Auch hier macht sich die Aggregationsfreudigkeit der Porphyrine bemerkbar. So konnte eine starke Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit der UV/Vis-Spektren festgestellt werden. Während bei Konzentrationen zwischen 10^{-6} - 10^{-5} M in Chloroform Aggregationseffekte ausgeprägter sind (vgl. Abb. 90/91, S. 130/131), beobachtet man in diesem Konzentrationsbereich im polar aprotischen Lösungsmittel Aceton das „Monomeren“-Spektrum. Diese Erkenntnis wurde bei den weiteren spektroskopischen Untersuchungen zum Energietransfer- und bei den CD-Messungen berücksichtigt (s. entsprechende Kapitel). In den in Aceton gemessenen Spektren ist nach der Soret-Bande die rechte Schulter der Carotinoidbande mit dem Absorptionsmaximum etwa bei 455 nm zu sehen, gefolgt von den vier Q-Banden. Die relativ absorptionsschwache Lücke zwischen der Soret- und den Q-Banden ist somit von der Carotinoidabsorption gefüllt worden, ohne das eine der Q-Banden (s. Abb. 89, S. 130) überlagert wird. Das ist ein Vorteil dieser Modellsysteme mit verkürzter Polykettenlänge gegenüber den bisher bekannten Carotino-Porphyrin-Dyaden.

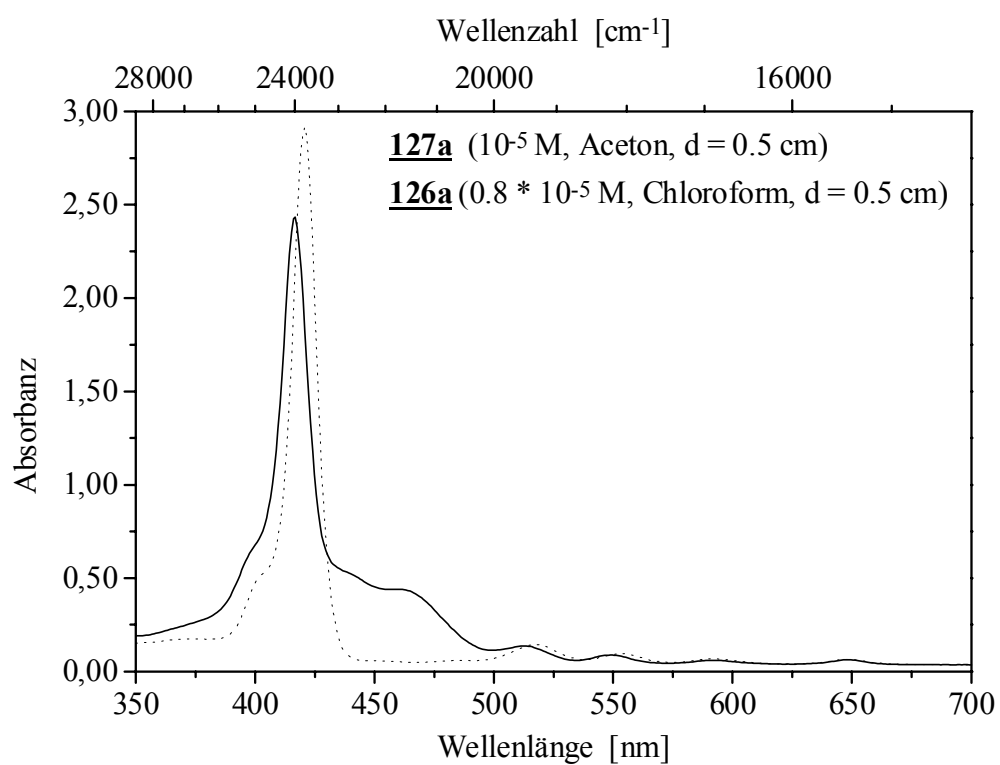


Abb. 89: UV/Vis-Spektren von **127a** (—), **126a** (···) im Vergleich

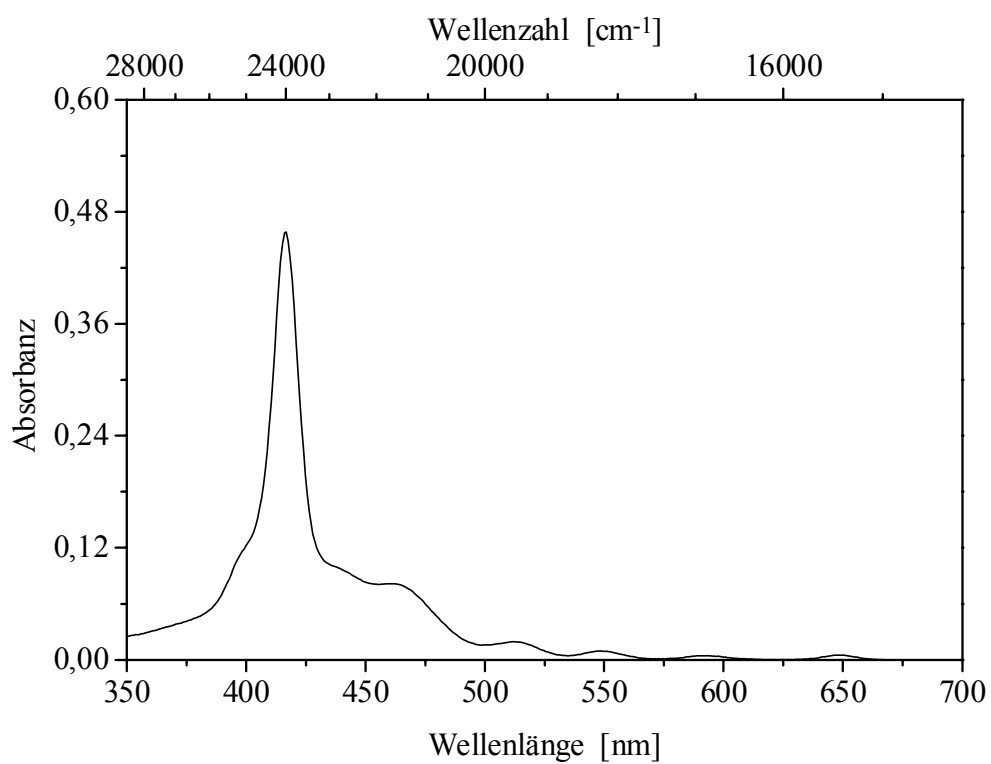


Abb. 90: UV/Vis-Spektrum (Aceton) von **127a** (10^{-6} M, $d = 1$ cm)

Im bichromophoren Modellsystem **127a** ist die Soret-Bande um 4 nm, die beiden Q_y -Banden um 5 und 4 nm hypsochrom und die beiden Q_x -Banden um 1 nm bathochrom gegenüber den Signalen des Einzelchromophors verschoben. Das in Abbildung 91 gezeigte, in Chloroform aufgenommene UV/Vis-Spektrum mit der Konzentration von 0.9×10^{-5} M zeigt ein Aggregationsspektrum, das mit denen in den Kapiteln 3.3.3.2 (Verb. **38a**) und 3.6.1.7 (Verb. **122**) behandelten UV/Vis-Spektren Parallelen aufweist. Während die neue bathochrome Bande bei den Verbindungen **38a** und **122** von der Intensität her schwächer ausgeprägt ist, dominiert diese im Spektrum des Carotino-Porphyrins **127a** sogar über die sonst sehr intensive Soret-Bande und verdeckt die Carotinoidbande, so daß die rote Flanke nur noch ganz schwach zu erkennen ist. Analog ist auch im Falle von **127a** eine neue, um 27 nm von der letzten Q-Bande langwellig verschobene, intensive Bande zu sehen.

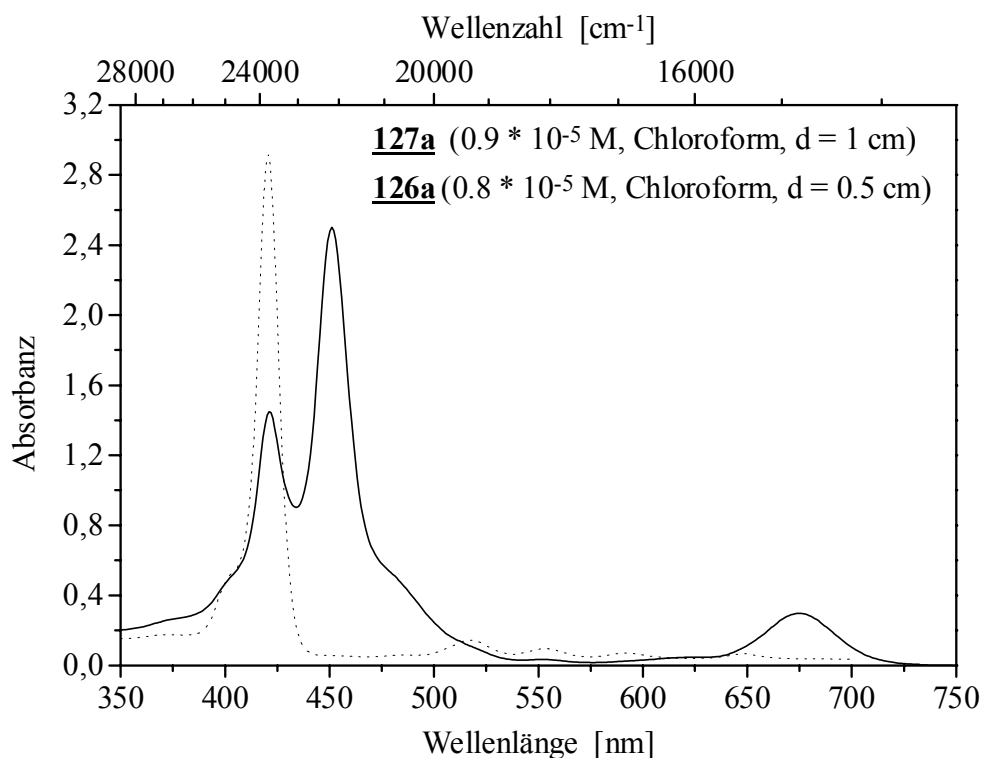


Abb. 91: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **127a** (—) und **126a** (····)

Die UV/Vis-Spektren der meta- **127b** und der instabilen ortho-Carotino-Porphyrin-Dyade **127c** sind zum Vergleich mit den entsprechenden ungekoppelten Porphyrinen **126b** und **126c** in den Abbildungen 92 und 93 abgebildet.

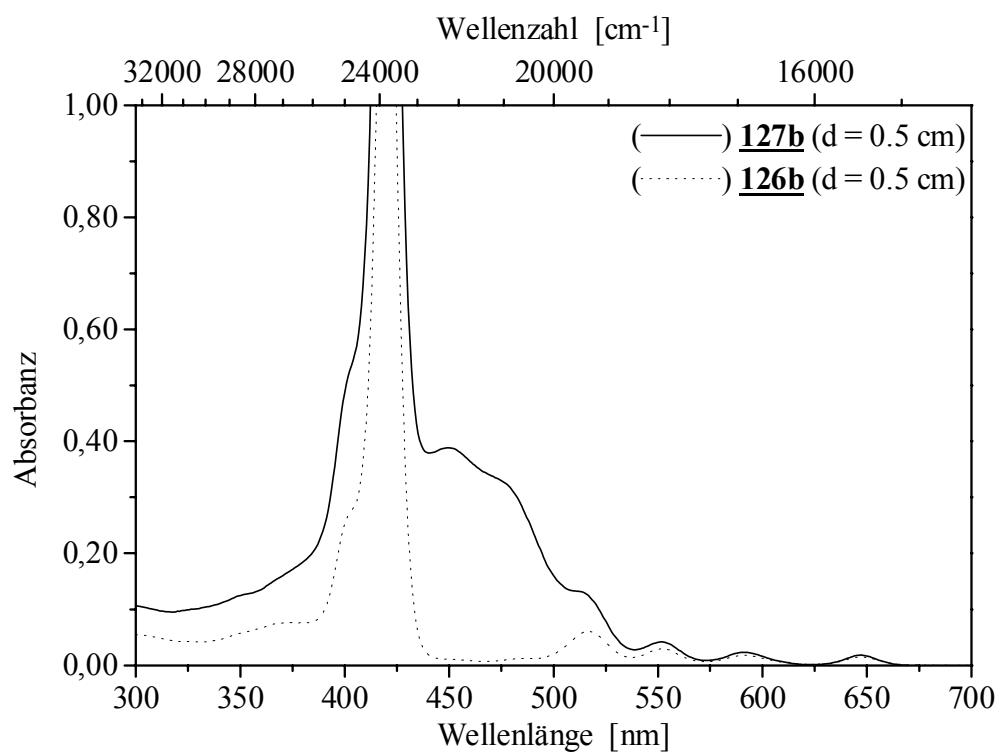


Abb.92: UV/Vis-Spektrum (CHCl_3) von **127b** ($0.8 \times 10^{-6} \text{ M}$) und **126b** ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$)

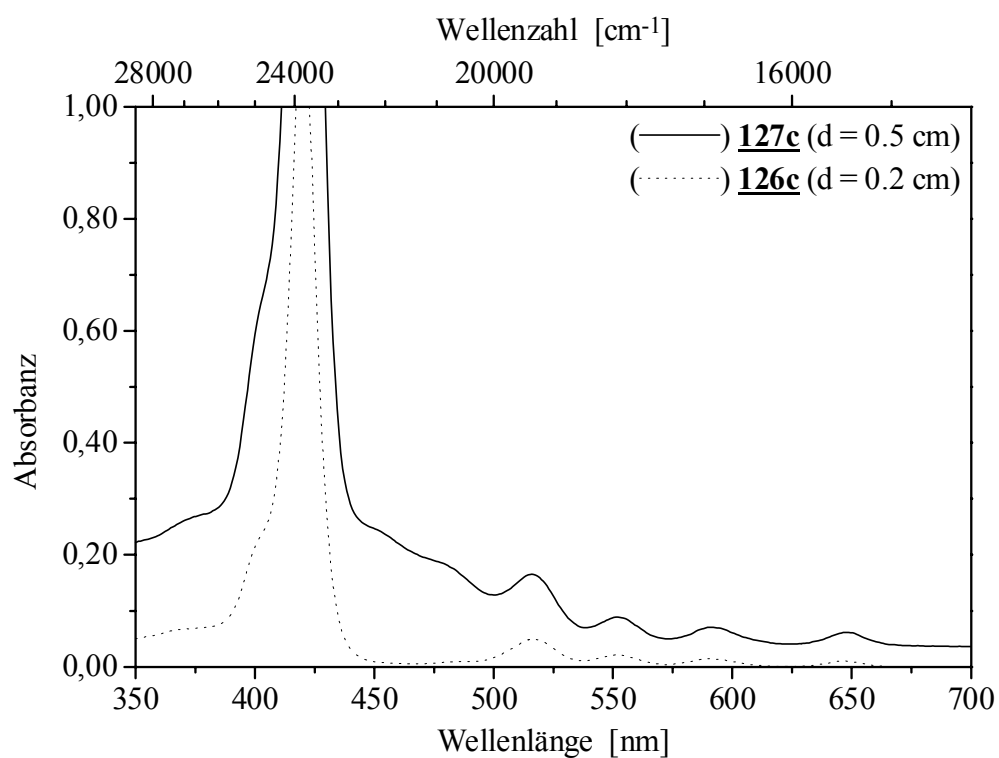


Abb. 93: UV/Vis-Spektrum (CHCl_3) von **127c** ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) und **126c** ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$)

3.8.1.2 NMR-Spektroskopie der Carotino-Porphyrin-Dyaden **127a/b**

Wie bei den ungekoppelten Porphyrinen **125a/b**, **126a/b** schwanken die Signalmuster und die chemischen Verschiebungen der Bichromophoren stark mit der Konzentration der Proben. In Abhängigkeit von den Substanzmengen in den jeweiligen Proben sind hier ebenfalls Tieffeld- und Hochfeldverschiebungen bemerkbar. Davon sind fast alle Signale betroffen. Bedingt durch diese Verschiebungen ergeben sich zwangsläufig bei eng beieinander liegenden Signalen andere Signalmuster, unter denen mehrere Protonen zu finden sind, so daß man von Signalgruppen sprechen kann.

Da man es hier nun mit einem bimolekularen System zu tun hat, in dem zwei Systeme mit ausgeprägter Aggregationstendenz miteinander verknüpft sind, wäre es im allgemeinen interessant zu wissen, wie sich diese auf das bichromophore System auswirkt. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnene Informationen belegen, daß hier auch Aggregationseffekte eine Rolle spielen.

Im Polyenbereich der Carotinoideinheit ist ebenfalls eine konzentrationsabhängige Hoch-, Tieffeldverschiebung und Veränderungen im Signalmuster festzustellen (vgl. Abb. 94/95, S. 134). In dem ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 94, S. 134) fällt es auf, daß fast alle AB-Systeme der fünf verschiedenen Aromaten ohne Überlagerungen, wie man es erwarten würde, deutlich zu sehen sind. Diese konnten mit Hilfe der COSY- und ^{13}C -NMR-Daten zugeordnet werden. Der Vergleich der Carotinoidsignale mit den Daten der ungekuppelten Säure **39** weisen außer der oben erwähnten Verschiebungen keine weiteren Besonderheiten auf. Aufgrund der hohen Signaldichte war im ^1H -NMR-Spektrum des Carotino-Porphyrins **127a** die genaue Zuordnung der einzelnen Polylenkettenprotonen nicht möglich. Jedoch konnte anhand des HETCOR-Spektrums festgestellt werden, daß ^{13}C -NMR-Signalmuster mit denen der Carotinoidsäure **39** korrelieren. So können die Polyensignale in drei Bereiche eingeteilt werden: zwischen 6.01-6.14 ppm sind die 7-, 8-, 10-, 14-Protonen, zwischen 6.22-6.31 ppm die 12-, 14'-Protonen und zwischen 6.45-6.67 die 11-, 11'-, 15-, 15'-Protonen zu finden. Auch hier fällt das abgesonderte 12'-Proton auf. Analog zu den Porphyrinen **125a/b** und **126a/b** sind im COSY-Spektrum neben den zu erwartenden Kopplungen schwache Fernkopplungen zu erkennen.

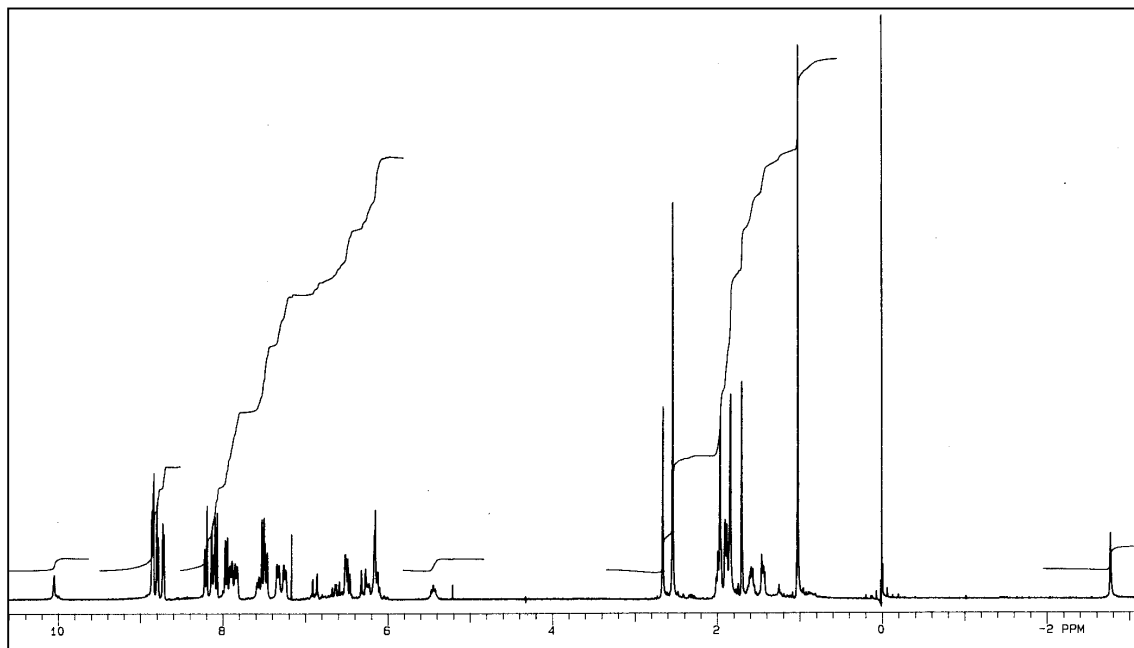


Abb. 94: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) des Carotino-Porphyrins **127a** ($^1\text{H-NMR}$ -Daten s. S. 265)

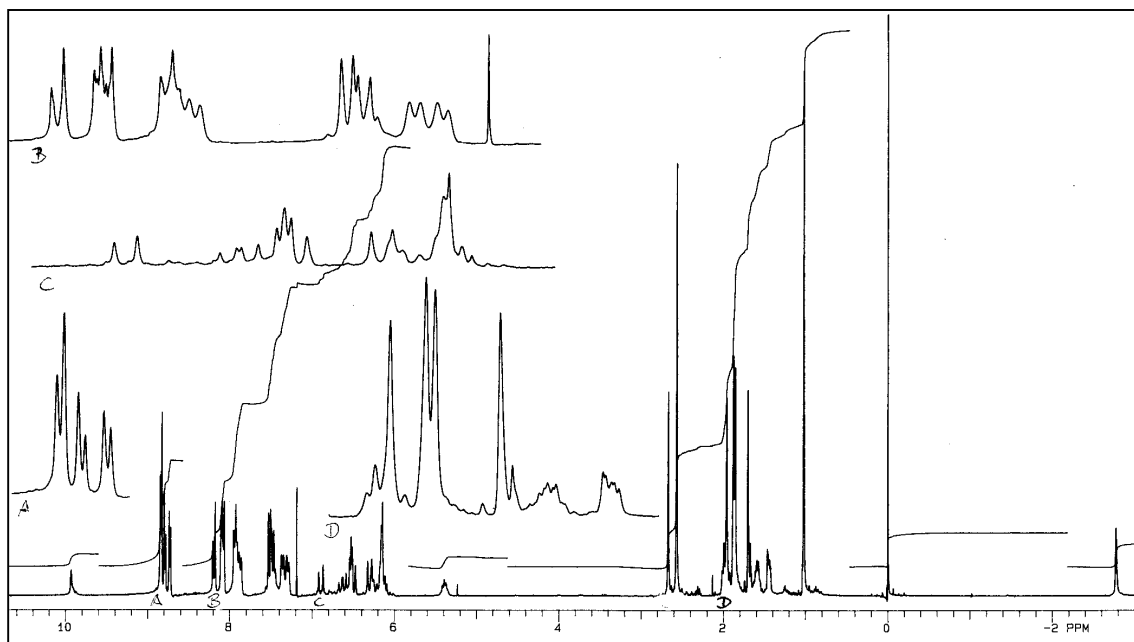


Abb. 95: Ein konzentrierteres $^1\text{H-NMR}_{300}$ -Spektrum von **127a**

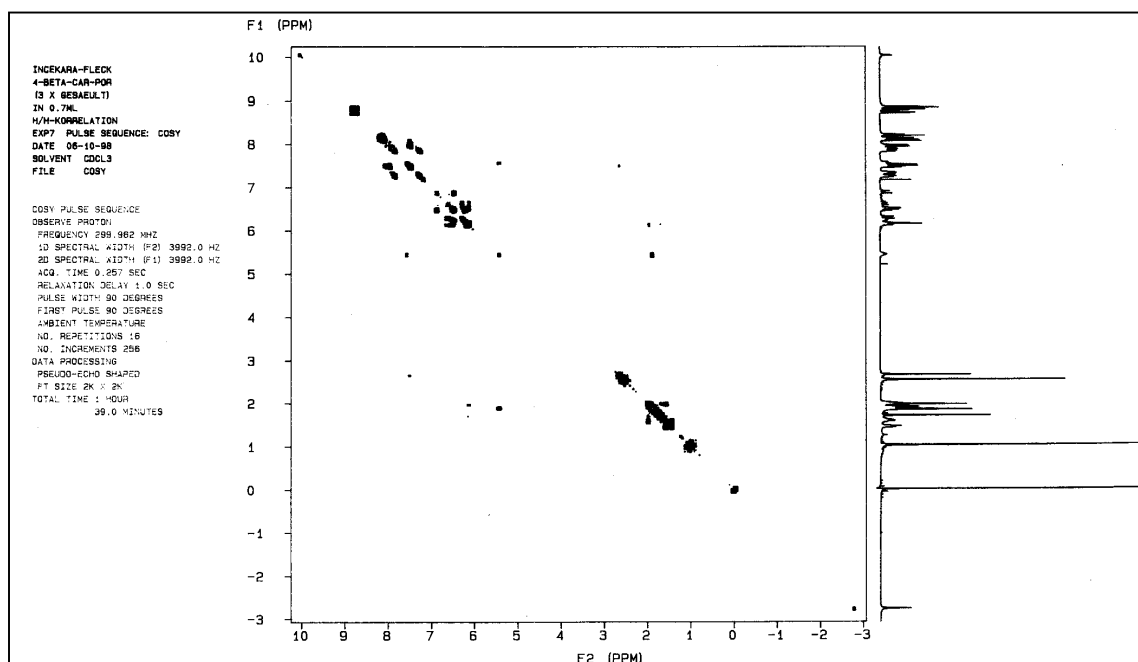


Abb. 96: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **127a**

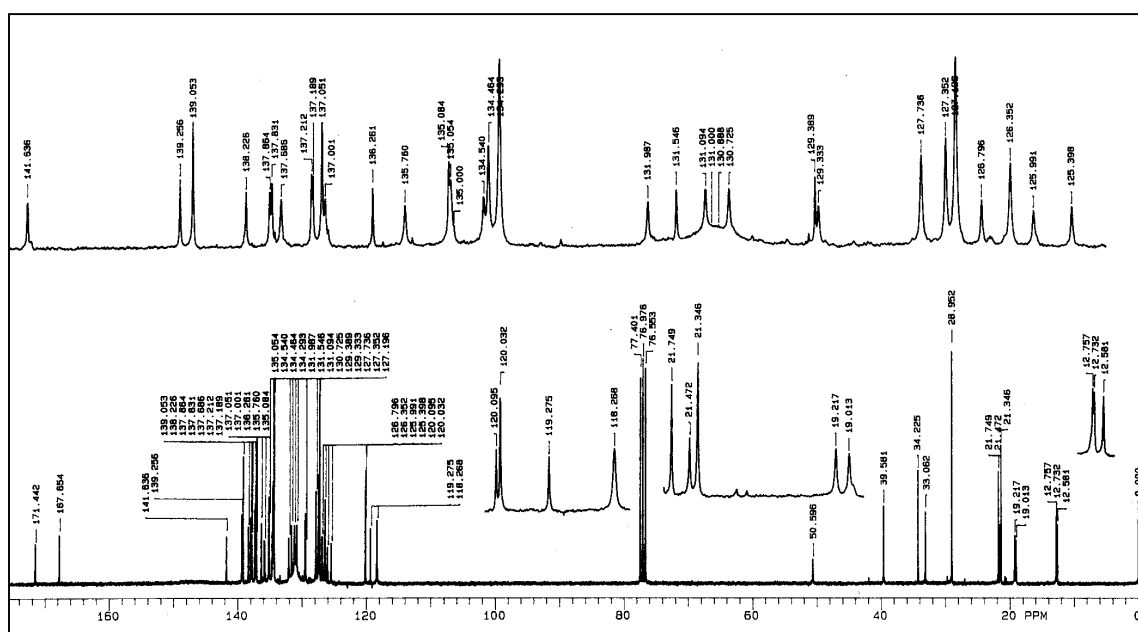


Abb. 97: ^{13}C -NMR₇₅ (CDCl_3/TMS) von **127a** (^{13}C -Daten s. S. 265)

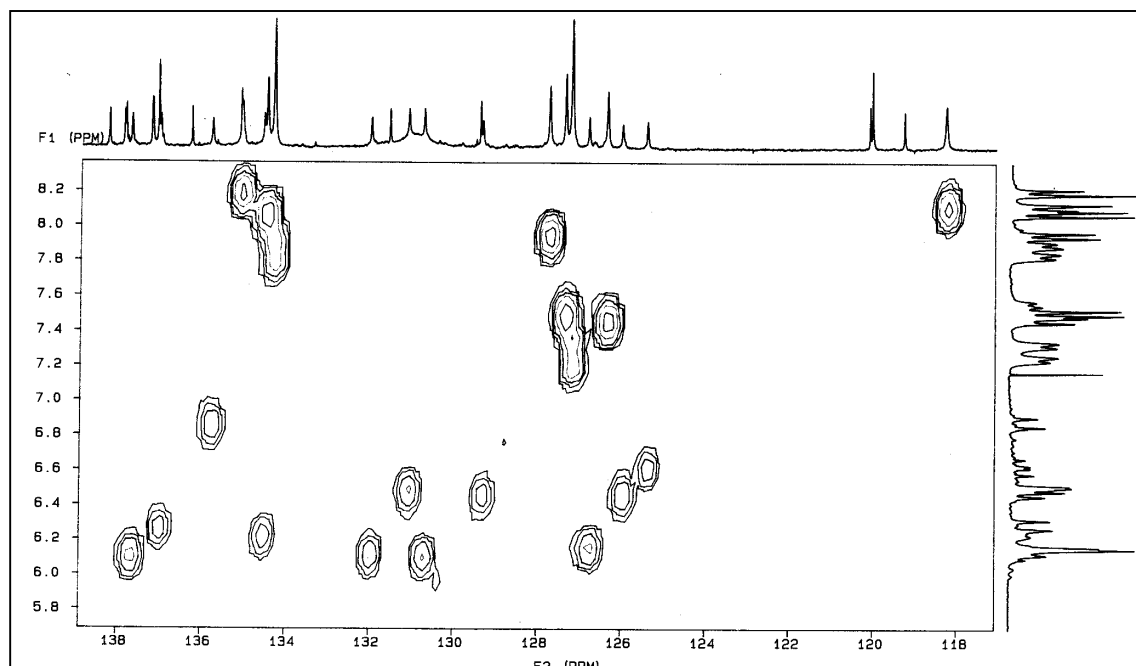


Abb. 98: C/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **127a** (Aromaten- und Polyenbereich)

Auf ersten Blick zeigt das Spektrum (s. Abb. 99) vom meta-gekoppelten Carotino-Porphyrin **127b** keine besonderen Vorkommnisse, jedoch bei genauer Analyse der Spektren, insbesondere des COSY-Spektrums, sind bemerkenswerte Veränderungen wahrzunehmen. Diesmal sind besonders einige Polyenprotonen und die Methylgruppen betroffen. Bisher noch nicht in dieser Form beobachtete ausgeprägte Hochfeldverschiebungen sind beim 11-CH, welches unter dem Ala CH bei 5.26 ppm zu finden ist und beim 14-CH, durch die Absonderung klar erkennbar bei 5.87 ppm, festzustellen. Von den Polyenmethylgruppen, die insgesamt eine Hochfeldverschiebung erfahren haben, ist davon besonders die 20'-Methylgruppe betroffen, die bei 1.25 ppm zu identifizieren ist. Das 12'-Proton ist hier noch mehr zu tieferen Feldern verschoben und ist bei 7.58 ppm (bei **127a** um 6.9 ppm) bei den Aromatenprotonen zu finden.

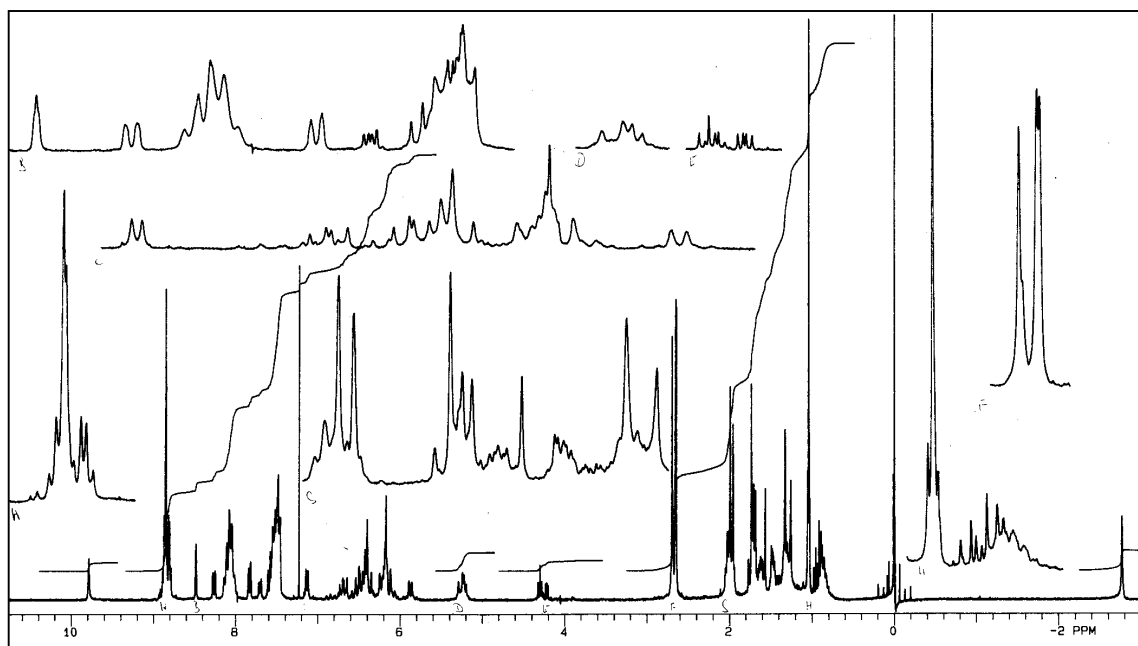


Abb. 99: $^1\text{H-NMR}_{300}$ (CDCl_3/TMS) Carotino-Porphyrins **127b** (meta-Isomer), ($^1\text{H-NMR}$ -Daten s. S. 267

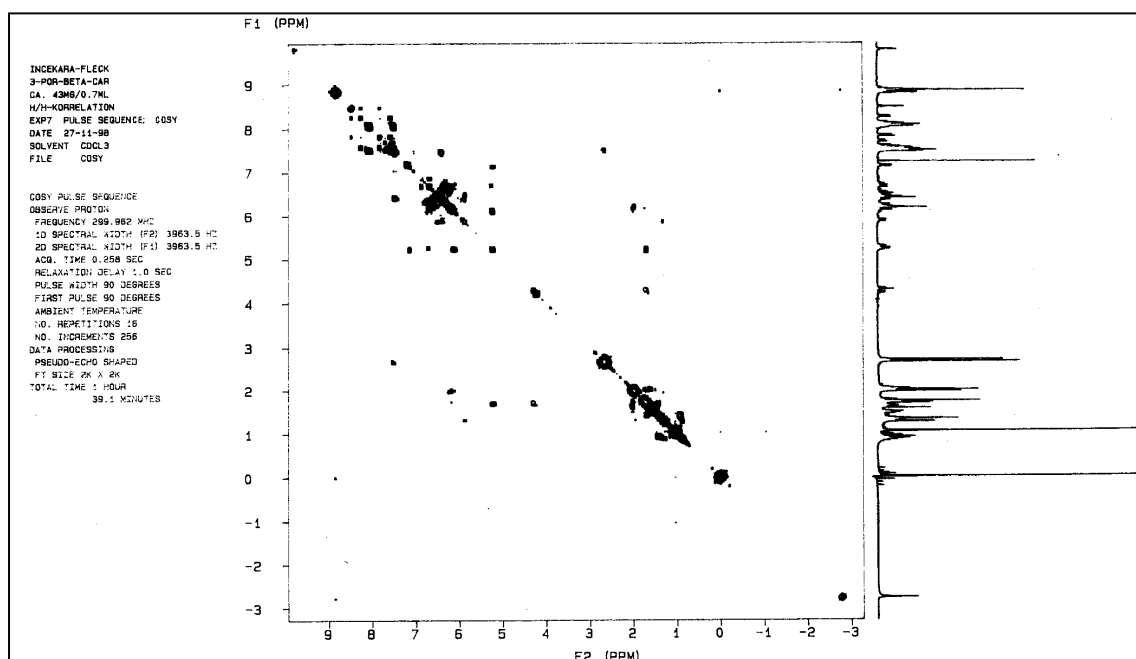


Abb. 100: H/H-Korrelation (300 MHz, CDCl_3/TMS) von **127b**

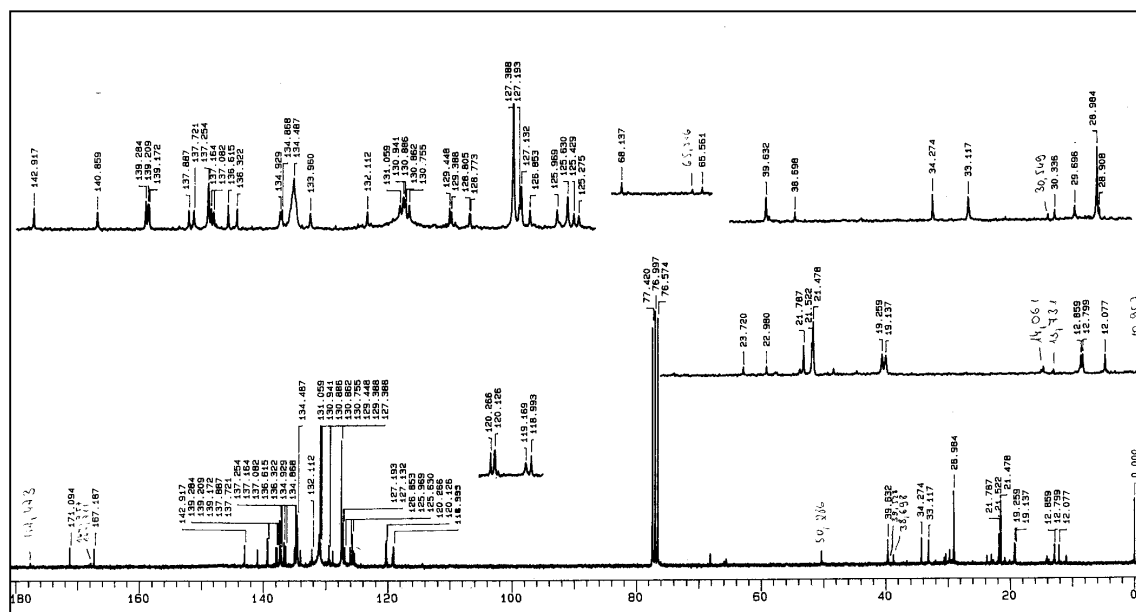


Abb. 101: ¹³C-NMR₇₅ (CDCl₃/TMS) von **127b** (¹³C-Daten s. S. 267)

Die Herstellung der folgenden Carotino-Porphyrin-Dyaden mit Endgruppen aus verschiedenen Carotinoidklassen erfolgt analog zur Synthese der Verbindungen **127a/b/c**. Die Edukte werden mit dem Kupplungsreagenz **82** und DIEA als Base unter inerten Bedingungen in trockenem Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend einer mehrmaligen säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel unterzogen. Die genauen Molverhältnisse, Ausbeuten und Eluationsmittel für die Reinigung sind aus Tabelle 28 zu entnehmen. Wie aus Tabelle 28 hervorgeht, wird für die Carotino-Porphyrin-Dyade mit Dinorcantaxanthinendgruppe **130** die höchste Ausbeute erzielt. Im Gegensatz zu den Sechsring-Carotinoiden, die aus sterischen Gründen nicht dazu befähigt sind, zeigen Fünfring-Carotinoide eine vergrößerte Coplanarität des Cyclopentenringes und der Polyenkette, was zu einer Beteiligung der Ringdoppelbindung an der Konjugation mit der Polyenkette führt. Eventuell wirkt sich dies hier positiv auf die Ausbeute aus. Bei der Dyade **129** handelt es sich um eine instabile Verbindung. Im Vergleich zum Bichromophor **127c** ist sie jedoch als stabiler einzustufen.

Verbindung	Molverhältnis von Edukten und 82	Eluationsmittel CH ₂ Cl ₂ /MeOH	Ausbeute
128	1:1.2	7:1	38 %
129	1:1.5	8:1	24 %
130	1:1.5	7:1	83 %

Tab. 28: Zusammenfassung einiger Daten für die Synthese der Dyaden **128-130**

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **128**, **129** und **130** haben Ähnlichkeit mit dem des Carotino-Porphyrins **127a** und setzen sich additiv aus den Spektren der Monochromophore zusammen. Allerdings wird bei diesen Bichromophoren die Q_{IV}-Bande (0, 1-Übergang der Q_y-Bande) von der Absorptionsbande des langwelliger absorbierenden Carotinoidchromophors verdeckt, so daß nur eine Q_y-Bande und die beiden Q_x-Banden deutlich zu erkennen sind. In der Abbildung 103 sind die UV/Vis-Spektren von **128** und **130** mit dem ungekoppelten Porphyrin **126a** zu sehen, woraus deutlich hervorgeht, in welchem Wellenlängenbereich die einzelnen Carotinoideinheiten absorbieren.

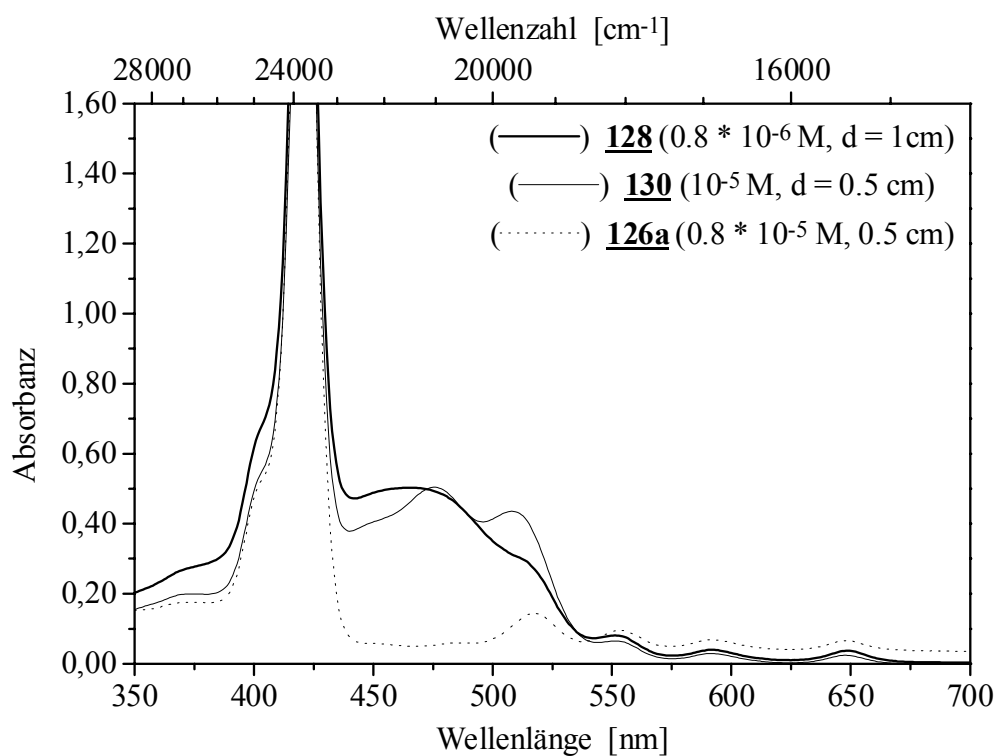


Abb. 103: UV/Vis-Spektren (CHCl₃) von Carotino-Porphyrin-Dyaden **128** und **130**

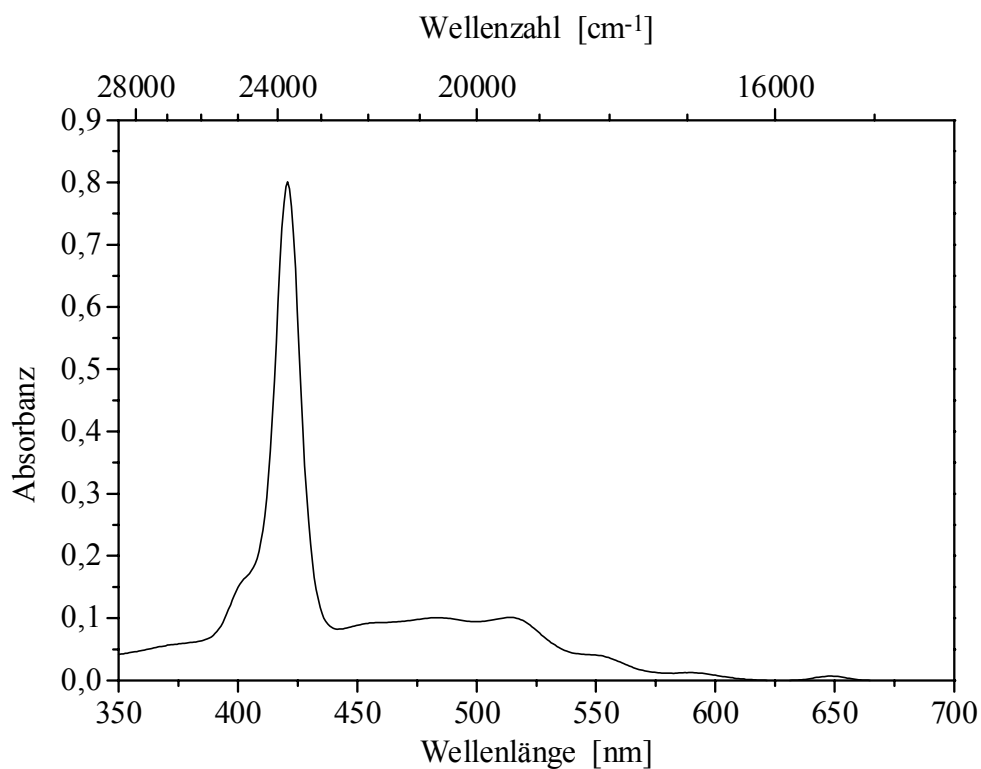
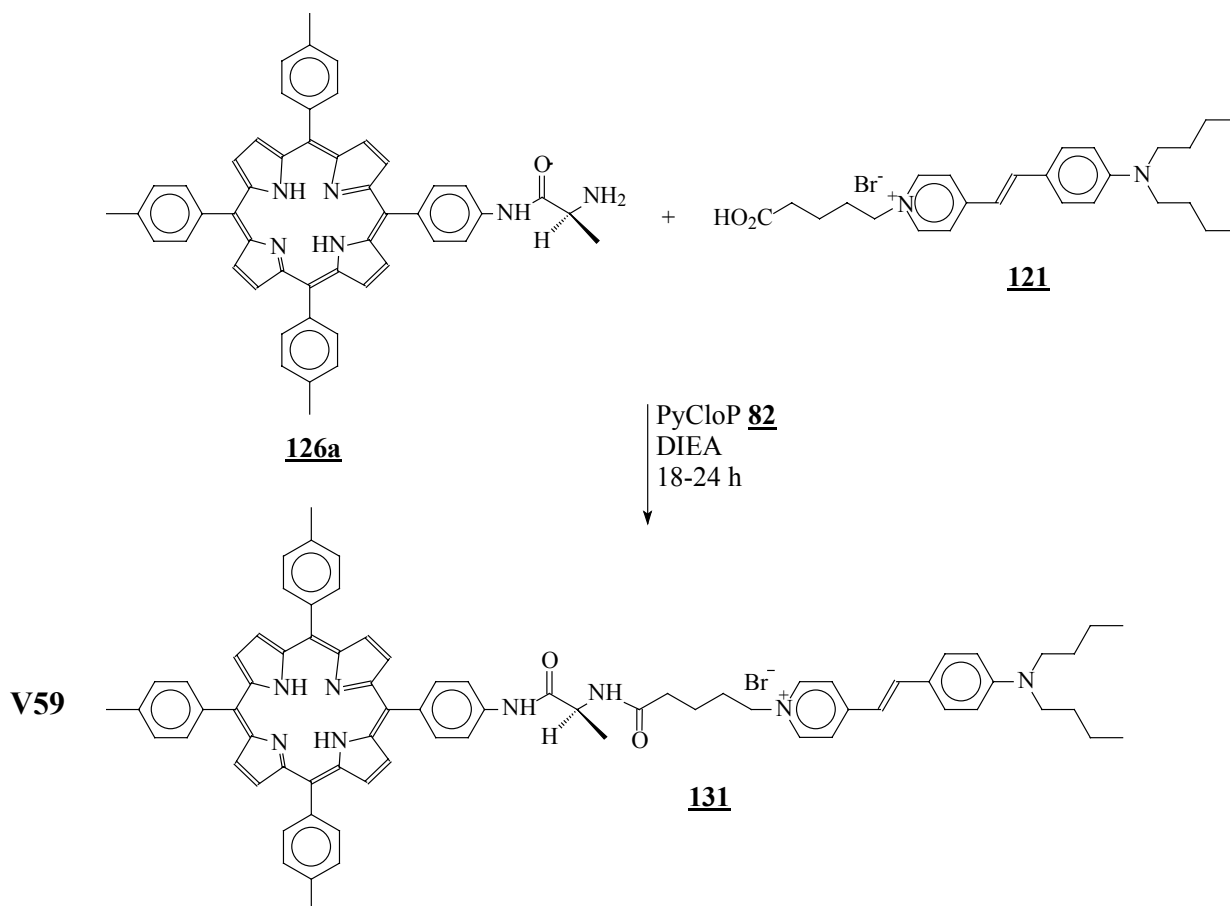
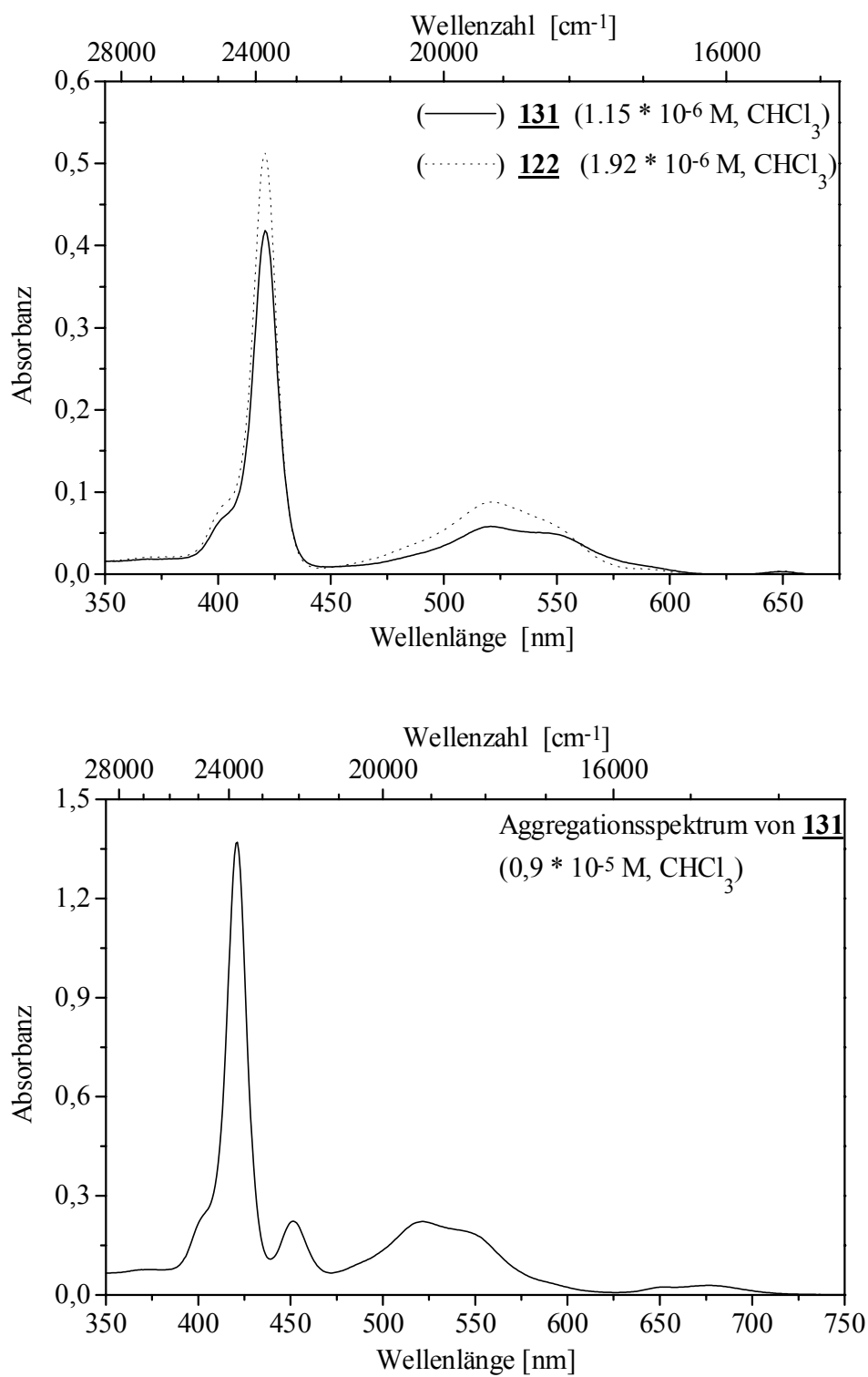


Abb. 104: UV/Vis-Spektrum (CHCl₃) vom instabilen **129** (1,66 * 10⁻⁶ M, d = 1 cm)

3.8.3 Synthese des Porphyrin-Styryl-Bichromophors **131**Abb. 105: Syntheschema von **131**

Der schon direkt an das Porphyrin **38a** verknüpfte Styrylfarbstoff **121** wurde nun auch an das Tetrapyrrolosystem **126a** gekuppelt. Hierzu werden die Edukte **126a** und **121** mit 3 Moläquivalenten Kupplungsreagenz **82** und DIEA unter Argonatmosphäre in trockenem Methylenchlorid in einer 18-24 stündigen Reaktion umgesetzt. Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit dem Eluatiionsmittel Dichlormethan/Methanol konnte das in Lösung pink-violett gefärbte bichromophore System **131** mit 52 %-iger Ausbeute isoliert und charakterisiert werden. Da als einzige „Dyade“ das Porphyrin-Styryl-System **122** durch direkte Kupplung gelungen ist, besteht anhand des indirekt gekuppelten Systems **131** die Möglichkeit eines Vergleiches bezüglich der Auswirkungen durch den eingebauten L-Alaninbaustein (s. Abbildung 106, oben).

3.8.3.1 UV/Vis-Spektroskopie des Bichromophors **131**Abb. 106: UV/Vis-Spektren von **131** und der Vergleich **122/131** (s. obere Spektren)

Der Vergleich der bichromophoren Systeme **122** und **131** (s. Abb. 106, obere Spektren) zeigt, daß der Einbau des L-Alaninbausteins kaum zu Veränderungen der Absorptionseigenschaften geführt hat. Die UV/Vis-Daten der Bichromophore **131** und **122** sind in der Tabelle 29 zusammengefaßt.

Das aus einer 1.15×10^{-6} molaren Lösung gemessene UV/Vis-Spektrum (s. Abb. 106, oberes Spektrum) stellt ein „Monomerenspektrum“ dar. Analog zur direkt gekuppelten Porphyrin-Styryl-Dyade **122** zeigen konzentrierte UV/Vis-Spektren von **131** ebenfalls Aggregationseffekte. Das untere UV/Vis-Spektrum (s. Abb. 106) stellt ein Aggregationspektrum dar, das bei einer Konzentration von 0.9×10^{-5} M gemessen wurde. Die Aggregation hat zu ähnlichen Veränderungen im Spektrum geführt. So scheint auch eine „J-Aggregation“ vorzuliegen, da neben der Soret-Bande eine neue schwach ausgeprägte langwellige Bande bei 452 nm und im Nah-IR-Bereich bei 676 nm auftritt.

Verbindung	Konzentration [mol/l]	Soret-Bande	Styryl-Bande	Q_I [nm]
131	1.15×10^{-6}	421	521	650
131	0.9×10^{-5}	421/ 452	522	650/ 676
122	1.92×10^{-6}	421	521	649

Tab. 29: UV/Vis-Daten und Vergleich der Porphyrin-Styryl-Bichromophore **131** und **122**

4. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Fluoreszenzspektroskopie

4.1.1 Einleitung in die spektroskopischen Untersuchungsmethoden an biomimetischen Modellsystemen

Wie der von der Natur optimierte und hoch effiziente Elektronen- und Energietransfer in photosynthetischen Systemen erfolgt, wurde ausführlich im Kapitel 1.2 beschrieben. Auch in den künstlich hergestellten biomimetischen Systemen, zur Nachahmung dieser hoch sensitiven und komplexen Prozesse, kommt es im allgemeinen mit Licht geeigneter Wellenlänge zur Anregung eines der im HOMO befindlichen Elektronen des Donors zum LUMO, wonach eine Reihe von Prozessen am Schicksal dieses angeregten Elektronen bis zur Rückkehr in den HOMO teilhaben können. Nach dem uns im allgemeinen als „Jablonski-Diagramm“ bekannten Schema, sind neben den im eigentlichen Chromophor möglichen, miteinander konkurrierenden Prozessen, wie der strahlungslose Abbau IC (internal conversion), Fluoreszenz und durch Spin-Bahn-Kopplung induzierte ISC (intersystem crossing), auch unter Beteiligung des Acceptors erfolgende Ladungs- und Energietransferprozesse zu berücksichtigen. Die Geschwindigkeiten dieser einzelnen Prozesse sind für die Wichtung der erwähnten Abbauwege von entscheidender Bedeutung. Mit Hilfe der vielzähligen spektroskopischen Untersuchungsmethoden werden die von vielen verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelten Modellsysteme von „Dyaden“ bis hin zu „Pentaden“ erforscht und die für den jeweiligen Prozeß notwendigen Parameter ermittelt. So stehen zu spektroskopischen Charakterisierung und Identifizierung dieser multikomponenten Systeme optische Methoden wie z.B. Fluoreszenz-, Transientenabsorptions- und Resonanz-Raman Spektroskopie; magnetische Resonanzspektroskopien wie z.B. EPR- (ESR), ENDOR-Spektroskopie (Electron nuclear double resonance) und gepulste Methoden wie z.B. FT-EPR zur Auswahl, wobei die zeitaufgelösten Methoden für derartige Untersuchungen unverzichtbar sind^{[82,83],[118]}. Trotz der Vielfalt der Modellverbindungen und unterschiedlichen Meßbedingungen wird in den meisten Fällen mit 10^{-5} - 10^{-6} molaren, in aromatischen Lösungsmitteln gelöst oder in

einer Matrix eingelagerten Proben gearbeitet, wobei der Aspekt der Aggregation bei den Untersuchungen zu wenig oder kaum diskutiert wird.

4.1.1.1 Energietransfer-Mechanismen

Wie kurz im Kapitel 1.3 geschildert wurde, werden zur Deutung, Erklärung und Abschätzung der Energietransferprozesse zwei Mechanismen diskutiert, die vom Ansatz her sich in ihrer Kopplungstheorie des Donors (D) und Acceptors (A) unterscheiden, aber bei beiden eine energetische Resonanz gegeben sein muß.

a) Förster-Mechanismus

Diese auch unter dem Namen Dipol-Dipol- oder *Coulomb*-Mechanismus^[201] bekannte Theorie geht bei der Kopplung der Moleküle von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmomenten der beteiligten Chromophoren aus. Bei diesem Mechanismus erfolgt der strahlungslose Energietransfer ohne den notwendigen physikalischen Kontakt der wechselwirkenden Partner via eines elektrischen Feldes durch den Raum. Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Dipolen fällt reziprok mit der dritten Potenz des Abstandes ab, und die Geschwindigkeitskonstante (k_{ET}) des Energietransfers ist proportional zum Quadrat der Wechselwirkungsenergie, somit resultiert eine Abstandsabhängigkeit. So hängt die Geschwindigkeitskonstante (k_{ET}) für den *Förster*-Transfer^{[114],[201]}, auch als Resonanzenergietransfer bekannt, von der sechsten Potenz des Abstandes R der beteiligten Dipole ab. Aufgrund der Abstandsfunktion $1/R^6$ fällt die Entfernung relativ langsam ab, so daß auf dieser Basis über relativ große Reichweiten, bis zu 100 Å, der Energietransfer erfolgen kann. Im allgemeinen bestätigen die Untersuchungen an photosynthetischen Modellsystemen, daß der Singulett-Singulett-Energietransfer zur Simulation der Antennenfunktion auch über den *Förster*-Mechanismus verläuft^[118]. Die für den Transfer relevanten Parameter, wie z.B. der Abstand, spektrale Überlappung und Orientierung der Chromophore hat Förster in einer nach ihm benannten Gleichung (7) zusammengefaßt. Bei einem mittleren Abstand, der auch *Förster*-

Radius R_0 genannt wird, beträgt die Wahrscheinlichkeit für eine Energieübertragung 50 % und die Geschwindigkeitskonstanten für den Energietransfer (k_{ET}) und die Desaktivierung vom angeregten Donor (k_D) sind gleich. Wenn $R < R_0$ ist, dominiert die Energieübertragung und wenn $R > R_0$ überwiegt die Desaktivierung des angeregten Donors (D^*).

$$k_{ET} = \frac{9000 \cdot (\ln 10) \cdot K^2}{128 \cdot \pi^5 \cdot n^4 \cdot N \cdot \tau_D^0 \cdot R^6} \cdot \int_0^\infty F_D(\tilde{\nu}) \cdot \epsilon_A(\tilde{\nu}) \cdot \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \quad (7)$$

$$k_{ET} = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \cdot \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (8)$$

Die zur anschaulichen Beschreibung des *Förster*-Transfers notwendigen Parameter können durch Kombination der Gleichungen 7 und 8 erhalten werden, wonach die Gleichung 9 resultiert.

$$\text{mit: } \Phi_D = \frac{\tau_D}{\tau_D^0} ; \quad R_0^6 = \frac{9000 \cdot (\ln 10) \cdot K^2 \cdot \Phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot n^4 \cdot N} \cdot \int_0^\infty F_D(\tilde{\nu}) \cdot \epsilon_A(\tilde{\nu}) \cdot \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \quad (9)$$

k_{ET} = Geschwindigkeitskonstante des Transfers, K^2 = Orientierungsfaktor der Dipole, n = Brechungsindex des Mediums, N = Avogadro-Konstante, τ_D^0 , τ = (natürliche) Lebensdauer des angeregten Donors, R = räumlicher Abstand des Donor und Akzeptors, N = Wellenzahl, F_D = Emissionsspektrum des Donors, ϵ_A = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Akzeptors, Φ_D = Quantenausbeute des Donors

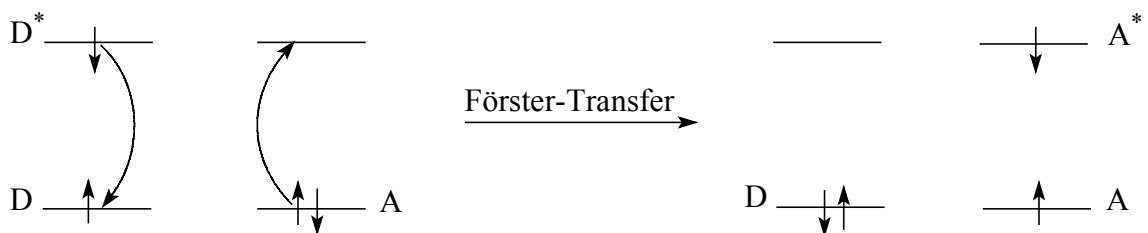


Abb. 107: Bildliche Darstellung des *Förster*-Energietransfers^[201]

b) Dexter-Mechanismus

Nach diesem Mechanismus werden die direkten Überlappungen der elektronischen Wellenfunktionen für den Energietransfer verantwortlich gemacht. Der Transfer erfolgt durch Kollision der reagierenden Spezies, dabei überlappen ihre Elektronenwolken bemerkenswert durch den Raum, so daß im Bereich der Überlappung ein Elektronenaustausch erfolgen kann. Daher ist der *Dexter-Transfer*^{[115],[201]} auch unter den Namen: Austausch-, Kollisions- oder Überlappungsmechanismus bekannt.

Aufgrund der außerhalb des Moleküls schnell exponentiell abfallenden elektronischen Wellenfunktionen, ist für die Wirksamkeit dieser Mechanismus äußerst geringe Abstände, wie typischer van-der-Waals-Abstand und somit auch sehr kurze Transferzeiten notwendig. Die Gleichung 10 stellt die *Dexter-Gleichung* dar, aus der hervorgeht, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} eine exponentielle Abstandsabhängigkeit aufweist, welche viel schneller mit dem Abstand abfällt, als dies beim *Förster-Transfer* der Fall ist.

$$k_{ET} = K \cdot J \cdot e^{-\left(\frac{2R}{L}\right)} \quad (10)$$

k_{ET} = Geschwindigkeitskonstante, K = Orientierungsfaktor, J = spektrales Überlappungsintegral, R = Abstand des Donors und Acceptor zueinander, L = effektiver mittlerer Bohr-Radius

Dieser Mechanismus, bei dem tatsächlich Elektronen zwischen dem Donor und Acceptor entweder konzertiert oder in mehreren Schritten austauschen können, wird als Mechanismus für den Triplett-Triplett-Energietransfer diskutiert, der den Photoschutzprozeß darstellt^[118].

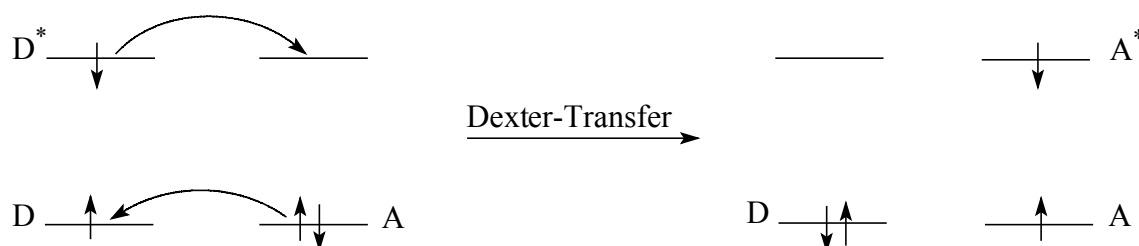


Abb. 108: Bildliche Darstellung des *Dexter-Transfers*^[201]

4.1.2 Meßziele, Verfahren und Bedingungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebten „intramolekularen“ Energietransfer-Untersuchungen am Carotino-Porphyrin **127a** und dazu notwendigen Voruntersuchungen an ungekoppelten Ausgangskomponenten **38a** und **39**, sowie „intermolekularer“ Energietransfer-Messungen durch äquimolares Mischen der beiden Verbindungen **38a** und **39**, wurde auf uns durch die Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Bettermann* zu Verfügung stehende optische Methoden zurückgegriffen. Erstmals wurde auf diesem Sektor auf konzentrationsabhängige Fluoreszenzuntersuchung Wert gelegt, bei der die Aggregationsbildung mit im Vordergrund steht. Alle notwendigen Messungen wurden in Konzentrationsbereichen von 10^{-5} - 10^{-10} molaren Lösungen aufgrund der im Kapitel 3.8.1.1 beschriebenen Beobachtungen in spektroskopisch reinem Aceton durchgeführt.

Zur Messung der Spektren diente als Anregungsquelle für den Blaubereich ein Argonionen Laser (Modell 2030 mit Power Supply 270 Spectra Physics; 476.5 nm, 5-12 mW und 514.5 nm, 5-15 mW) und für den Rotbereich ein Kryptonionen Laser (676.4 nm, 12 mW). Die Aufnahmen der Fluoreszenzspektren und Ramanstreuensignale wurden im 90° Winkel zum Laserstrahl detektiert. Das austretende Licht wird auf den Eintrittsspalt eines Gitter-Spektrometers (Jarrell-Ash 25-400, Czerny-Turner Typ, Doppelmonochromator) mit 1 m Brennweite abgebildet, wobei in dieser Anordnung der erste Monochromator zu Dispersion des zu untersuchenden Lichtes und der zweite zum Herausfiltern der Falschlichtanteile dient. Die Detektion des aus dem Monochromator austretenden Lichtes erfolgt mit dem Photomultiplier (RCA, C31034), der mit einem Photonenzähler ausgestattet ist, bei der die Signale mit einer 16-bit Auflösung zu Verfügung gestellt werden. Der Photomultiplier wurde zur Verminderung der Rauschleistung durch ein Peltierelement auf -30 °C (243 K) gekühlt. Die festen Einstellungen der Spaltenbreiten (2 mm, 500 µm, 2mm) ergeben sich aus einer wellenzahl-abhängigen Spektralauflösung. Die Einstrahltechnik des Laserlichtes über einen Umlenkspiegel im Meßraum entlang der Wand einer rotierenden Zylinderküvette (Rotationsfrequenz 30 Hz) gewährleistet die Vermeidung einer Selbstabsorption. Weiterhin sorgt die Rotation der Meßküvette durch die Verteilung der Probe auf möglichst viel Probenvolumen für die Geringhaltung einer lokalen thermischen Belastung der Probe und Vermeidung von photochemischen Reaktionen.

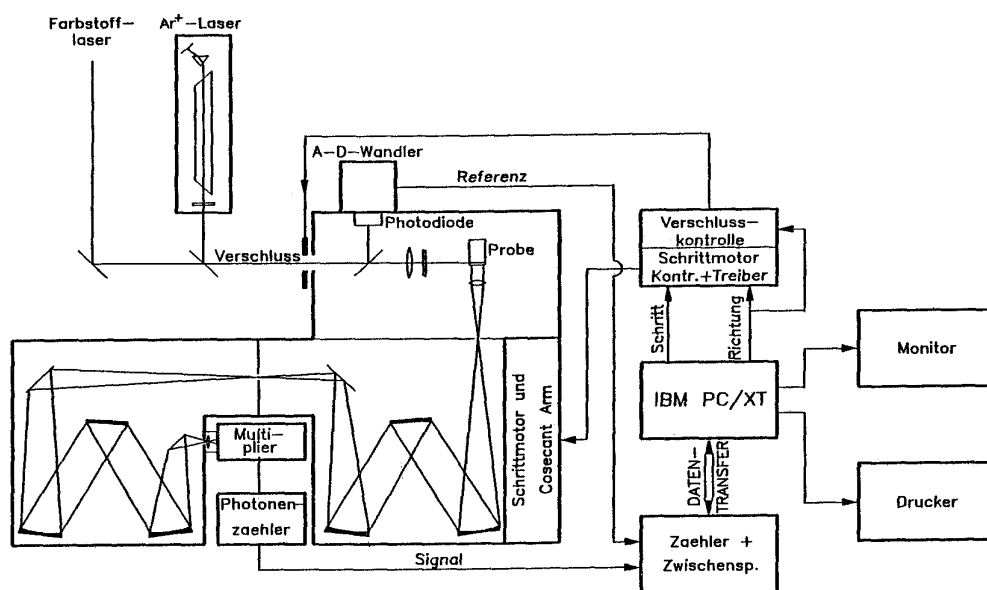


Abb. 109: Aufbau der Meßapparatur

Nach der Korrektur der Fluoreszenzsignale gemäß der Monochromator-Empfindlichkeit und -Helligkeit im Photomultiplierabschnitt erfolgte die Skalierung, wobei die nicht-resonanten Ramansignale des Lösungsmittels als Referenz dienten. Eine Fourier-Filterung der Signale lieferte die Voraussetzung für eine Signalintegration.

Die Messung der mit Argongas gespülten Proben erfolgte in Richtung zunehmender Konzentration. Die Maxima der Fluoreszenzsignale für das Carotino-Porphyrin **127a** erstrecken sich von 50.000 cpm (counts per unit measuring time) (10^{-6} M, 514.5 nm, 10 mW) bis 100 cpm (10^{-9} M, 514.5 nm, 15 mW), wobei die Rauschsignale Werte von 3-5 cpm erreichen.

Durch Bestimmung der Durchschnittswerte der Ramansignalverhältnisse des Lösungsmittels bei 2918 cm^{-1} und 3002 cm^{-1} erfolgte die Abschätzung der verbleibenden Signalschwankungen. Bei dieser Annahme sind Signalschwankungen zu einem konstanten Faktor proportional, der vom Meßvorgang und linear von der Signalthöhe abhängt. Anders ausgedrückt, können die Durchschnittsschwankungen sowohl die der Raman- als auch der Fluoreszenzsignale aus dem Verhältnis der Streusignale kalkuliert werden. So beträgt die Durchschnittsschwankung der integrierten Fluoreszenzsignale $\pm 2.5\%$.

Die Messung der verzögerten Fluoreszenz erfolgte mit dem Krypton-Laser (676.4 nm, 15 mW). Zur Verhinderung von Störungen durch spontane Laserröhrenemission mit verzögerter Fluoreszenz passiert der ausgekoppelte Lichtstrahl des Kr^+ -Lasers einen Prismenmonochromator, welcher die spontane Emission der Plasmaröhre filtert und so dafür sorgt, daß die Probe nur mit Licht einer Wellenlänge angeregt wird.

4.1.3 UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der Carotinoide und der Porphyrine sowie ihre Rolle im natürlichen Energietransferprozeß

Carotinoide: Aus grundlegenden Untersuchungen weiß man über das UV/Vis-spektroskopische Verhalten der Carotinoide, daß die Lage der Absorptionsbanden von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen abhängt, und erst ab 7 Doppelbindungen durch Absorption im sichtbaren Bereich der gelbe Farbeindruck entsteht. Die Zunahme jeder weiteren Doppelbindung führt zu einer bathochromen Verschiebung der Banden. Dabei nimmt die Stärke dieses Effektes mit zunehmender Kettenlänge des Polyensystems ab, so daß eine Konvergenz der bathochromsten Absorption gegeben ist. Dieser theoretische Grenzwert liegt bei 608 nm, somit lassen sich die Farbeinschränkungen der natürlichen Carotinoide auf Gelb- und Rottöne erklären^{[19,20],[22]}. Ein zusätzlicher auf die Farbe der Carotinoide einwirkender Parameter ist der Konformationseffekt, der durch Abstoßung zwischen den Ringmethylgruppen und der Polyenseitenkette zu einer Verdrillung führt, so daß für die Ringdoppelbindung entweder in s-cis- oder s-trans- Konformation ein Diederwinkel ($\text{C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7\text{-C}_8$ -) von etwa 40° resultiert. Dieser Verlust der Koplanarität verhindert die vollständige Beteiligung solcher Doppelbindungen an der Konjugation.

Aus theoretischer Sicht erfolgen mit dem Licht aus dem Vis-Bereich die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge vom Grundzustand S_0 (1^1A_g) in den zweiten angeregten Zustand S_2 (1^1B_u), der symmetrie-erlaubt ist und mit Extinktionskoeffizienten von $> 6 \times 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu beobachten ist, während der anzunehmende $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang (2^1A_g) bei all-trans Polyenen mit C_{2h} -Symmetrie optisch verboten ist^[22]. Die Fluoreszenz erfolgt aber von beiden Zuständen aus, wobei die $S_1 \rightarrow S_0$ -Emission häufig bei kurzkettigen und die $S_2 \rightarrow S_0$ -

Emission bei langkettigen (>6 Doppelbindungen) beobachtet wurde^[202]. Die Quantenausbeuten der beiden Emissionen liegen zwischen 10^{-4} - 10^{-5} ^[203,204]. Aufgrund der zunehmenden Energielücke zwischen S_1 - S_2 -Zustandes in Richtung längerer Polyenkette, nimmt die Rate für internal conversion (IC) ab und als Folge ist nur die $S_2 \rightarrow S_0$ -Emission zu beobachten^{[73],[205]}. Die niedrigen Quantenausbeuten der Carotinoide rühren von dem kurzlebigen S_2 -Zustand (1^1B_u) her, der im fs-Bereich via IC zum S_1 -Zustand (2^1A_g) relaxiert, der wiederum im ps-Bereich in den Grundzustand (2^1A_g) schwach strahlend zerfällt. Einen Sonderfall stellt die duale Fluoreszenz für Polyene mit 8-9 Doppelbindungen dar, bei der die Carbonylgruppen eine Schlüsselrolle zu spielen scheinen^{[7],[206]}. Eine duale Fluoreszenz ist ebenfalls beim in der OC I synthetisierten Carotinoid C_{22} zu beobachten^[207,208]. Weiterhin ist eine Lösungsmittelabhängigkeit bei dieser Emissionseigenschaft zu beachten.

Die Energien und Lebensdauer dieser beiden energetisch tiefer liegenden Zustände sind für ihre Rolle in photosynthetischen Systemen von besonderer Wichtigkeit. Durch direkte Messungen und aus den Quantenausbeuten sind schon bei einigen Carotinoiden die Lebensdauer des kurzlebigen S_2 -Zustandes ermittelt worden, so liegen diese zwischen 100-330 fs^{[203,204],[209,210]}. Die energetische Lage des S_2 -Zustandes (1^1B_u) ist aus dem Absorptions- oder Fluoreszenzspektrum zu ermitteln, wobei eine Abhängigkeit vom Umfang des konjugierten π -Systems besteht. So bewirkt eine Zunahme der Konjugation eine Abnahme der S_2 -Energie^{[202],[205]}. Dagegen gestaltet sich die Untersuchung des S_1 -Zustandes, der sich energetisch unterhalb von S_2 -Zustand befindet und dessen Lebensdauer bei 10-40 ps^[203] liegt, als schwierig. Bei einigen Carotinoiden mit < 9 Doppelbindungen ist die Bestimmung der S_1 -Energie durch die Messung der schwach ausgeprägten $S_1 \rightarrow S_0$ -Emission gelungen^{[7],[205]}. Eine weitere Schwierigkeit besteht auch bei den Untersuchungen der Triplett-Zustände^[211], über die wenig bekannt ist. Diese sind aufgrund der sehr geringen ISC-Rate nur über gepulste Anregungstechniken oder Sensibilisatoren zu besetzen. Nach Schätzungen zufolge scheinen die Energien dieser Zustände bei langen Polyenen fast isoenergetisch mit dem 1O_2 zu sein^{[7],[205]}, was für die Rolle der Carotinoide in der Photosynthese für den Photoschutz von großer Bedeutung ist. All diese photochemischen Eigenschaften der Carotinoide und die der Tetrapyrrole, hat die Evolution zu einem gut funktionierenden System zusammengefügt. Die doppelte Funktion der Carotinoide in natürlicher und durch die Modellmoleküle imitierter Form

ist in der Abbildung 110 dargestellt. Die Lichtenergie wird über dem optisch erlaubten S_2 -Zustand strahlungslos zum S_1 -Zustand überführt, der diese Anregungsenergie wiederum schnell und effizient zum Chlorophyll überträgt. Es wurde bisher angenommen, daß die Antennenfunktion über Singulettenergietransfer und der Schutzmechanismus über Triplettenergietransfer erfolgt^[118].

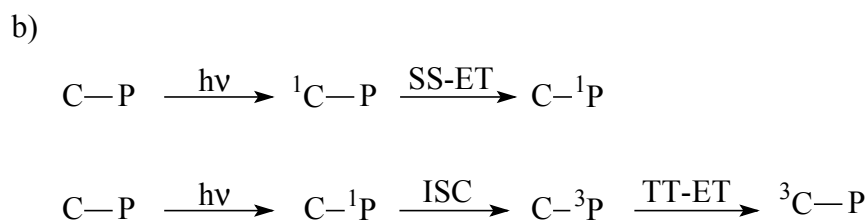
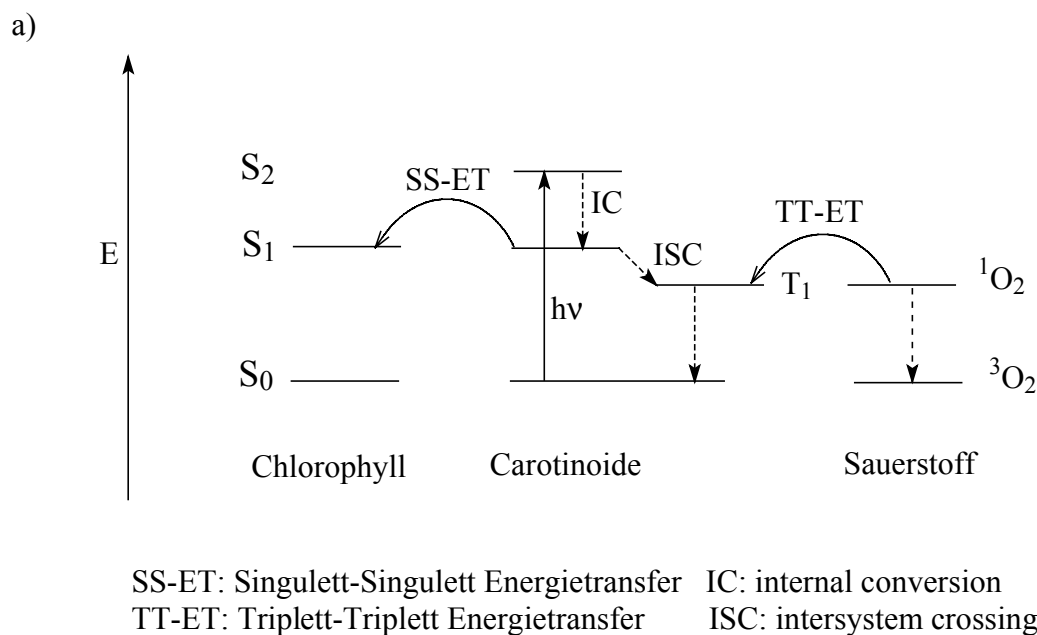


Abb. 110: Natürliche (a) und durch Modellsysteme imitierte (b) Energietransferprozesse

Porphyrine: An dieser Stelle werden die im Kapitel 3.3.3.2 geschilderten Aspekte der Absorptionseigenschaften der Porphyrine vertieft, um einen genaueren Einblick in die komplexe Natur der Porphyrin-UV/Vis-Spektren zu gewinnen. Nach vielen theoretischen Versuchen zu Klärung der Porphyrin-UV/Vis-Spektren, gelang es, nach dem vom *Gouterman* entwickelten Vierorbital-Modell spektroskopische Vorhersagen zu machen, die auch in der Praxis gut übereinstimmen^[141]. Bei diesem Modell werden zur Beschrei-

bung der durch die Hückel-Theorie erzeugten angeregten Porphyrinzustände, die die Geometrie der Porphyrine berücksichtigt, Konfigurationswechselwirkungen angewandt. Während die Metallo- und protonierte Porphyrine D_{4h} -Symmetrie haben, gehören die freien (unkomplexierten) Porphyrine der D_{2h} -Punktgruppe an.

Bei den elektronischen Übergängen handelt es sich um $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge von den zwei HOMOs a_u und b_{1u} in die beiden LUMOs b_{3g} und b_{2g} . Somit ergeben sich vier Übergänge (B_x , B_y und Q_x , Q_y)^{[32],[212,213]}. Bei der B-Bande (Soret) handelt es sich um zwei erlaubte Übergänge B_x und B_y , die eng beieinander liegen und bei den Q-Banden um eigentlich verbotene Übergänge, was aus den Intensitäten auch hervorgeht. Durch die Schwingungskopplung werden die Q-Banden quasi erlaubt, und aufgrund der D_{2h} -Symmetrie existieren zwei Übergangsmomente entlang der x- (durch die Ringe B u. D, s. S. 16) und y-Achse (durch die Ringe A u. C), so daß zwei, Q_x und Q_y -Übergänge, möglich sind. Diese leicht erlaubten Übergänge zeigen eine vibronische Feinstruktur, was die Erklärung für die vier Banden der Q_x - und Q_y -Übergänge der freien Porphyrine ist. So resultiert die folgende genaue Bezeichnung der Übergänge: Q_y (1,0) und (0,0), die Q_{IV} und Q_{III} entsprechen und Q_x (1,0) und (0,0), die Q_{II} und Q_I entsprechen (s. Kap. 3.3.3.2). Die freien Porphyrine zeigen starke Fluoreszenz, während die Metalloporphyrine starke Phosphoreszenzeigenschaften haben^[140].

4.1.3.1 Fluoreszenzeigenschaften der Carotinoinsäure **39** und des Porphyrins **38a**

Wie schon bei den Synthesen angedeutet wurde, handelt es sich bei den hier hergestellten Carotinoidbausteinen um unsymmetrische Verbindungen. Speziell an diesem für die Untersuchungen ausgesuchten Carotinoinsäure **39** wurde trotz der Unsymmetrie der Polyenkette ein Absorptionsverhalten, wie es bei all-trans Carotinoiden mit C_{2h} -Symmetrie zu erwarten wäre, festgestellt. Weiterhin stellte sich heraus, daß das Carotinoidmolekül **39** duale Fluoreszenz zeigende Eigenschaften aufweist. In der Abbildung 111 ist das Fluoreszenzspektrum von **39** abgebildet. Dabei ist die S_2 - S_0 -Emission schwach konturiert zwischen 20800 (480 nm) und 17000 cm^{-1} (588 nm) zu erkennen, während die S_1 - S_0 -Emission konturlos im sichtbaren Bereich zwischen 16500 (606 nm)

und 12500 cm^{-1} (800 nm) zu sehen ist. Bei kleinen Konzentrationen ist nur die S_2 -Emission zu beobachten.

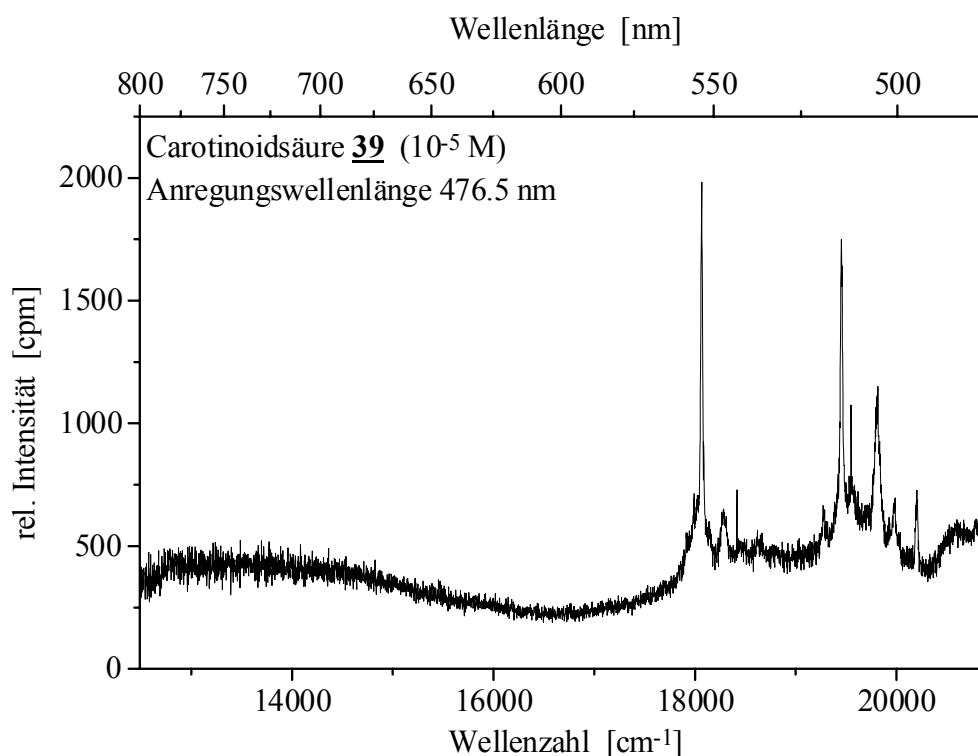


Abb. 111: Fluoreszenzspektrum (Aceton) der Carotinoide Säure **39**

Die Fluoreszenzspektren des Porphyrins **38a** wurden in Aceton im Konzentrationsbereich von 10^{-5} - 10^{-10} M durch Anregung mit sowohl blauem (476.5 nm) als auch mit grünem (514.5 nm) Laserlicht aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren für die beiden Anregungswellenlängen sind in der Abbildung 112 dargestellt. Im Gegensatz zur schwachen Emission der Carotinoide Säure **39**, ist die Fluoreszenz des Porphyrins sehr stark und die Banden sind konturiert. Die Bande zwischen 16000 (625 nm) und 14250 cm^{-1} (702 nm) ist als 0-0-Emission und die zweite Bande zwischen 14250 (702 nm) und 13000 cm^{-1} (769 nm) als 0-1-Übergang identifiziert worden.

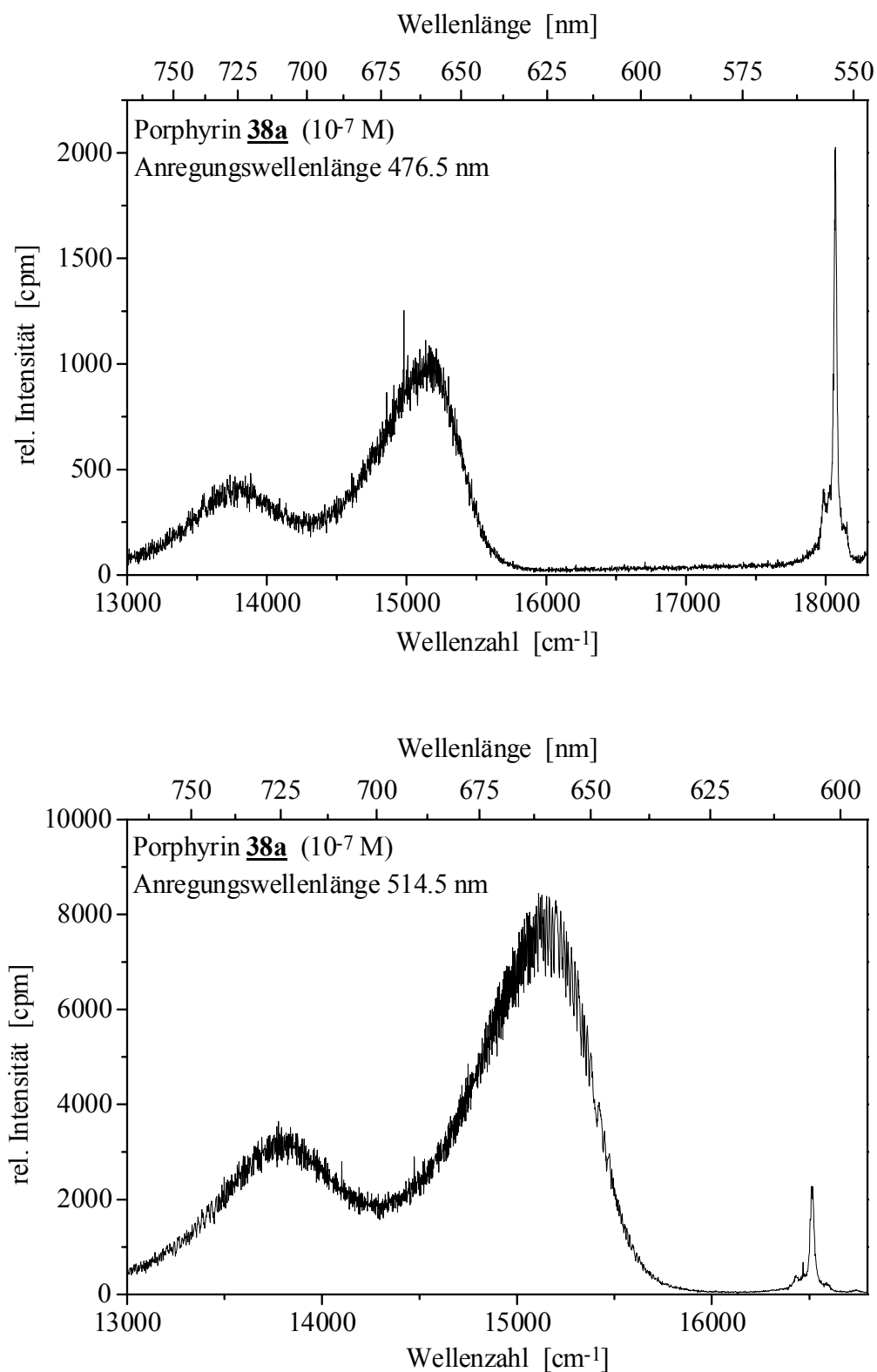


Abb. 112: Fluoreszenzspektren (Aceton) von **38a** für zwei Anregungsbereiche

4.1.4 „Intramolekulare“ Energietransfer-Untersuchungen an **127a**

Durch gezielte Anregung der einzelnen Moleküleinheiten des bichromophoren Systems **127a** wurde der Energietransfer zwischen der Carotinoid- und der Porphyrinsequenz in einer Konzentrationsreihe (10^{-5} - 10^{-10} M) im Lösungsmittel Aceton untersucht, wobei die Fluoreszenz der Porphyrineinheit als Indikator benutzt wurde. Die Meßreihe konnte in einer zweiten Messung reproduziert werden. Vor und nach jeder Messung gemessene UV/Vis-Spektren zeigen, daß ein Abbau des Moleküls kaum erfolgt, was ein Beleg für die Stabilität des Bichromophors **127a** ist. Die Abbildung 113 zeigt die UV/Vis-Spektren des Carotino-Porphyrins **127a** und des ungekoppelten Porphyrins **38a**, sowie ein Energiediagramm. So geht daraus deutlich hervor, daß mit dem blauen Laserlicht (476.5 nm) hauptsächlich die Carotinoideinheit angeregt wird und es mit dem grünen Laser (514.5 nm) zur Population der angeregten Zustände der Porphyrineinheit kommt.

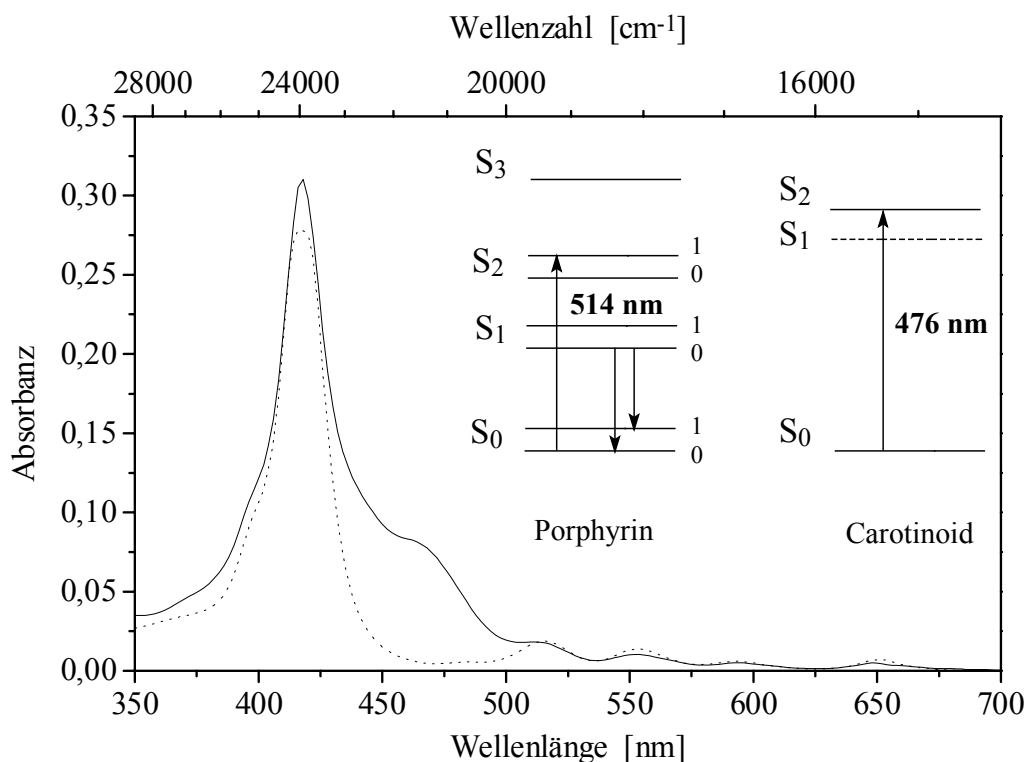


Abb. 113: UV/Vis-Spektrum (Aceton) von **127a** (—) und **38a** (---)

In beiden UV/Vis-Spektren sind keine bemerkenswerten Unterschiede festzustellen, die vier Q-Banden im Bichromophor **127a** sind nahezu unverschoben, dafür hat aber ihre

Absorptionsintensität im Vergleich zum reinen Porphyrin **38a** schwach abgenommen. Bei diesem Vergleich der UV/Vis-Spektren wird auch die Carotinoidbande im Bichromophor **127a** deutlicher hervorgehoben. Beim Absorptionsmaximum der Carotinoidbande im **127a** ist eine kleine Hypsochromie im Vergleich zum ungekoppelten Carotinsäure **39** zu registrieren.

4.1.4.1 Fluoreszenzeigenschaften des Carotino-Porphyrins **127a**

Die Abbildung 114 zeigt das Emissionsspektrum der Carotino-Porphyrin-Dyade **127a** bei einer Anregungswellenlänge von 476.5 nm. Hierbei sind die Fluoreszenzbanden der einzelnen Teilchromophore zu sehen. Die zwei intensiven Banden zwischen etwa 16000 und 13000 cm^{-1} gehören zum Porphyrin S_1 - S_0 -Übergang und sind als 0-0- und 0-1-Emissionsbanden bestimmt worden. Diese beiden Emissionsbanden weisen eine Reihe von Unterbanden auf, von denen zwei bei 15190 und 15050 cm^{-1} mit Hilfe einer Bandenform-Analyse identifiziert wurden und ihre Ursache in der Aggregation haben. Die beim Vergleich der Emissionsspektren des Carotino-Porphyrins **127a** und des ungekoppelten Porphyrins **38a** festgestellten schwachen Veränderungen der Emissionsmaxima (Shift von 165 cm^{-1}) könnten, bei Ausschließung der Aggregation und nahezu gleichen Wechselwirkungen der gelösten Moleküle mit der Lösungsmittelsphäre, auf den Umfang der durch die Kupplung hervorgerufenen elektronischen Störung hindeuten. Weiterhin ist vom Carotinoid die S_2 - S_0 -Emission unverschoben zu sehen, während die S_1 - S_0 -Fluoreszenz (etwa bei 16000 cm^{-1}) aufgrund der großen Unterschiede in den Quantenausbeuten vollkommen versteckt ist. Diese duale Fluoreszenz ist bei der 514.5 nm Anregung durch die starke Rayleigh-Bande nicht zu sehen. Aufgrund der im Vergleich zur Porphyrineinheit schwach ausgeprägten Fluoreszenz der Carotinoideinheit, wurde die Emissionseigenschaft des Carotino-Porphyrins **127a** und insbesondere ihre Konzentrationsabhängigkeit auf die Porphyrinfluoreszenz eingestellt.

Die im Spektrum zu sehenden Linien sind Ramanübergänge des Lösungsmittels Aceton.

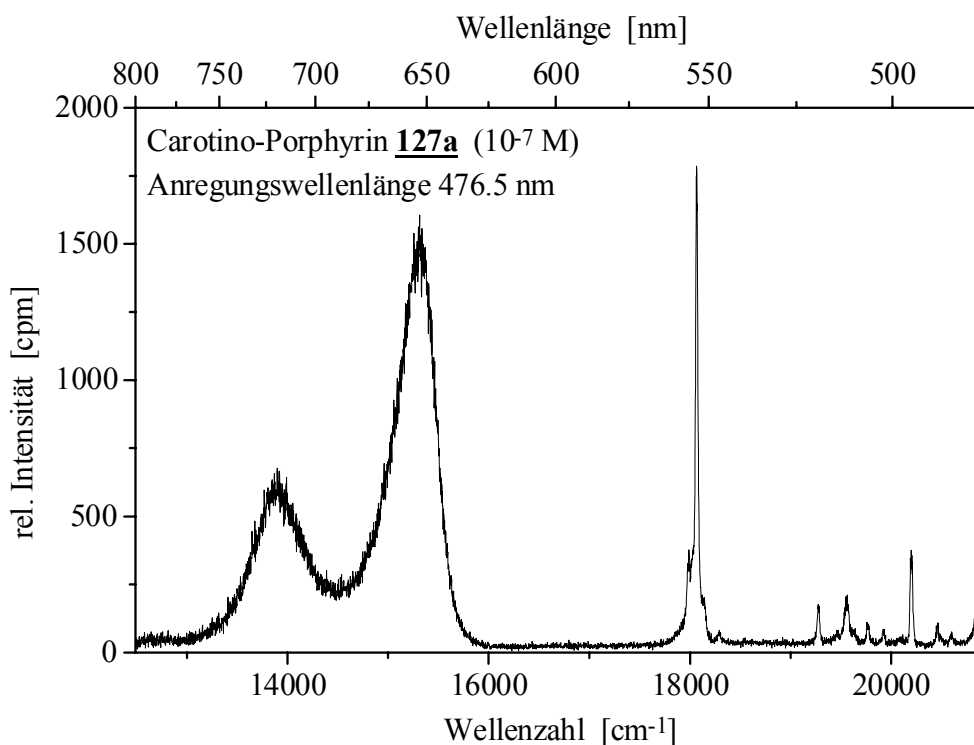


Abb. 114: Fluoreszenzspektrum (Aceton) der Carotino-Porphyrin-Dyade **127a**

4.1.4.2 Quantenmechanische Betrachtung des Bichromophors **127a** und der Ausgangskomponenten **38a** und **39**

Bevor auf die Energietransfer-Eigenschaften des Carotino-Porphyrins **127a** und Diskussion der Ergebnisse eingegangen wird, ist es an dieser Stelle sinnvoll auf die in der PC I von Jellen^[214] durchgeführten quantenmechanischen Kalkulationen einzugehen, um ein Bild von der energetischen Lage der Zustände zu machen.

Nach experimentell gewonnenen Erkenntnissen sind im bichromophoren Modellsystem **127a** und in den ungekoppelten Ausgangsverbindungen **38a** und **39** schwache Energieunterschiede zwischen den Zuständen festzustellen. Dies unterstützt die chemische Überlegung, daß die elektronische Struktur der beiden miteinander verknüpften Moleküleinheiten durch den Einbau des Aminosäurebausteins nicht bemerkenswert beeinflusst wird. Die Resultate der quantenmechanischen Berechnungen liefern aber ein vollkommen anderes Bild von der energetischen Lage der Zustände.

Für die Berechnungen ist eine semiempirische Methode aufgrund der Größe der Moleküle angewandt worden, wobei der S_1 -Zustand vom Carotinoid **39** nicht berücksichtigt wurde. Die Berechnungen wurden mit ZINDO-Näherung (Gaussian 98) durchgeführt, wobei dieses Programm auf einfach angeregte elektronische Konfigurationen begrenzt ist. Die untere Abbildung zeigt eine der möglichen Konformationen.

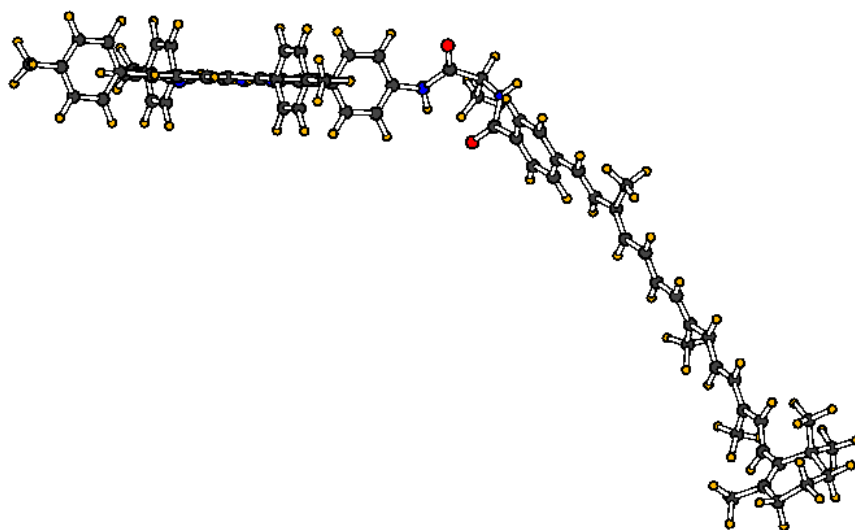


Abb. 115: PM3 optimierte Geometrie des Carotino-Porphyrins **127a**

Bei den experimentell ermittelten Energien ist es zu berücksichtigen, daß diese aus Lösungen stammen und die molekulare Umgebung betreffende Effekte nicht involviert sind, während die theoretisch berechneten Energiewerte an isolierten Molekülen unter Vakuumbedingungen ausgeführt werden. Die berechneten Energiewerte für die Singulettzustände sind um 3000 cm^{-1} höher als die experimentell gewonnenen Werte. Dagegen sind energetische Unterschiede für die Triplett-Zustände der Ausgangsverbindungen **38a** und **39** nicht so groß, z.B. ist der experimentelle Wert für das Porphyrin **38a** ist um 200 cm^{-1} verschieden. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Triplettenergien der Carotinoide, wurde diese aus den S_0 - S_2 -Übergangsenergien korreliert^[20]. Dabei unterscheidet sich der berechnete und durch die Korrelation abgeschätzter Energiewert für die Carotinoidsäure **39** um etwa 300 cm^{-1} . Beim Vergleich der kalkulierten Daten mit den experimentellen sind ebenfalls bemerkenswerte Differenzen festzustellen. Somit kommt zum es Vorschein, daß beachtliche Wechsel-

wirkungen zwischen den beiden elektronischen Strukturen vorhanden sind. Der korrelierte Wert des ersten angeregten Triplett-Zustandes des reinen Apo-Carotinoids **39** liegt bei 9458 cm^{-1} und im Carotino-Porpyhrin **127a** bei 12781 cm^{-1} . Für den Triplett-Zustand des ungekoppelten Porhyrins **38a** ist das Energieniveau von 11828 cm^{-1} auf 10627 cm^{-1} gesunken. Weiterhin ist für die ersten beiden angeregten Singulett-Zustände des **38a** eine leichte Zunahme von 18702 cm^{-1} zu 18723 cm^{-1} (S_1) und eine Abnahme von 21044 cm^{-1} zu 20555 cm^{-1} (S_2) festzustellen. Im Falle des Apo-Carotinoids **39** stieg der Energiewert des erlaubten Singulett-Zustandes (S_2) von 25049 cm^{-1} auf 27625 cm^{-1} im Bichromophor **127a**. Diese Daten sind in Abbildung 116 zu einem Energiediagramm zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Singulett- und Triplett-zustände dargestellt, wobei beim Porphyrin nur die Q-Zustände hier betrachtet werden.

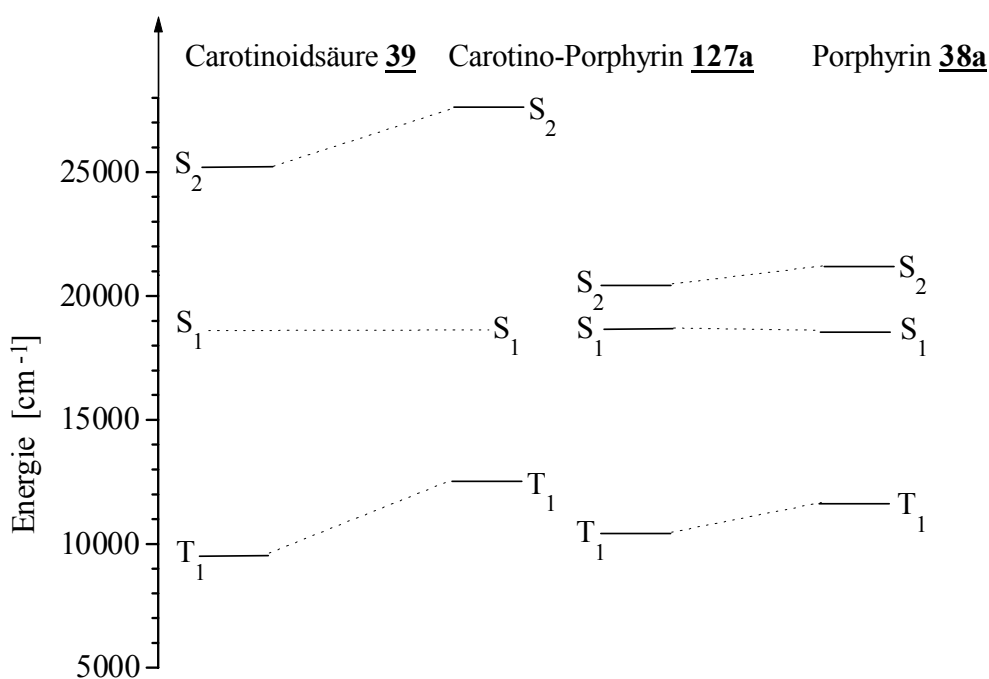


Abb. 116: Berechnete energetische Lage der Zustände von **39**, **127a** und **38a**

Die geschilderten Diskrepanzen zwischen den theoretischen und experimentellen Daten können durch folgende Aspekte hervorgerufen werden:

- a) Gewöhnlich liegen kalkulierte Energien angeregter Zustände höher als die experimentell ermittelten.
- b) Wie es in mehreren Kapiteln dieser Arbeit gezeigt wurde, bilden die Porphyrine in Lösungen Aggregate; auch im Carotino-Porphyrin **127a** wurde diese Aggregationsneigung, wie schon beschrieben, wieder entdeckt.

Die Anzeichen sprechen dafür, daß molekulare Umgebungen die spektralen Eigenschaften der Verbindungen beeinflussen.

Eine Beeinflussung der Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Zusammensetzung des Multikomponenten-Systems **127a** ist ebenfalls festzustellen. Die Oszillatorstärke des ersten erlaubten Überganges (S_0-S_2) im Carotinoid **39** ist um 10 % niedriger als der entsprechende Übergang im Carotino-Porphyrin **127a**. Außerdem ist die S_0-S_1 -Übergangswahrscheinlichkeit in der Porphyrineinheit des Bichromophors schwächer als des Porphyrins **38a**. Ein weiterer zu berücksichtigender Einflußfaktor ist die Aggregation, die im bestimmten Umfang die Übergangswahrscheinlichkeiten verändert. Der Grad dieses Effektes kann aus den präsentierten Messungen abgeschätzt werden.

4.1.4.3 Energietransfereigenschaften des Carotino-Porphyrins **127a und Diskussion der Ergebnisse**

Die Abbildung 117 zeigt den Bereich der Porphyrinfluoreszenz im Bichromophor **127a** für die Konzentration 10^{-7} M. Beim Vergleich dieses Emissionsspektrums mit dem des reinen Porphyrins **38a** ist festzustellen, daß die spektrale Position und die Form der Banden fast identisch sind. Selbst mit abnehmender Konzentration verändert sich die Position der Emissionsbanden nicht. Dagegen treten Abweichungen in den Halbwertsbreiten der Banden auf, und die Gestalt der Emissionsbanden ändert sich ab 10^{-8} M (s. Abb. 118).

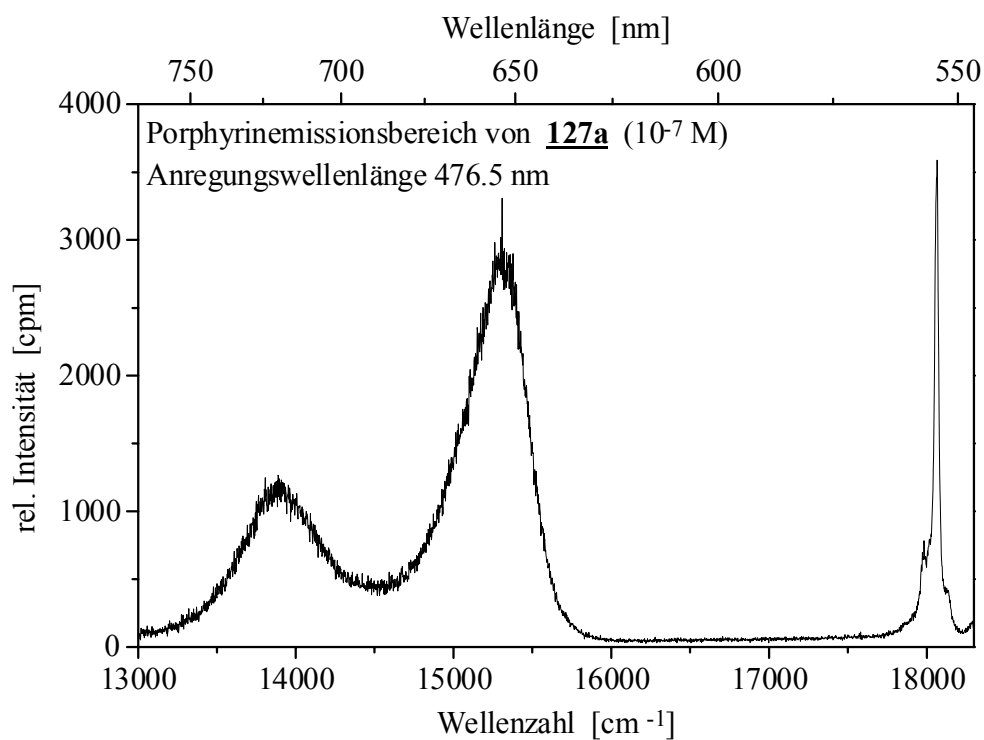


Abb. 117: Porphyrinfloureszenz (Aceton, 10^{-7} M) im Carotino-Porphyrin **127a**

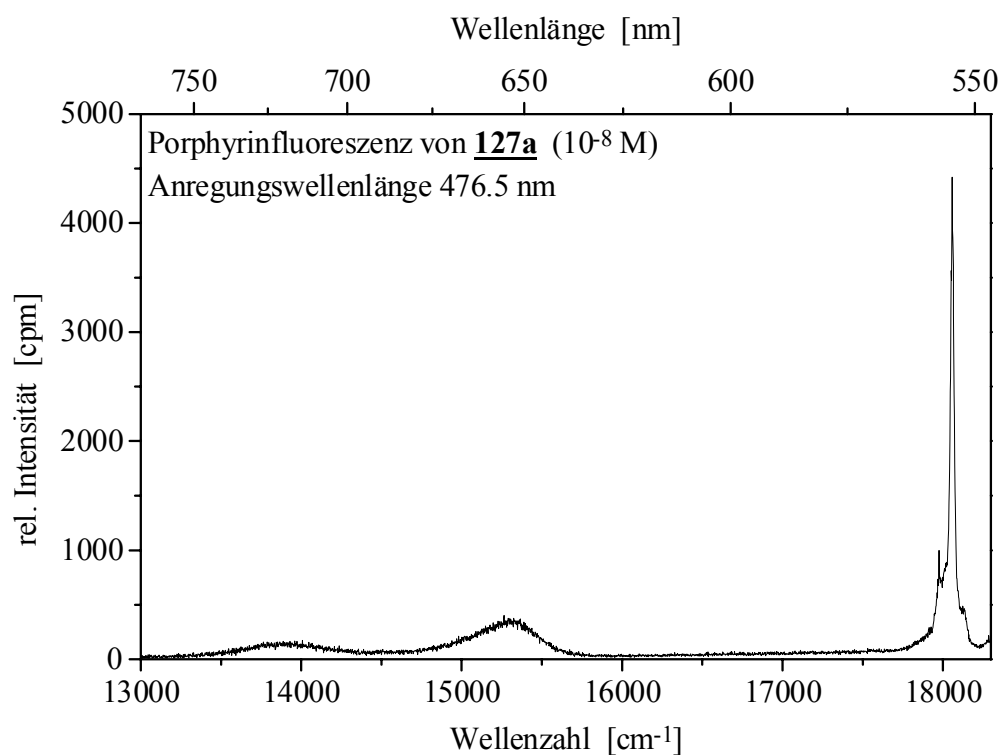


Abb. 118: Porphyrinemission (Aceton, 10^{-8} M) von **127a**

Die Auftragung der relativen Intensitäten gegen die Konzentration (s. Abb. 119) für beide Anregungswellenlängen deutet durch den Verlauf der Kurven auf den dominierenden Prozeß hin, wie Energietransfer oder Quenchen, der sich in beiden Fällen ab 10^{-8} M radikal verändert. Dabei ist die Abnahme der relativen Intensität für die 514.5 nm Anregung, bei der hauptsächlich die Porphyrineinheit angeregt wird, am gravierendsten. Energieübertragungen können an der Zu- bzw. Abnahme der Fluoreszenz beobachtbar sein. Im Falle der 514.5 nm Anregung ist bis 10^{-8} M ein linearer Anstieg der Emission in Richtung abnehmender Konzentration festzustellen, was z.B. ein deutliches Zeichen für den erfolgenden Energietransfer vom Carotinoid zum Porphyrin ist. Für die 476.5 nm Anregung ist zunächst ein leichter Anstieg und ein Abfall bis 10^{-8} M zu sehen, wobei die Intensitäten nicht unter dem Wert 1 liegen. Im Falle der 10^{-9} M Konzentration fällt auch hier der Wert fast um die Hälfte.

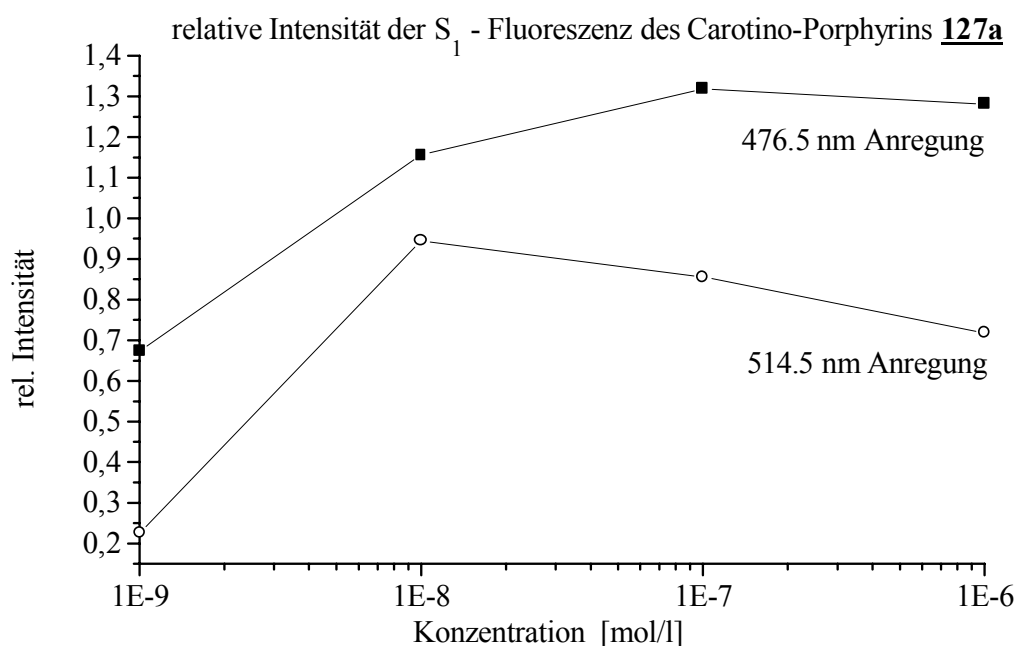


Abb. 119: relative Fluoreszenzintensitäten des Carotino-Porphyrins **127a** (Aceton) als Funktion der Konzentration

Die graphische Darstellung von integrierten Fluoreszenzintensitäten des Porphyrinabschnittes im Carotino-Porphyrin **127a** als Funktion der gewählten Konzentration weist weiterhin Abweichungen von monomolekular-dispersen Lösungen auf (s. Abb. 120, S. 166). Trotz der ähnlichen Emissionen, lassen sich sowohl beim reinen Porphyrin **38a** als auch beim Carotino-Porphyrin **127a**, hier sogar etwas mehr, zwischen der Konzentration und integrierten Fluoreszenzintensitäten eine nicht-lineare Abhängigkeit beobachten. Neben der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute können auch Quench- und Energietransferprozesse zu einer nicht linearen Beziehung der Fluoreszenz führen. Bei der Verdünnung von Lösungen, vorausgesetzt die gelösten Spezies liegen monomer vor, d.h. es erfolgen keine Wechselwirkungen mit den umgebenden Molekülen, ist gewöhnlich eine Linearität zwischen der Fluoreszenzintensität und der Konzentration zu erwarten. Zu dieser nahezu linearen Beziehung kann es ebenfalls in Cluster enthaltenden Lösungen kommen, vorausgesetzt, die Clustergröße ändert sich nicht mit der Verdünnung, was eventuell für die hier gemessenen Verbindungen in manchen Konzentrationen vermutet wird.

Im allgemeinen dient als Maß für die Intensität der Fluoreszenz die Fluoreszenzquantenausbeute Φ (Gl. (11)).

$$\Phi = \frac{\text{Zahl der ausgestrahlten Quanten}}{\text{Zahl der eingestrahlt Quanten}} \quad (11)$$

Im Falle monomerer Spezies ist eine lineare Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität und der Konzentration gegeben. Für die Quantenausbeute besteht folgender Zusammenhang mit der Intensität I der Fluoreszenzemission:

$$I = I_0 \cdot \Phi \cdot c \cdot k \quad (12)$$

I_0 = Intensität der Anregungsstrahlung

I = Intensität der Fluoreszenz

Φ = Quantenausbeute der Fluoreszenz

c = Konzentration

k = Konstante

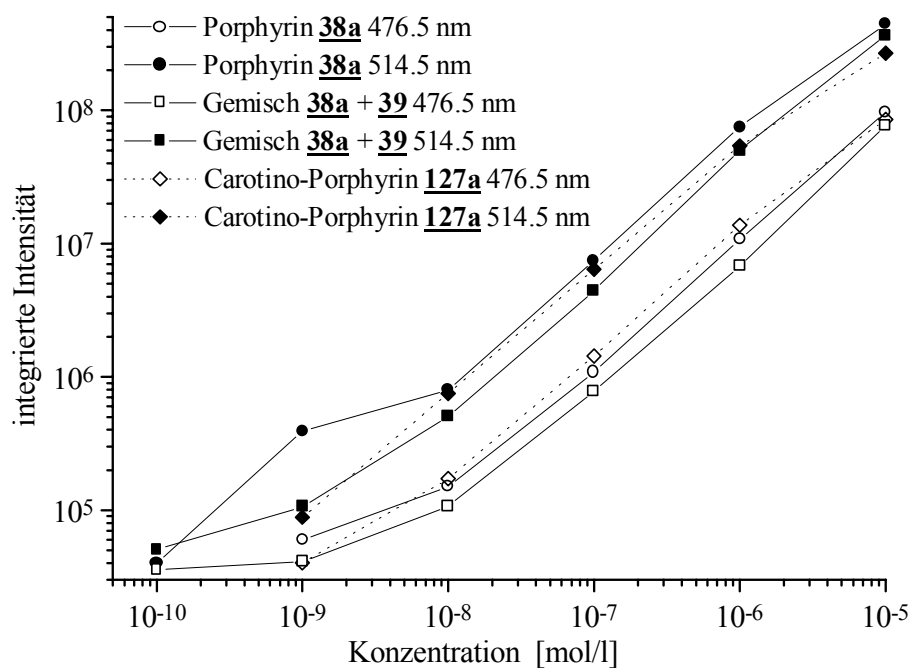
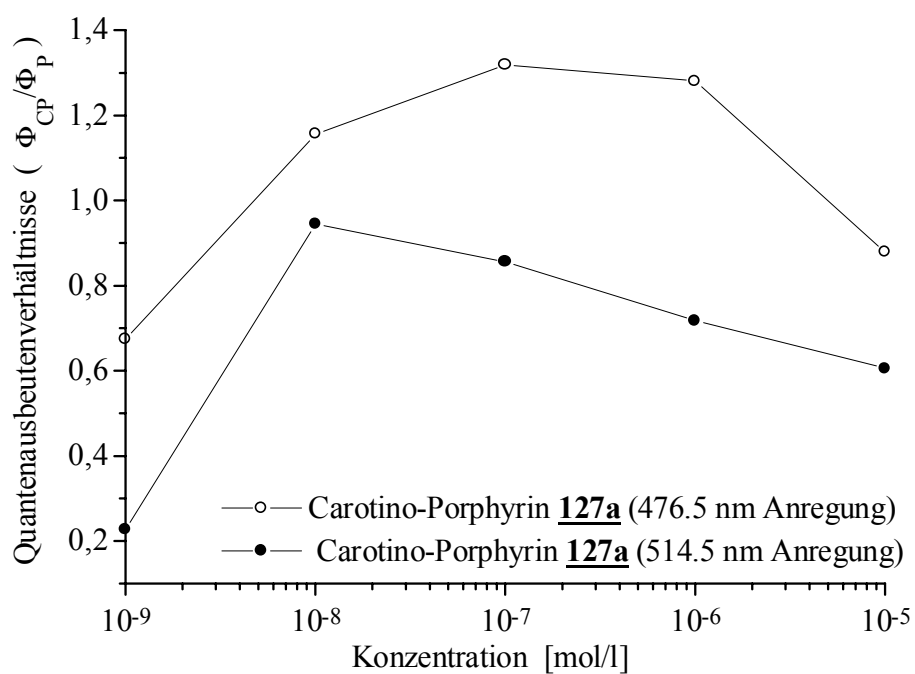


Abb. 120: Konzentrationsabhängigkeit der integrierten Intensitäten (Aceton)


 Abb. 121: Quantenausbeuten-Verhältnisse des Bichromophors **127a** (Aceton)

Die Betrachtung der ermittelten Quantenausbeuten-Verhältnisse (s. Abb. 121, S. 166) zeigt für die 476.5 nm Anregung eine beachtliche Konzentrationsabhängigkeit. Die Quantenausbeuten-Verhältnisse für die Konzentrationen zwischen 10^{-6} - 10^{-8} M sind über 100 %, d.h. übersteigen den Wert 1, während für die Konzentration 10^{-9} M der Wert etwa auf 70 % abfällt. Das Maximum ist bei der Konzentration 10^{-7} M erreicht. Dagegen liegen die Quantenausbeuten-Verhältnisse aller Konzentrationen für die 514.5 nm Anregung unter 1. Unterhalb der Konzentration 10^{-8} M ist ein noch stärkerer Abfall des Quantenausbeute-Verhältnisses (etwa auf 24 %) zu beobachten. Die Vergrößerung der Porphyrinfloureszenz zwischen 10^{-6} - 10^{-7} M deutet auf einen Energietransfer vom Carotinoid- zur Porphyrineinheit hin. Trotz der kleinen Absorption der Carotinoideinheit bei der Anregungswellenlänge (514.5 nm), sollte die Quantenausbeute den Wert 1 übersteigen, falls im Porphyrin keine weitere Energieabbau erfolgt. Da die Quantenausbeuten auf die reinen Porphyrin-Lösungen bezogen wurden, ist das Resultat als ein simultaner umgekehrter Energietransfer von der Porphyrin- zur Carotinoid-Einheit zu betrachten. Dieser beidseitiger Energieaustausch führt dazu, daß im Falle der 514.5 nm Anregung die Quantenausbeuten-Verhältnisse unter 1 bleiben. Für die 476.5 nm Anregung ergibt sich ein effektiver Singulett-Singulett-Energietransfer vom Carotinoid- zur Porphyrineinheit von 30 %. Die im Carotino-Porphyrin **127a** stattfindenden Energietranferprozesse sind im folgenden Schema zusammengefaßt:

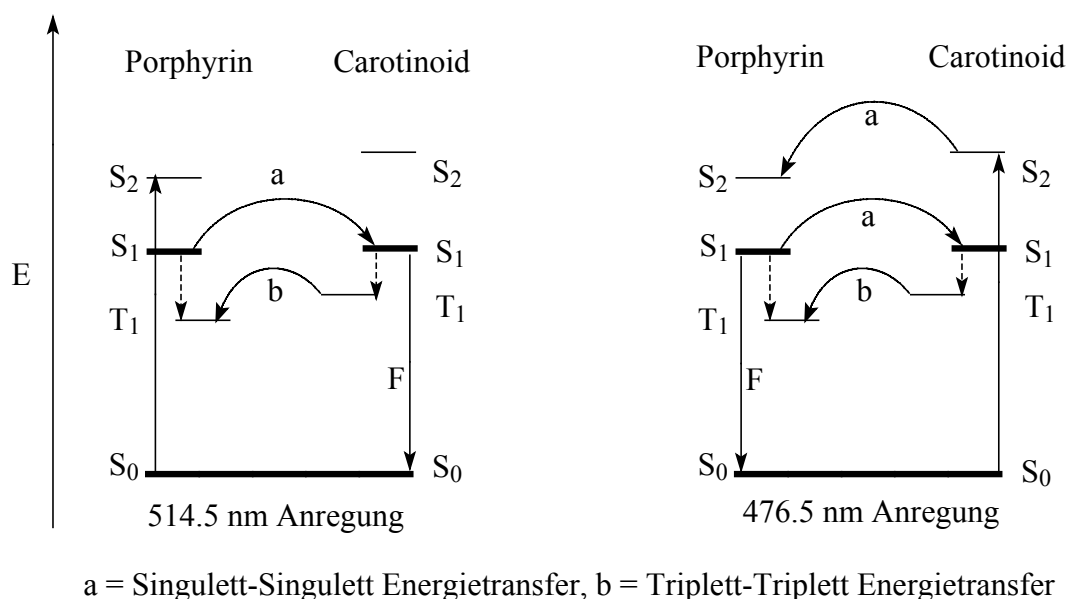
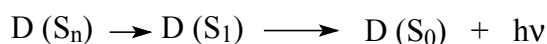
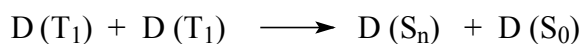


Abb. 122: Schema zum Energietransfer im Carotino-Porphyrin **127a**

Die Änderungen in den Absorptionen und Energieniveau-Verschiebungen können durch Aggregationsbildung in Lösungen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen werden^[215]. Einige experimentelle Befunde unterstützen die Annahme der Aggregationsbildung, da die Lumineszenz sich durch Variation der Konzentration und Energie der Anregung sich ein wenig verändert. Als Nachweis für die Aggregation wurden *verzögerte Fluoreszenzmessungen* im roten Bereich (Anregungswellenlänge 676.2 nm, 14789 cm⁻¹) durchgeführt. Die Ergebnisse führten, nach groben Schätzungen bezüglich der Beweglichkeit der Triplett-Zustände innerhalb ihrer Lebensdauer, zu der Schlußfolgerung, daß van-der-Waals-Aggregate in Lösung präsent sind. Somit kann der Rückschluß gezogen werden, daß der Trend der theoretisch ermittelten Zustandsenergien richtig ist, aber durch die Aggregation die energetischen Verschiebungen wieder aufgehoben werden und eine nahezu isoenergetische Lage der Singulett-Zustände (S₁) für beide Moleküleinheiten resultiert.

Bei verzögerten Emissionsprozessen ist die Lebensdauer länger als bei den „prompten“ Emissionen^[201]. Während die schematische Folge für die normale Fluoreszenz: S₀ + hν → S₁ → S₀ + hν' wäre, ist die verzögerte Fluoreszenz mit der Gleichung zu verstehen: S₀ + hν → S₁ → T₁ → S₁ → S₀ + hν'. So kann verzögerte Fluoreszenz durch einen schnellen ISC (intersystem crossing) zum T₁ und thermischen Rückfluß der Energie wieder in den S₁ entstehen, von dem aus die Emission eine längere Zeit in Anspruch nimmt (E-Typ). Die Lebensdauer dieser Fluoreszenz ist nahezu gleich mit dem des T₁-Zustandes. Eine zweite Möglichkeit für die verzögerte Fluoreszenz ist das im allgemeinen als Annihilation bekannte Phänomen. Hierbei handelt es sich um die Wechselwirkung von zwei angeregten langlebigen Triplett-Zuständen, wonach simultan durch Anihilation, ein angeregter Singulett- und ein Grundzustand erzeugt wird. Es ist auch unter dem Namen Triplett-Triplett-Annihilation^[216] bekannt (P-Typ) und kann mit folgender Gleichung dargestellt werden:



Die Geschwindigkeitskonstanten für die Triplett-Triplett-Annihilation liegen nahe der Diffusion, daher ist die Rate dieses nach dem *Dexter-Mechanismus*^[115] verlaufenden

Prozesses höchstens gleich der Diffusionsrate. Für den Mechanismus des genannten Prozesses wird ein Teil der Energie von zwei separat absorbierten Photonen benötigt, um wieder zum gleichen Molekül transferiert zu werden. Während beim Energietransfer von Donor-Tripletts (D_T) Acceptor-Tripletts entstehen können, erzeugt eine Annihilation einen angeregten Singulett-Zustand, der zu Emission von höher energetischen Photonen fähig ist, als das eingestrahlte Licht enthält. Die Voraussetzung für eine Triplet-Triplett-Annihilation ist, daß der S_1 -Zustand des Donor energetisch tiefer, aber dafür der T_1 -Zustand höher liegt als der des Acceptors^[201].

Die Resultate von verzögerten Fluoreszenzmessungen zeigen, daß eine bemerkenswerte Menge Energietransfer in verdünnten Lösungen über diesen Rekombinationsmechanismus erfolgt. Es ergeben sich grundsätzlich zwei mögliche Transfermechanismen, die jeweils anderen Konzentrationsabhängigkeiten gehorchen:

1. Eine diffusionskontrollierte Rekombination von triplettangeregten Carotino-Porphyrin Molekülen.
2. Eine doppelte Tripletanregung einzelner Bichromophormoleküle

Neben der Möglichkeit von Triplet-Triplett-Annihilation zum Porphyrin- S_1 -Zustand besteht grundsätzlich ein zweiter Rekombinationsweg zum Carotinoid- S_1 -Zustand, wobei dieser Prozeß aufgrund der schwach ausgeprägten Fluoreszenz des Carotinoids nicht sichtbar ist. Eine zweite Alternative zur Triplet-Triplett-Fusion wäre die eigentlich verbotene S_0 - T_1 - und optisch erlaubte T_1 - T_n -Anregung mit anschließendem ISC.

Die Detektionsgrenze der verzögerten Fluoreszenz ist bei 10^{-8} M erreicht. Da die Beweglichkeit der Exzitonen für den Kollisionsmechanismus durch die Diffusion der Moleküle erfolgt, kann die Reichweite der Kollisionswechselwirkung durch die Kalkulation der Diffusionslänge bestimmt werden. Diese Abschätzung könnte ein Hinweis darauf sein, daß bei niedrigen Konzentrationen bestimmte Aggregationsformen neben den monomeren Spezies vorliegen. In diesen Molekülverbänden ist der Exzitonenaustausch über den Rekombinationsweg aufgrund der kleinen Abstände bevorzugt.

4.1.5 „Intermolekulare“ Energietransfer Untersuchungen an äquimolarem Gemisch der Ausgangsverbindungen 38a und 39

Zum Vergleich wurden die mit der Carotino-Porphyrin-Dyade 127a durchgeführten Messungen mit der gleichen Konzentrationsreihe (10^{-5} - 10^{-10} M, Aceton) mit dem äquimolaren Gemisch des Porphyrins 38a und der Carotinoidsäure 39 wiederholt. Hierbei erfolgte die Anregung ebenfalls mit den Anregungswellenlängen 476.5 nm und 514.5 nm. In diesen gemischten Lösungen wurden die integrierten Fluoreszenzintensitäten der S_1 - S_0 -Emission des Porphyrins 38a gegen die Porphyrinkonzentration im Gemisch aufgetragen und zusätzlich mit denen in reinen Porphyrinlösungen kalibriert. Für eine grobe Abschätzung des Energietransfers sind die Übergangswahrscheinlichkeiten des Porphyrin 38a im Gemisch mit denen des reinen Porphyrins 38a gleichgesetzt worden, um ein Gleichgewicht zwischen den möglichen Aggregationsformen (Porphyrin-Porphyrin und Porphyrin-Carotinoid) herzustellen. Es ist hier auch zu interessanten Resultaten gekommen, auf die im folgenden eingegangen wird.

An dieser Stelle sei zu erwähnen, daß es in der Literatur^[217] ebenfalls Untersuchungen an Tetraphenylporphyrin- und β -Carotin-Gemischen existieren, die mit Carotino-Porphyrinen verglichen wurden. Aus diesen Untersuchungen geht z.B. hervor, daß sich die Moleküle strukturell so arrangieren, daß ein intermolekularer Energietransfer gewährleistet ist. Weiterhin sind in der Literatur^[74] intermolekulare Energietransfer-Untersuchungen an Porphyrin-Sapphyrin-Gemischen beschrieben.

4.1.5.1 Fluoreszenz- und Energietransfereigenschaften des äquimolaren Gemisches 38a und 39

Die Abbildung 123 zeigt die Emissionsspektren des Gemisches für die beiden Anregungswellenlängen bei der gleichen Konzentration. Bei dem Vergleich dieser Emissionsspektren mit denen des reinen Porphyrins 38a (s. Abb.112, S. 156) fällt die Übereinstimmung der Gestalt der Porphyrinfluoreszenz und die maximale Wellenzahl der S_0 - S_1 -Emission auf.

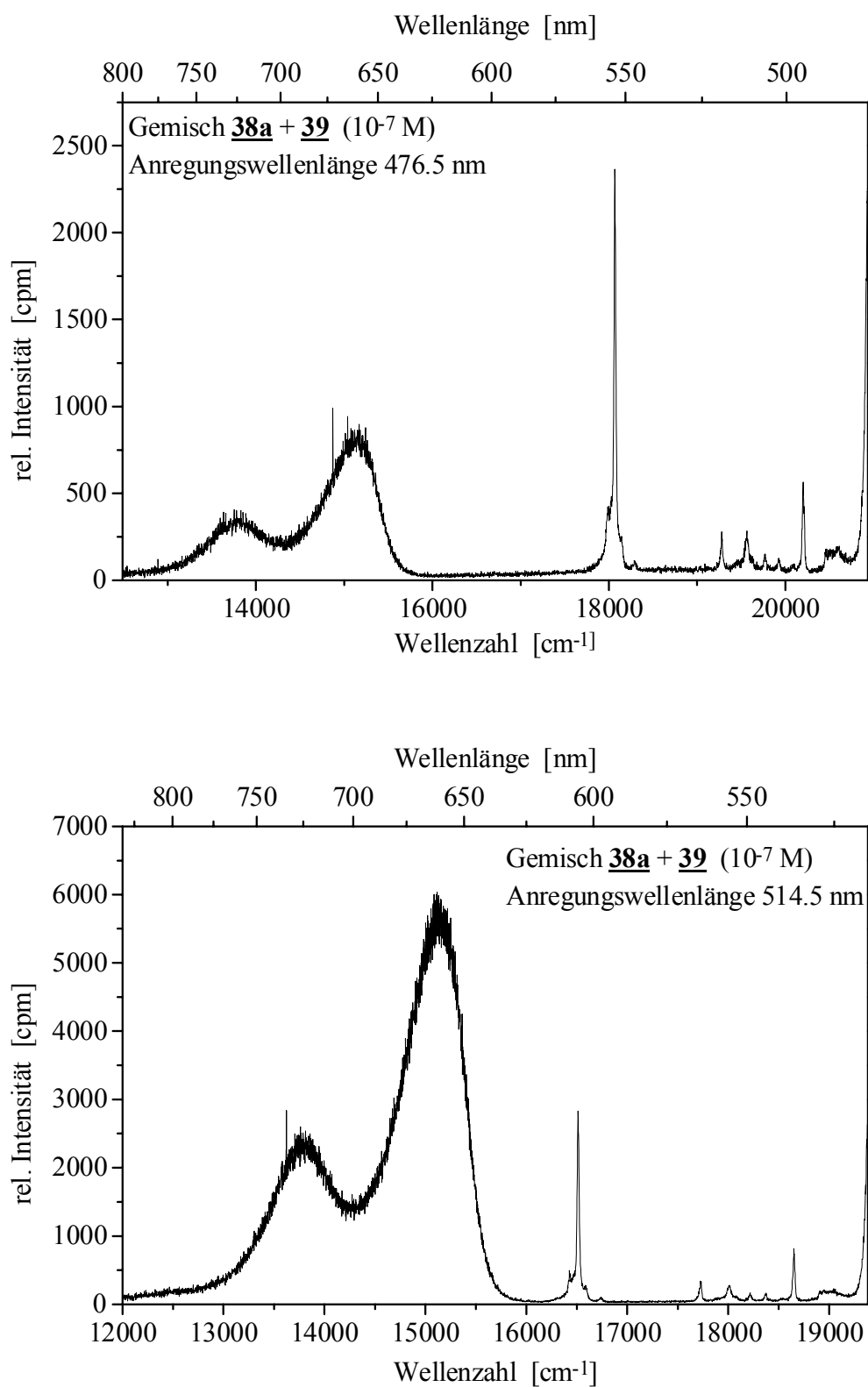


Abb. 123: Emissionsspektren (Aceton) des Gemisches **38a** und **39** bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Dagegen ist in den Fluoreszenzintensitäten, die auf die S_1 - S_0 -Emission bezogen und gegen Porphyrinkonzentration im Gemisch aufgetragen sind (s. Abb. 124), eine bemerkenswerte Abnahme festzustellen, die insbesondere bei 514.5 nm Anregungswellenlänge offensichtlich ist.

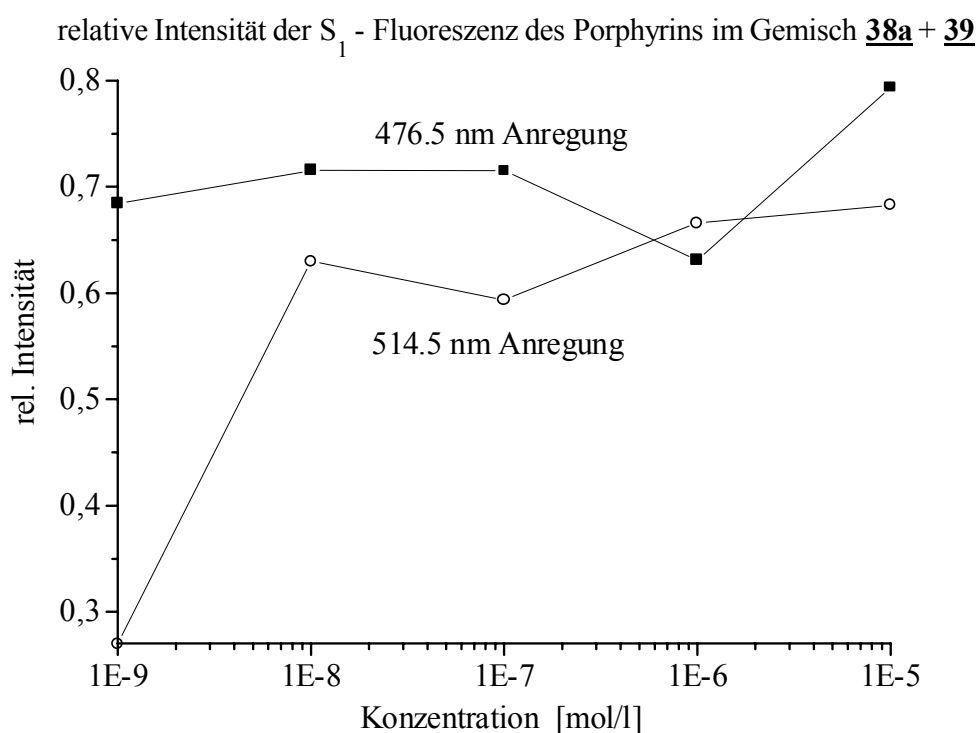


Abb. 124: Darstellung der relativen Emissionsintensitäten (Aceton)

Wenn man die Quantenausbeuten-Verhältnisse der gemischten Lösungen betrachtet (s. Abb. 125), ist ein nahezu konstantes Verhältnis für 476.5 nm Anregung mit einer Porphyrinfluoreszenz um 70 % sichtbar. Diese nahezu konstanten Verhältnisse sind ebenfalls für die 514.5 nm Anregung, bei der hauptsächlich das Porphyrin **38a** angeregt wird, bis 10^{-8} M zu finden, aber mit deutlich niedrigerer Fluoreszenz (~50-60 %). Analog zum Carotino-Porphyrin **127a** ist hier bei der Konzentration 10^{-9} M eine starke Abnahme der Emission festzustellen. Während in konzentrierten Lösungen durch molekulare Kollisionsprozesse das Quenchen dominiert, führt die simultane Abnahme der Konzentrationen beider Komponenten zur Verminderung des Quenchprozesses, da mit einer Konzentrationsabnahme auch die Diffusionslänge wächst. In Analogie zum Bich-

romophor **127a** kann das Fluoreszenzverhalten der gemischten Lösungen auf spezifische Aggregation zurückgeführt werden, welche einen intermolekularen Energietransfer zwischen den beiden ungekoppelten Komponenten **38a** und **39** begünstigt. Neben der Porphyrin-Porphyrin- und Carotinoid-Carotinoid-Anordnung besteht die Möglichkeit der Porphyrin-Carotinoid Aggregation; über die Dominanz der verschiedenen Aggregationen kann viel spekuliert werden.

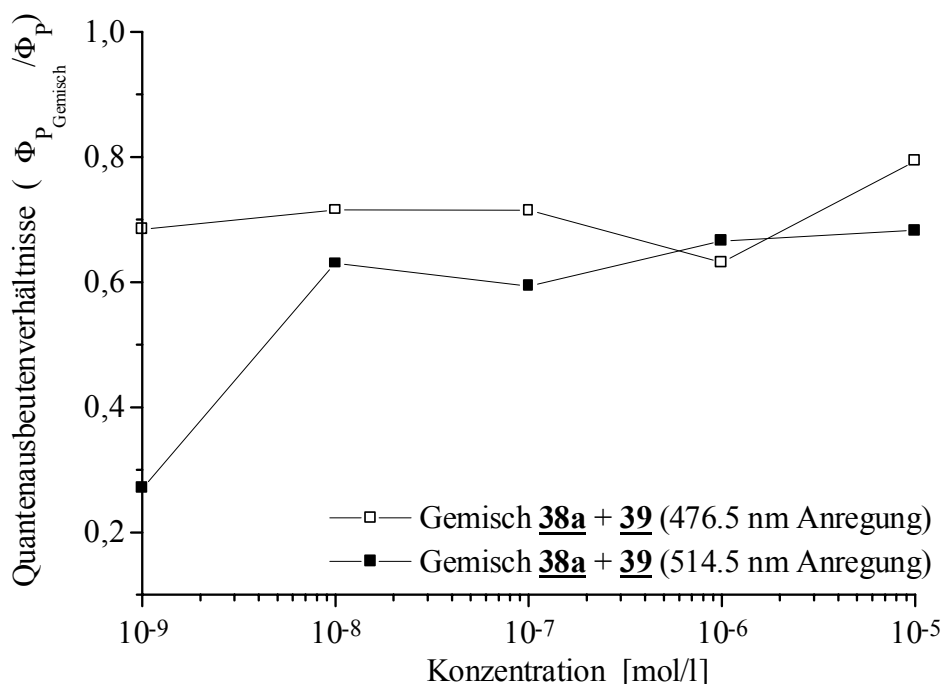


Abb. 125: Quantenausbeuten-Verhältnisse (Aceton) des Gemisches **38a** und **39**

Trotz der gleichen Probenzubereitung wird angenommen, daß die Proben einen ähnlichen Status der Komplexbildung erreicht haben.

Die Abnahme der Porphyrinfloureszenz unterhalb 10^{-8} M Lösungen für die 514.5 nm Anregung deutet auf einen umgekehrten Energietransfer zwischen dem Carotinoid **39** und Porphyrin **38a** hin, wobei dies bei Interpretation der Quantenausbeuten-Verhältnisse besonders deutlich wird. Es kann vorgebracht werden, daß ein beidseitiger Energieaustausch beider Komponenten durch zwei voneinander unabhängigen Transfer-routen erfolgt. Ob der Transfer über den Förster-^[114] oder über den Dexter-Mechanis-

mus^[115] erfolgt, kann man nur spekulieren. Im Falle der 476.5 nm Anregung induziert die Aggregationsbildung hier ebenfalls aufgrund der isoenergetischen Lage beider S₁-Zustände einen effektiven intermolekularen Singulett-Singulett-Energietransfer vom Carotinoid **39** zum Porphyrin **38a** von 30 %. Da der Triplettzustand im ungekoppelten Porphyrin **38a** energetisch höher liegt, als der des Carotinoids **39**, erfolgt ein effektiver Triplett-Triplett-Energietransfer vom Porphyrin zum Carotinoid mit 40 %. Dies stellt die Simulation des Photoschutzprozesses dar. Die Energieaustauschprozesse für das Gemisch sind bildlich folgendermaßen vorzustellen:

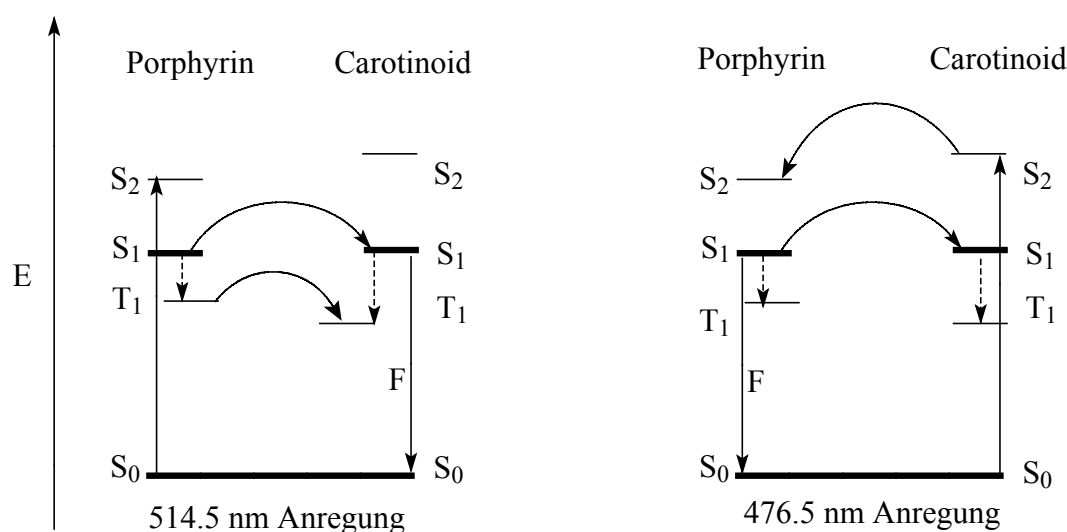


Abb. 126: Schematische Darstellung des intermolekularen ET im Gemisch **38a** + **39**

4.1.6 Gesamtbetrachtung der Energietransferergebnisse und Schlußfolgerungen

Im Falle des Carotino-Porphyrins **127a** konnte, trotz der gleichen Probenzubereitung und der Annahme gleichen Aggregationszustandes, die unterhalb 10⁻⁸ M Lösung für die 514.5 nm Anregung gemessene stark abfallende Porphyrinfloureszenz nicht für die 476.5 nm Anregung erzielt werden. Dies deutet auf einen umgekehrten Energietransfer zwischen der Carotinoid- und Porphyrineinheit hin und bedeutet somit eine Kompensierung des ersten Transfers (s. Abb. 121).

Zur besseren Übersicht sind die konzentrationsabhängigen Quantenausbeuten-Verhältnisse in der Abbildung 127 alle zusammen dargestellt.

Aus der Interpretation der konzentrationsabhängigen Quantenausbeuten-Verhältnisse geht für das Carotino-Porphyrin **127a** hervor, daß für die gegenseitige Energieübertragung zwischen beiden Moleküleinheiten zwei voneinander unabhängige Transfer Routen gibt. Dagegen ergibt sich für die gemischten Lösungen bedingt durch die Aggregationsbildung ein intermolekularer Netto-Energietransfer vom Porphyrin **38a** zum Carotinoid **39**.

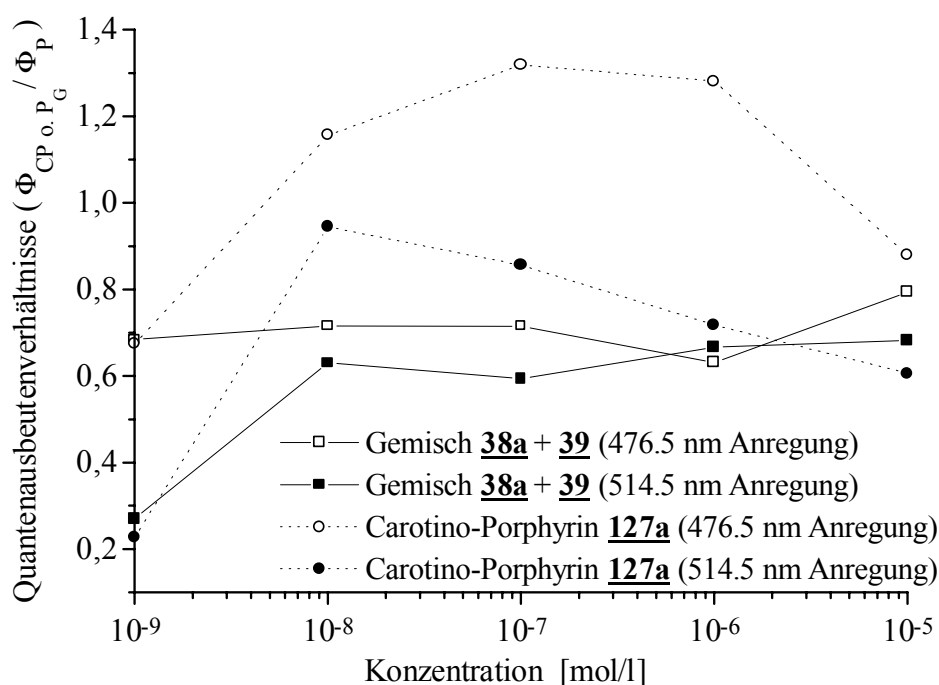


Abb. 127: Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten-Verhältnisse

Aufgrund der beinahe isoenergetischen Lage der S_1 -Zustände des Porphyrins und des Carotinoids sollte eine Energieübertragung über die beiden Zustände effektiv sein. Bei Betrachtung der oberen Graphik fällt es auf, daß sowohl beim Bichromophor **127a** als auch beim Gemisch **38a** und **39** bei den 10^{-9} M Lösungen die Quantenausbeuten-Verhältnisse sich bei nahezu gleichen Werten bewegen. Dies könnte bei dieser Konzentration ein Indiz für ähnliche Aggregationsbedingungen und somit auch ähnliche intermolekulare Energietransferbedingungen sein. Aufgrund der Tatsache (s. Abb. 116,

S. 161), daß der niedrigste Triplettzustand im Bichromophor nicht zum Carotinoid, sondern zum Porphyrin gehört, kann der Energietransfer von der Porphyrin- zur Carotinoid-einheit nicht über die Triplettzustände gelingen. Dabei kann sowohl im Bichromophor **127a** als auch im Gemisch **38a/39** der Energieaustausch über die beiden S_1 -Zustände des Porphyrins und des Carotinoids erfolgen, was als ein Singulett-Singulett-Energietransfer zu verstehen ist. Dagegen wäre der in der Literatur anhand verschiedener Modellsysteme mehrfach erwiesene Triplett-Triplett-Transfer vom Porphyrin **38a** zum Carotinoid **39** nur im Gemisch möglich. Dies geht aus den Resultaten der quantenmechanischen Berechnungen (s. Abb. 116, S. 161) deutlich hervor, da der T_1 -Zustand des ungekoppelten Carotinoids **39** energetisch tiefer liegt als die des Porphyrins **38a**.

Im Falle des Carotino-Porphyrin **127a** konnte ein Triplett-Triplett Energieaustausch von der Porphyrin- zur Carotinoidkomponente durch eine bestimmte Depopulation des Porphyrin- S_1 -Zustandes nicht sichtbar gemacht werden. Eine bemerkenswerte Menge der besetzten Porphyrinzustände gehen über den Weg der Triplett-Triplett-Annihilation zurück mit anschließender Population des Porphyrin- S_1 -Zustandes, so daß man hier von einer „Energiepumpe“ sprechen könnte. Die durch diesen Mechanismus verursachte verzögerte Fluoreszenz nimmt bei 10^{-9} M Lösungen auch ab. Einige Argumente sprechen dafür, daß die relativ starke Abnahme der Quantenausbeute des Carotino-Porphyrins **127a** bei der 10^{-9} Konzentration von Aggregaten herrührt. Beim Carotino-Porphyrin **127a** ist aber ein Triplett-Triplett-Energieaustausch vom Carotinoid- zur Porphyrineinheit möglich (s. Abb. 122, S. 167).

Wie schon auf S. 169 aufgeführt wurde, verlaufen Triplett-Triplett-Annihilationen über den *Dexter*-Mechanismus, somit ergibt sich in diesem Zusammenhang die Frage, warum dieser Transfer eine Einwegroute ist. Der Transfer erfolgt nur in eine Richtung, da die schwache Fluoreszenz des Carotinoids zu klein ist, um ein beträchtlich großes Überlappungsintegral zu ergeben, so daß ein Rücktransfer erfolgen kann. Der *Dexter*-Mechanismus benötigt eine effektive direkte Überlappung der Donor- und Acceptor-Orbitale, damit die Abstände der Chromophore im Bereich der van-der-Waals-Wechselwirkung sind.

Im allgemeinen steht fest, daß die Carotinoide ihre Antennenfunktion sowohl vom S_1 - als auch vom S_2 -Zustand effizient erfüllen. Dabei ist weitgehend akzeptiert, daß der Transfer vom S_2 -Zustand über Förster-Mechanismus und der Transfer vom S_1 -Zustand

aufgrund des kleinen Übergangsmoments des symmetrieverbotenen Überganges über einen Austausch-Mechanismus erfolgt^[73]. Durch eine Multipol-Kopplung kann ein Transfer vom S₁-Zustand des Carotinoid aufgrund des induzierten Übergangsmoments über den *Coulomb*-Mechanismus erfolgen^{[203],[218]}. Die Untersuchungen an einer Braunalge (*Phaedactylum tricornutum*), in der als Carotinoid das Fucoxanthin zu finden ist, zeigen, daß der Energietransfer vom S₁-Zustand über den *Förster*-Mechanismus gelingt^[203]. Dies wird auf die Unsymmetrie dieses Carotinoids zurückgeführt, wodurch der S₁-Zustand leicht erlaubt wird. Auch die Berechnungen von *Nagae et al.*^[218] führten zu ähnlichen Resultaten. So kann der Energietransfer vom S₂-Zustand über den *Förster*-Mechanismus und vom S₁-Zustand sowohl über *Dexter*- als auch über *Förster*-Mechanismus erfolgen.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte bewiesen werden, daß Aggregation beim Energietransfer eine Rolle spielt. Daher kann im Falle des Carotino-Porphyrins **127a** nicht zwischen intra- und intermolekularem Energietransfer unterschieden werden. Wie nun die Wichtung zwischen intra- und intermolekularem Transfer liegt, bleibt ungeklärt. Eine beachtliche Menge an Energietransfer erfolgt, sowohl über die Singulett- als auch über die Triplettzustände. Weiterhin steht auch fest, daß der Energietransfer über beide Mechanismen (*Förster* und *Dexter*) erfolgt.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Resultate aus den konzentrationsabhängigen Energietransfer-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Rolle der Aggregation nicht zu unterschätzen ist und diese zu weiterer Komplexität der Untersuchungen führt, die schwer deutbar sind. So stellt man sich die Frage, warum dieser Aspekt von vielen Arbeitsgruppen nie in Zusammenhang mit Energietransfer diskutiert wurde. Die Schlußfolgerung aus den Ergebnissen wäre, bichromophore Systeme in verdünnten Lösungen zu untersuchen, um reinen intramolekularen Energietransfer zu beobachten.

4.2 CD-Spektroskopie

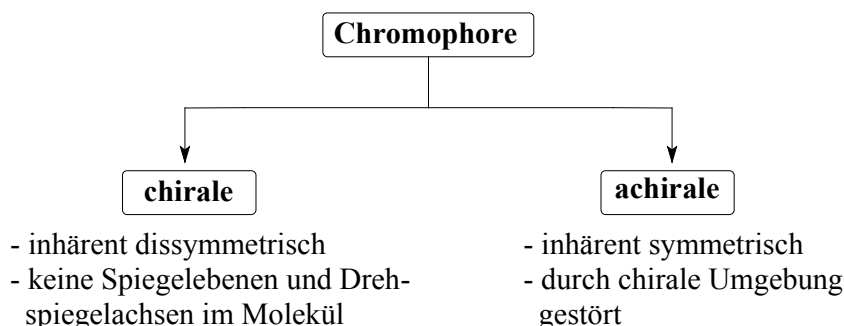
4.2.1 Allgemeines

Die chiroptischen Methoden^[219,220], wie ORD (optische Rotationsdispersion) und CD (Circularer Dichroismus) dienen unter Anwendung des linear polarisierten Lichtes zur Untersuchung von chiralen Verbindungen. Bei der ORD wird die Wechselwirkung des linear polarisierten Lichtes als Drehung der Polarisationssebene des Lichtes von der Wellenlänge gemessen. Dagegen wird beim CD die unterschiedliche Absorption des rechts- oder linkscircular polarisierten Lichtes mit der chiralen Komponente betrachtet und dabei die Differenz zwischen der Absorbanz von rechts und links polarisiertem Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. $\Delta\epsilon$ ist durch die Gleichung 14 mit der molaren Elipzität $[\Theta]$ verknüpft.

$$\Delta A = A_L - A_R \quad \text{bzw.} \quad \Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R \quad (13)$$

$$\Delta\epsilon = \frac{[\Theta]}{3300} \quad (14)$$

Natürlicher CD wird nur in optisch aktiven Chromophoren, die eine strukturelle Dissymmetrie (Chiralität) im Molekül oder in seiner Umgebung aufweisen, in Regionen der Absorptionbande beobachtet^[221]. Dieser auftretende Effekt ist im allgemeinen als Cotton-Effekt bekannt. Man unterteilt optisch aktive Verbindungen in zwei Gruppen.



Während im allgemeinen bei chiralen Verbindungen der Cotton-Effekt stärker ist, sind die Effekte bei achiralen Molekülen aufgrund der chiralen Störung durch die Umgebung weniger stark ausgeprägt. Als Maß für die Stärke der optischen Aktivität dient die Rota-

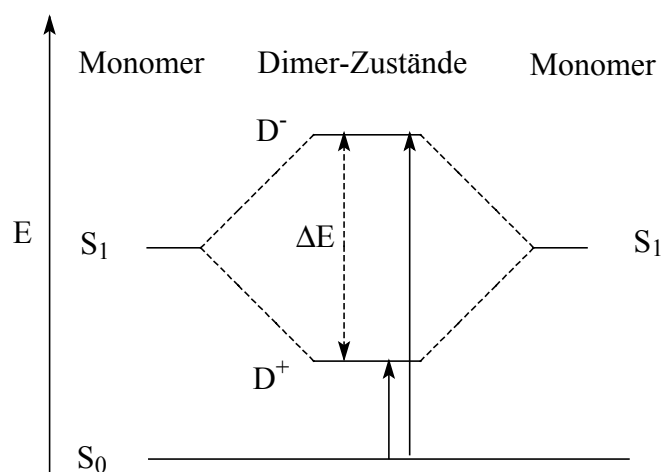
tionsstärke. Nach der Theorie setzt sich die Rotationsstärke aus dem Produkt des elektrischen Übergangsmomentes μ und des magnetischen Übergangsmomentes m zusammen, die zueinander nicht senkrecht stehen dürfen, da sonst kein CD-Effekt auftritt.

$$R = \mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) \neq 0 \quad (15) \quad R = \text{Rotationsstärke}$$

μ = elektrisches Übergangsmoment, m = magnetisches Übergangsmoment

Während das elektrische Übergangsmoment μ die Intensität der Absorption wiedergibt, beschreibt das magnetische Übergangsmoment m die Stärke des Magnetfeldes, das durch die Ladungsrotation erzeugt wird. Ladungstranslation und Ladungsrotation stellen zusammen eine Schraubenbewegung dar, so daß bei der optischen Aktivität von einer helicalen Elektronenanregung gesprochen werden kann. Für die Bestimmung des Vorzeichens des CD-Effektes ist die relative Orientierung der beiden Meßgrößen μ und m von entscheidender Bedeutung, die durch den Cosinus-Term der Gleichung 15 bestimmt wird. Im Falle eines spitzen Winkels ($0^\circ < \zeta < 90^\circ$) zwischen den beiden Übergangsmomenten (z.B. parallele Anordnung) ist der Cosinus-Term und somit der CD positiv. Dagegen ergibt sich für einen stumpfen Winkel ($90^\circ < \zeta < 180^\circ$; z.B. anti-parallele Anordnung) ein negativer CD-Effekt.

Einen weiteren Fall stellt die durch Aggregation (z.B. Dimere) bedingte Exzitonen-Wechselwirkung dar, die sich in der CD-Spektroskopie durch Exzitonencouplet-Effekte bemerkbar machen. Bei diesen Effekten handelt es sich um zwei nebeneinander liegende Cotton-Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Ursache dieser CD-Couplets liegt in der durch die sehr kleinen Abstände zwischen den beiden Molekülen bedingten exzitonischen Kopplung, die von der Stärke her einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsprechen. Es kommt bedingt durch diese Kopplung zur Verschiebung der energetischen Zustände, wodurch eine für solch ein exzitonisch gekoppeltes Molekülpaar charakteristische Exzitonen-Aufspaltung resultiert. Die angeregten Zustände der beiden Chromophore bilden paarweise neue aufgespaltene Exzitonenzustände, die sich oft in den UV/Vis-Spektren bemerkbar machen. Dies ist auf die wesentlich veränderten photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore zurückzuführen. Die relative Orientierung der beiden Moleküle zueinander bestimmt, ob ein Übergang aus dem Grundzustand nur zu einem oder zu beiden Exzitonenzuständen möglich ist.



ΔE = Aufspaltungsenergie, D^+/D^- = Exzitonenzustände

Abb. 128: Schematische Darstellung der Exzitonon-Aufspaltung

4.2.2 Durchführung der CD-Messungen

Wie mehrmals im Rahmen dieser Arbeit erwähnt wurde und experimentell gezeigt werden konnte, spielt die Aggregationsfreudigkeit der Tetrapyrrole und der Carotinoide eine nicht zu vernachlässigende Rolle (vgl. hierzu die Kapitel über UV/Vis-, NMR- und Fluoreszenz-Spektroskopie). Die Einführung einer chiralen Störung der Verbindungen ermöglicht die Untersuchung des Aggregationsverhaltens der Bichromophorensysteme. Da neben der Konzentrationsabhängigkeit ebenfalls eine Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregation festgestellt wurde, sind die CD-Messungen im Lösungsmittel Chloroform und Aceton durchgeführt worden.

Die $\Delta\epsilon$ -Werte sind durch folgende Gleichung^[232] ermittelt worden:

$$\Delta\epsilon = \frac{\Theta \cdot 3.0319 \cdot 10^{-5}}{c \cdot d} \quad (16) \quad \begin{aligned} \Theta &= \text{Elliptizität [mdeg]}, c = \text{Konzentration [mol} \cdot \text{l}^{-1}] \\ d &= \text{Schichtdicke [cm]} \end{aligned}$$

$\Delta\epsilon$ = Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

4.2.3 CD-Spektren der Verbindungen und Diskussion der Ergebnisse

Bei den hier untersuchten Verbindungen handelt es sich um achirale Verbindungen, die lediglich durch das Chiralitätszentrum der Seitenkette chiral gestört sind. Da im allgemeinen die CD-Effekte solcher Systeme nicht so stark ausgeprägt sind, war bei den hier gemessenen Molekülen die Erwartung von größeren Effekten nicht groß. Aufgrund dieser Tatsache sind einige CD-Spektren stark verrauscht. Trotz mehrmaliger Messungen in zwei Konzentrationsbereichen (10^{-5} – 10^{-6} M) mit veränderten Parametern verbesserte sich die Qualität einiger Spektren nicht. Insgesamt betrachtet sind die in der Region der Porphyrin-Soret-Bande auftretenden Effekte im Falle der Bichromophorensysteme **127a/b/c**, **128** und **130** im Lösungsmittel Chloroform etwas intensiver. Weiterhin nimmt mit der Verdünnung unabhängig vom Lösungsmittel die Stärke der Effekte ab.

a) Porphyrinderivate

In den CD-Spektren der mit Alanin gekuppelten Porphyrine **125a/b/c** und **126a/b/c** ist es zu interessanten Ergebnissen gekommen. Die in Chloroform gemessenen Spektren der Porphyrine **125b** und **126b** sind sehr stark verrauscht und daher ist eine Aussage zu machen nicht möglich. Bei den ortho- und para-Isomeren **125a/c** und **126a/c** sind trotz des Verrauschens in den Spektren Tendenzen zum positiven CD-Effekt festzustellen. Nach den oben aufgeführten Zusammenhängen würde dies für die Verbindungen **125a/c** und **126a/c** auf einen spitzen Winkel zwischen den beiden Übergangsmomenten hindeuten (z.B. parallele Anordnung), was zum positiven CD führen kann.

Die in Aceton gemessenen CD-Spektren der Porphyrinmoleküle **125a/b/c** und **126a/b/c** zeigen andere Resultate. Demnach scheinen für diese Verbindungen die Effekte in aprotisch polaren Lösungsmitteln Aceton im Vergleich zu Chloroform ausgeprägter zu sein. Die Spektren für die Porphyrine mit Schutzgruppe **125a/b/c** weisen ein positives CD-Couplet auf, in denen der positive Effekt intensiver als der negative ist. Weiterhin ist insgesamt eine Intensitätsabnahme des CD-Couplets in Richtung meta- > ortho- > para-Isomer festzustellen.

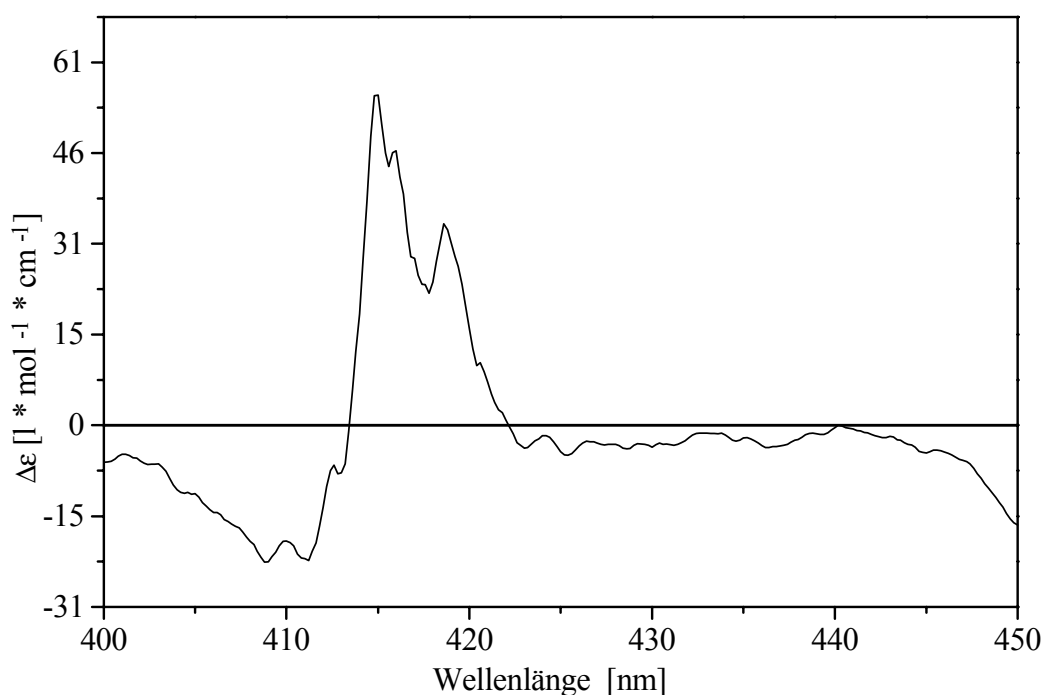


Abb. 129: CD-Spektrum (Aceton) des Porphyrins **125b** im Region der B-Bande

In dem CD-Spektrum des geschützten meta-Isomers **125b** (s. Abb. 129) ist das positive CD-Couplet trotz des Rauschens in der Region der Soret-Bande zu sehen. Leider ist es schwierig, an diesen Spektren genau die Extrema der Banden zu ermitteln. Die ungefähr ermittelten Daten der Porphyrinmoleküle **125a/b/c** und **126a/b/c** sind in der Tabelle 30 (s. S. 30) zusammengefaßt.

Im allgemeinen ist über CD-Spektroskopie der Porphyrine wenig bekannt. Es existieren Untersuchungen an natürlichen Systemen^[222,223] wie Chl, BChl, Hemoproteine, aber über die Tetraphenylporphyrine^[47] ist sehr wenig bekannt. Im Falle des Chlorophylls führen die Chromophore zu intensiven CD-Spektren, in denen die Hauptbande in der Soret-Bandenregion zu finden ist, aber auch im Bereich der Q-Banden. Die Effekte im Bereich der Q-Banden treten in den CD-Spektren der Porphyrine nicht immer auf^[222]. Daher wurden die CD-Spektren der Verbindungen nach einer schnellen Kontrollmessung (Spektralbereich von 350-750 nm), in Bereichen der Soret-Bande hauptsächlich gemessen.

In der Porphyrinchemie findet die MCD-Spektroskopie (magnetic circular dichroism), bekannt auch als Faraday-Effekt, mehr Anwendung. Mit dieser Methode können auch nicht chirale Verbindungen, die durch ein äußeres Magnetfeld optisch aktiv werden, untersucht werden^[221].

An dieser Stelle sei nochmals auf die Theorie der Porphyrinspektren hingewiesen. Da die unkomplexierten Porphyrine aufgrund ihrer D_{2h} -Symmetrie zwei erlaubte Übergangsmomente (x- und y-Richtung) haben, existieren auch zwei Übergänge für die Soret-Bande (B_x - und B_y -Bande), die eng beieinander liegen und in den UV/Vis-Spektren der Porphyrine deutlich zu sehen sind. Aufgrund dessen muß man sich bei den hier untersuchten Verbindungen die Frage stellen, ob es sich bei diesen Effekten tatsächlich um ein durch die exzitonische Wechselwirkung zweier (oder mehrerer) Moleküle verursachtes echtes Exzitonen-Couplet handelt. Die B_x und B_y -Übergänge in der Soret-Bande könnten auch zu zwei nebeneinander liegenden CD-Effekten führen, die die Gestalt eines CD-Couplets annehmen. An dieser Stelle könnte man die wenigen Literaturstellen bei der Interpretation der CD-Spektren zu Hilfe nehmen. Einige Untersuchungen an metallierten Porphyrinen, die z.B. unter Wirt-Gast-Komplexierung zur Bestimmung von absoluten Konfiguration von Ceramiden^[224], Aminosäuren und Aminoalkoholen durch CD-Spektroskopie dienen^[225] oder als Rezeptoren für Zuckermoleküle^[226], sind in der Literatur beschrieben. Weiterhin wird über Untersuchungen von chiralen Porphyrinaggregaten, die sich nach Aufdrücken eines Templates in einer chiralen Matrix aufstapeln^[227], berichtet. Die CD-Untersuchungen von Aminosäuren, die an Porphyrine komplexiert sind, zeigen ebenfalls CD-Couplets im Bereich der Soret-Bande^[225]. Dabei spiegeln die CD-Couplets die Konfiguration der jeweiligen Aminosäure wider. Aufgrund der starken Übergangsmomente der Porphyrine wird von einer exzitonischen Wechselwirkung ausgegangen. Zu den untersuchten Aminosäuren gehört auch L-Alanin, dessen CD-Spektrum aus einem positiven Exzitonen-Couplet mit den Daten 432 nm ($\Delta\epsilon$ +59) und 422 nm ($\Delta\epsilon$ -48)^[225] besteht. Dies kann als gute Vergleichsmöglichkeit für die hier gemessenen Spektren dienen, da eine gewisse Parallele zu den Verbindungen hier besteht. Sowohl diese Literaturangaben als auch die im Rahmen dieser Arbeit erzielte Ergebnisse (z.B. UV/Vis- und ET-Untersuchungen) unterstützen die Annahme, daß bei den hier untersuchten Verbindungen tatsächlich ein Exzitonen-Couplet vorliegt. Denn durch die Energietransfer-Messungen konnte gezeigt werden, daß Aggregate in

verdünnten Lösungen bis zu 10^{-9} M vorliegen, auch wenn man sie mit UV/Vis-Spektroskopie nicht erfassen kann.

Das Chiralitätszentrum des L-Alaninrestes scheint eine helicale Anordnung der Porphyrinaggregate zu induzieren. Das in den Spektren auftretende positive CD-Couplet spiegelt die absolute Konfiguration des L-Alanins wider. Während in den CD-Spektren der entschützten para- **126a** und ortho-Isomers **126c** nur positive CD-Effekte zu sehen sind, zeigt das Spektrum des meta-Isomers **126b** (s. Abbildung 129, S. 182) ein CD-Couplet. Nach Zusammenfassung der Resultate für die in Aceton gemessene Porphyrinverbindungen **125a/b/c** und **126a/b/c** ist für die geschützten Moleküle **125a/b/c** insgesamt eine Abnahme in der Intensität des CD-Couplets in Richtung $m > o > p$ festzustellen. Hierbei ist von der Abnahme der positive Anteil mehr betroffen.

Verbindung	Wellenlänge [nm]	$\Delta\epsilon$ [l * mol ⁻¹ * cm ⁻¹]
125a	417/410	+35/-24
126a	415	+49
125b	415/409	+61/-23
126b	419/411	+32/-22
125c	418/408	+39/-21
126c	418	+95

Tab. 30: CD-Daten (Aceton) der Porphyrine

Im Falle der mehrmals in Chloroform aufgenommenen Spektren kann für die Porphyrine **125a/b/c** und **126a/b/c** aufgrund der stark verrauschten Spektren keine genaue Aussage über die Intensität der Effekte gemacht werden. Aber für alle Verbindungen ist ein positiver CD-Effekt etwa bei 420 nm festzustellen.

b) Bichromophore

Bei den Bichromophoren zeigen sich andere CD-Spektren, die sich nicht direkt mit denen der Porphyrinmoleküle **125a/b/c** und **126a/b/c** vergleichen lassen. Alle sowohl in Aceton als auch in Chloroform gemessenen CD-Spektren weisen ein CD-Couplet im

Bereich der Porphyrin-Soret-Bande auf, das sich auch schwach in die Absorptionsbereiche der restlichen Chromophore erstreckt. Die Stärke der Effekte nimmt mit der Verdünnung ab. Aufgrund der Schwäche der CD-Effekte und der starken Absorption der Porphyrin-B-Bande, werden die geringfügig ausgeprägten Carotinoidbanden bei den Carotino-Porphyrin-Dyaden kaum sichtbar (vgl. Abb. 130 und 131, S. 186). Als einzige Verbindung ist ein positiver CD-Effekt für den Styrylchromophor im CD-Spektrum des Porphyrin-Styryl-Bichromophors **131** zu sehen (s. Abb. 132, S. 187 und Abb. 133, S. 188).

Im Falle der Carotino-Porphyrine sind die CD-Effekte in Aceton schwächer und hypsochromer als in Chloroform (s. Abb. 130, S. 186). Die in Aceton aufgenommene Spektren der para- **127a**, meta- **127b** und ortho **127c** Carotino-Porphyrinisomere zeigen sehr unterschiedliche Effekte. Während in den Spektren der para- **127a** und ortho-Isomeren **127c** positive CD-Couplets zu sehen ist, hat der Lösungsmittelwechsel beim meta-Isomer **127b** als einzige Verbindung eine Vorzeichenumkehr des CD-Couplets bewirkt. Bei Betrachtung der Stärke der Couplets ist beim para-Isomer **127a** der negative und beim ortho-Isomer **127c** der positive Anteil intensiver.

Verbindung	Wellenlänge [nm]	$\Delta\epsilon$ [l * mol ⁻¹ * cm ⁻¹]
127a	423/408	+15/-26
127b	421/407	-11/+15
127c	417/405	+63/-22
128	419/409	+27/-16
130	427/410	+20/-24
131	481/429/411	+13/+7/-51

Tab. 31: CD-Daten (Aceton) der Bichromophore

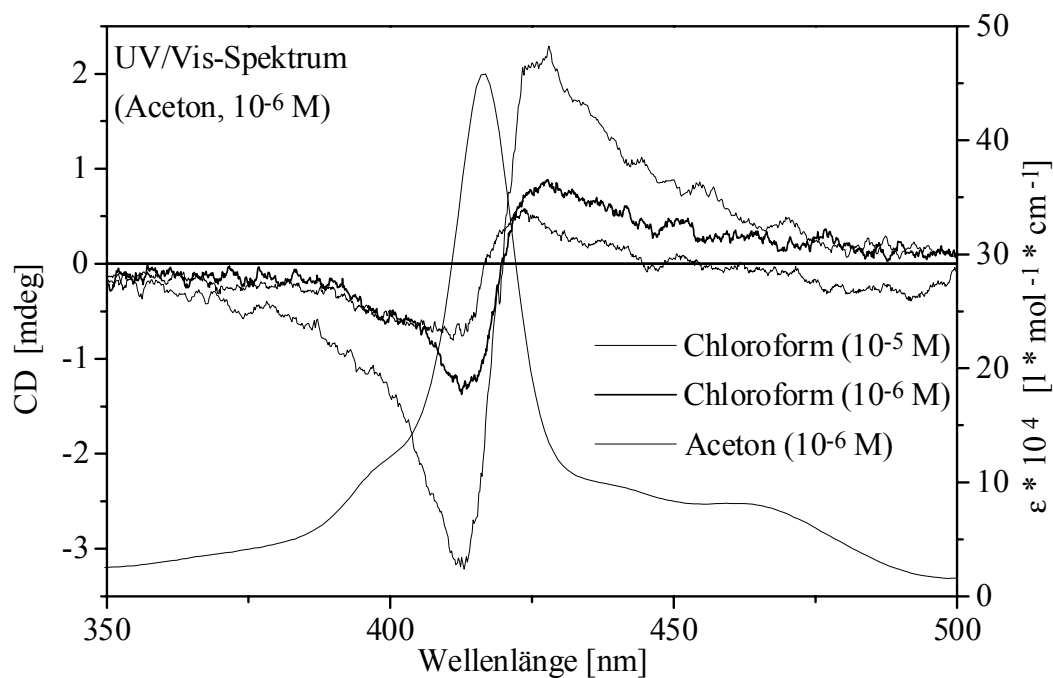


Abb. 130: UV/Vis-Spektrum (Aceton) und konzentrationsabhängige CD-Spektren des Carotino-Porphyrins **127a**

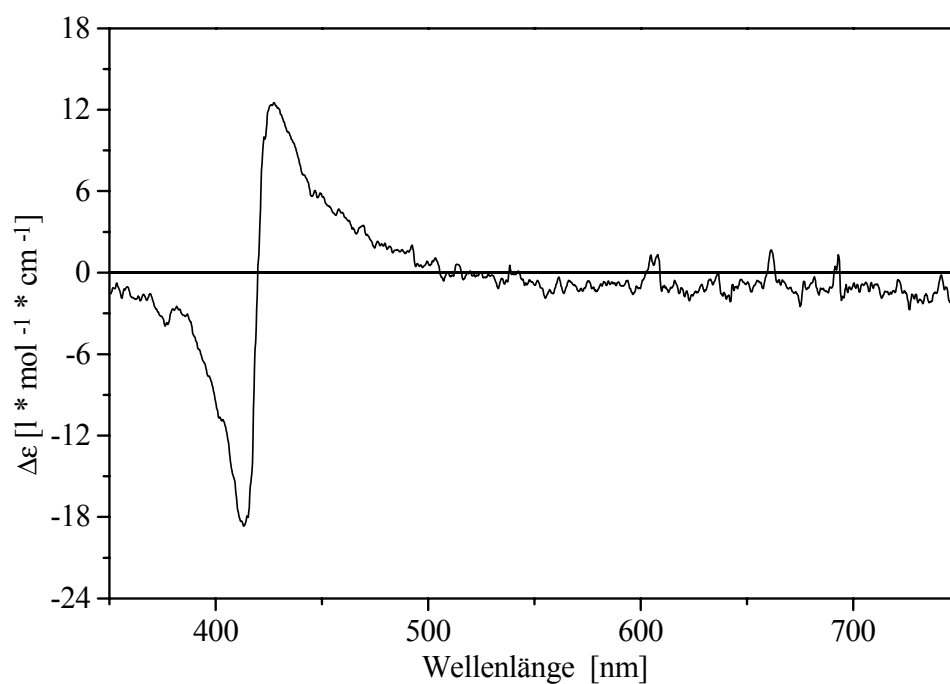


Abb. 131: CD-Spektrum (Chloroform) der Dyade **127a** im Bereich von 350-750 nm

Die CD-Couplets der Carotino-Porphyrine **129** und **130** mit den Carotinoidengruppen aus der Xanthophyllgruppe sind im Vergleich zu denen mit β -Carotinendgruppe **127a/b** intensiver.

Lediglich sind die Effekte beim Porphyrin-Styryl-Bichromophor **131** in Aceton stärker als in Chloroform (vgl. Abb. 132/133). Bei Betrachtung des CD-Couplets im Bereich der Soret-Bande fällt auf, daß der negative Anteil am intensivsten ist und der positive Anteil schwächer.

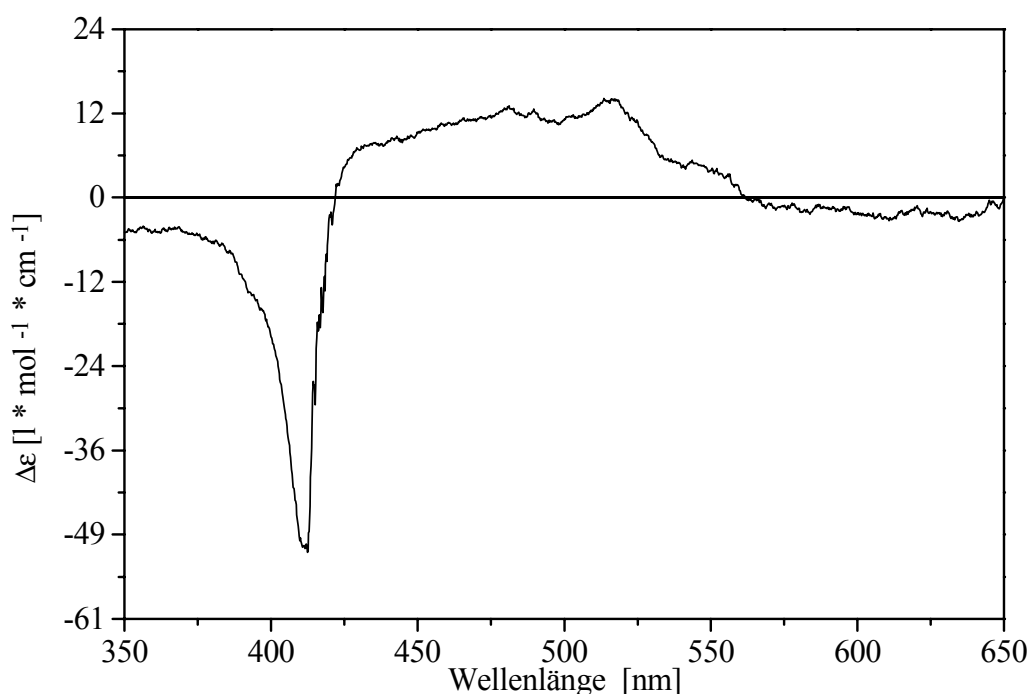


Abb. 132: CD-Spektrum (Aceton) des Porphyrin-Styrylchromophors **131**

Die in Chloroform gemessenen CD-Spektren zeigen stärkere Effekte. Dies deutet auf ein stärkeres Aggregationsverhalten der Carotino-Porphyrine in diesem Lösungsmittel hin. Während in den CD-Couplets der para- **127a** und meta-Isomere **127b** der negative Cotton-Effekt dominiert, ist beim ortho-Isomer **127c** der positive Anteil des Couplets intensiver. Von den Carotino-Porphyrinen sind die intensivsten Effekte bei den Dyaden mit Xanthophyllendgruppen **128** und **130** zu finden. Bei beiden ist der negative Effekt am überragendsten. Im Falle des Porphyrin-Styryl-Bichromophors **131** ist, genau umge-

kehrt zu den anderen, ein schwächerer Cotton-Effekt in Chloroform festzustellen. Die Daten der in Chloroform aufgenommenen CD-Spektren sind in der Tabelle 32 zusammengefaßt.

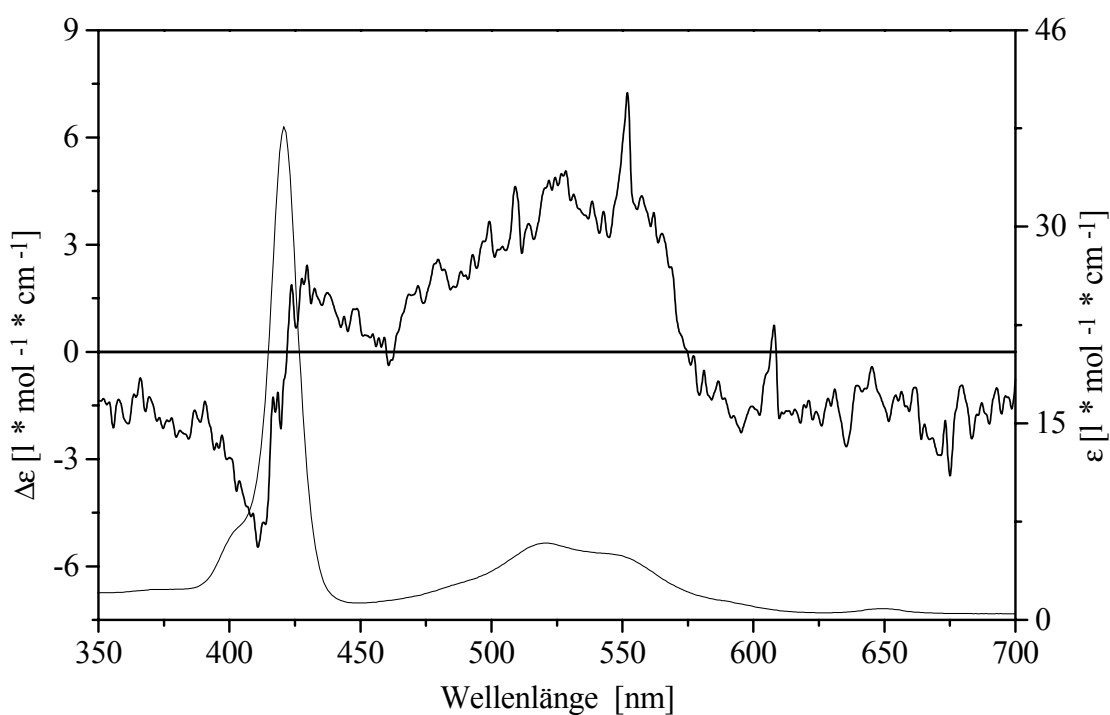


Abb. 133: CD- und UV/Vis-Spektrum (Chloroform) von **131**

Verbindung	Wellenlänge [nm]	$\Delta\epsilon$ [l * mol ⁻¹ * cm ⁻¹]
127a	427/412	+27/-42
127b	424/413	+29/-43
127c	422/410	+36/-12
128	424/412	+38/-49
130	427/410	+7/-36
131	551/525/429/410	+6/+5/+2/-5

Tab. 32: CD-Daten (Chloroform) der Bichromophore

4.3 PDT-Untersuchungen

4.3.1 Einleitung

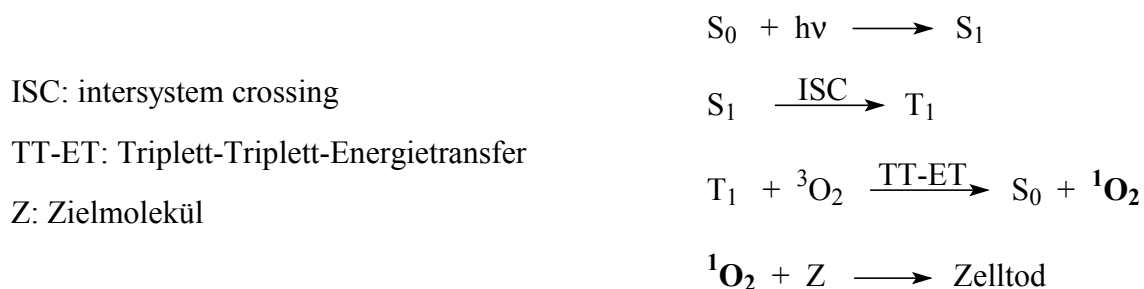
Seit über 3000 Jahren nutzte die Menschheit (z.B. in Ägypten und China) das Sonnenlicht und natürliche Photosensibilisatoren zur Behandlung von Hautkrankheiten. Die photodynamische Therapie (PDT), die auf das Zusammenwirken von drei Faktoren Photosensibilisator, sichtbares Licht und Sauerstoff basiert und eine lichtinduzierte photooxidative Reaktion in biologischen Systemen darstellt, hat seine Anfänge im Anfang des 20. Jahrhunderts^[228].

Der Krebs ist eine unkontrollierte Vervielfältigung und Ausbreitung von anormalen Körperzellen und gehört zu einer der meist untersuchten „Krankheiten“ unserer Zeit. Heutzutage weiß man, daß diese Fehlsteuerung von Zellen ihre tiefen Ursachen in den Erbanlagen, Umweltfaktoren, Strahlung und Viren hat. Hinter dem Begriff „Krebs“ verbergen sich etwa hundert Krankheitsformen, die in vielen Stellen des Körpers auftreten können. Zu den drei klassischen Behandlungsmethoden gehört die Radio-, Chemotherapie und chirurgische Entfernung, wobei diese Methoden zum Teil mit schädigenden Nebenwirkungen für den Patienten behaftet sind^[229]. Aus diesem Grunde ist man auf der Suche nach weiteren Behandlungsmethoden. Die photodynamische Therapie (PDT), an der schon seit 25 Jahren Grundlagenforschung betrieben wird, gehört zu den Therapieformen unter Verwendung von Licht, die an Attraktivität gewonnen haben. Bei dieser Therapiemethode wird ein geeigneter Photosensibilisator im Tumorgewebe angereichert, mit UV-Licht lokalisiert und mit sichtbarem Licht bestrahlt. Dieses Zusammentreffen von Sensibilisator und sichtbarem Licht führt zu Bildung von $^1\text{O}_2$, was als Zellgift fungiert und zu Zerstörung von Tumorzellen führt. Nach der anfänglichen medizinischen Anwendung dieser Therapieform an der Haut, hat der technische Fortschritt der Laser und Lichtleitertechnik die inneren Organe auch erreichbar gemacht, so daß sich das medizinische Interesse für PDT erhöht hat. Was PDT von den anderen klassischen Behandlungsmethoden besonders herausstellt, ist die geringe Belastung der Patienten. Mittlerweile werden Haut-, Lungen- Blasen- sowie Gebärmutterkrebs mit der Methodik der PDT diagnostiziert und teilweise behandelt.

4.3.2 Photosensibilisatoren in der PDT

Wie bereits im Kapitel 1.2.2 geschildert wurde, hat sich die Anwendungsbreite von Tetrapyrrolosystemen sehr ausgedehnt. Insbesondere die photosensibilisierende Eigenschaften von Porphyrinoiden werden nicht nur in der Tumorthherapie und deren Diagnostik, sondern auch zur Abtötung von Viren (HIV) und Bakterien (PDV) in Blutkonserven, im Zeitalter von Aids und anderen durch Blut übertragenen Krankheiten, genutzt.

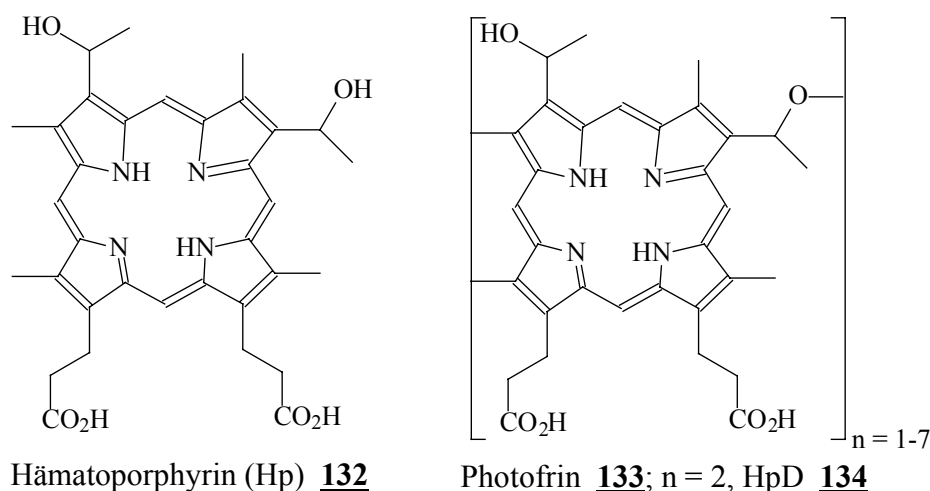
In der PDT werden die Photosensibilisatoren intravenös injiziert und aufgrund ihrer Affinität zum Tumorgewebe erfolgt nach einer gewissen Zeit die Anreicherung im Tumor. Die Gründe für diese Akkumulation sind noch nicht verstanden, aber es wird ein Zusammenspiel verschiedenster Faktoren wie z.B. Bildung von Aggregaten, hydrophobe Eigenschaften, Ladungseinflüsse und selektive Bindung an zellulären Komponenten vermutet. Bei Bestrahlung mit UV-Licht kann der Tumor durch die rote Fluoreszenz des Sensibilisators lokalisiert werden. Durch die Bestrahlung im Rotbereich werden die Photosensibilisatoren aktiviert und lösen die zellzerstörenden Prozesse aus. Hierzu werden zwei zytotoxische Mechanismen diskutiert, die in Typ I und II unterteilt werden. Im Typ I-Mechanismus erfolgen Redoxreaktionen mit dem Zellmaterial oder Sauerstoff. Der bedeutendere Typ II-Mechanismus basiert auf einem erlaubten Triplett-Triplett-Energietransfer der aufgenommenen Lichtenergie an Sauerstoff, wodurch die Bildung von Singulett-Sauerstoff ermöglicht und der Tumor gezielt zerstört wird^[228,229].



Als Angriffspunkte des erzeugten Singulett-Sauerstoffs in der Zelle werden die Membranen von Lysosomen und Mitochondrien angesehen^[229]. Somit zählen zu den an diesen Reaktionen beteiligten Biomolekülen die Bestandteile von Zellmembranen wie z.B.

Proteine, Lipide, Cholesterin sowie die Seitengruppen von Aminosäuren. Damit nicht andere Gewebezellen zerstört werden, ist eine selektive Anreicherung der Photosensibilisatoren eine der Voraussetzungen, die erfüllt werden müßten. Weiterhin sollte ein idealer Photosensibilisator für die medizinische Anwendung folgende Kriterien erfüllen: gute Photosensibilisatoreigenschaften; leicht verfügbar, chemisch stabil und pharmakokinetisch unbedenklich; eine geringe Dunkeltoxizität aufweisen und nach der Therapie vom Organismus schnell eliminiert werden; seine Lichtabsorption (Rot- oder NIR-Bereich) sollte sich von der des Blutfarbstoffs Häm **22** unterscheiden, da auch die Eindringtiefe des Lichtes in das Gewebe mit der Wellenlänge zunimmt.

Die Forschung unterteilt die Photosensibilisatoren mittlerweile in drei Generationen. Zu der ersten Generation und den meist untersuchten aktiven Phototherapeutika gehören ein Hämatoporphyrin-Derivat, welches in der Literatur als HpD zu finden ist, und das Photophyrin II. Das HpD ist ein komplexes Produktgemisch aus 50 % Monomeren und die restlichen 50 % aus Dimeren, Trimeren und Oligomeren^[229]. Der Oligomerenanteil, der auch photochemisch aktiv ist und geringere Hautempfindlichkeit hervorruft wird von den anderen abgetrennt und ist als Photofrin II **133** bekannt^[61]. Als weitere photochemisch aktive Komponenten stellten sich die Dimere **134** Dihämatoporphyrinether und -ester heraus.



Trotz der Therapieerfolge machte sich die Forschung aufgrund der Nachteile der ersten Generation auf die Suche nach neuen Photosensibilisatoren. Dabei rückten z.B. die Phthalocyanine **136**, langwellig absorbierende Porphyrinderivate (z.B. substituierte

Tetraphenylporphyrine **137**, **138**, **139**), Chlorine und Benzoporphyrine **135** in den Mittelpunkt. Einige ausgewählte Photosensibilisatoren sind in Abbildung 134 dargestellt.

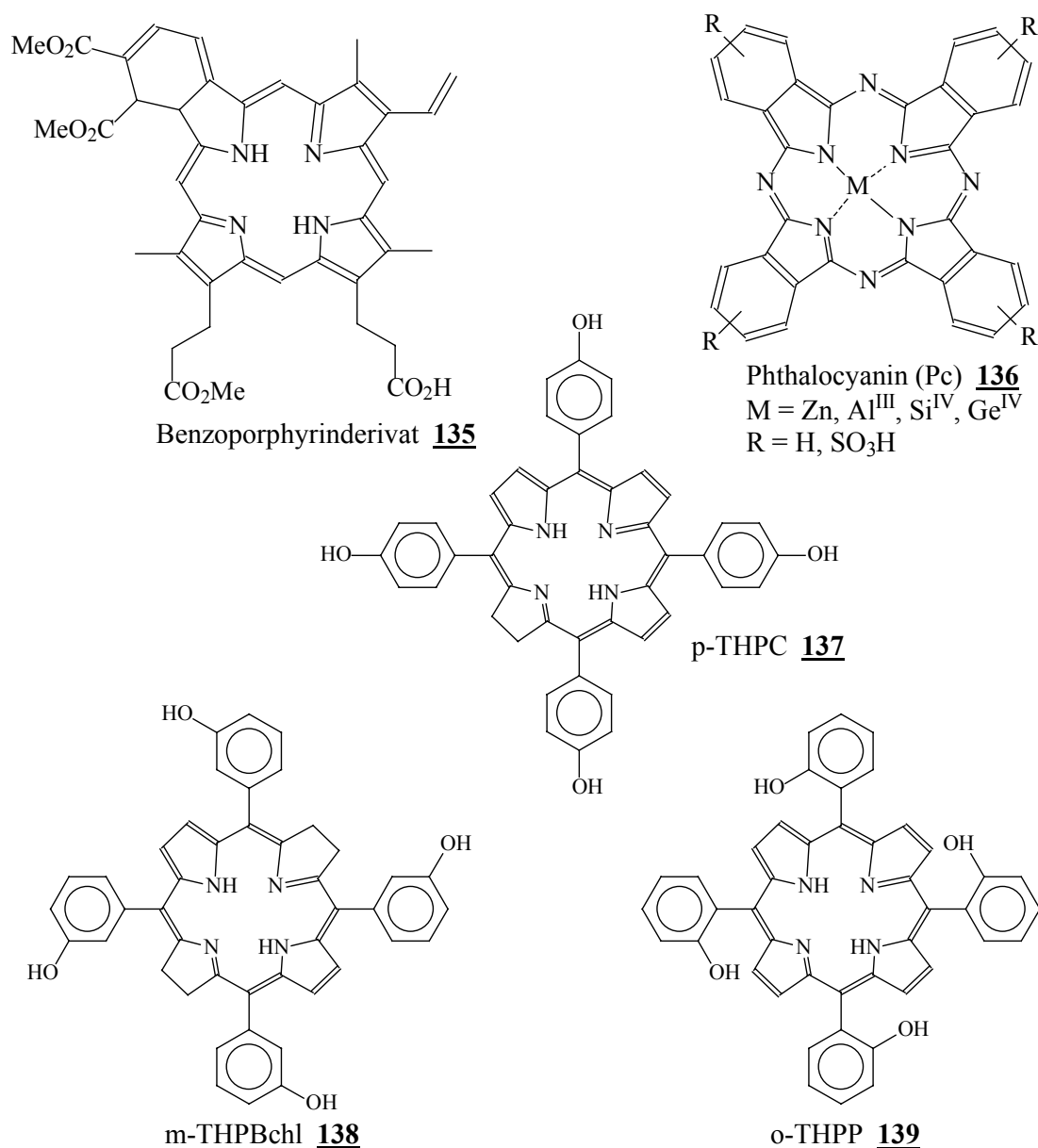
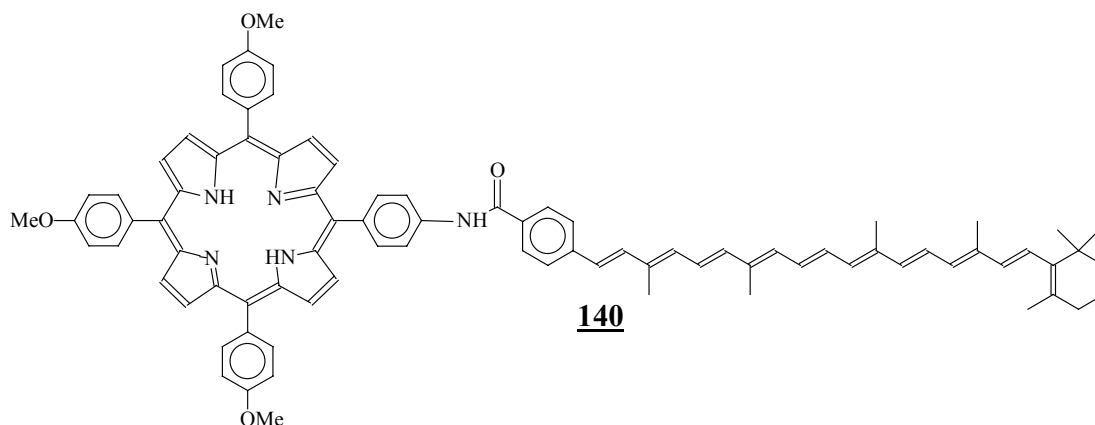


Abb. 134: Einige Photosensibilisatoren der ersten und zweiten Generation^[228]

In der dritten Generation der Photosensibilisatoren werden diese mit verbesserten Eigenschaften der zweiten Generation und mit neuen Methoden zur Akkumulation im Tumorgewebe kombiniert. Hierbei sind Antikörper durch ihre Selektivität für ein bestimmtes Antigen auf der Oberfläche einer Tumorzelle von besonderem Interesse^[228].

4.3.3 Carotino-Porphyrine in der PDT/PDD

Die Simulation von photosynthetischen Energietransferprozessen an den zahlreichen Modellsystemen eröffnet der Wissenschaft ebenfalls neue Einsatzbereiche. So hat die Forschungsgruppe *Gust* und *Moore*^[230,231] das Potential der von Ihnen geschaffenen und untersuchten Carotino-Porphyrin-Dyaden erkannt. Sie testeten gegen Ende der neunziger Jahre die Verbindung **37a** und **140** klinisch mit der Intention, diese Verbindungen als potentielle Krebsdiagnostika einzusetzen. Da diese Bichromophore in der Lage sind, sowohl die Antennenfunktion (SS-ET) als auch den Photoschutzmechanismus (TT-ET) zu simulieren, kann ausgeschlossen werden, daß diese als Photosensibilisatoren wirken. Dafür könnten diese aber als Diagnostikreagenzien in Frage kommen. Die Simulation des Photoschutzprozesses macht diese Verbindungen durch das Quenchen der überschüssigen Energie durch Triplett-Triplett Energietransfer inert. Somit finden keine unerwünschten Photozerstörungen statt, wie es bei den Porphyrinen und Analoga der Fall ist. Als weitere Vorteile ihrer pharmakokinetischen Untersuchungen sind die hohe Tumoraffinität, die effiziente Fluoreszenz im Rotbereich und die schnelle Ausscheidung aus dem Körper aufgeführt.



Da gewisse Parallelen zwischen den von *Gust* und *Moore* untersuchten Carotino-Porphyrinen **37a**, **140** und der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Bichromophoren bestehen, inspirierten die von der Arbeitsgruppe *Gust* und *Moore*^[230,231] beschriebene Ergebnisse, ähnliche Untersuchungen mit den Dyaden durchzuführen.

4.3.3.1 PDT/PDD-Untersuchungen an Carotino-Porphyrinen 127a/b, 128, 130 und die Ergebnisse

Diese Art von Untersuchungen wurden mit den Carotino-Porphyrinen an freiwilligen Patienten auf der Haut an der Hautklinik der Heinrich-Heine-Universität durchgeführt. Da man im allgemeinen für eine umfangreiche Untersuchung relativ große Substanzmengen benötigt, konnten mit den Carotino-Porphyrinen (30-100 mg) hier nur grobe Untersuchungen gemacht werden, so daß man von einer „Pilot-Untersuchung“ sprechen kann.

Probenzubereitung

Um eine hydrophile Emulsion der zu testenden Verbindungen herzustellen, mußten die Bichromophore aufgrund ihrer Hydrophobie vorher in etwas Lösungsmittel (Aceton) gelöst werden.

Vorgehensweise und Untersuchung

Die angefertigte Emulsion wird auf die entsprechenden Hautpartien der Patienten aufgetragen und mit einer Frischhaltefolie (Tegaderm, 3M) abgedeckt. Anschließend wird die präparierte Stelle mit einer Alufolie zugedeckt, um äußere Lichteinflüsse zu vermeiden. Nach der Fixierung der zu behandelnden Hautpartie mit Fixomull (Beiersdorf) wird 3-4 h gewartet, damit sich der Photosensibilisator im Tumorgewebe anreichern kann. Die Lokalisierung des Tumorgewebes erfolgt unverkennbar durch die rote Fluoreszenz des Sensibilisators durch Bestrahlung mit UV-Licht (370-405 nm). Für die gezielte Zerstörung des Tumors wird mit grünem Laserlicht (543-548 nm) bei 20 min. Bestrahlungsdauer gearbeitet. Die hier getesteten Verbindungen scheinen sich nicht nur im Tumorgewebe anzulagern, sondern auch im gesunden Gewebe, also auf der Haut, da die rote Fluoreszenz ebenfalls dort zu beobachten war. Weiterhin zeigen die Untersuchungen, wie vermutet, daß diese Bichromophore eher als Diagnostika in Frage kämen und als Therapeutika. Für weitere aufklärende kinetische Untersuchungen sind größere Substanzmengen notwendig.

5. ZUSAMMENFASSUNG

5.1 Synthese neuer Verbindungen und Dyaden

Eines der Ziele dieser Arbeit war es, neben neuen Carotinoidbausteinen mit β -Carotinendgruppe zur Verknüpfung mit Literatur bekannten Porphyrinen **38a/b/c**, auch Verbindungen mit verschiedenen Carotinoidendgruppen zu synthetisieren. Was die Bausteine mit β -Carotinendgruppe betrifft, wurden die folgenden Verbindungen hergestellt und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert. Unter den in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionsbedingungen konnte **86** in guten Ausbeuten (80 %) erhalten werden, was für die Synthesen hilfreich war.

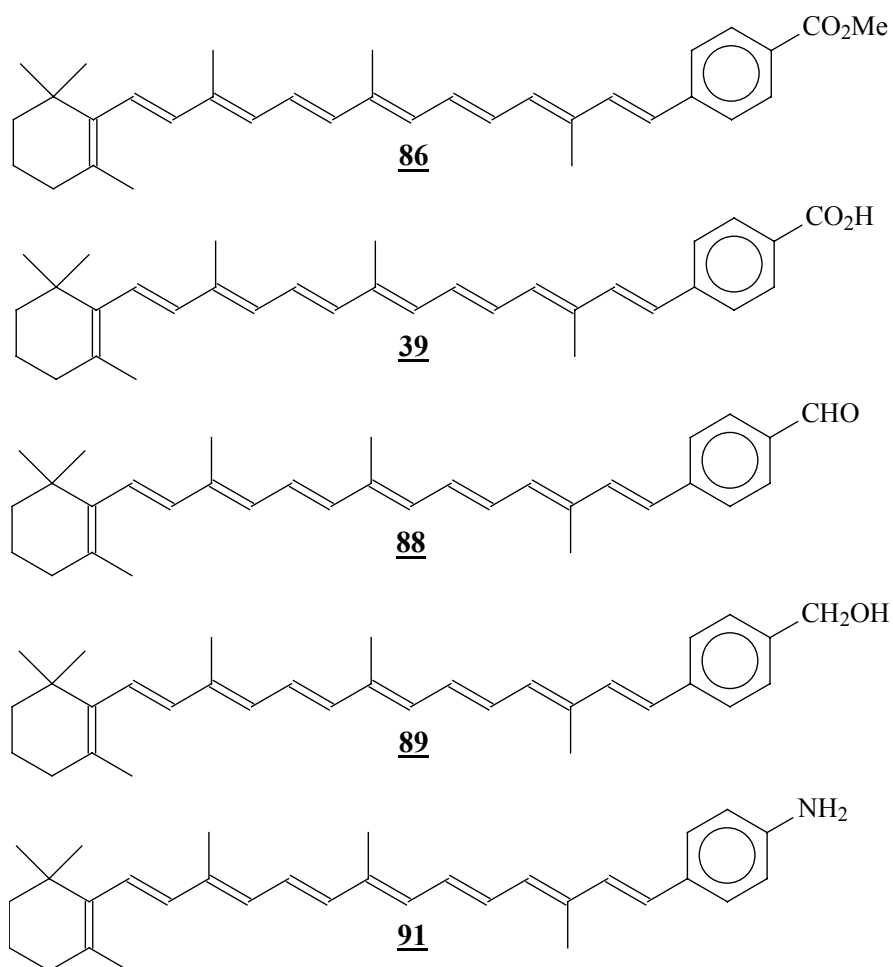


Abb. 135: Synthetisierte Bausteine mit β -Carotinendgruppe

Weiterhin ist die Synthese von Bausteinen mit oxidierten Endgruppen aus der Klasse der Xanthophylle und Norcarotinoide gelungen, die ebenfalls charakterisiert wurden. Anstelle der Säuren **41** und **42** sind die oxidierten Verbindungen **40** und **102** isoliert worden.

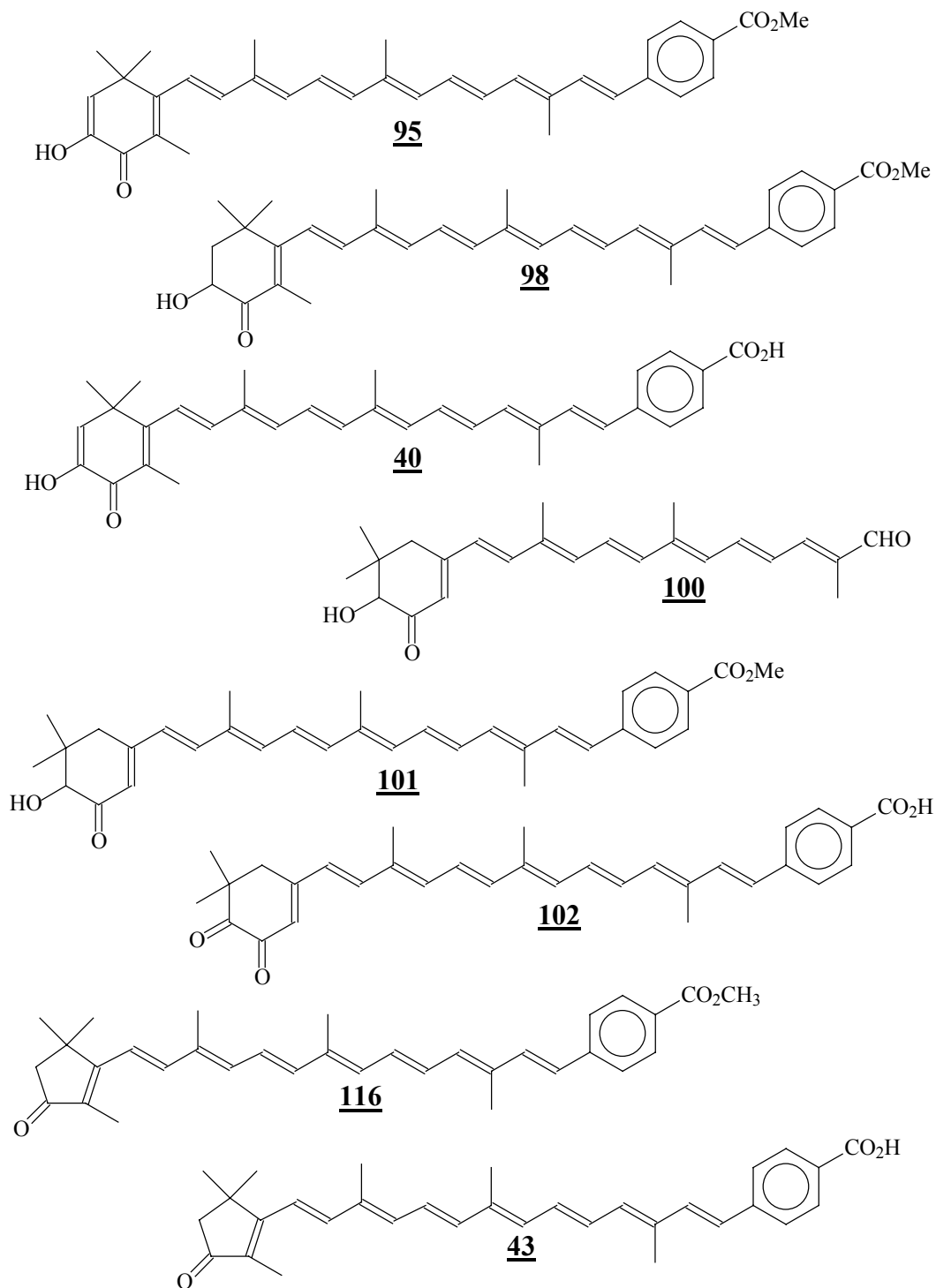
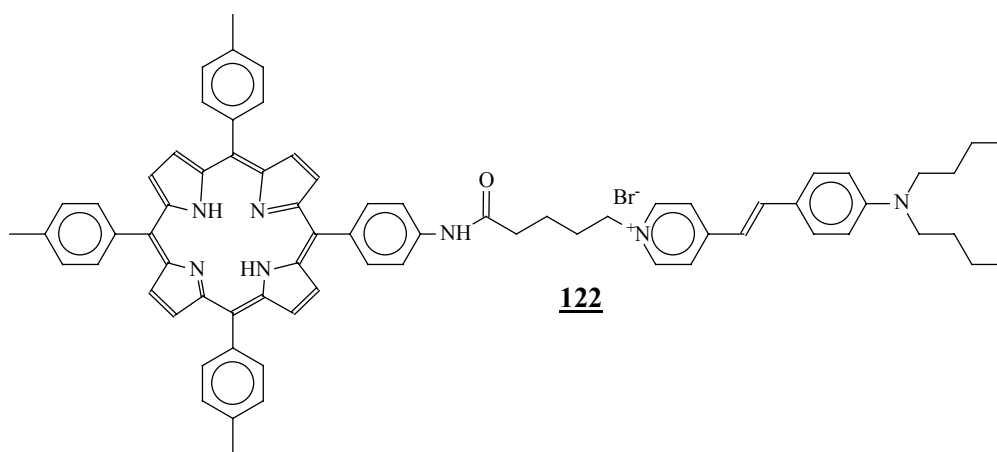


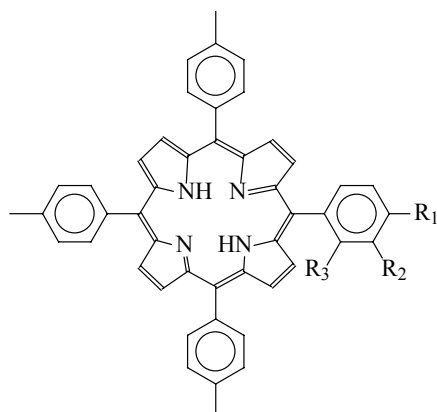
Abb. 136: Bausteine mit oxidierten Endgruppen

Diese Vielfalt der Carotinoidbausteine kann für zukünftige Synthesen von anderen Bichromophorensystemen genutzt werden, was zu einer Vervielfältigung von Modellsystemen oder anderen Dyaden führt. Dabei wird die Carotinoidsäure **39** bereits im Arbeitskreis zu Herstellung von Carotinoid-Dimermodellsystemen als Baustein genutzt. Eine direkte Kupplung des Porphyrins **38a** mit einem Styrylfarbstoff **121** führte mit sehr guten Ausbeuten (88 %) zum Bichromophor **122**.



Die zahlreichen direkten Kupplungsversuche des Porphyrin- und Carotinoidbausteins führten nicht zum Bichromophor. Die durchgeführten Kreuzreaktionsversuche, die zu den Verbindungen **123** und **124** geführt haben, bestätigten die Vermutung, daß die Bausteine **38a** und **39** nicht über einen direkten Weg zu koppeln sind. Auf indirektem Wege durch den Einbau des L-Alaninbausteins konnten die erstrebten Carotino-Porphyrin-Dyaden synthetisiert werden. Dabei wurden die neuen Porphyrinverbindungen **125a/b/c** und **126a/b/c** (s. Abb. 137, S. 198) mit guten Ausbeuten hergestellt und charakterisiert. Die NMR-Spektren dieser L-Alanin-verknüpften Verbindungen **125a/b/c** und **126a/b/c** lieferten interessante und bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Resultate, die zukünftig weiteren Untersuchungen bedürfen. Die NMR-Untersuchungen haben auch gezeigt, daß die L-Alaninseitenkette bei diesen Ergebnissen eine Rolle spielt. Aus den NMR- und CD-Spektren dieser chiral gestörten Porphyrine gewonnenen Informationen bestätigen die Vermutung der Aggregationsfreudigkeit dieser Verbindungsklasse.

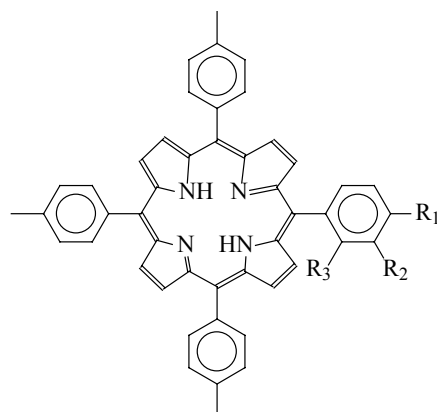
Mit dem indirekt gekoppelten Bichromophor **131** (s. Abb. 139, S. 199) konnte durch den Vergleich der Bichromophore **122/131** gezeigt werden, daß der Einbau eines Zwischenbausteins (L-Alanin) kaum zu Veränderungen der Absorptionseigenschaften des Bichromophors führt.



125a $R_1 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{NHBoc}$; $R_2, R_3 = \text{H}$

125b $R_2 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{NHBoc}$; $R_1, R_3 = \text{H}$

125c $R_3 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{NHBoc}$; $R_1, R_2 = \text{H}$



126a $R_1 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$; $R_2, R_3 = \text{H}$

126b $R_2 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$; $R_1, R_3 = \text{H}$

126c $R_3 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$; $R_1, R_2 = \text{H}$

Abb. 137: L-Alanin verknüpfte Porphyrine

So konnte durch indirekte Kupplung dieser Porphyrinbausteine **126a/b/c** die drei isomeren Carotino-Porphyrin-Dyaden **127a/b/c** erhalten und charakterisiert werden. Die Ausbeuten dieser Dyaden liegen nach sorgfältiger Reinigung bei 35 %, 36 % und 6 %. Beim ortho-Isomer **127c** handelt es sich um eine sehr instabile Verbindung.

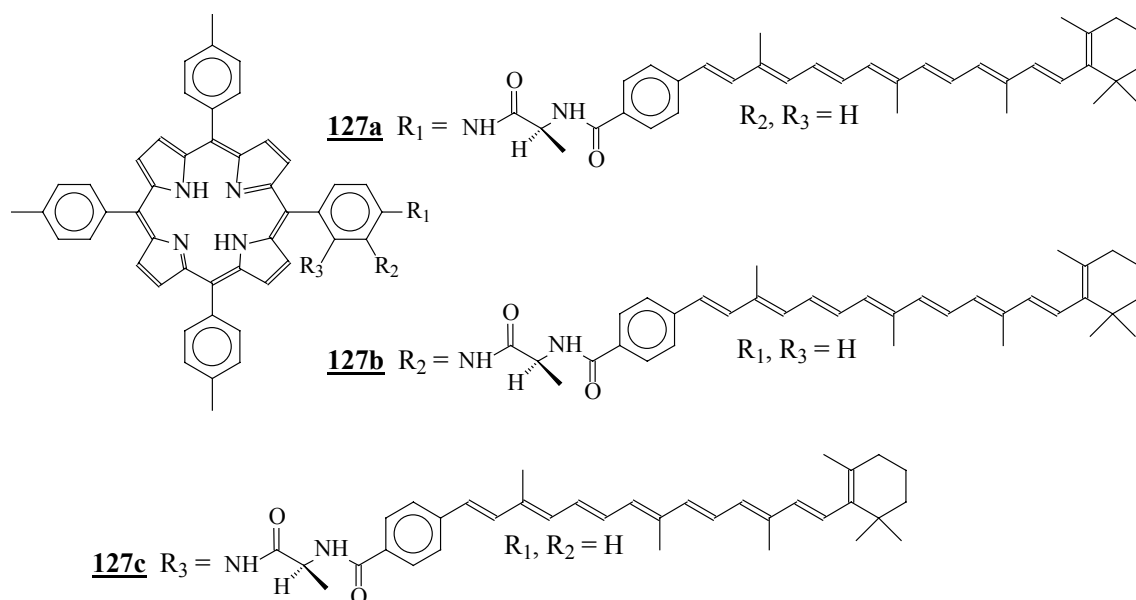


Abb. 138: Carotino-Porphyrin-Dyaden mit β -Carotinendgruppe

Weiterhin konnte durch die Kupplung des Porphyrins **126a** mit den oxidierten Carotindendgruppen **41**, **43**, **102** und dem Styrylfarbstoff **121** eine Vielfalt von bichromophoren Modellsystemen erhalten und charakterisiert werden. Somit konnte ein weiteres Ziel der Synthese von Carotino-Porphyrin-Dyaden mit Endgruppen aus der Xanthophyllgruppe erreicht werden. Dabei konnten für **128**, **129** Ausbeuten von 38 % und 24 % erzielt werden, für **131** 52 %. Die maximale Ausbeute konnte mit der Carotino-Porphyrin-Dyade **130** erreicht werden (83 %). Ob dies auf die planare Fünfringendgruppe und die dadurch mögliche Konjugation mit der Polyenseitenkette zurückzuführen ist, bleibt spekulativ.

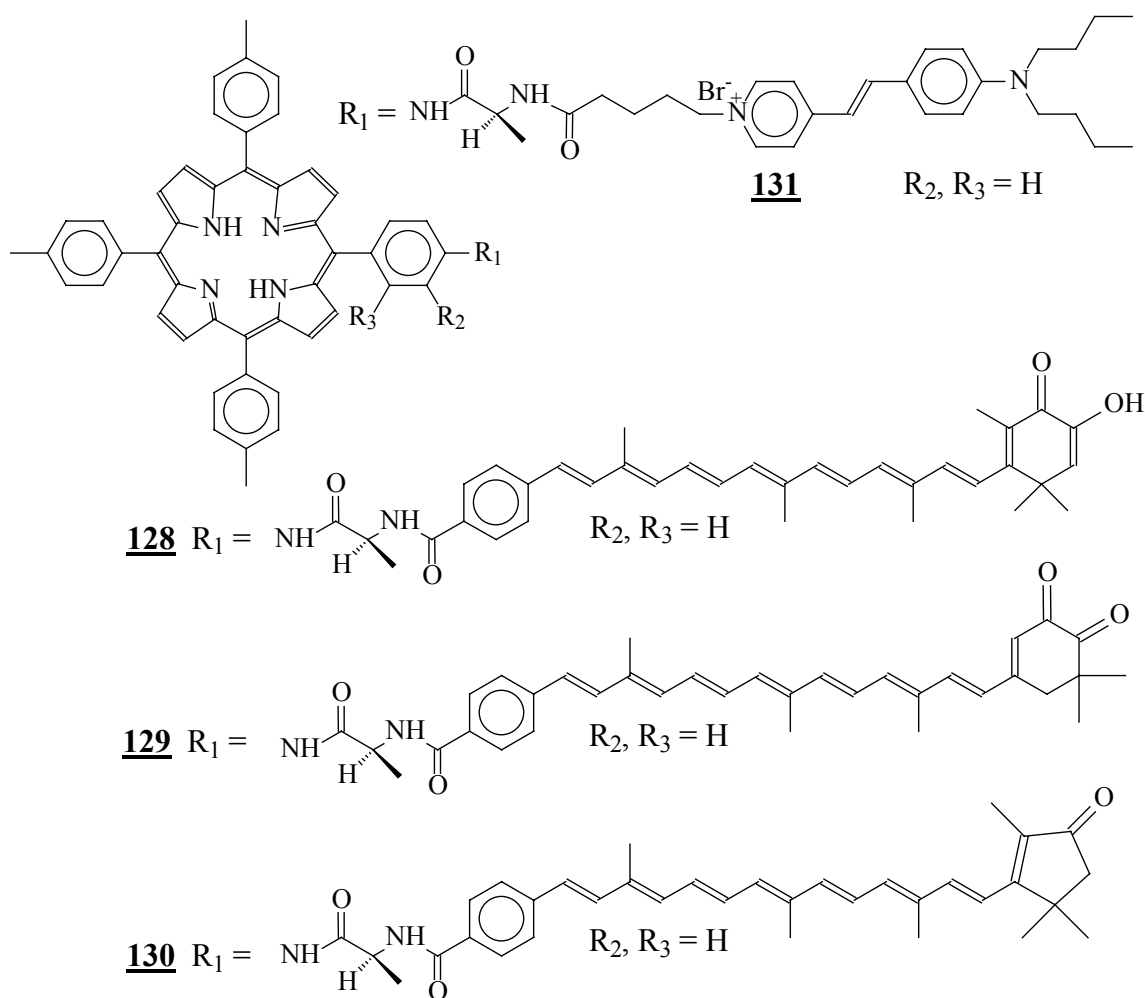


Abb. 139: Carotino-Porphyrin-Dyaden mit Endgruppen aus der Xanthophyllklasse und eine indirekt gekuppelte Porphyrin-Styryl-Dyade

5.2 Spektroskopische Untersuchungen

a) „Intra-“ und „intermolekulare“ Energietransfer-Untersuchungen mit Fluoreszenzspektroskopie

In der bisher noch nicht untersuchten Form wurde das Carotino-Porphyrin **127a** und das äquimolare Gemisch der Ausgangsverbindungen **38a** und **39** in einer Konzentrationsreihe von 10^{-5} - 10^{-10} M Lösungen untersucht. Die Energietransfer-Untersuchungen wurden in der PC I in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Bettermann* durchgeführt. Wie in mehreren Kapiteln dieser Dissertation gezeigt werden konnte, spielt die Aggregation eine große Rolle in den insgesamt erhaltenen Ergebnissen. Bisher wurde in der Literatur bei solchen Energietransfer-Untersuchungen die Aggregation nie diskutiert. Die hier erzielten Ergebnisse lassen neue Fragen aufkommen und gewähren eine andere Perspektive bei der Betrachtung der Modellsysteme. So können die durch die Energietransfer-Untersuchungen gewonnenen Resultate folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Beim Carotino-Porphyrin **127a** findet ein konzentrationsabhängiger Energietransfer, sowohl vom Carotinoid zum Porphyrin als auch umgekehrt, jeweils nach anderen Transfermechanismen (*Förster*- und *Dexter*-Mechanismus) statt. Sowohl im Carotino-Porphyrin **127a** als auch im Gemisch **38a** + **39** erfolgt ein Netto-Singulett-Singulett-Energietransfer von 30 %. Im Falle des Gemisches konnte weiterhin ein effektiver Triplett-Triplett-Energietransfer von 40 % ermittelt werden.
- Da die Aggregation den Energietransfer mit bestimmt, kann im Falle des Bichromophors, sowohl vom intra- als auch vom intermolekularem Energietransfer gesprochen werden. Die Wichtung (intra-/intermolekular) des Energietransfers ist dabei unbekannt.
- Die in Verbindung mit der Aggregation stehende besondere Eigenschaft der Porphyrine wie Triplett-Triplett-Annihilation und die duale Fluoreszenz der Carotinoide lassen sich bei den Messungen beobachten.
- Die verzögerten Fluoreszenzmessungen belegen, daß Aggregate vorhanden sind.

- Anhand des Gemisches **38a** und **39** konnte gezeigt werden, daß auch an nicht kovalent miteinander verbundenen Chromophoren ein gegenseitiger intermolekularer Energietransfer erfolgt und Gemische genauso für Simulationen geeignet sind.
- Sowohl beim Carotino-Porphyrin **127a** als auch beim Gemisch scheint bei der Konzentration 10^{-9} M für beide Anregungswellenlängen (476.5 nm und 514.5 nm) eine große Veränderung einzutreten. Bei dieser Konzentration nehmen die Quantenausbeuten-Verhältnisse erheblich ab, wobei die Abnahme für die 514.5 nm Anregung am gravierendsten ist.
- Die theoretischen Berechnungen belegen, daß die Verknüpfung die energetische Lage der Zustände der beiden Chromophore erheblich beeinflusst, diese aber wieder durch die Aggregation aufgehoben wird.

b) CD-spektroskopische Untersuchungen

Durch eine gezielte chirale Störung der Porphyrinbausteine konnte eine CD-spektroskopische Untersuchung an den Molekülen **125a/b/c**, **126a/b/c**, **127a/b/c**, **128**, **130** und **131** durchgeführt werden. Die CD-Effekte, am häufigsten Exzitonen-Couplets, sind klein und entsprechen den Erwartungen solcher chiral gestörten Systeme. Es ist gelungen, eine Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der CD-Effekte zu belegen. Insbesondere die Untersuchungen der bichromophoren Modellsysteme liefern für die Aggregation eine weitere Stütze. In den CD-Couplets spiegelt sich die absolute Konfiguration des L-Alanins wider, die eine helicale Anordnung der Moleküle induziert.

c) PDT-Untersuchung

Diese „Pilot-Untersuchung“ zeigt, daß die untersuchten Bichromophore **127a/b**, **128** und **130** eventuell als Krebsdiagnostika in Frage kommen könnten. Da diese Verbindungen sowohl zu Tumorgewebe als auch zu normalem Gewebe Affinität haben, müßten die Bichromophore verändert, in sehr großen Mengen synthetisiert und weiter untersucht werden.

6. EXPERIMENTALTEIL

6.1 Allgemeines

Zur Reaktionskontrolle, Reinigung und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Hilfsmittel und Geräte verwendet:

DC:	DC-Alufolien Kieselgel 60 mit UV-Indikator F ₂₅₄ Fa. Merck
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60, 230-400 mesh, Merck
Gaschromatographie:	Hewlett-Packard 5890 A mit Säule SE 30 Integrator HP 3390 A Aufheizrate: 16 °C min ⁻¹ (80-230 °C)
GC/MS:	Hewlett-Packard 5890, 10 m Kapillarsäule HP OV-1-FS Hewlett-Packard 5970; Ionisierungs- energie 70 eV
Schmelzpunkte(unkorrigiert):	Thermovar, Fa. Reichert, Büchi 510
¹ H-NMR-Spektroskopie:	500 MHz Varian VXR 300 300 MHz Varian VXR 300
¹³ C-NMR-Spektroskopie:	75 MHz Varian VXR 300
³¹ P-{ ¹ H}-NMR-Spektroskopie:	200 MHz Bruker AM 200
IR-Spektroskopie:	Perkin-Elmer 710 B
UV-Spektroskopie:	Zeiss DMR 21, M4 Q III
Massenspektroskopie:	Varian MAT/CH-5: Varian MAT 311 A Ionisierungsenergie 70 eV
Hochaufgelöste Masse:	Arbeitskreis Prof. Dr.M. W. Hänel MPI für Kohleforschung, Mülheim a. d. Ruhr

Fluoreszenzspektroskopie:	Argonionen Laser (476.5 nm, 5-12 mW; 514.5 nm, 5-15 mW) Kryptonionen Laser (676.4 nm, 12 mW) Jarrell-Ash 25-400, Czerny-Turner Typ Doppelchromator mit 1m Brennweite RCA, C31034 Photomultiplier
Ozonlyse:	Ozongenerator Fischer Modell 502
CD-Spektroskopie:	Jasco-600 Spektropolarimeter
PDT-Untersuchungen:	PDT-Greenlight (Saalman, Erfurt) 543-448 nm; 30 J/cm ⁻² Fluolight (Saalman, Herfort) 370-405 nm Folien: Tegaderm (3M), Fixumoll (Beiersdorf)

Danksagung

Bei folgenden Damen und Herren möchte ich mich für die mir zuteilgewordene Unterstützung während dieser Arbeit herzlich bedanken:

- Frau M. Beuer für die unermüdliche Messung von unzähligen NMR-Spektren sowie Erfüllung von Sonderwünschen und Herrn Dr. A. Steigel für seine Diskussionsbereitschaft und Anregungen
- Herrn P. Behm für die Messung von P-NMR-Spektren
- Frau I. Menzel und Frau H. Webers für die schnelle Messung von vielen UV- und IR-Spektren, bei Frau I. Menzel möchte ich mich auch für die Bereitstellung von Meßkolben bedanken
- Frau I. Reinartz für schnelle und freundliche Hilfe in Sekretariatsangelegenheiten

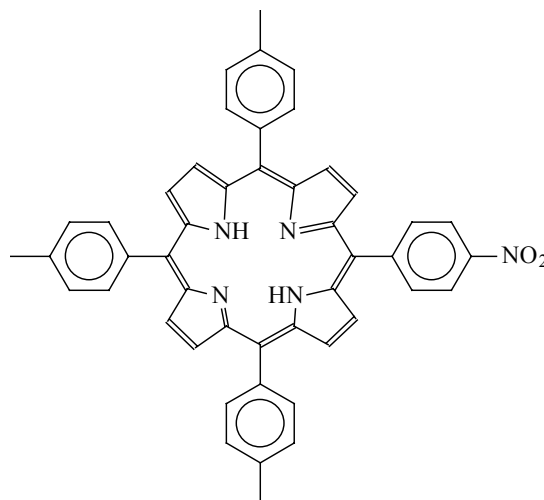
- Herrn Dr. G. Broszeit, Dr. P. Tommes für die Messung von Massenspektren
- Herrn Dipl. Chem. O. Körsgen für GC/MS Messungen
- Herrn Dr. A. Bens für die Messung von NMR-Spektren
- Herrn U. Richter von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. W. Hänel (MPI) für die Messung von hochaufgelösten Massenspektren
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Kubik für seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die Bereitstellung von bestimmten Chemikalien
- Herrn Prof. Dr. H. Bettermann, Herrn Dr. C.-P. Jellen und dem restlichen Team für gute Zusammenarbeit und freundliche Aufnahme
- Frau Dr. B. Reiffers für die Bereitstellung der Verbindung **121**, **120b** und Herrn Dr. L. Schneider für **120a**, **121**
- Frau V. Foremny für ihre Hilfsbereitschaft und netten Gespräche
- Herrn Dr. H. Dickopp für gute Nachbarschaft und Hilfe bei der Nomenklatur
- Herrn Dr. C. Fritsch für die Durchführung von photodynamischen Untersuchungen
- Herrn Dr. S. Beutner für die Durchsicht dieser Arbeit (trotz Zeitmangels) und seine Anregungen
- Herrn E. Schönstein für die Bereitstellung von Laborgerätschaften
- Nicht namentlich genannten ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern, die für ein angenehmes Arbeitsklima beigetragen haben
- Ich bedanke mich nochmals bei den Mitarbeitern des Institutes für die herzliche Aufnahme und Hilfsbereitschaft, wenn ich mal kurzfristig in Düsseldorf war
- Meinem Ehemann Michael für seine Unterstützung und Geduld bei der Fertigstellung dieser Arbeit, sowie bei Schwierigkeiten mit dem Computer

6.2 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Methode A^[118]

5-(4-Nitrophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin **47a**

In einem 1 l Dreihalskolben mit einem langen Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden 22.5 g (190 mmol) 4-Methylbenzaldehyd **46**, 11.3 g (75 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd **44a** in 300 ml Propionsäure gelöst und zum Rückfluß erhitzt. Zu dieser Lösung werden in der Siedehitze 16.8 g (250 mmol) Pyrrol **45** zügig zugetropft (exotherme Reaktion!). Nach dem das Ganze weitere 40 min unter Rückfluß erhitzt wird,



läßt man es über Nacht auskristallisieren. Das Rohprodukt wird über eine Glasfritte abgesaugt und solange mit eiskaltem Methanol nachgewaschen (ca. 1 l), bis eine klare Lösung zu sehen ist. Nach dem Trocknen erhält man das amorph violett gefärbte Rohprodukt.

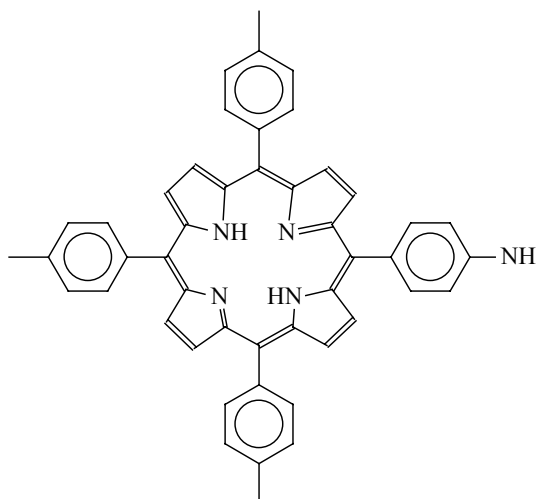
$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_2$, $M = 701.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 11 g Rohprodukt

Versuch 2:

5-(4-Aminophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 38a

In einem 250 ml Einhalskolben werden 1.0 g Rohprodukt und 2.0 g Zinnchloriddihydrat mit 34 ml konzentrierter Salzsäure und 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die grüne Reaktionsmischung wird anschließend bei 60-70 °C 40 min gerührt. Nach dem Erkalten wird so lange konzentrierter Ammoniak dazugegeben, bis ein pH von 8 erreicht ist, wobei die Farbe der Reaktionsmischung sich von grün wieder zu violett ändert. Da-



nach gibt man 150 ml Chloroform hinzu und rührt 15 min. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 250 ml 10 %-iger Ammoniaklösung, dreimal mit je 250 ml Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform von den Nebenprodukten abgetrennt, wobei man das Produkt **38a** als metallisch schimmernde, violette Substanz erhält.

$C_{47}H_{37}N_5$, $M = 671.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 379 mg, 8.3 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 422 (6.00), 518 (4.64), 555 (4.44), 594 (4.15), 650 (4.14); (s. Abb. 25, S. 44)

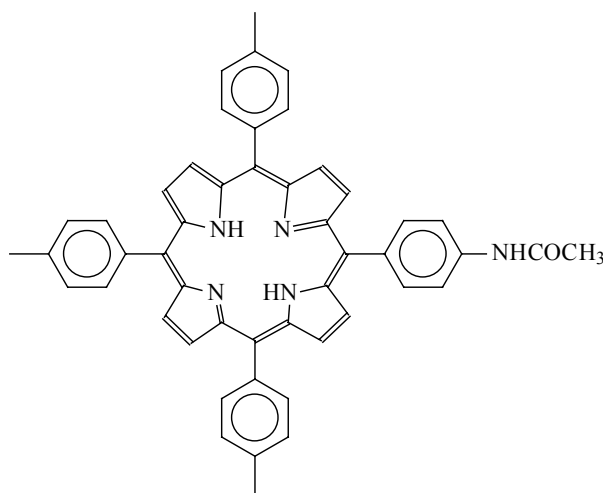
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): s. Abb. 24 und Tab. 2, S. 43

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3443 (N-H); 3023, 2919 (=C-H); 1620 (C=C); 1472 (C-H); 1347 (C=N); 967 (C-H, Pyrrol); 801 (=C-H)

Versuch 3: Methode B^[136]

5-(4-Acetamidophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 59

9.8 g (60 mmol) p-Acetamidobenzaldehyd 58 und 10.8 g (180 mmol) p-Methylbenzaldehyd 46 werden in einem 1 l Dreihalskolben ausgestattet mit Tropftrichter, Rührer und langem Rückflußkühler in 500 ml Propionsäure gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Nach dem zügigen Zutropfen von 16.1 g (240 mmol) Pyrrol 45 (exotherme Reaktion!) in der Siedehitze wird das Gemisch eine weitere ½ h



unter Rückfluß erhitzt und über Nacht zum Auskristallisieren stehengelassen. Das Rohprodukt wird über eine Glasfritte abgesaugt und solange mit eiskaltem Methanol (etwa 1 l) nachgewaschen, bis eine klare Lösung zu sehen ist. Bei dem Rohprodukt handelt es sich nach dem Trocknen ebenfalls um eine amorph violettfarbene Substanz.

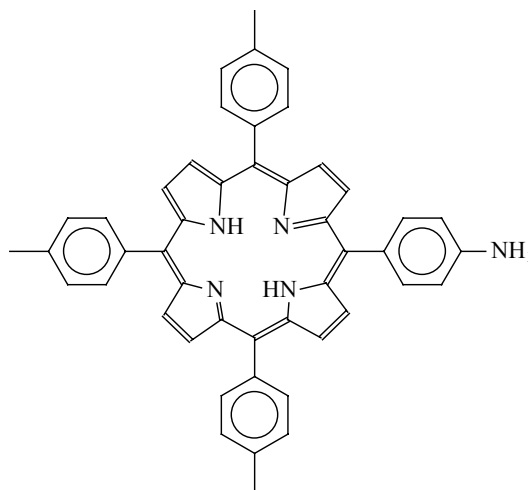
C₄₉H₃₉N₅O, M = 713.88 g·mol⁻¹

Ausbeute: 3.9 g Rohprodukt

Versuch 4:

5-(4-Aminophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 38a

In einem 250 ml Einhalskolben wird 1.0 g Rohprodukt (Versuch 3) in 70 ml Ethanol/ HCl_{konz} -Gemisch (1:1) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Wenn die Reaktionsmischung abgekühlt ist, neutralisiert man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahiert mehrmals mit je 100 ml Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 250 ml Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach



Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt **38a** mit Chloroform säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

$\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_5$, $M = 671.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 640 mg, 6.2 % der Theorie

Lit^[126]: 89 %*

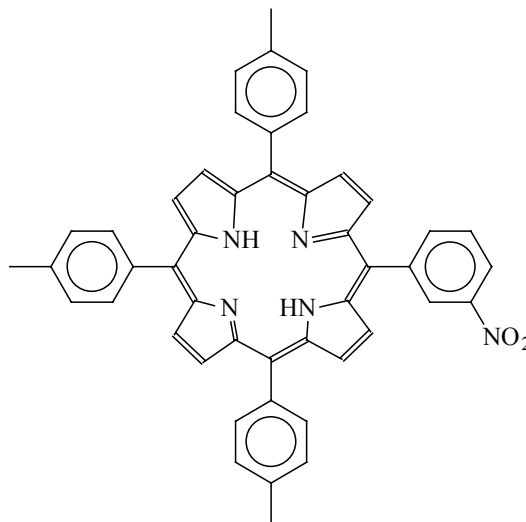
Physikalische und spektroskopische Daten s. Versuch 1

*Produkt **59** wurde vor der Reduktion vom Rohprodukt abgetrennt!

Versuch 5:

5-(3-Nitrophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 47b

In einem 1 l Dreihalskolben ausgestattet mit einem langen Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden 22.5 g (190 mmol) 4-Methylbenzaldehyd **46**, 11.3 g (75 mmol) 3-Nitrobenzaldehyd **44b** in 300 ml Propionsäure gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Zu dieser Lösung werden 16.8 g (250 mmol) Pyrrol **45** in der Siedehitze zügig zugetropft (exotherme Reaktion!). Nach dem das Ganze weitere 40 min unter Rückfluß erhitzt wird, läßt man es über Nacht auskristallisieren.



Das Rohprodukt wird über eine Glasfritte abgesaugt und solange mit eiskaltem Methanol (ca. 1 l) nachgewaschen, bis eine klare Lösung zu sehen ist. Nach dem Trocknen wird das amorph violett gefärbte Rohprodukt erhalten.

$C_{37}H_{35}N_5O_2$, $M = 701.82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 8.7 g

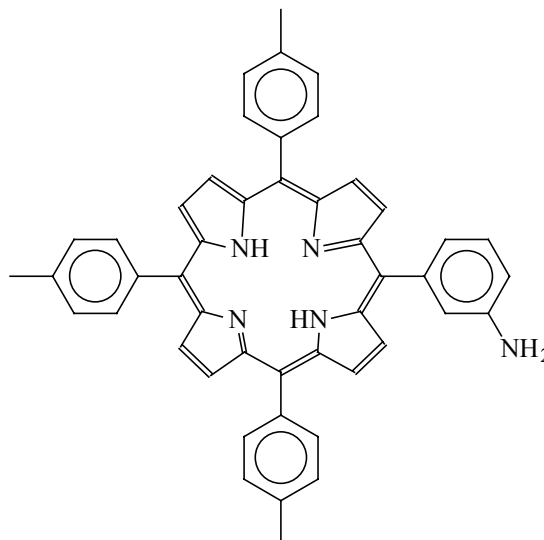
Lit^[118]: ca. 5 g

Schmp: >300 °C

Versuch 6:

5-(3-Aminophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 38b

In einem 250 ml Einhalskolben werden 1.0 g Rohprodukt (Versuch 5) und 2.0 g Zinnchloriddihydrat mit 34 ml konzentrierter Salzsäure und 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die grüne Reaktionsmischung wird anschließend bei 60-70 °C 40 min gerührt. Nach dem Erkalten wird solange konzentriertes Ammoniak dazugegeben, bis ein pH-Wert von 8 erreicht ist, wobei eine Farbänderung von grün zu violett auftritt.



Danach gibt man 150 ml Chloroform und

rührt 15 min. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 250 ml 10 %-iger Ammoniaklösung, dreimal mit 250 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform gereinigt, wobei man das Produkt als metallisch schimmernde, violette Substanz erhält.

$C_{47}H_{37}N_5$, $M = 671.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 130 mg, 2.2 % der Theorie

Lit^[118]: 2.8 %

Schmp: >300 °C

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 421 (8.70), 516 (7.27), 554 (6.93), 591 (6.71), 647 (6.66)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = -2.77 (s, 2H, NH), 2.66 (s, 9H, Aryl- CH_3), 3.77 (s, 2H, NH_2), 6.97-7.61 (m, 4H, 5-Aryl-H), 7.49 (d, $J = 8.26$ Hz, 6H; 10, 15, 20-Aryl-H), 8.06 (d, $J = 9.85$ Hz, 6H; 10-, 15-, 20-Aryl-H), 8.84-8.92 (m, 8H, Pyrrol-H)

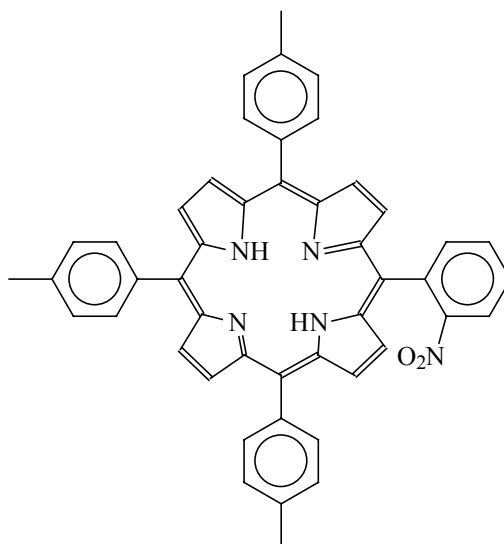
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3454 (N-H); 3022, 2920 ($=\text{C-H}$); 1601 (C=C); 1471, 1447 (C-H); 1349 (C=N); 994, 971 (C-H); 801, 735 ($=\text{C-H}$)

MS (70 eV): m/z (%) = 671 (0.50) [M^+], 434 (0.40), 390 (3), 285 (2), 169 (1.34), 97 (2.20), 87 (1), 77 (1.30), 71 (6), 70 (3), 69 (4), 68 (1), 64 (2), 56 (3), 47 (2), 44 (100), 41 (6), 39 (2)

Versuch 7:

5-(2-Nitrophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 47c

In einem 1 l Dreihalskolben mit langem Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden 22.5 g (190 mmol) p-Tolylaldehyd 46, 11.3 g (75 mmol) o-Nitrobenzaldehyd 44c in 300 ml Propionsäure gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Zu dieser Lösung werden in der Siedehitze 16.8 g (250 mmol) Pyrrol 45 zügig zugetropft (exotherme Reaktion!). Nach dem das Ganze weitere 40 min unter Rückfluß erhitzt wird, läßt man es über Nacht auskristallisieren. Das Rohprodukt wird über einer Glasfritte abgesaugt und solange mit eiskaltem Methanol (ca. 1 l) nachgewaschen, bis eine klare Lösung zu sehen ist. Nach dem Trocknen erhält man das amorph violett gefärbte Rohprodukt.



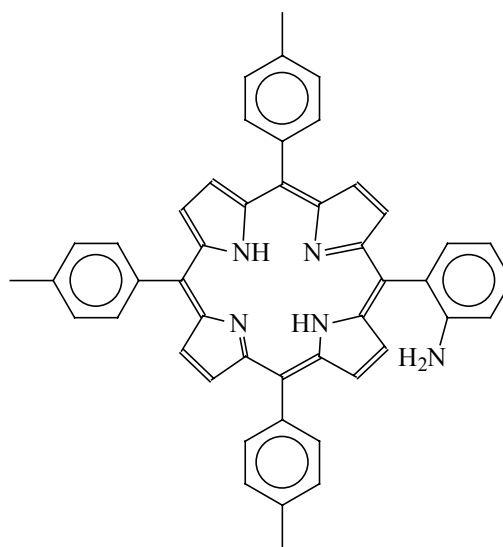
$C_{37}H_{35}N_5O_2$, $M = 701.82 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 10.1 g Rohprodukt

Versuch 8:

5-(2-Aminophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 38c

In einem 250 ml Einhalskolben werden 1.0 g Rohprodukt und 2.0 g Zinnchloriddihydrat mit 34 ml konzentrierter Salzsäure und 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die grüne Reaktionsmischung wird anschließend bei 60-70 °C 40 min gerührt. Nach dem Erkalten wird solange konzentriertes Ammoniak dazugegeben, bis pH = 8 ist, dabei tritt wieder die violette Färbung ein. Danach gibt man 150 ml Chloroform hinzu und rührt 15 min. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 250 ml 10 %-iger Ammoniaklösung, dreimal mit je 250 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform von den Nebenprodukten abgetrennt, wobei man das Produkt als metallisch schimmernde, violette Substanz erhält.



$C_{47}H_{37}N_5$, $M = 671.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 110 mg, 2.2 % der Theorie

Lit^[118]: 1.6 %

Schmp: > 300 °C

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 420 (8.84), 517 (7.48), 553 (7.11), 591 (6.94), 647 (6.80)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = -2.74 (s, 2H, NH), 2.68 (s, 9H, Aryl-CH₃), 3.50 (s, 2H, NH₂), 7.04-7.89 (m, 4H, 5-Aryl-H), 7.50 (d, J = 8.06 Hz, 6H; 10-, 15-, 20-Aryl-H), 8.06 (d, J = 7.97 Hz, 6H; 10-, 15-, 20-Aryl-H), 8.85 (d, J = 5.77 Hz, 8H, Pyrrol-H)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3452 (N-H); 3023, 2921 (=C-H); 1612 (C=C); 1472 (C-H); 1349 (C=N); 982, 966 (C-H); 801, 737 (=C-H)

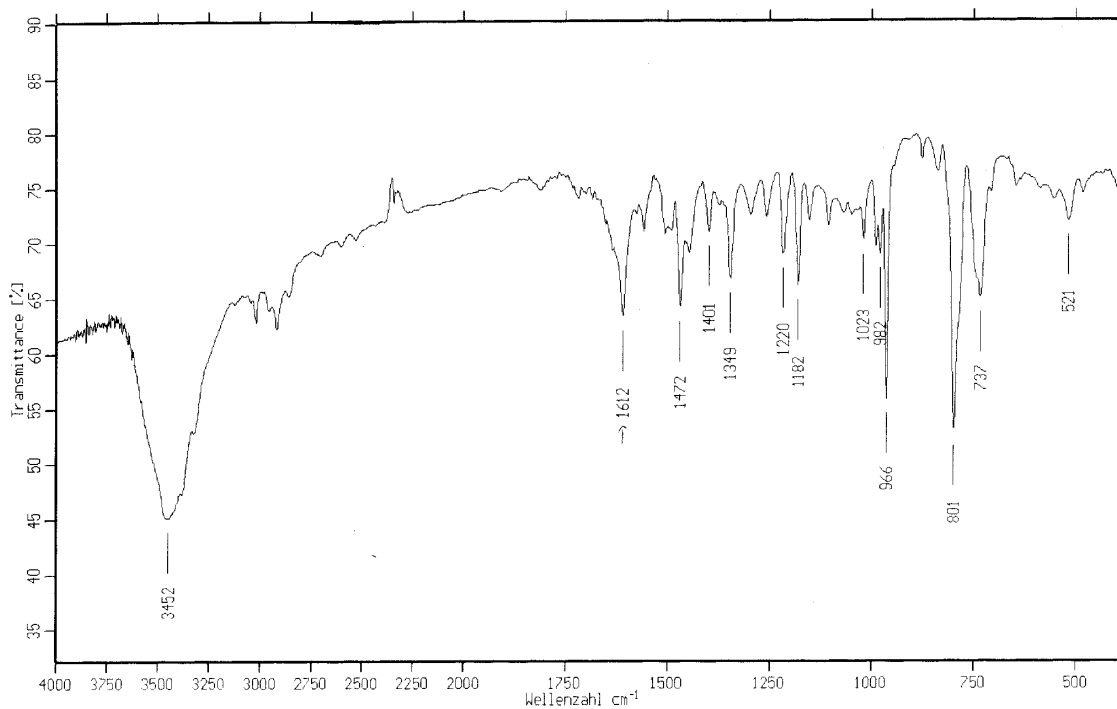
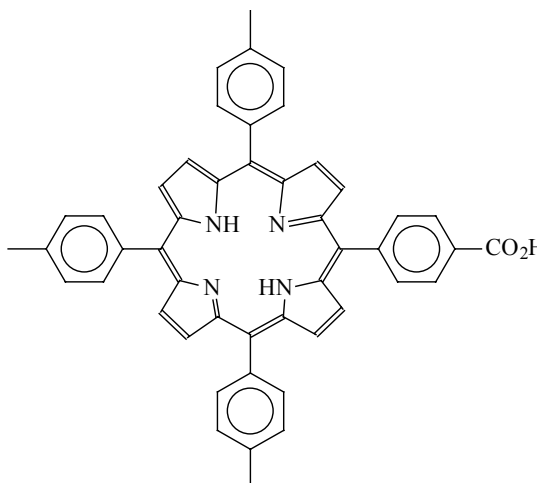


Abb. 140: IR-Spektrum vom **38c**

Versuch 9:

5-(4-Carboxyphenyl)-10, 15, 20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 62

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 5.0 g (33 mmol) p-Carboxybenzaldehyd 61, 12.0 g (99 mmol) 4-Methylbenzaldehyd 46 in 300 ml Propionsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach zügigem Zutropfen von 8.9 g (132 mmol) Pyrrol 45 in der Siedehitze wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt und zum Auskristallisieren über Nacht stehen gelassen. Das Rohprodukt wird abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen, bis es teerfrei wird. Es wurden 3.0 g Rohprodukt erhalten. Davon wurden 1.0 g säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform (1 % Essigsäurezusatz) gereinigt (schwerlösliche Verbindung).



$C_{48}H_{36}N_4O_2$, $M = 700.84 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 160 mg, 2.1 % der Theorie

Lit^[151]: 5.1 %

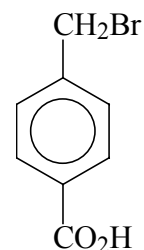
Schmp: > 300 °C

MS (70 eV): m/z (%) = 700 (0.50) [M^+], 467 (0.40), 280 (1.37), 205 (1.40), 149 (20), 97 (11), 72 (20), 70 (12), 69 (18), 59 (13), 58 (24), 57 (41), 56 (12), 55 (31), 44 (100), 41 (28), 31 (29)

Versuch 10: Methode A (Literaturweg)

4-Bromomethylbenzoesäure 64

In einem 500 ml Kolben, bestückt mit einem langen Rückflußkühler, werden 20.0 g (147 mmol) 4-Methylbenzoesäure 63, 26.2 g (147 mmol) NBS und 1.5 g AIBN in 200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 5-6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Ende der Reaktion kann auch an dem an der Oberfläche schwimmenden Succinimid erkannt werden. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad gekühlt und über eine Filternutsche abgesaugt. Der Feststoff wird dreimal mit 75 ml Portionen n-Hexan (oder n-Pentan) nachgewaschen und trocken gesaugt. Dann wird das Produkt zum Entfernen von Succinimid in einem Becherglas mit 400 ml Wasser 5-10 min gerührt und erneut abgesaugt. Eine Umkristallisation mit Essigsäureethylester liefert ein fein puderartiges weißes Produkt.



$C_8H_7BrO_2$, $M = 215.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 24.9 g, 79 % der Theorie,

Lit^[155]: 81.4 %

Schmp: 224 °C

224-226 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 4.77 (s, 2H, CH_2), 7.57 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H), 7.94 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H), 13.06 (bs, 1H, CO_2H)

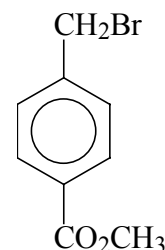
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2400-3200 (OH); 1690 (C=O); 1620, 1590 (Aromat); 1310 (C-H); 940 (OH); 860 (=C-H); 760 (C-Br)

MS (70 eV): m/z (%) = 214 (5.47) [M^+], 135 (100), 107 (17.20), 90 (11.11), 63 (7.88), 51 (4.87), 39 (7.64)

Versuch 11: Methode A (Literaturweg)

4-Bromomethylbenzoesäuremethylester 65

5.0 g (23 mmol) p-Bromomethylbenzoesäure 64 wird in einem 100 ml Kolben mit 60 ml trockenem Methanol gelöst und nach Zugabe von 1.4 ml konzentrierter Schwefelsäure 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsvolumen wird am Rotationsverdampfer um die Hälfte eingeeengt und der Rückstand in 60 ml Wasser gegossen. Der entstandene Feststoff wird in Ether aufgenommen, die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach der Neutralisation mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung mit Wasser nachgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Umkristallisation in Methanol ergibt farblose nadelförmige Kristalle.



$C_9H_9BrO_2$, $M = 229.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.6 g, 50 % der Theorie

Schmp: 54 °C

Weitere Daten siehe Versuch 12

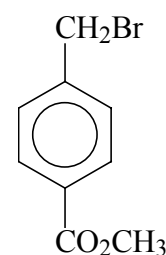
Lit^[152]: 70-76 %

54-55 °C

Versuch 12: Methode B^[157]

4-Bromomethylbenzoesäuremethylester 65

Zu einem Gemisch von 10.0 g (66 mmol) p-Toluolbenzoesäuremethylester 67, 11.9 g (66 mmol) N-Bromsuccinimid und 0.5 g AIBN wird 100 ml trockener Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Die Suspension wird nun 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das oben schwimmende Succinimid abgesaugt. Das Filtrat wird viermal mit



je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt mit n-Hexan umkristallisiert. In der Kälte erhält man glasklare Kristalle.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$, $M = 229.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 8.9 g, 58 % der Theorie,

Schmp: 54 °C

Lit^[152]: 54-55 °C

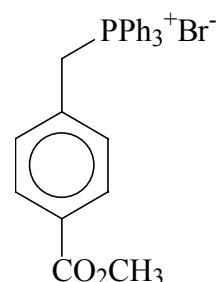
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 3.91 (s, 3H, OCH_3), 4.49 (s, 2H, CH_2), 7.45 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H), 7.99 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H),

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 (C-H); 1721 (C=O); 1434 (Aromat); 1414 (C-H); 1282 (C-O-C); 858 (=C-H); 704 (C-Br)

Versuch 13:

4-Carbomethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid 66

10.0 g (44 mmol) p-Bromophenylbenzoesäuremethylester **65** und 11.5 g (44 mmol) Triphenylphosphin werden in 300 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Ausfällung des Produktes die doppelte Menge an Diethylether hinzugefügt und 1 h gerührt oder wenn notwendig über Nacht stehengelassen. Das Produkt (weißes Pulver) wird über eine Glasfritte abgesaugt und getrocknet.



$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$, $M = 491.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 19.5 g, 91 % der Theorie

Lit^{[116],[157]}: 92-93 %

Schmp: 238 °C

Lit^[157]: 235-236 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 3.86 (s, 3H, OCH₃), 5.64 (d, J = 15.2 Hz, 2H, CH₂), 7.21 (d, J = 2.5 Hz, 2H, Aryl-H), 7.24 (d, J = 2.5 Hz, 2H, Aryl-H), 7.58 (m, 15H, P-Aryl-H)

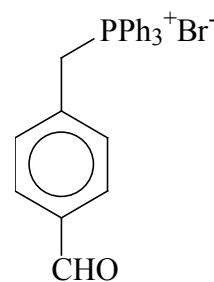
³¹P{¹H}-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.97, s

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3398 (OH); 2953, 2886, 2830 (C-H); 1720 (C=O); 1486 Aromaten; 1438, 1426 (C-H); 1277, 1189 (C-O-C); 752, 718, 690 (=C-H);

Versuch 14:

4-Formylbenzyltriphenylphosphoniumbromid 71

10.0 g (55 mmol) 4-Formylbenzylbromid **70** und 14.3 g (55 mmol) Triphenylphosphin werden in 300 ml trockenem Benzol gelöst und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Ausfällung des Produktes versetzt man die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit ca. 200 ml Diethylether und läßt sie 1 h stehen (oder über Nacht). Das Produkt wird über eine Glasfritte abgesaugt und getrocknet.



C₂₆H₂₂BrOP, M = 461,34 g·mol⁻¹

Ausbeute: 19.1 g, 76 % der Theorie

Schmp: 235-238 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 5.69 (d, J = 15.47 Hz, 2H, CH₂), 7.34-7.40 (m, 4H, Aryl-H), 7.53-7.84 (m, 15H, Phenyl-H), 9.87 (s, 1H, CHO)

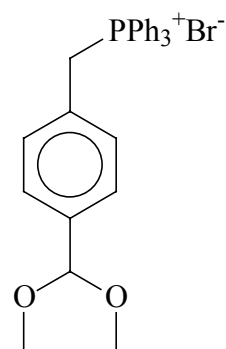
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.05, s

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3007 (=C-H); 2854 (C-H); 2783 (C-O, Aldehyd); 1720 (C=O); 1435 (C-H), 835 (=C-H); 718, 692 (=C-H, Aromat)

Versuch 15:

4-Dimethoxymethylbenzyltriphenylphosphoniumbromid 72

In einem 500 ml Kolben werden in 300 ml Methanol 19.0 g (41 mmol) 4-Formylbenzyltriphenylphosphoniumbromid 71 und 43.7 g (411 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester gelöst, mit 3-4 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt in etwas Methylenchlorid wiederaufgenommen und in Diethylether eingetropf, wobei das Produkt beginnt auszufallen. Das Reaktionsgemisch wird ca. 1 h stehengelassen, bis kein Produkt mehr auffällt. Nach dem Absaugen über eine Glasfritte wird das Produkt getrocknet.



$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BrO}_2\text{P}$, $M = 507.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 19.4 g, 93 % der Theorie

Schmp: 228 °C

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 3.27 (s, 6H, OCH_3), 5.29 (s, 1H, CH), 5.41 (d, $J = 14.56 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 7.01-7.29 (m, 4H, Aryl-H), 7.60-7.79 (m, 15H, Phenyl-H)

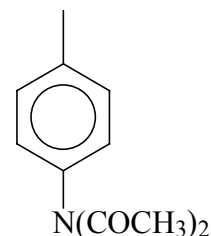
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 24.33, s

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2875 (C-H); 1508 (Aromat); 1438 (C-H); 1112, 1050 (C-O-C); 838 (=C-H); 748, 720, 691 (=C-H)

Versuch 16:

1-(N,N-Diacetylamino)-4-methylbenzen 75a

In einem 500 ml Zweihalskolben werden 40.0 g (0.37 mol) p-Toluidin 73 vorgegeben, hierzu werden 200 ml Acetanhydrid 74 zugetropft (exotherme Reaktion). Das Ganze wird 22 h unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß an Acetanhydrid 74 wird destillativ entfernt, wobei zum Schluß zur vollständigen Entfernung der Reste an Acetanhydrid 74 azeotrop mit Toluol weiter destilliert wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt über eine Zincke-Destillations-apparatur fraktioniert destilliert. In der Kälte oder beim längeren stehenlassen kristallisiert das Produkt 75a milchig weiß aus.



C₁₁H₁₃NO₂, M = 191.23 g·mol⁻¹

Ausbeute: 35.7 g, 50 % der Theorie

Lit^[161]: 69 %

Sdp: 105-110 °C

109-111 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 2.28 (s, 6H, COCH₃), 2.38 (s, 3H, CH₃), 7.00 (d, J = 8.25 Hz, 2H, Aryl-H), 7.24 (d, J = 8.87 Hz, 2H, Aryl-H)

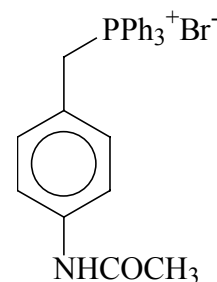
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3402 (N-H); 3034 (=C-H); 1710 (C=O); 1509 (Ringschwingung); 1417 (C-H); 1251(C-N); 817 (=C-H)

MS (70 eV): m/z (%) = 191.20 (5) [M^+], 149.15 (42), 132.15 (3), 107 (100), 106.15 (33), 91.15 (6), 79.10 (5), 78.15 (4), 77.15 (11), 65.10 (6), 52.05 (4), 51.10 (5), 43.10 (41)

Versuch 17:

4-(N-Acetylamino)benzyltriphenylphosphoniumbromid **76**

Eine Suspension von 10.0 g (52 mmol) 1-(N, N-Diacetylamino)-4-methylbenzen **75a**, 9.3 g (52 mmol) N-Bromsuccinimid und 0.1 g AIBN in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung abgesaugt und das Lösungsmittel eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt **75b** (2.2 g) wird zu einer Lösung von 30 ml Benzol und 2.5 g (9.64 mmol) Triphenylphosphin gegeben und bei 70 °C 22 h gerührt. Das durch Zugabe von Diethylether vollständig ausgefallene Produkt **76** wird abgesaugt und in Dichlormethan/Benzol umkristallisiert.



$C_{27}H_{25}BrNOP$, $M = 490.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 1.7 g, 35 % der Theorie

Lit^[161]: 52 %

Schmp: 230 °C

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 2.32 (s, 3H, OCH_3), 4.87 (d, $J = 13.65$ Hz, 2H, CH_2) 7.59-7.84 (m, 18H, Aromaten-H), 10.27 (s, 1H, NH)

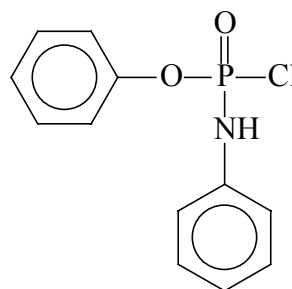
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 23.06, s

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3447 (N-H); 2903 (C-H); 1647 (C=O); 1541 (N-H); 1436 (C-H); 1112 (C-N); 837, 755, 689 ($=\text{C-H}$);

Versuch 18:

Phenyl-N-Phenylphosphoramidochloridat 79

Zu der Lösung von 18 ml (193 mmol) Anilin 78 in 42 ml trockenem Benzol werden tropfenweise 12.5 ml (59.25 mmol) Phosphorsäurephenylesterdichlorid 77 in 98 ml Benzol innerhalb 30 min zugegeben, wobei mit der Zeit ein weißer Niederschlag ausfällt. Anschließend wird die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das



Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Die Umkristallisation in Acetonitril liefert eine weiß-kristalline Substanz. Um das Anilin zu entfernen, wird ein Teil des Produktes in Chloroform gelöst und mit einer salzsauren wäßrigen Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen wird das Produkt sauber erhalten.

$C_{12}H_{11}ClNO_2P$, $M = 267.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 8.6 g, 54 % der Theorie

Schmp: 129-132 °C

Lit^[181]: 58 %

129-133 °C

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 6.82 (d, 1H, NH), 7.01-7.40 (m, 10H, Aromaten-H)

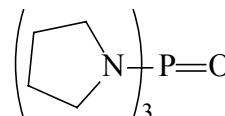
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.09, s

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3148 (=C-H); 3090 (C-H); 1500 (Aromat); 1256, 1214 (C-O); 1038, 1014 (C-N); 767, 751, 692 (=C-H);

Versuch 19:

Tripyrrolidinophosphinoxid 81

300 ml trockenes Benzol, 60 g (0.60 mol) Triethylamin und 42.7 g (0.60 mol) Pyrrolidin **80** werden in einem 1 l Dreihalskolben auf 5-0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 69.0 g (0.45 mol) Phosphorylchlorid, gelöst in 100 ml Benzol, innerhalb 1 h zugetropft und über Nacht gerührt. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Salzes, wird das Filtrat eingengt und destilliert.



$C_{12}H_{24}N_3OP$, $M = 257.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 92.6 g, 80 % der Theorie

Sdp: 145 °C, 0.5 mbar

Brechungsindex: $n_D = 1.5121$

Lit^[182]: 80 %

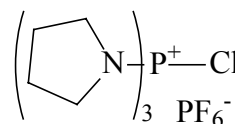
143 °C, 0.5 mbar

1.5115

Versuch 20:

Chlorotripyrrolidinophosphonium Hexafluorophosphat 82

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler wird 14.0 g (91 mmol) Phosphorylchlorid in 20 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur 23.4 g (92 mmol) Tripyrrolidinophosphinoxid **81** in 15 ml trockenem Dichlormethan langsam zugetropft (exotherme Reaktion). Das Ganze wird anschließend 30 min bei Raumtemperatur weiter gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung werden 16.6 g (90 mmol) Kaliumhexafluorophosphat, gelöst in 200 ml Wasser, zügig zugegeben. Die Lösung wird mit Methylchlorid mehrmals ausgeschüttelt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trock-



nen mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels kann das Produkt mit Essigester umkristallisiert werden.

$C_{12}H_{24}ClF_6N_3P_2$, $M = 421.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 31.4 g, 82 % der Theorie

Lit^[182]: 82 %

Schmp: 150 °C

150-151 °C

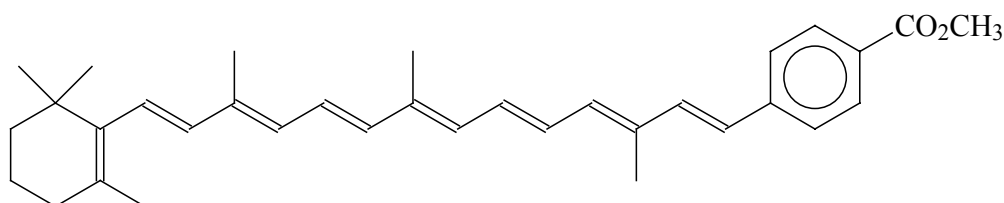
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 2.01 (m, 12H, Pyrrolidin-H), 3.32 (m, 12H, Pyrrolidin-H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 36.96 (s), -143.24 (hept., $J = 712.36 \text{ Hz}$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2983 (C-H); 1454 (C-H); 1217, 1143, 1096 (C-N); 837 (C-P)

Versuch 21:

11'-Apo-11'-(4-carbomethoxyphenyl)- β -carotin 86



In einem 250 ml Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 3.0 g (8.56 mmol) 12'-Apo- β -carotin-12'-al **85**, 6.3g (12.84 mmol) 4-Carbomethoxybenzyltriphenylphosphoniumbromid **66** und 0.7 g (12.84 mmol) Natriummethanolat in 200 ml Dichlormethan/Methanol (1:3) gelöst und 7 h unter Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel des abgekühlten Reaktionsgemisches wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Chloroform an Kieselgel gereinigt.

$C_{34}H_{42}O_2$, $M = 482.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 3.3 g, 80 % der Theorie

Schmp: 152-154 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\max} [\text{nm}]$ (lg ϵ) = 452 (4.92)

^1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 39, Tab. 5, S. 61 und 62

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 41, Tab. 6 auf S. 63

IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ = 3440 (OH); 2924 (C-H); 1719 (C=O); 1603 (C=C); 1367 (C-H); 965 (=C-H)

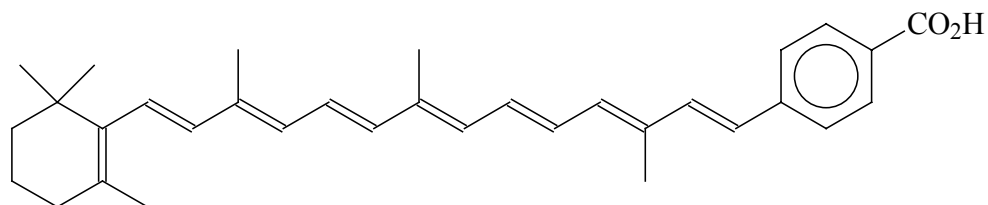
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 482.3184

M gefunden: 482.3184

Versuch 22:

11'-Apo-11'-(4-carboxyphenyl)- β -carotin 39



1.0 g (2.07 mmol) 11'-Apo-11'-(4-carbomethoxyphenyl)- β -carotin **86** wird in 150 ml Methanol/Tetrahydrofuran (1:3) gelöst und nach Zugabe von 18 ml wäßriger 10 %-iger

Kaliumhydroxidlösung das Ganze unter Argonatmosphäre mindestens 24 h (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wird mit verdünnter Essigsäure auf pH = 2-3 gebracht und anschließend mit je 100 ml Chloroform mindestens viermal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan/Methanol (15:1) an Kieselgel chromatographiert.

$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_2$, $M = 468.68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 920 mg, 95 % der Theorie

Schmp: 193-195 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 454 (4.92) (s. Abb. 38, S. 59)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): s. Abb. 40, Tab. 7 auf S. 61 und 64

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): s. Abb. 42, Tab. 8, S. 65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3443 (OH); 2924 (C-H); 1683 (C=O); 1422 (C-H); 1026 (C-O-C); 962 (=C-H)

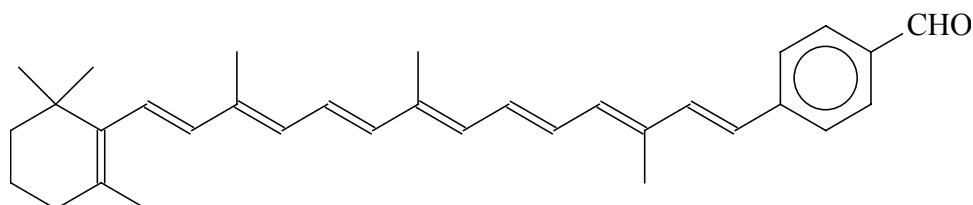
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 468.3029

M gefunden: 468.3010

Versuch 23:

11'-Apo-11'-(4-formylphenyl)- β -carotin 88



In einem 100 ml Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 1.0 g (2.85 mmol) 12'-Apo- β -carotin-12'-al 85, 1.7 g (3.42 mmol) 4-Dimethoxymethylbenzyltriphenylphosphoniumbromid 72 in 60 ml trockenem Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 367 mg (6.84 mmol) Natriummethanolat in 6 ml trockenem Methanol 9 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Reaktionsgemisch mit Chloroform als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt.

Zum Entschützen wird das Produkt 87 in 40 ml Aceton gelöst, mit 2-3 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{33}H_{40}O$, $M = 452.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 701 mg, 54 % der Theorie

Schmp: 144-146 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 464 (5.06)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.45-1.49 (m, 2H, 2-CH), 1.59-1.63 (m, 2H, 3-CH), 1.72 (s, 3H, 18- CH_3), 1.94-2.02 (m, 2H, 4-CH), 1.98 (s, 3H, 19- CH_3), 1.99 (s, 3H, 20- CH_3), 2.02 (s, 3H, 20'- CH_3), 6.13 (d, $J = 16.00$ Hz, 1H, 8-CH), 6.16 (d, $J = 11.32$ Hz, 1H, 10-CH), 6.20 (d, $J = 16.00$ Hz, 1H, 7-CH),

6.26 (d, $J = 10.71$ Hz, 1H, 14-CH), 6.36 (d, $J = 14.89$ Hz, 1H, 12-CH), 6.43 (d, $J = 10.65$ Hz, 1H, 14'-CH), 6.58 (d, $J = 15.99$ Hz, 1H, 11'-CH), 6.60-6.73 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 7.02 (d, $J = 15.66$ Hz, 1H, 12'-CH), 7.53 (d, $J = 8.30$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.79 (d, $J = 8.27$ Hz, 2H, Aryl-H), 9.95 (s, 1H, CHO)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 12.75 (19- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.79 (20- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.88 (20'- $\underline{\text{CH}}_3$), 19.26 (3-C), 21.78 (18- $\underline{\text{CH}}_3$), 28.98 (16/17- $\underline{\text{CH}}_3$), 33.12 (4-C), 34.28 (1-C), 39.64 (2-C), 125.69 (11- $\underline{\text{CH}}$), 126.05 (11'- $\underline{\text{CH}}$), 126.58 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 126.95 (7- $\underline{\text{CH}}$), 129.35 (15'- $\underline{\text{CH}}$), 129.48 (5-C), 130.20 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 130.71 (10- $\underline{\text{CH}}$), 131.69 (15- $\underline{\text{CH}}$), 132.01 (14- $\underline{\text{CH}}$), 134.78 (13'-C, C-Aryl), 135.14 (13-C), 135.35 (14'- $\underline{\text{CH}}$), 136.49 (9-C), 136.91 (12'- $\underline{\text{CH}}$), 136.98 (12- $\underline{\text{CH}}$), 137.67 (8- $\underline{\text{CH}}$), 137.86 (6-C), 143.95 (C-Aryl), 191.49 ($\underline{\text{CHO}}$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3451 (OH); 3029 (=C-H); 2924, 2861 (C-H); 1695 (C=O); 1603 (C=C); 1531 (Aromat); 1445, 1387 (C-H); 965 (=C-H);

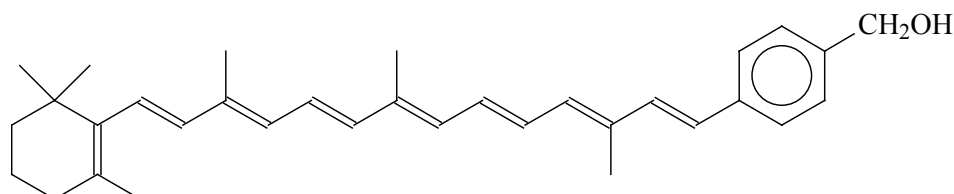
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 452. 3079

M gefunden: 452.3079

Versuch 24:

11'-Apo-11'-(4-hydroxybenzyl)- β -carotin 89



120 mg (0.27 mmol) 11'-Apo-11'-(4-formylphenyl)- β -carotin 88 und 3.0 mg (0.07 mmol) Natriumborhydrid werden unter Argonatmosphäre in 60 ml trockenem Methanol/Dichlormethan (1:3) bei Raumtemperatur 20 min gerührt (DC-Kontrolle), bis das Edukt sich vollständig umgesetzt hat. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch viermal mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelboranges Produkt, das bei Bedarf säulenchromatographisch mit dem Laufmittel Chloroform/Aceton (16:1) an Kieselgel gereinigt werden kann.

$C_{33}H_{42}O$, $M = 454.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 45 mg, 38 % der Theorie

Schmp: 135-137 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 438, 662 sh

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.45-1.49 (m, 2H, 2-CH), 1.59-1.69 (m, 2H, 3-CH), 1.72 (s, 3H, 18- CH_3), 1.91-2.04 (m, 2H, 4-CH), 1.97 (s, 3H, 19- CH_3), 1.98 (s, 3H, 20- CH_3), 2.02 (s, 3H, 20'- CH_3), 4.65 (s, 2H, CH_2 -OH), 6.13 (d, $J = 16.21 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.15 (d, $J = 10.44 \text{ Hz}$, 1H, 10-CH), 6.16 (d, $J = 16.43 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.24 (d, $J = 10.16 \text{ Hz}$, 1H, 14-CH), 6.33 (d, $J = 11.69 \text{ Hz}$, 1H, 14'-CH), 6.36 (d, $J = 14.83 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.57 (d, $J = 16.21 \text{ Hz}$, 1H, 11'-CH), 6.51-

6.71 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 6.88 (d, $J = 16.15$ Hz, 1H, 12'-CH), 7.30 (d, $J = 7.97$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.41 (d, $J = 7.97$ Hz, 2H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 12.77 (19-CH₃), 12.79 (20-CH₃), 12.85 (20'-CH₃), 19.26 (3-CH₂), 21.78 (18-CH₃), 28.98 (16/17-CH₃), 33.11 (4-CH₂), 34.27 (1-C), 39.63 (2-C), 125.21 (11-CH), 126.46 (CH-Aryl), 126.72 (7-CH), 127.12 (11'-CH), 127.36 (CH-Aryl), 129.39 (5-C), 129.69 (15'-CH), 130.43 (15-CH), 130.78 (10-CH), 132.20 (14-CH), 133.21 (14'-CH), 133.59 (12'-CH), 135.64 (13'-C), 136.13 (C-Aryl), 136.77 (9-C), 137.14 (12-CH), 137.25 (13-C), 137.73 (8-CH), 137.88 (6-C), 139.75 (C-Aryl)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3425 (OH); 3026 (=C-H); 2923, 2862 (C-H); 1636 (C=C); 1531 (Aromat); 1457, 1396 (C-H); 1011 (C-O); 961 (=C-H);

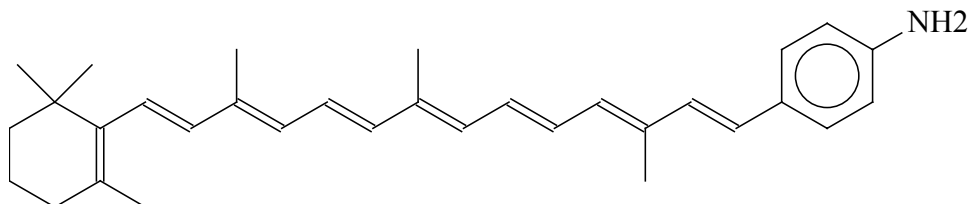
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 454.3235

M gefunden: 454.3235

Versuch 25:

11'-Apo-11'-(4-aminophenyl)- β -carotin 91



In einem 100 ml Kolben werden 200 mg (0.57 mmol) 12'-Apo- β -carotin-12'-al 85, 336 mg (0.69 mmol) 4-(N-Acetylamino)benzyltriphenylphosphoniumbromid 76 und 37 mg (0.69 mmol) Natriummethanolat in 30 ml absolutem Dichlormethan gelöst und unter

Argonatmosphäre bei 60-70 °C 5 h (DC-Kontrolle) gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit dem Laufmittel Dichlormethan/MeOH (10:1) säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Zum Entschützen wird das Produkt **90** in 15 ml trockenem THF gelöst und nach Zugabe von 30 ml 10 %-iger methanolischer Natronlauge bei 63 °C 6 h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit 100 ml Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand säulenchromatographisch mit dem Elutionsmittel Chloroform/MeOH (10:1) an Kieselgel gereinigt.

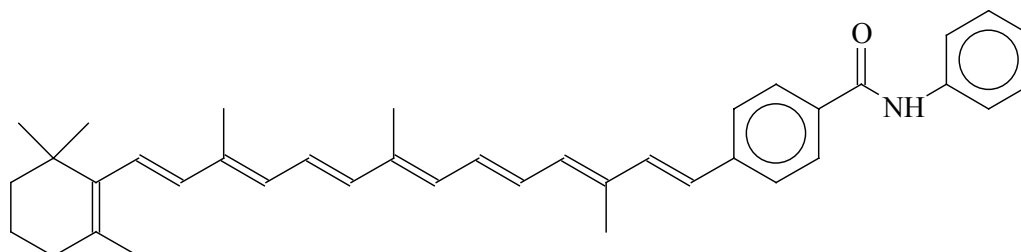
$\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}$, $M = 439.68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 123 mg, 49 % der Theorie

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.02 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.45-1.48 (m, 2H, 2-CH), 1.59-1.61 (m, 2H, 3-CH), 1.72 (s, 3H, 18- CH_3), 1.98 (s, 3H, 19- CH_3), 1.98-2.02 (m, 2H, 4-CH), 1.99 (s, 3H, 20- CH_3), 2.02 (s, 3H, 20'- CH_3), 3.50 (s, 2H, NH_2), 7.45 (d, $J = 8.43 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H), 7.96 (d, $J = 8.34 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H)

Versuch 26:

11'-Apo-11'-[4-(4-phenylamido)-phenyl]- β -carotin 124



In einem kleinen Zweihalskolben werden 10 mg (0.02 mmol) Säure 39, 2 mg (0.02 mmol) Anilin 78, 13 mg (0.03 mmol) PyCloP 82, 4 mg (0.03 mmol) DIEA in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 5-8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der verbleibende Rückstand mit Dichlormethan/Diethylether (8:1) säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

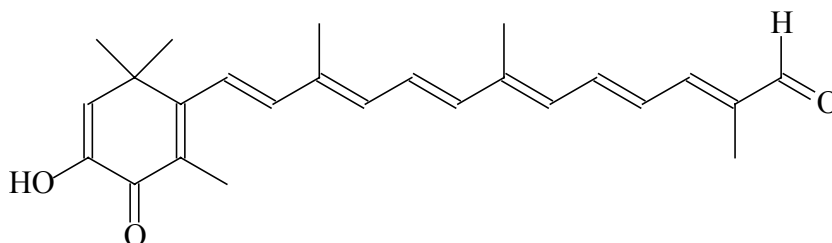
$C_{39}H_{45}NO$, $M = 543.79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 5 mg, 43 % der Theorie

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.03 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.38-1.44 (m, 2H, 2-CH), 1.46-1.50 (m, 2H, 3-CH), 1.73 (s, 3H, 18- CH_3), 1.98 (s, 3H, 19- CH_3), 1.98-2.03 (m, 2H, 4-CH), 1.99 (s, 3H, 20- CH_3), 2.03 (s, 3H, 20'- CH_3), 6.11 (d, $J = 15.67 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.15 (d, $J = 10.20 \text{ Hz}$, 1H, 10-CH), 6.20 (d, $J = 15.75 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.25 (d, $J = 10.53 \text{ Hz}$, 1H, 14-CH), 6.35 (d, $J = 14.90 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.42 (d, $J = 10.49 \text{ Hz}$, 1H, 14'-CH), 6.58 (d, $J = 15.85 \text{ Hz}$, 1H, 11'-CH), 6.64-6.73 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 6.98 (d, $J = 16.15 \text{ Hz}$, 1H, 12'-CH), 7.12-8.86 (m, 8H, Aryl-H)

Versuch 27:

3-Hydroxy-4-oxo-2,3-didehydro-12'-apo- β -carotin-12'-al 94



Unter Argonatmosphäre werden 3.0 g (5.23 mmol) Phosphoniumsalz 92, 1.2 Mol-äquivalente C₁₀-Dialdehyd 93 in 75 ml Epoxybutan gelöst und 16 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wird säulenchromatographisch mit dem Elutionsmittel Dichlormethan/Aceton/Ameisensäure (95:5:3) an Kieselgel gereinigt und die Produktfraktion zur Entfernung von Ameisensäure mit Wasser extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknung wird das Produkt 94 als Öl erhalten und kristallisiert nach längerer Zeit im Kühlschrank etwas aus.

C₂₅H₃₀O₃, M = 378.51 g·mol⁻¹

Ausbeute: 1.7 g, 86 % der Theorie

Lit^[166]: 40 %

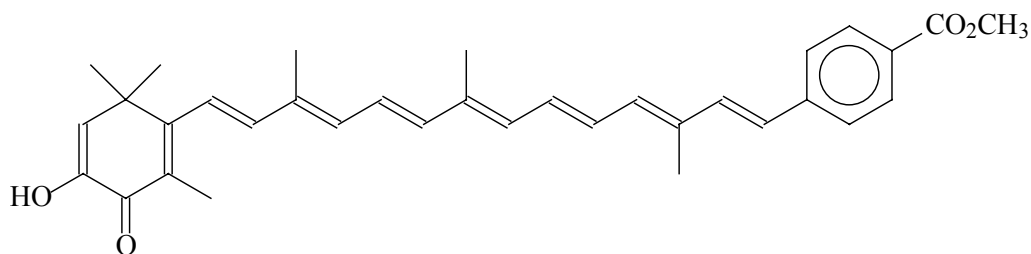
UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 437 (4.91)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 1.31 (s, 6H, 16/17-CH₃), 1.88 (s, 3H, 20'-CH₃), 2.07 (s, 6H, 19-CH₃, 20-CH₃), 2.10 (s, 3H, 18-CH₃), 6.06 (s, 1H, 2C-H), 6.34 (d, J = 16.15 Hz, 1H, 7-CH), 6.36 (m, 2H, 10-CH, 14-CH), 6.48 (d, J = 15.17 Hz, 1H, 12-CH), 6.53 (d, J = 16.14 Hz, 1H, 8-CH), 6.75 (dd, J = 14.22 Hz, J = 11.48 Hz, 1H, 15'-CH), 6.79 (dd, J = 14.90 Hz, 11.00 Hz, 1H, 11-CH), 6.83 (d, J = 11.53 Hz, 1H, 14'-CH), 7.07 (dd, J = 14.12 Hz, 11.82 Hz, 1H, 15-CH), 9.46 (s, 1H, CHO)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3391 (OH); 3017 (=C-H); 2970, 2927, 2868 (C-H); 1665 (C=O); 1434 (C-H); 1278 (C-O-C); 1063 (C-O); 969 (=C-H)

Versuch 28:

11'-Apo-11'-(4-carbomethoxyphenyl)-3-hydroxy-4-oxo-2,3-didehydro- β -carotin 95



2.0 g (5.28 mmol) Apo-Carotenal 94 und 3.1 g (6.34 mmol) Phosphoniumsalz 66 werden unter inerten Bedingungen in 60 ml Epoxybutan/Methanol_{abs} (2:1) gelöst und 10 h refluxiert. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und säulenchromatographiert den viskosen Rückstand mit dem Laufmittel Dichlormethan/Methanol (10:1) an Kieselgel. Falls das Produkt 95 nicht als Feststoff anfällt, kann es mit n-Hexan gefällt werden.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4$, $M = 510.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.2 g, 80 % der Theorie

Schmp: 182-185 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 458 (4.75)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.29 (s, 6H, 16/17- CH_3), 2.01 (s, 3H, 20'- CH_3), 2.03 (s, 6H, 19- CH_3 , 20- CH_3), 2.10 (s, 3H, 18- CH_3), 3.90 (s, 3H, COCH_3), 6.06 (s, 1H, 2C-H), 6.30 (d, $J = 16.21$ Hz, 1H, 7-CH), 6.33 (m, 2H, 10-CH, 14'-CH), 6.35 (d, $J = 11.75$ Hz, 1H, 14-CH), 6.47 (d, $J = 15.38$ Hz, 1H, 12-CH), 6.52 (d, $J = 16.21$ Hz, 1H, 8-CH), 6.55 (d, $J = 15.99$ Hz, 1H, 11'-CH), 6.66-6.72 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 6.98 (d, $J = 15.93$ Hz, 1H, 12'-CH), 7.47 (d, $J = 8.51$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.98 (d, $J = 8.36$ Hz, 2H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 12.68 (19- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.78 (20- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.84 (20'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 13.71 (18- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 28.13 (16/17- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 39.24 (1-C), 52.02 ($\text{CO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 123.10 (7- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 124.72 (11- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 125.48 (2- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.10 (Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.71 (11'- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.37 (5-C), 128.50 (Aryl-C), 129.97 (Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.49 (15'- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.95 (15- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 133.71 (14- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 134.30 (9-C), 134.46 (10- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 134.74 (14'- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 135.83 (12'- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 135.99 (13-C), 136.88 (13'-C), 139.73 (12- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 142.19 (Aryl-C), 142.41 (8- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 144.48 (3-C), 161.35 (6-C), 166.87 ($\underline{\text{C}}\text{OCH}_3$), 182.42 (4-C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3424 (OH); 3027 ($=\text{C-H}$); 2924, 2860 (C-H); 1718, 1623 (C=O); 1435 (C-H); 1280 (C-O-C); 1109 (C-O); 963 ($=\text{C-H}$)

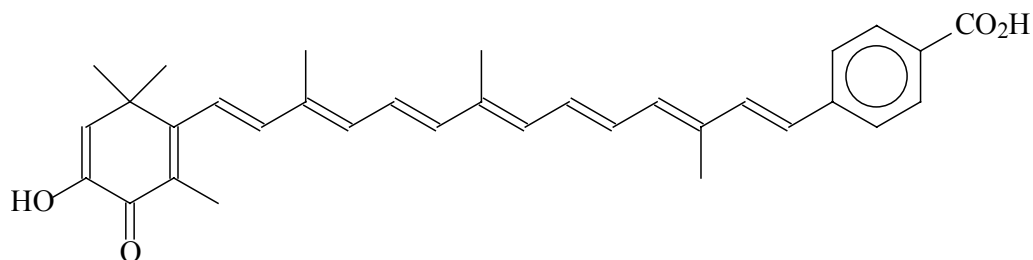
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 510.2770

M gefunden: 510.2763

Versuch 29:

11'-Apo-11'-(4-carboxyphenyl)-3-hydroxy-4-oxo-2,3-didehydro- β -carotin 40



300 mg (0.59 mmol) Ester **95** wird in 45 ml Methanol/Tetrahydrofuran (1:3) gelöst und nach Zugabe von 5.5 ml wässrigen 10 %-iger Kaliumhydroxidlösung das Ganze unter Argonatmosphäre mindestens 24 h (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit verdünnter Essigsäure auf pH = 2-3 gebracht und anschließend mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan/Methanol (6:1) chromatographiert. Nach dem Trocknen ist das Produkt ein amorphes Pulver.

$C_{33}H_{36}O_4$, $M = 496.65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 263 mg, 90 % der Theorie

Schmp: 205-210 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 462 (4.04)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.30 (s, 6H, 16/17- CH_3), 2.01 (s, 3H, 20'- CH_3), 2.03 (s, 6H, 19- CH_3 , 20- CH_3), 2.10 (s, 3H, 18- CH_3), 6.06 (s, 1H, 2C-H), 6.29 (d, $J = 15.78 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.32 (m, 3H, 10-CH, 14-CH, 14'-CH), 6.46 (d, $J = 15.32 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.52 (d, $J = 15.93 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.57 (d, $J = 15.26 \text{ Hz}$, 1H, 11'-CH), 6.64-6.70 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 6.99 (d, $J = 16.70 \text{ Hz}$, 1H, 12'-CH), 7.48 (d, $J = 7.97 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H), 8.04 (d, $J = 7.91 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm]= 12.61 (19- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.80 (20- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.86 (20'- $\underline{\text{CH}}_3$), 13.74 (18- $\underline{\text{CH}}_3$), 28.13 (16/17- $\underline{\text{CH}}_3$), 39.29 (1-C), 123.12 (7- $\underline{\text{CH}}$), 124.76 (11- $\underline{\text{CH}}$), 125.70 (2- $\underline{\text{CH}}$), 126.14 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 126.40 (Aryl-C), 126.70 (11'- $\underline{\text{CH}}$), 128.34 (5-C), 130.48 (15'- $\underline{\text{CH}}$), 130.63 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 131.08 (15- $\underline{\text{CH}}$), 133.71 (10- $\underline{\text{CH}}$), 134.68 (14- $\underline{\text{CH}}$), 134.72 (9-C), 135.34 (14'- $\underline{\text{CH}}$), 135.99 (13-C), 136.18 (12'- $\underline{\text{CH}}$), 136.97 (13'-C), 139.74 (12- $\underline{\text{CH}}$), 142.44 (8- $\underline{\text{CH}}$), 142.94 (Aryl-C), 144.50 (3-C), 161.46 (6-C), 171.52 ($\underline{\text{CO}}_2\text{H}$), 182.51 (4-C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3442 (OH); 3029 ($=\text{C-H}$); 2924, 2968 (C-H); 1686, 1604 (C=O); 1420 (C-H); 1280 (C-O-C); 1063 (C-O); 970 ($=\text{C-H}$)

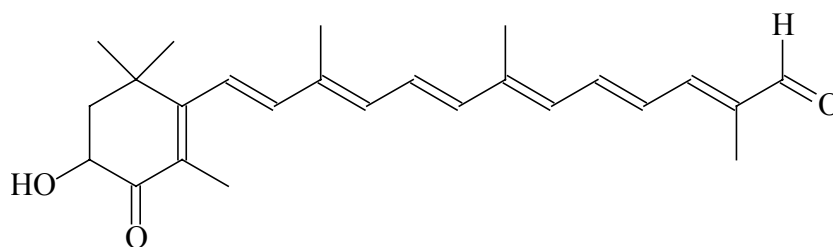
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 496.2613

M gefunden: 496.2612

Versuch 30:

Rac-3-Hydroxy-4-oxo-12'-apo- β -carotin-12'-al 97



Unter Argonatmosphäre werden 5.0 g (8.68 mmol) Phosphoniumsalz 96, 1.7 g (10.42 mmol) C_{10} -Dialdehyd 93 in 150 ml Epoxybutan gelöst und unter DC-Kontrolle 7 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt an Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Diethylether (8:1) chromatographiert. Falls notwendig kann das Produkt 97 mit Diethylether gefällt werden.

$C_{25}H_{32}O_3$, $M = 380.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 3.2 g, 96 % der Theorie

Lit^[166]: 45-50 %

Schmp: 152-154 °C

153-155 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 433 (4.61)

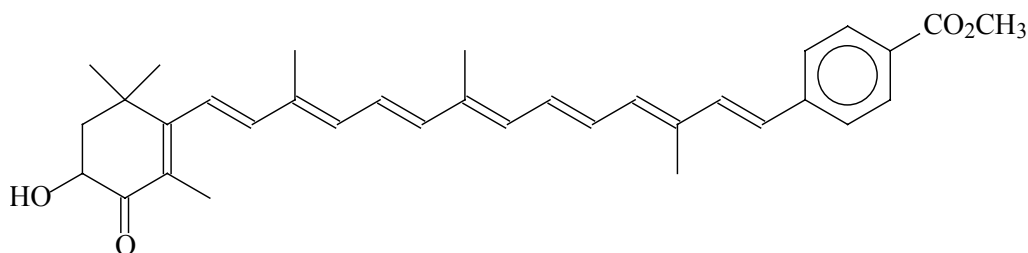
Lit: Hexan 417 (4.92)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 1.21 s, 3H, 16- CH_3), 1.32 (s, 3H, 17- CH_3), 1.82 (t, 1H, $J = 13.36 \text{ Hz}$, 2-CH), 1.89 (s, 3H, 20'- CH_3), 1.94 (s, 3H, 18- CH_3), 2.03 (s, 3H, 19- CH_3), 2.06 (s, 3H, 20- CH_3), 2.16 (dd, $J = 12.61 \text{ Hz}$, $J = 5.71 \text{ Hz}$, 1H, 2-CH), 3.75 (d, $J = 1.83 \text{ Hz}$, 1H, OH), 4.34 (m, 2H, 3-CH), 6.27 (d, $J = 16.21 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.31 (d, $J = 11.75 \text{ Hz}$, 1H, 10-CH), 6.35 (d, $J = 11.60 \text{ Hz}$, 1H, 14-CH), 6.43 (d, $J = 16.15 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.47 (d, $J = 14.89 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.71 (dd, $J = 14.62 \text{ Hz}$, 11.60 Hz, 1H, 15'-CH), 6.81 (dd, $J = 15.05 \text{ Hz}$, 11.54 Hz, 1H, 11-CH), 6.96 (d, $J = 11.34 \text{ Hz}$, 1H, 14'-CH), 7.05 (dd, $J = 14.28 \text{ Hz}$, 11.81 Hz, 1H, 15-CH), 9.46 (s, 1H, CHO)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3447 (OH); 2964, 2868 (C-H); 1668 (C=O); 1408 (C-H); 1185 (C-O); 968 (=C-H)

Versuch 31:

11'-Apo-11'-(4-carbomethoxyphenyl)-rac-3-hydroxy-4-oxo- β -carotin 98



Unter Inertgas-Bedingungen werden in einem Zweihalskolben 2.3 g (6.04 mmol) Aldehyd 97, 3.6 g (7.32 mmol) Phosphoniumsalz 66 in 60 ml Epoxybutan/ Methanol_{abs} (2:1) gelöst und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit dem Laufmittel Dichlormethan/Diethylether (10:1) an Kieselgel säulenchromatographiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert das Produkt 98* schon aus. Ansonsten kann auch mit n-Hexan ausgefällt werden.

$C_{34}H_{40}O_4$, $M = 512.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.2 g, 72 % der Theorie

Schmp: 180 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 461 (5.09)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 1.21 (s, 3H, 16- CH_3), 1.32 (s, 3H, 17- CH_3), 1.81 (t, 1H, $J = 13.33 \text{ Hz}$, 2-CH), 1.95 (s, 3H, 20'- CH_3), 1.99 (s, 6H, 18- CH_3 , 19- CH_3), 2.02 (s, 3H, 20- CH_3), 2.15 (dd, $J = 12.63 \text{ Hz}$, $J = 5.61 \text{ Hz}$, 1H, 2-CH), 3.73 (d, $J = 1.83 \text{ Hz}$, 1H, OH), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 4.34 (ddd, $J = 13.87 \text{ Hz}$, 5.61 Hz , 1.80 Hz , 1H, 3-CH), 6.21 (d, $J = 16.14 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.26 (d, $J = 11.82 \text{ Hz}$, 1H, 10-CH), 6.27 (m,

* Die Verseifung dieses Esters 98 führt zu der Säure 40, siehe hierzu Versuch 29

^1H , 14-CH), 6.29 (d, $J = 11.53$ Hz, 1H, 14'-CH), 6.43 (d, $J = 16.21$ Hz, 1H, 8-CH), 6.45 (d, $J = 14.90$ Hz, 1H, 12-CH), 6.59 (d, $J = 15.66$ Hz, 1H, 11'-CH), 6.65-6.71 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 6.96 (d, $J = 15.83$ Hz, 1H, 12'-CH), 7.46 (d, $J = 8.48$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.97 (d, $J = 8.30$ Hz, 2H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 12.57 (20'-CH₃), 12.77 (19-CH₃), 12.82 (20-CH₃), 14.00 (18-CH₃), 26.11 (16-CH₃), 30.71 (17-CH₃), 36.76 (1-C), 45.38 (2-C), 51.99 (OCH₃), 69.17 (3-C), 123.30 (7-CH), 124.69 (11-CH), 126.08 (Aryl-CH), 126.72 (11'-CH), 126.77 (5-C), 128.35 (Aryl-C), 129.95 (Aryl-CH), 130.46 (15'-CH), 130.94 (15-CH), 133.67 (10-CH), 134.45 (14-CH), 134.60 (9-C), 135.14 (14'-CH), 135.81 (12'-CH), 135.96 (13-C), 136.84 (13'-C), 139.66 (14'-CH), 142.17 (Aryl-C), 142.31 (8-CH), 162.13 (6-C), 166.83 (COCH₃), 200.35 (4-C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3489 (OH); 3031 (=C-H); 2924 (C-H); 1719, 1656 (C=O); 1435 (C-H); 1278 (C-O-C); 1108 (C-O); 970 (=C-H)

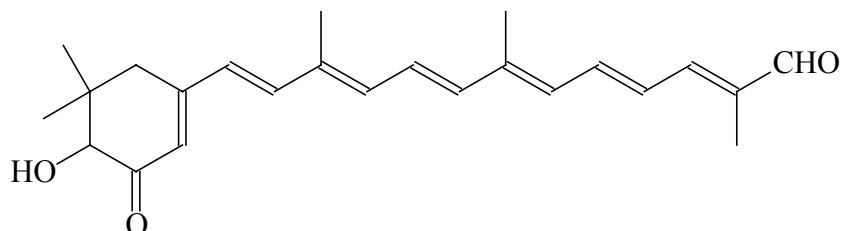
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 512.2927

M gefunden: 512.2951

Versuch 32:

2,2-Dimethyl-3-hydroxy-4-oxo-12'-apo- β -carotin-12'-al 100



In einem Zweihalskolben werden 1.4 g (2.49 mmol) Phosphoniumsalz **99** und 531 mg (3.24 mmol) C₁₀-Dialdehyd **93** unter inerten Bedingungen in 50 ml Epoxybutan gelöst und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit. Mit dem Eluationsmittels Dichlormethan/Diethylether (3:1) wird das Produkt an Kieselgel gereinigt und anschließend getrocknet.

C₂₄H₃₀O₃, M = 366.50 g·mol⁻¹

Ausbeute: 726 mg, 80 % der Theorie

Schmp: 142-144 °C

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ) = 444 (4.46), 472 (4.41)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 0.85 (s, 3H, 16-CH₃), 1.28 (s, 3H, 17-CH₃), 2.02 (s, 6H, 19/20-CH₃), 2.06 (s, 3H, 20'-CH₃), 2.53 (dd, J = 17.31 Hz, J = 2.14 Hz, 1H, 1-CH), 2.60 (d, J = 17.79 Hz, 1H, 1-CH), 3.76 (d, J = 2.38 Hz, 1H, OH), 4.02 (d, J = 2.22 Hz, 1H, 3-CH), 6.09 (d, J = 2.19 Hz, 1H, 5-CH), 6.39 (d, J = 11.26 Hz, 1H, 10-CH), 6.44-6.47 (m, 2H, 7-CH, 14'-CH), 6.50 (d, J = 15.11 Hz, 1H, 12-CH), 6.78 (d, J = 15.93 Hz, 1H, 8-CH), 6.81 (m, 1H, 11-CH), 6.86 (dd, J = 15.30 Hz, 11.00 Hz, 1H, 15-CH), 6.94 (dd, J = 15.05 Hz, 11.06 Hz, 1H, 15'-CH), 6.95 (d, J = 11.00 Hz, 1H, 14-CH), 9.47 (s, 1H, CHO)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 9.66 (20'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 12.82 (19- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 13.02 (20- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.20 (16- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 27.99 (17- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 39.22 (2-C), 39.68 (1- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 80.22 (3- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 123.66 (5- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.79 (11- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 128.38 (7- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 130.37 (15'- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 132.19 (9-C), 132.89 (10- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 133.20 (15- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 136.24 (13'-C), 137.09 (14- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 137.22 (14'- CH), 137.53 (13-C), 139.87 (12- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 140.57 (8- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 155.87 (6-C), 194.57 (12'-C), 199.66 (4-C)

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3442 (OH); 2924 (C-H); 1665, 1622 (C=O); 1415, 1383 (C-H₃); 1002 (C-O); 970 (=C-H)

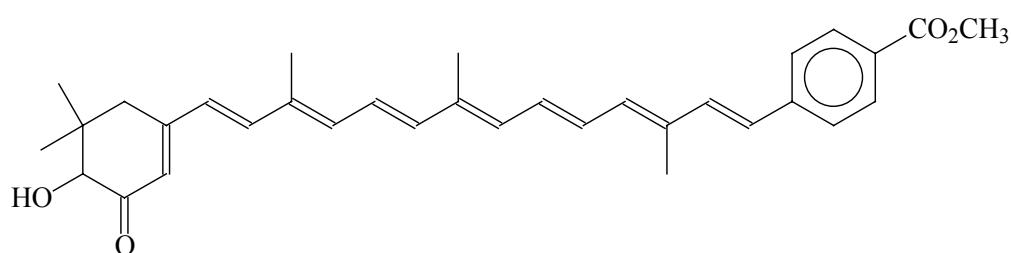
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 366.2194

M gefunden: 366.2186

Versuch 33:

11'-Apo-11'-(4-carbomethoxyphenyl)-2,2-Dimethyl-3-hydroxy-4-oxo- β -carotin 101



Unter Argonatmosphäre werden 678 mg (1.85 mmol) Aldehyd **100** und 1.2 Moläquivalentes Phosphoniumsalz **66** in 50 ml Epoxybutan/Methanol_{abs} (2:1) gelöst. Das Ganze wird 7-8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Diethylether (8:1) gereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$C_{33}H_{38}O_4$, $M = 498.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 479 mg, 52 % der Theorie

Schmp: 190-192 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 478 (5.02)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 0.85 (s, 3H, 16- CH_3), 1.28 (s, 3H, 17- CH_3), 1.99 (s, 6H, 19/20- CH_3), 2.03 (s, 3H, 20'- CH_3), 2.46 (d, $J = 17.85 \text{ Hz}$, 1H, 1-CH), 2.59 (d, $J = 17.58 \text{ Hz}$, 1H, 1-CH), 3.78 (d, $J = 2.23 \text{ Hz}$, 1H, OH), 3.90 (s, 3H, $COCH_3$), 4.01 (d, $J = 2.26 \text{ Hz}$, 1H, 3-CH), 6.07 (d, $J = 1.93 \text{ Hz}$, 1H, 5-CH), 6.37 (d, $J = 15.66 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.36 (m, 2H, 10-CH, 14-CH), 6.41 (d, $J = 10.50 \text{ Hz}$, 1H, 14'-CH), 6.46 (d, $J = 14.35 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.59 (d, $J = 15.93 \text{ Hz}$, 1H, 11'-CH), 6.61 (dd, $J = 14.56 \text{ Hz}$, 11.32 Hz, 1H, 11-CH), 6.70 (dd, $J = 15.38 \text{ Hz}$, 11.02 Hz, 1H, 15'-CH), 6.72 (dd, $J = 15.32 \text{ Hz}$, 10.98 Hz, 1H, 15-CH), 6.76 (d, $J = 15.66 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.97 (d, $J = 15.94 \text{ Hz}$, 1H, 12'-CH), 7.46 (d, $J = 8.46 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-CH), 7.98 (d, $J = 8.33 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-CH)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 12.72 (19/20'- $\underline{CH}_3$), 12.80 (20- $\underline{CH}_3$), 18.20 (16- $\underline{CH}_3$), 28.00 (17- $\underline{CH}_3$), 39.21 (2-C), 39.68 (1- $\underline{CH}_2$), 52.04 ($CO\underline{CH}_3$), 80.18 (3- $\underline{CH}$), 123.20 (5- $\underline{CH}$), 124.74 (11- $\underline{CH}$), 126.11 (Aryl- $\underline{CH}$), 126.91 (11'- $\underline{CH}$), 127.53 (7- $\underline{CH}$), 128.42 (Aryl-C), 129.97 (Aryl- $\underline{CH}$), 130.88 (15'-CH), 134.39 (14-CH), 134.45 (10- $\underline{CH}$), 134.79 (9-C), 135.75 (12'- $\underline{CH}$), 136.29 (13'-C), 136.81 (13-C), 137.36 (14'- $\underline{CH}$), 140.76 (12- $\underline{CH}$), 140.88 (8- $\underline{CH}$), 142.12 (Aryl-C), 156.07 (6-C), 166.84 ($\underline{COCH}_3$), 199.52 (4-C)

IR(KBr): N [cm^{-1}] = 3445 (OH); 1716, 1653 (C=O); 1456 (C-H); 1280 (C-O-C); 1156, 1101 (C-O); 964 (=C-H)

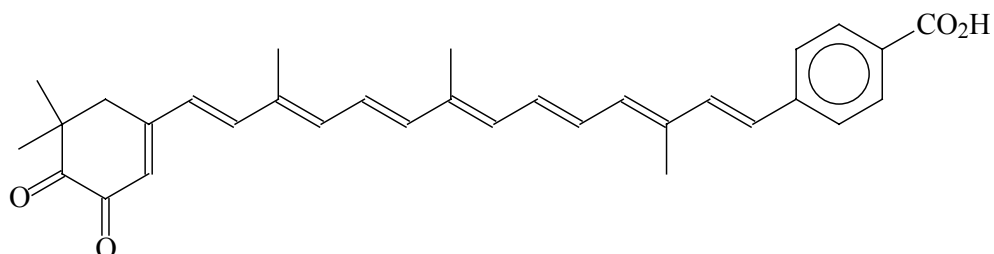
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 498.2770

M gefunden: 498.2770

Versuch 34:

11'-Apo-11'-(4-carboxyphenyl)-2,2-Dimethyl-3,4-dioxo- β -carotin 102



120 mg (0.24 mmol) Ester **101** wird in 30 ml Methanol/Tetrahydrofuran (1:3) gelöst und nach Zugabe von 2.2 ml wässriger 10 %-iger Kaliumhydroxidlösung unter Argonatmosphäre mindestens 24 h (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit verdünnter Essigsäure auf pH = 2-3 gebracht und anschließend mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan/Methanol (8:1) an Kieselgel chromatographiert.

$C_{32}H_{34}O_4$, $M = 482.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 100 mg, 86 % der Theorie

Schmp: 168-170 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 475 (4.89)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.32 (s, 6H, 16/17- CH_3), 2.00 (s, 3H, 20- CH_3), 2.02 (s, 3H, 19- CH_3), 2.04 (s, 3H, 20'- CH_3), 2.83 (s, 2H, 1- CH_2), 6.42 (s, 1H, 5-CH), 6.34-6.87 (m, 8H, 7-, 10-, 11-, 12-, 14-, 14'-, 15-, 15'-CH), 6.62 (d, $J = 15.72$ Hz, 1H, 11'-CH), 6.92 (d, $J = 15.66$ Hz, 1H, 8-CH), 7.00 (d, $J = 15.88$ Hz, 1H, 12'-CH), 7.50 (d, $J = 8.03$ Hz, 2H, Aryl-H), 8.05 (d, $J = 8.18$ Hz, 2H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 12.73 (19- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.77 (20- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.81 (20'- $\underline{\text{CH}}_3$), 24.45 (16/17- $\underline{\text{CH}}_3$), 39.99 (1- $\underline{\text{CH}}_2$), 46.71 (2-C), 124.69 (11- $\underline{\text{CH}}$), 126.21 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 126.32 (Aryl-C), 126.43 (11'- $\underline{\text{CH}}$), 127.36 (7- $\underline{\text{CH}}$), 127.67 (5-C), 130.63 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 130.95 (15'- $\underline{\text{CH}}$), 131.31 (15- $\underline{\text{CH}}$), 134.61 (10- $\underline{\text{CH}}$), 134.64 (14- $\underline{\text{CH}}$), 136.13 (9-C), 136.18 (12'- $\underline{\text{CH}}$), 136.26 (13'-C), 136.89 (13-C), 139.59 (14'- $\underline{\text{CH}}$), 141.88 (12- $\underline{\text{CH}}$), 142.93 (Aryl-C), 143.38 (8- $\underline{\text{CH}}$), 158.24 (6-C), 171.52 ($\underline{\text{CO}}_2\text{H}$), 183.52 (4-C), 200.50 (3-C)

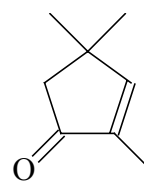
IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3442 (OH); 3030 ($=\text{CH}$); 2968, 2924 (C-H); 1685, 1654 (C=O); 1417, 1382 (C-H); 1278 (C-O-C); 1178 (C-O); 956 ($=\text{C-H}$)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 482

Versuch 35:

2,4,4-Trimethyl-2-cyclopenten-1-on 106

In einem 2 l Dreihalskolben mit KPG-Stahlrührer, Kühler und Tropftrichter werden 1 kg Polyphosphorsäure auf 100 °C erwärmt. Zu dieser viskosen Masse werden anschließend 200 g (1.28 mol) Isobutylmethacrylat **105** innerhalb von 2 h zugetropft und weitere 4-5 h gerührt, wobei sich die Reaktionmischung mit der Zeit von gelborange zu braun färbt. Zur Aufarbeitung wird die Heizquelle entfernt und bei abgestelltem Rührer der Kolben mit Eis versetzt, bis er zu 2/3 gefüllt ist. Durch das Rühren wird der Reaktionsansatz hydrolysiert und die so entstandene Mischung wird bis zur Sättigung mit Ammoniumchlorid versetzt. Die Extraktion erfolgt mehrmals mit Diethylether. Mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung werden die vereinigten organischen Phasen neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird im



Wasserstrahlvakuum unter Verwendung einer 10 cm Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert, wobei das Produkt als gelbliche Flüssigkeit übergeht.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$, $M = 124.18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 62 g, 35 % der Theorie

Lit^[173]: 37 %

Sdp: 62-65 °C (20 mbar)

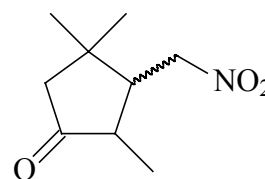
61 °C (20 mbar)

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 36:

2,4,4-Trimethyl-3-(nitromethyl)-cyclopentan-1-on 107

44.5 g (0.73 mol) über Molekularsieb 4 Å getrocknetes Nitromethan, 62.0 g (0.49 mol) **106**, und 8 ml einer methanolischen Lösung von Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) werden in einem 250 ml Kolben bei 80 °C 16 h gerührt. Nach



dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch auf eine eisgekühlte 0.5 M Schwefelsäure gegossen und anschließend dreimal mit je 150 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt **107** kristallisiert im Kühlschrank aus. Eine Umkristallisation aus Diethylether liefert farblose Kristalle.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, $M = 185.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 60 g, 65 % der Theorie

Lit^[173]: 65 %

Sdp: 95-96 °C (0.1 mbar)

103-104 °C (0.3 mbar)

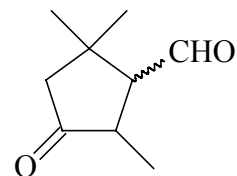
Schmp: 46 °C

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 37:

3-Formyl-2,4,4-trimethyl-cyclopentan-1-on 108

Eine Lösung bestehend aus 40.0 g (0.22 mol) Nitroverbindung **107** in 800 ml Methanol wird in ein 1 l Ozonolyserohr überführt. Nach Zugabe einer Lösung von 8.8 g (0.22 mol) Natriumhydroxid in 90 ml Wasser wird der Reaktionsansatz abgekühlt. Bei einer



Temperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 1.20 Moläquivalente Ozon eingeleitet, wobei die zeitliche Dauer der Einleitung von der Einstellung des Gerätes, d.h. wie viel Ozon pro Stunde produziert wird, abhängt. Zur Vertreibung des überschüssigen Ozons wird die Lösung eine $\frac{1}{2}$ h mit Stickstoff gespült, anschließend mit 20 ml (0.28 mol) Dimethylsulfid versetzt und zum Auftauen über Nacht stehen gelassen. Das überschüssige DMS wird durch 1-2 stündiges Einleiten vom Stickstoff vertrieben. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer eingeengt, so daß $\frac{1}{4}$ der Lösungsmittelmenge übrigbleibt. Dieser Rückstand wird viermal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 10 %-iger Natriumthiosulfatlösung nachgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers wird das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, $M = 154.21\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute : 23.0 g, 69 % der Theorie

Sdp: $45\text{--}47\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.05 mbar)

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

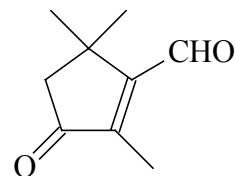
Lit^[173]: 63 %

$40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.03 mbar)

Versuch 38:

3-Formyl-2,4,4-trimethyl-cyclopenten-1-on 109

21.9 g (0.14 mol) Aldehyd **108**, 1.1 g (6.38 mmol) p-Toluensulfonsäure (PTSA) werden in 230 ml trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe von 21.9 g (96 mmol) DDQ wird der Ansatz 5 h zum Sieden erhitzt, wobei mit fortschreitender Zeit Hydrochinon ausfällt.



Damit dieses vollständig ausfällt, kühlt man die Lösung entweder auf 0 °C oder läßt sie über Nacht stehen. Mit einer Filternutsche filtriert man das Hydrochinon ab und wäscht mit eiskaltem Diethylether nach. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand fraktioniert destilliert.

$C_9H_{12}O_2$, $M = 152.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 13.9 g, 65 % der Theorie

Lit^[173]: 61 %

Sdp: 52-54 °C (0.02 mbar)

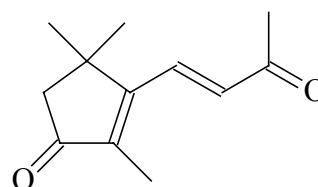
45-47 °C (0.03 mbar)

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 39:

2,4,4-Trimethyl-3-(3'-oxo-1'-buten-1'-yl)-2-cyclopenten-1-on 111

Unter Argonatmosphäre werden in einem Zweihalskolben 13.9 g (90 mmol) Aldehyd **108**, 29.2 g (90 mmol) Phosphoran **110** in 230 ml trockenem Chloroform zur Lösung gebracht und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel



wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Essigester/n-Hexan (1:6) wiederaufgenommen und kurz aufgeköcht. Nach dem die Lösung auf 0 °C abgekühlt ist, saugt man das Triphenylphosphinoxid ab und wäscht solange mit eiskaltem Essigester/n-Hexan, bis das Filtrat farblos ist. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und das Produkt

an Kieselgel mit dem Laufmittel Essigester/n-Hexan (1:1) säulenchromatographisch gereinigt. Das kristalline Produkt kann in Diethylether umkristallisiert werden.

$C_{12}H_{16}O_2$, $M = 192.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 15.9 g, 90 % der Theorie

Lit^[173]: 90 %

Schmp: 92-94 °C

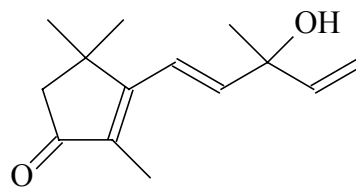
93-95 °C

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 40:

2,4,4-Trimethyl-3-(3'-hydroxy-3'-methyl-1',4'-pentadien-1'-yl)-2-cyclopenten-1-on **113**

In einem 1 l Dreihalskolben ausgestattet mit Innenthermometer, Gaseinleitung und Tropftrichter werden unter Argonatmosphäre 5.0 g (26 mmol) Keton **111** in 500 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf -78 °C ge-



kühlt. Zügig werden 86 ml Vinylmagnesiumbromid **112** so zugetropft, daß die Temperatur von -70 °C nicht überschritten wird und dann weitere 5 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung nachgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Aceton (16:1) chromatographiert. Beim Produkt handelt es sich um ein gelboranges Öl.

$C_{14}H_{20}O_2$, $M = 220.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 3.3 g, 57 % der Theorie

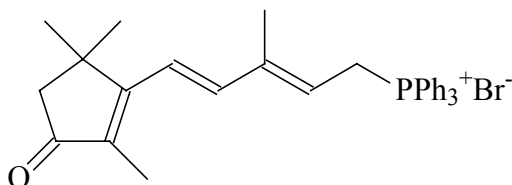
Lit^[173]: 66 %

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 41:

[3-Methyl-5-(2',4',4'-trimethyl-1'-oxo-2'-cyclopenten-3'-yl)-2-4-pentadien-1-yl]-triphenylphosphoniumbromid 114

In einem 250 ml Zweihalskolben wird 8.0 g (36 mmol) Alkohol 113 in 55 ml Dichlormethan gelöst und gekühlt. Bei einer Temperatur von 0 °C werden langsam 8.6 ml einer



62 %-igen Bromwasserstoffsäure zuge tropft. Nach zehnminütigem Rühren wird das Gemisch auf 130 ml 10 %-ige Natriumchloridlösung gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit einigen Tropfen Epoxybutan versetzt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Filtrat wird auf das doppelte Volumen mit trockenem Essigester aufgefüllt und schonend bei einer Badtemperatur von 30-35 °C vom Lösungsmittel befreit. Damit der Lösungsmittelaustausch vollständig ist, wird diese Prozedur wiederholt und die Essigestermenge auf ca. 50 ml reduziert. Diese Bromidlösung wird zu einer Lösung von 11.3 g (43 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml trockenem Essigester langsam zuge tropft, wobei das Produkt rasch ausfällt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch zur vollständigen Ausfällung tropfenweise mit 300 ml Diethylether versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Produkt wird über eine Filternutsche abgesaugt und getrocknet.

$C_{32}H_{34}OPBr$, $M = 545.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 15.9 g, 80 % der Theorie

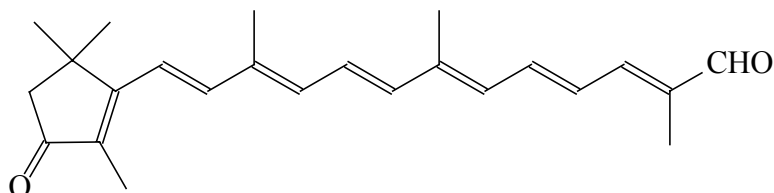
Lit^[173]: 74 %

Schmp: 245 °C

Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Versuch 42:

2-Dinor-4-oxo-12'-apo- β -carotin-12'-al 115



In einem Zweihalskolben unter Argonatmosphäre werden 4.0 g (7.33 mmol) Phosphoniumsalz 114, 1.4 g (8.80 mmol) Dialdehyd 93 in 70 ml Epoxybutan gelöst und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Epoxybutan wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Methylenchlorid/Diethylether (10:1) säulenchromatographiert.

$C_{24}H_{30}O_2$, $M = 350.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.4 g, 92 % der Theorie

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 444 (4.87), 469 (4.79)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 1.34 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.88 (s, 6H, 18/19- CH_3), 2.06 (s, 3H, 20- CH_3), 2.07 (s, 3H, 20'- CH_3), 2.35 (s, 2H, 3- CH_2), 6.38 (d, $J = 11.87 \text{ Hz}$, 1H, 10-CH), 6.42 (d, $J = 15.93 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.45 (d, $J = 11.26 \text{ Hz}$, 1H, 14-CH), 6.51 (d, $J = 14.89 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.68 (dd, $J = 14.22 \text{ Hz}$, 11.54 Hz, 1H, 11-CH), 6.72 (dd, $J = 14.81 \text{ Hz}$, 11.81 Hz, 1H, 15'-CH), 6.75 (dd, $J = 14.83 \text{ Hz}$; 11.75 Hz, 1H, 15-CH), 6.77 (d, $J = 15.66 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.93 (d, 11.02 Hz, 1H, 14'-CH)

IR(KBr): $N [cm^{-1}] = 2958 \text{ (C-H)}$; 1684 (C=O) ; $1377, 1341 \text{ (C-H)}$; 966 (=C-H)

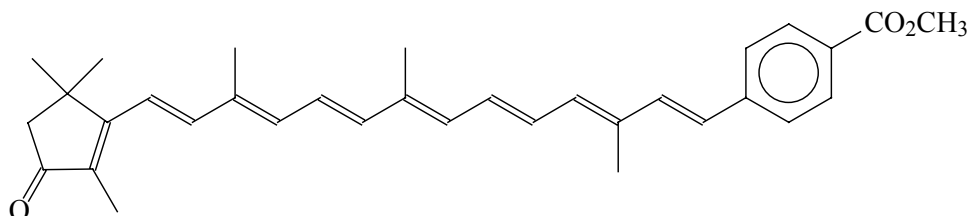
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 350.2246

M gefunden: 350.2250

Versuch 43:

11'-Apo-11'-(4-carbomethoxyphenyl)-2-dinor-4-oxo- β -carotin 116



2.4 g (6.75 mmol) Carotenal 115, 1.2 Moläquivalente Phosphoniumsalz 66 und 440 mg (8.15 mmol) Natriummethanolat werden unter Argonatmosphäre in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 20 ml absolutem Methanol wird der Reaktionsansatz 4 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Reaktionsgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Diethylether (10:1) chromatographisch abgetrennt, wobei das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels als Feststoff erhalten wird.

$C_{33}H_{38}O_3$, $M = 482.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 1.8 g, 55 % der Theorie

Schmp: 175-178 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 474 (4.89)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 1.34 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.88 (s, 3H, 18- CH_3), 2.01 (s, 3H, 19- CH_3), 2.03 (s, 6H, 20/20'- CH_3), 2.35 (s, 2H, 3- CH_2), 3.90 (s, 3H, CO_2CH_3), 6.34 (d, $J = 10.16 \text{ Hz}$, 1H, 10-CH), 6.42 (d, $J = 16.00 \text{ Hz}$, 1H, 7-CH), 6.45 (d, $J = 10.44 \text{ Hz}$, 1H, 14-H), 6.47 (m, 1H, 14'-CH), 6.49 (d, $J = 14.83 \text{ Hz}$, 1H, 12-CH), 6.60 (d, $J = 15.94 \text{ Hz}$, 1H, 11'-CH), 6.64-6.72 (m, 3H, 11-CH, 15-CH, 15'-CH), 6.91 (d, $J = 16.27 \text{ Hz}$, 1H, 8-CH), 6.98 (d, $J = 15.94 \text{ Hz}$, 1H, 12'-CH), 7.46 (d, $J = 8.45 \text{ Hz}$, 1H, Aryl-H), 7.97 (d, $J = 8.37 \text{ Hz}$, 1H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 9.39 (18- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.38 (19- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.78 (20'- $\underline{\text{CH}}_3$), 12.82 (20- $\underline{\text{CH}}_3$), 28.25 (16/17- $\underline{\text{CH}}_3$), 40.49 (1-C), 52.02 (3-C, $\text{CO}_2\underline{\text{CH}}_3$), 119.77 (7- $\underline{\text{CH}}$), 124.79 (11- $\underline{\text{CH}}$), 126.00 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 126.81 (11'- $\underline{\text{CH}}$), 128.37 (Aryl-C), 129.96 (Aryl- $\underline{\text{CH}}$), 130.70 (15'- $\underline{\text{CH}}$), 130.92 (15- $\underline{\text{CH}}$), 134.12 (10- $\underline{\text{CH}}$), 134.44 (14- $\underline{\text{CH}}$), 134.61 (5-C), 135.29 (9-C), 135.78 (12'- $\underline{\text{CH}}$), 136.13 (13'-C), 136.87 (13-C), 136.90 (14'- $\underline{\text{CH}}$), 140.32 (12- $\underline{\text{CH}}$), 142.15 (Aryl-C), 142.98 (8- $\underline{\text{CH}}$), 166.83 ($\underline{\text{CO}}_2\text{CH}_3$), 171.41 (6-C), 207.39 (4-C)

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3444 (OH); 2955 (C-H); 1716, 1684 (C=O); 1652 (C=C); 1456, 1435, 1374 (C-H); 1280 (C-O-C); 966 (=C-H)

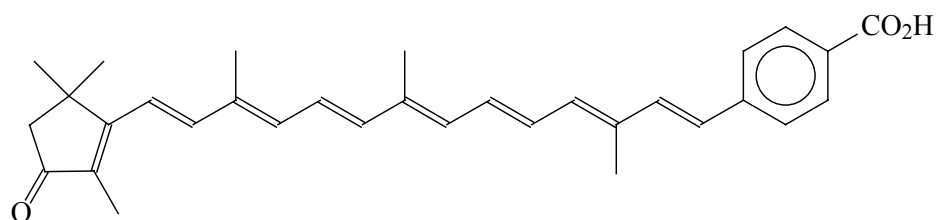
Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 482.2820

M gefunden: 482.2816

Versuch 44:

11'-Apo-11'-(4-carboxyphenyl)-2-dinor-4-oxo- β -carotin 43



300 mg (0.62 mmol) Ester **116** wird in 45 ml Methanol/Tetrahydrofuran (1:3) gelöst und nach Zugabe von 5.5 ml wässriger 10%-iger Kaliumhydroxidlösung das Ganze unter Argonatmosphäre 48 h (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit verdünnter Essigsäure auf einen pH-Wert von 2-3 gebracht und anschließend mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit

Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und mit einem Laufmittelgemisch von Dichlormethan/Methanol (6:1) an Kieselgel chromatographiert.

$C_{33}H_{36}O_3$, $M = 468.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 193 mg, 66 % der Theorie

Schmp: 200 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ) = 372 (4.22), 474 (4.93)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 1.34 (s, 6H, 16/17- $\underline{CH}_3$), 1.88 (s, 3H, 18- $\underline{CH}_3$), 2.01 (s, 3H, 19- $\underline{CH}_3$), 2.03 (s, 6H, 20/20'- $\underline{CH}_3$), 2.37 (s, 2H, 3- $\underline{CH}_2$), 6.33 (d, J = 10.53 Hz, 1H, 10- $\underline{CH}$), 6.35 (d, J = 16.21 Hz, 1H, 7- $\underline{CH}$), 6.29-6.51 (m, 3H, 12-; 14'-, 14- $\underline{CH}$), 6.51-6.71 (m, 3H, 11- $\underline{CH}$, 15'- $\underline{CH}$, 15- $\underline{CH}$), 6.53 (d, J = 15.79 Hz, 1H, 11'- $\underline{CH}$), 6.96 (d, J = 15.56 Hz, 1H, 12'- $\underline{CH}$), 6.97 (d, J = 16.23 Hz, 1H, 8- $\underline{CH}$), 7.46 (d, J = 8.45 Hz, 2H, Aryl- $\underline{CH}$), 7.97 (d, J = 8.37 Hz, 2H, Aryl- $\underline{CH}$)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 9.41 (18- $\underline{CH}_3$), 12.44 (19- $\underline{CH}_3$), 12.81 (20'- $\underline{CH}_3$), 12.85 (20- $\underline{CH}_3$), 28.26 (16/17- $\underline{CH}_3$), 40.57 (1-C), 52.02 (3-C), 119.81 (7- $\underline{CH}$), 124.82 (11- $\underline{CH}$), 126.01 (Aryl- $\underline{CH}$), 126.11 (11'- $\underline{CH}$), 127.92 (Aryl-C), 130.51 (Aryl- $\underline{CH}$), 130.62 (15'- $\underline{CH}$), 130.99 (15- $\underline{CH}$), 134.14 (10- $\underline{CH}$), 134.58 (14- $\underline{CH}$), 134.62 (5-C), 135.33 (9-C), 135.97 (12'- $\underline{CH}$), 136.17 (13'-C), 136.87 (13-C), 136.94 (14'- $\underline{CH}$), 140.37 (12- $\underline{CH}$), 143.06 (Aryl-C), 143.08 (8- $\underline{CH}$), 171.58 ($\underline{CO}_2CH_3$), 171.64 (6-C), 207.68 (4-C)

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3442 (OH); 3029 (=C-H); 2959 (C-H); 1687 (C=O); 1473 (C-H); 1288 (C-O-C); 1177 (C-O); 965 (=C-H)

Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

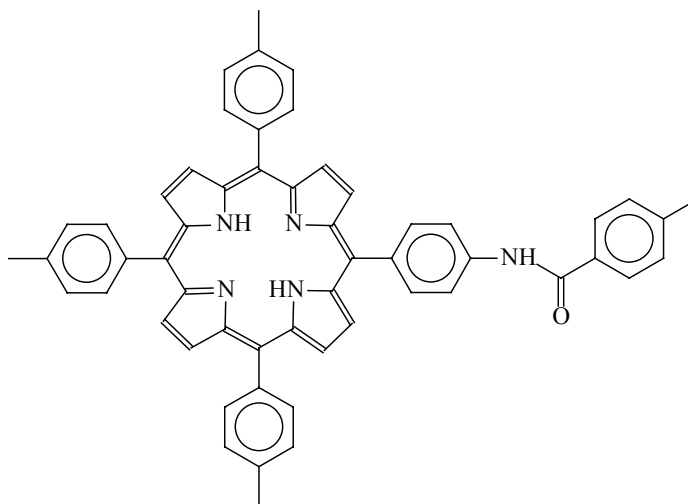
M theoretisch: 468.2666

M gefunden: 468.2661

Versuch 45:

5-[4-(4-phenylamido)tolyl]-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 123

In einem Zweihalskolben werden 10 mg (0.01 mmol) Porphyrin **38a**, 2 mg (0.01 mmol) 4-Methylbenzoesäure **63**, 8 mg (0.02 mmol) PyCloP **82**, 3 mg (0.02 mmol) DIEA in 6 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 5-8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der verbleibende Reaktionsrückstand mit Dichlormethan/Diethylether (9:1) säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.



$C_{55}H_{43}N_5O$, $M = 789.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

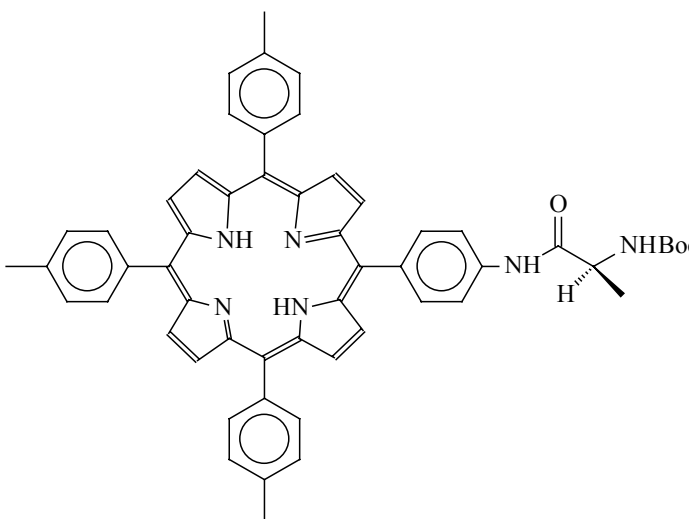
Ausbeute: 10 mg, 83 % der Theorie

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = -2.79 (s, 2H, NH), 2.48 (s, 6H, Por-Aryl- CH_3), 2.52 (s, 3H, Aryl- CH_3), 2.67 (s, 3H, Por-Aryl- CH_3), 7.22-8.15 (m, 20H, Aryl-H), 8.08 (s, 1H, NH), 8.80 (m, 8H, Pyrrol-H)

Versuch 46:

5-{4-[N-[(S)-(tert-butoxycarbonylamino)propionyl]amino]phenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 125a

In einem 250 ml Zweihalskolben löst man unter Argonatmosphäre 220 mg (0.33 mmol) Porphyrin 38a, 62 mg (0.33 mmol) N-Tertbutoxy-L-Alanin und 207 mg (0.49 mmol) Py-CloP 82 in 100 ml trockenem Methylenchlorid. Nach Zugabe von 63 mg (0.49 mmol) Diisopropylethylamin (DIEA) wird



der Ansatz 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt an Kieselgel säulenchromatographisch mit dem Eluationsmittel Chloroform/Methanol (15:1) gereinigt.

$C_{55}H_{50}N_6O_3$, $M = 843.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 268 mg, 97 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 421 (5.62), 517 (4.18), 553 (3.92), 591 (3.65), 647 (3.61)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 65 und 66, S. 102; Tab. 14, S. 104

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 81 und 82, S. 120; Tab. 22, S. 119

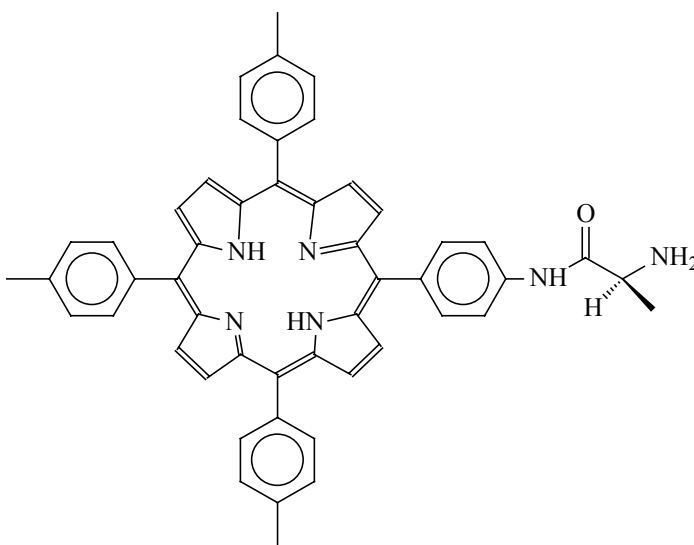
IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3319 (NH); 3022 (=C-H); 2979 (C-H); 2921 (=CH); 1681 (C=O); 1505 (NH); 1473 (C-H); 1070, 1023 (C-N); 967 (=C-H); 801, 756, 735 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M⁺) = 843

Versuch 47:

5-{4-[N-[(S)-aminopropionyl]amino]phenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 126a

Unter Argonatmosphäre wird 61 mg (0.07 mmol) des Porphyrins **125a** in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und gekühlt. Bei 0 °C gibt man 10 ml Trifluoressigsäure zu und rührt bei Raumtemperatur 2 h. Der grüne Reaktionsansatz wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mehrmals mit



Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Chloroforms am Rotationsverdampfer wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

C₅₀H₄₂N₆O, M = 742.93 g·mol⁻¹

Ausbeute: 52 mg, 97 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 421 (5.86), 518 (4.55), 554 (4.37), 591 (4.23), 647 (4.21)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): s. Abb. 69, S. 105; Tab. 15, S. 106

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): s. Abb. 85, Tab. 25, S.124

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3318 (NH); 3022 (=C-H); 2920 (C-H); 1682 (C=O); 1520 (NH); 1473 (C-H); 1109, 1072 (C-N); 993, 967 (=C-H); 801, 755, 735 (=C-H)

Hochaufgelöste Masse (70 eV, EI):

M theoretisch: 742.3420

M gefunden: 742.3432

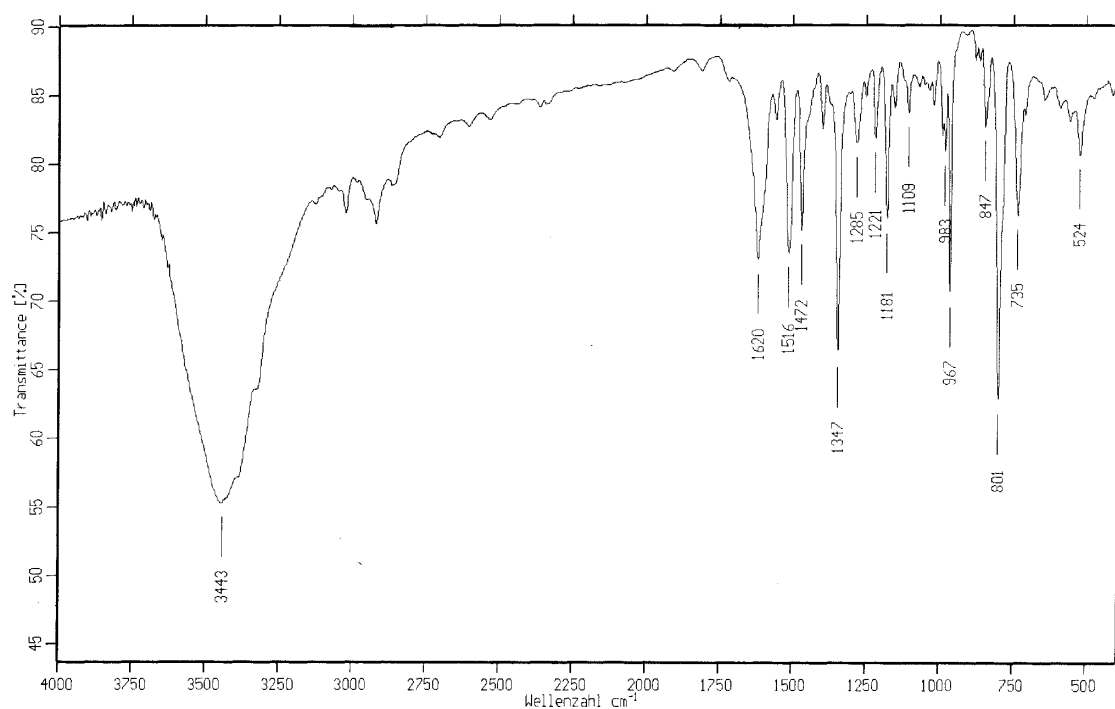
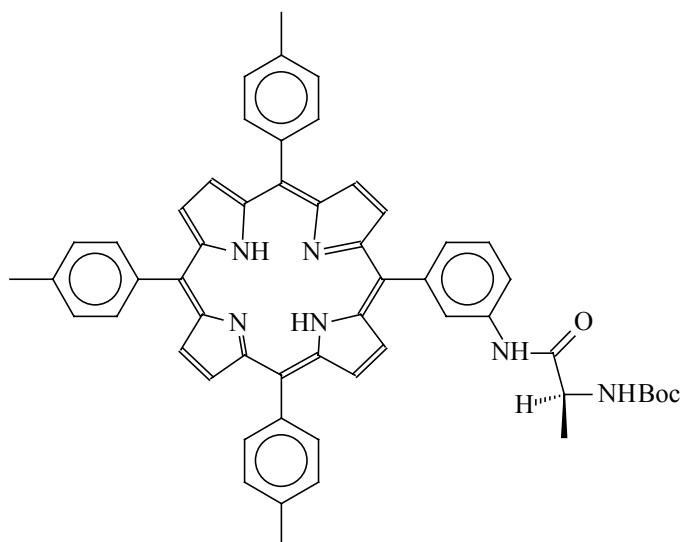


Abb. 141: IR-Spektrum von **126a**

Versuch 48:

5-{3-[N-[(S)-(tert-butoxycarbonylamino)propionyl]amino}phenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 125b

In einem 100 ml Zweihalskolben löst man unter Argonatmosphäre 100 mg (0.15 mmol) Porphyrin 38b, 28 mg (0.15 mmol) N-Tertbut-oxy-L-Alanin und 125 mg (0.29 mmol) PyC-loP 82 in 50 ml trockenem Methylenchlorid. Nach Zugabe von 38 mg Diisopropylethyl-amin (DIEA) wird der Ansatz 30 bis 35 h bei Raumtemperatur ge-



rührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt an Kieselgel säulenchromatographisch mit dem Elutionsmittel Chloroform/Methanol (15:1) gereinigt.

$C_{55}H_{50}N_6O_3$, $M = 843.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 100 mg, 80 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ) = 420 (5.86), 517 (4.55), 554 (4.37), 591 (4.23), 647 (4.21)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 71, S. 107; Tab. 16, S. 108; vgl. Abb. 73 und 74, S. 109

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 83, S. 122; Tab. 23, S. 121

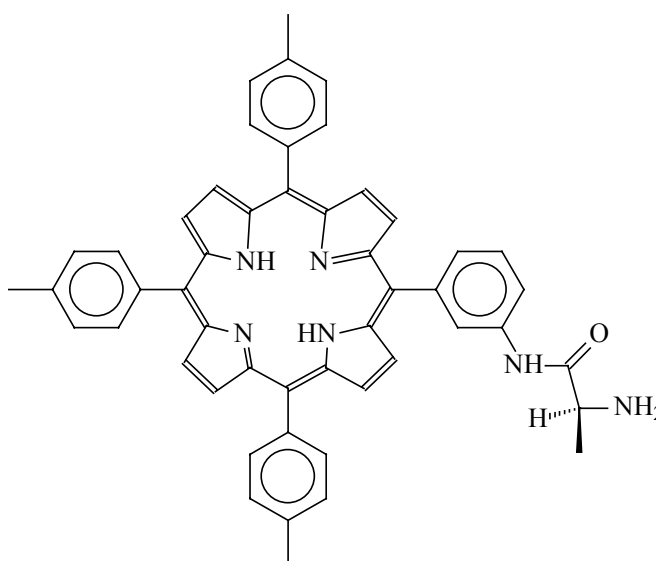
IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3421 (NH); 2976 (=C-H); 1698 (C=O); 1508 (NH); 1473 (C-H), 1067 (C-N); 997, 971 (=C-H); 799, 732 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M⁺) = 843

Versuch 49:

5-{3-[N-[(S)-aminopropionyl]amino]phenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl) porphyrin 126b

Unter Argonatmosphäre wird 120 mg (0.14 mmol) des Porphyrins **125b** in 15 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und gekühlt. Bei 0 °C gibt man 15 ml Trifluoressigsäure zu und rührt bei Raumtemperatur 2 h. Der grüne Reaktionsansatz wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mehrfach mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten



organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Chloroforms am Rotationsverdampfer wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

C₅₀H₄₂N₆O, M = 742.93 g·mol⁻¹

Ausbeute: 97 mg, 92 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ) = 420 (5.70), 516 (4.28), 553 (3.96), 592 (3.75), 647 (3.67)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): s. Abb. 75, S. 111; Tab. 19, S. 112

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): s. Abb. 86 und Tab. 26, S. 125

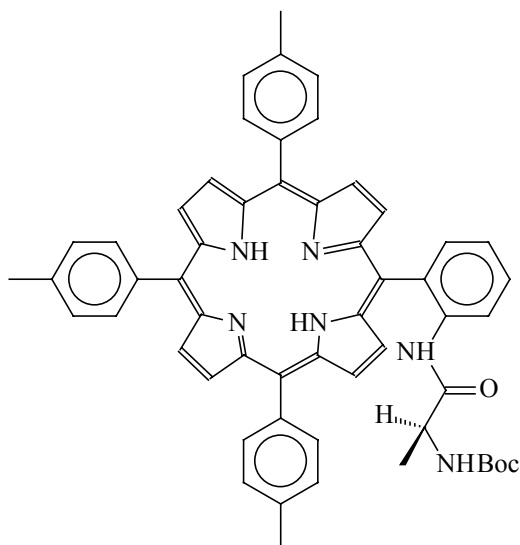
IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3395, 3316 (NH); 2920 (=C-H); 1692 (C=O); 1585 (NH); 1472 (C-H); 1154, 1109 (C-N); 997, 972 (=C-H); 800, 733 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M+H)⁺ = 743

Versuch 50:

5-{2-[N-[(S)-(tert-butoxycarbonylamino)propionyl]amino]phenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 125c

In einem 250 ml Zweihalskolben löst man unter Argonatmosphäre 200 mg (0.29 mmol) Porphyrin **38c**, 56 mg (0.29 mmol) N-Tert-butoxy-L-Alanin und 251 mg (0.59 mmol) PyCloP **82** in 100 ml trockenem Methylenchlorid. Nach Zugabe von 77 mg Diisopropylethylamin (DIEA) wird der Ansatz 2-3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt an Kieselgel säulenchromatographisch mit dem Elutionsmittel Chloroform/Methanol (10:1) gereinigt.



$C_{55}H_{50}N_6O_3$, $M = 843.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 213 mg, 85 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 420 (5.47), 517 (4.09), 552 (3.75), 590 (3.58), 647 (3.44)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 77, S. 114; Tab. 20, S. 115

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Abb. 84, S. 123; Tab. 24, S. 122

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3405, 3318 (NH); 2974, 2922 (=C-H); 1700 (C=O); 1508 (NH); 1473, 1446 (C-H); 1159, 1108 (C-N); 966 (=C-H); 801, 734 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 843

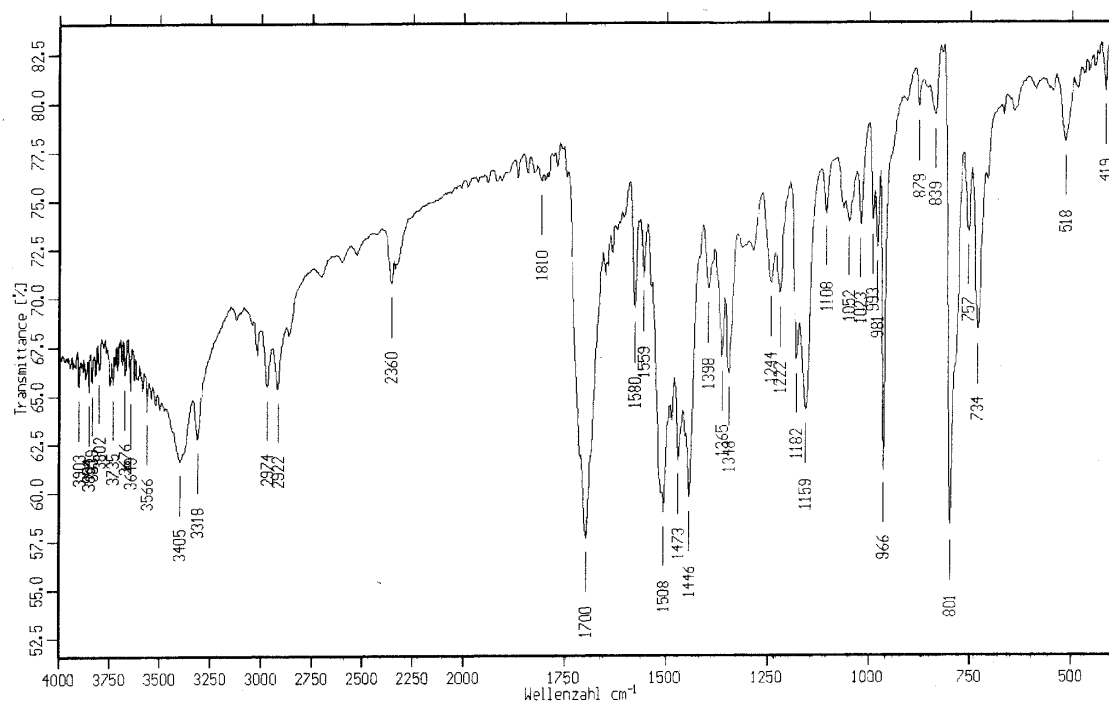
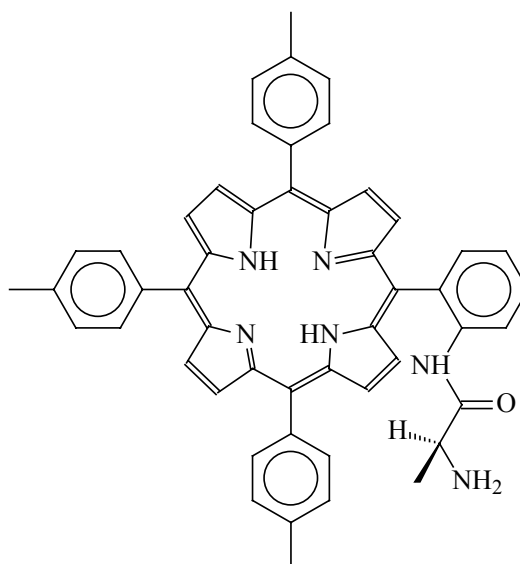


Abb. 142: IR-Spektrum von **125c**

Versuch 51:

5-{2-[N-[(S)-aminopropionyl]amino]phenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl) porphyrin 126c

Unter Argonatmosphäre wird 213 mg (0.25 mmol) des Porphyrins **125c** in 15 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und gekühlt. Bei 0 °C gibt man 15 ml Trifluoressigsäure zu und rührt bei Raumtemperatur 2 h. Der grüne Reaktionsansatz wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mehrere Male mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Chloroforms wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.



$C_{50}H_{42}N_6O$, $M = 742.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 169 mg, 90% der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 420 (5.63), 516 (4.24), 552 (3.90), 590 (3.72), 647 (3.58)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): s. Abb. 79, S. 116; Tab. 21, S. 117

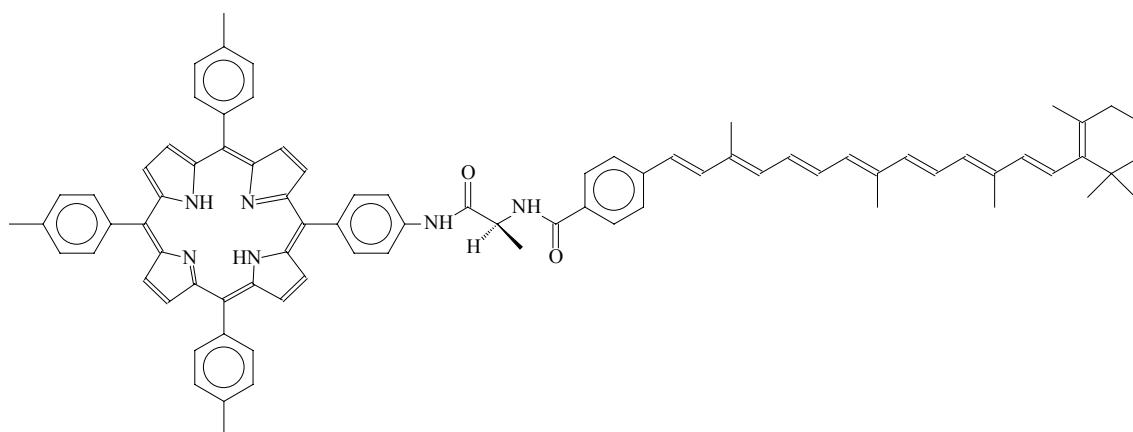
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): s. Abb. 87 und Tab. 28, S. 126

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3448 (NH); 1689 (C=O); 1508 (NH); 1458 (CH₃); 1182 (C-N); 966 (=CH); 800, 669 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): $(M+H)^+ = 743$

Versuch 52:

5-{4-[N-[4-(11'-apo- β -carotin-11'-yl) benzoyl]-(S)-alanyl }aminophenyl]-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 127a



Unter Argonatmosphäre werden in einem 50 ml Zweihalskolben 106 mg (0.14 mmol) Porphyrin 126a, 67 mg (0.14 mmol) Säure 39, 90 mg (0.21 mmol) PyCloP 82 und 28 mg DIEA in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand an Kieselgel mit dem Eluationsmittel Dichlormethan/ Methanol (10:1) chromatographiert.

$C_{83}H_{80}N_6O_2$, $M = 1193.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 60 mg, 35 % der Theorie

Schmp: $> 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$

UV/Vis (Aceton): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 417 (5.66), 512 (4.19), 548 (3.98), 591 (3.64), 648 (3.70) (s. Abb. 89/90, S. 130)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm]= -2.77 (s, 2H, NH), 1.02 (s, 6H, 16/17-CH₃), 1.43-1.46 (m, 2H, 2-CH), 1.57-1.63 (m, 2H, 3-CH), 1.70 (s, 3H, 18-CH₃), 1.84 (s, 6H, 20-, 20'-CH₃), 1.96-2.01 (m, 2H, 4-CH), 1.89 (d, J = 6.87 Hz, 3H, Ala-CH₃), 1.96 (s, 3H, 19-CH₃), 2.54 (s, 6H, Aryl-CH₃), 2.66 (s, 3H, Aryl-CH₃), 5.32 (m, 1H, Ala-CH), 6.09-6.14 (m, 4H, 7-, 8-, 10-, 14-CH), 6.22-6.31 (m, 2H, 12, 14'-CH), 6.45-6.67 (m, 3H, 11-, 15-, 15'-CH), 6.48 (d, J = 15.74 Hz, 1H, 11'-CH), 6.87 (d, J = 15.82 Hz, 1H, 12'-CH), 7.24 (d, J = 7.69 Hz, 2H, 10-, 15-, 20-Aryl-H), 7.32 (d, J = 7.41 Hz, 2H, β -Car-Aryl-H), 7.47 (d, J = 8.50 Hz, 2H, 10-, 15-, 20-Aryl-H), 7.50 (d, J = 8.06 Hz, 2H, 5-Aryl-H), 7.56 (d, J = 7.32 Hz, 1H, Ala-NH), 7.83 (d, J = 7.69 Hz, 2H, 10-, 15-, 20-Aryl-H), 7.89 (d, J = 7.69 Hz, 2H, β -Car-Aryl-H), 7.95 (d, J = 8.42 Hz, 2H, 10-, 15-, 20-Aryl-H), 8.08 (d, J = 8.05 Hz, 2H, 5-Aryl-H), 8.11 (d, J = 8.70 Hz, 2H, 10-, 15-, 20-Aryl-H), 8.20 (d, J = 8.51 Hz, 2H, 10-, 15-, 20-Aryl-H), 8.71 (d, J = 4.84 Hz, 2H, Pyrrol-H), 8.78 (d, J = 4.76 Hz, 2H, Pyrrol-H), 8.84 (m, 4H, Pyrrol-H), 10.03 (s, 1H, NH) (s. Abb. 94/95, S. 134)

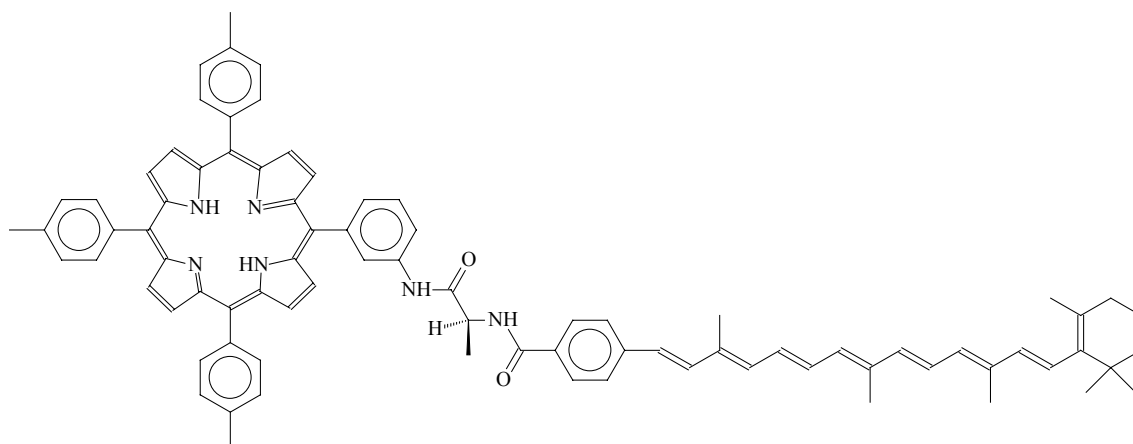
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 12.58 (19-CH₃), 12.73 (20-CH₃), 12.76 (20'-CH₃), 19.01 (Ala-CH₃), 19.22 (3-CH₂), 21.35 (Aryl-CH₃), 21.47 (Aryl-CH₃), 21.75 (18-CH₃), 28.95 (16/17-CH₃), 33.06 (4-CH₂), 34.23 (1-C), 39.58 (2-CH₂), 50.60 (Ala-CH), 118.27 (5-Aryl-CH), 119.28 (meso-C), 120.10 (meso-C), 120.10 (meso-C), 125.40 (11-CH), 125.99 (11'-CH), 126.35 (β -Car-Aryl-CH), 126.80 (7-CH), 127.20 (Aryl-CH), 127.35 (Aryl-CH), 127.74 (β -Car-Aryl-CH), 129.33 (15'-CH), 129.39 (5-C), 130.73 (10-CH), 130.89 (Pyrrol-CH), 131.00 (Pyrrol-CH), 131.09 (15-CH), 131.55 (Pyrrol-CH), 131.99 (14-CH), 134.29 (Aryl-CH), 134.46 (Aryl-CH), 134.54 (14'-CH), 135.00 (13'-C), 135.05 (Aryl-CH), 135.08 (5-Aryl-CH), 135.76 (12'-CH), 136.26 (9-C), 137.00 (12-CH), 137.05 (Pyrrol-C), 137.19 (Pyrrol-C), 137.21 (Pyrrol-C), 137.69 (8-CH), 137.83 (13-C), 137.86 (6-C), 138.23 (Pyrrol-C), 139.26 (5-Aryl-1-C), 141.64 (5-Aryl-4-C), 167.65 (CarPhCONHR), 171.44 (PorPhNHCOR) (s. Abb. 97, S. 135)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3444 (NH); 2923 (C-H); 1636 (C=O); 1508 Aromaten; 1182 (C-N); 966 (=C-H); 800,730 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 1193

Versuch 53:

5-{3-[N-[4-(11'-apo- β -carotin-11'-yl) benzoyl]-(S)-alanyl }aminophenyl]-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 127b



Unter Argongaseinleitung werden in einem 25 ml Zweihalskolben 100 mg (0.13 mmol) Porphyrin 126b, 63 mg (0.13 mmol) Säure 39, 60 mg (0.14 mmol) PyCloP 82 und 17 mg DIEA in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/ Methanol (15:1) chromatographiert.

$C_{83}H_{80}N_6O_2$, $M = 1193.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 61 mg, 36 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 420 (6.75), 551 (5.00), 590 (4.75), 647 (4.65)

(s. Abb. 92, S. 132)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = -2.77 (s, 2H, NH), 1.04 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.25 (s, 3H, 20'- CH_3), 1.45-1.49 (m, 2H, 2-CH), 1.60-1.64 (m, 2H, 3-CH), 1.69 (d, $J = 6.46$ Hz, 3H, Ala- CH_3), 1.73 (s, 3H, 18- CH_3), 1.95 (s, 3H, 19- CH_3), 1.99 (s, 3H, 20- CH_3), 1.94-2.05 (m, 2H, 4-CH), 2.65 (s, 6H, Aryl- CH_3), 2.70 (s, 3H, Aryl- CH_3), 5.21 (qd, $J = 7.33$ Hz, 6.91 Hz, 1H, Ala-CH), 5.26 (d, $J = 14.41$ Hz, 1H, 11-CH), 5.87 (d, $J = 9.97$ Hz, 1H, 14-CH), 6.12-6.25 (m, 4H, 7-, 8-, 10-, 14'-CH), 6.35-6.73 (m, 3H, 12-, 15-, 15'-CH), 6.42 (d, $J = 16.03$ Hz, 1H, 11'-CH), 7.13 (d, $J = 7.33$ Hz, 1H, Ala-NH), 7.46-7.60 (m, 8H, Aryl-H), 7.58 (d, $J = 16.19$ Hz, 1H, 12'-CH), 7.68-7.71 (m, 1H, 5-Aryl-H), 7.83 (d, $J = 7.69$ Hz, 1H, 5-Aryl-H), 8.00-8.13 (m, 8H, Aryl-H), 8.26 (d, $J = 7.32$ Hz, 1H, 5-Aryl-H), 8.48 (s, 1H, 5-Aryl-H), 8.78-8.88 (m, 8H, Pyrrole-H), 9.78 (s, 1H, NH) (s. Abb. 99, S. 137)

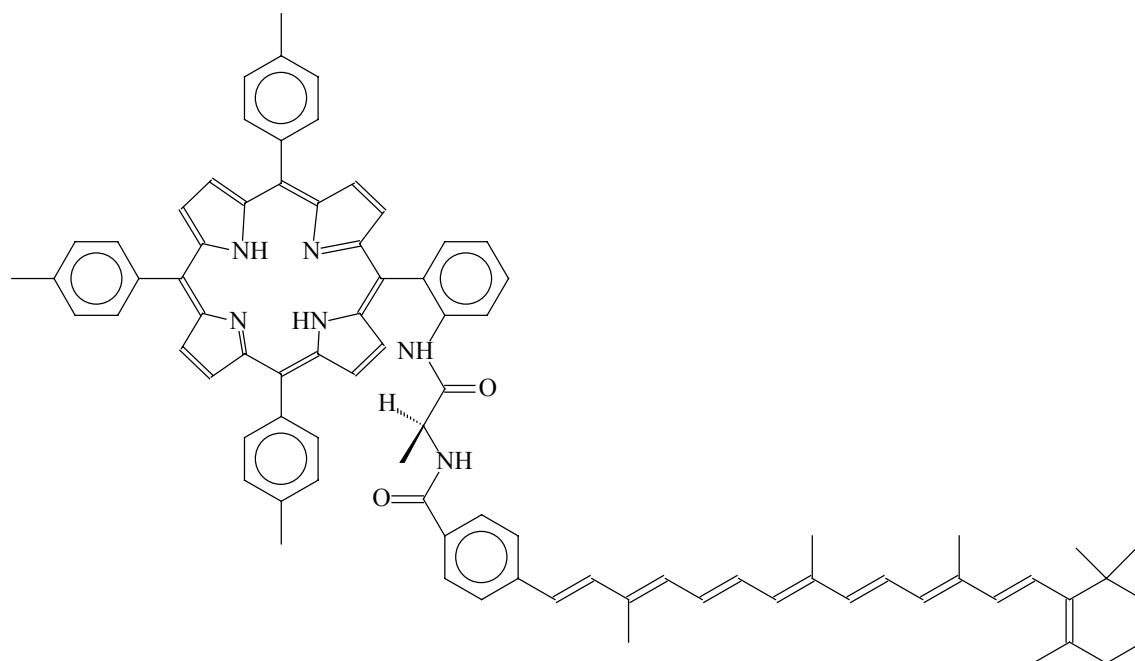
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 12.08 (19- CH_3), 12.80 (20- CH_3), 12.86 (20'- CH_3), 19.14 (Ala- CH_3), 19.25 (3- CH_2), 21.48 (Aryl- CH_3), 21.52 (Aryl- CH_3), 21.80 (18- CH_3), 28.98 (16/17- CH_3), 33.12 (4- CH_2), 34.27 (1-C), 39.63 (2- CH_2), 50.29 (Ala-CH), 118.99 (Aryl-CH), 119.17 (meso-C), 120.13 (meso-C), 120.27 (meso-C), 125.27 (11-CH), 125.63 (11'-CH), 125.97 (Aryl-CH), 126.85 (7-CH), 127.13 (Aryl-CH), 127.19 (Aryl-CH), 127.39 (Aryl-CH), 128.77 (Aryl-CH), 128.81 (Aryl-CH), 129.39 (5-C), 129.45 (15'-CH), 130.76 (10-CH), 130.86 (Aryl-CH), 130.89 (Aryl-CH), 130.94 (12'-CH), 131.06 (15-CH), 132.12 (14-CH), 133.96 (14'-CH), 134.49 (Aryl-CH), 134.87 (Pyrrol-CH), 134.93 (Pyrrol-CH), 136.32 (13'-C), 136.62 (9-C), 137.08 (12-CH), 137.16 (Pyrrol-CH), 137.25 (13-C), 137.72 (8-CH), 137.89 (6-C), 139.17 (Pyrrol-C), 139.21 (Pyrrol-CH), 139.28 (Pyrrol-C), 140.86 (Pyrrol-C), 142.92 (5-Aryl-3-C), 167.19 (CarPhCONHR), 171.09 (PorPhNH COR) (s. Abb. 101, S. 138)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3450 (NH); 3025, 2957, 2923, 2863 (C-H); 1638 (C=O); 1554 (NH); 1528 Aromaten; 1473, 1445 (C-H); 1218, 1182 (C-N); 964 (=C-H); 800, 732 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 1193

Versuch 54:

5-{2-[N-[4-(11'-apo- β -carotin-11'-yl) benzoyl]-(S)-alanyl]aminophenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 127c



Unter Argonatmosphäre werden in einem 100 ml Zweihalskolben 200 mg (0.27 mmol) Porphyrin **126c**, 126 mg (0.27 mmol) Säure **39**, 227 mg (0.53 mmol) PyCloP **82** und 70 mg DIEA in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 2-3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand an Kieselgel mit dem Eluationsmittel Dichlormethan/Diethylether (8:1) chromatographisch abgetrennt.

$C_{83}H_{80}N_6O_2$, $M = 1193.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 20 mg, 6 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 421 (5.42), 516 (4.22), 592 (3.95), 647 (3.79)

(s. Abb. 93, S. 132)

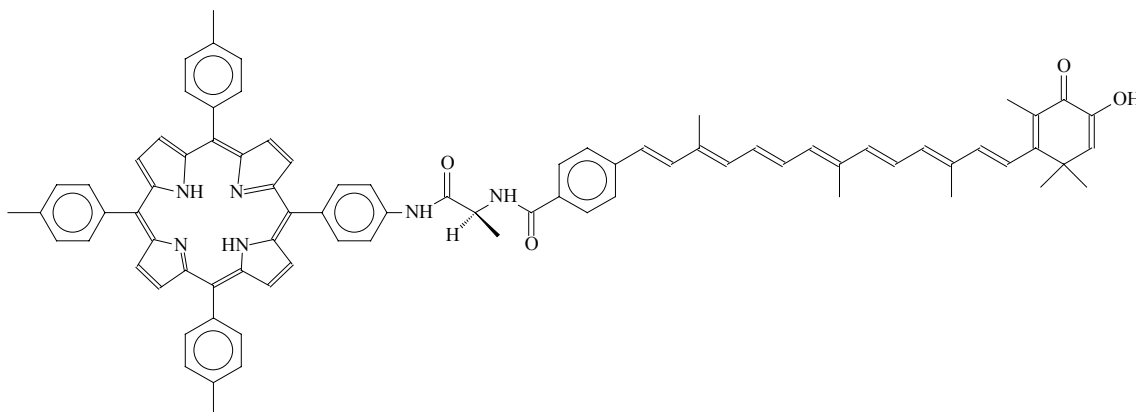
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = -2.82 (s, 2H, NH), 1.05 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.32 (s, 3H, 19- CH_3), 1.42-1.49 (m, 2H, 2-CH), 1.59-1.71 (m, 2H, 3-CH), 1.75 (d, $J = 6.87$ Hz, 3H, Ala- CH_3), 1.90 (s, 3H, 18- CH_3), 1.98-2.09 (m, 2H, 4-CH), 2.01 (s, 3H, 20- CH_3), 2.05 (s, 3H, 20'- CH_3), 2.69 (s, 9H, Aryl- CH_3), 5.14-5.21 (m, 1H, Ala-CH), 5.59 (m, 1H, Ala-NH), 6.09-6.76 (m, 11H, Polyen-H), 7.46-8.08 (m, 20H, Aryl-H), 8.16 (s, 1H, NH), 8.66-8.89 (m, 8H, Pyrrol-H),

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3391, 3319 (NH); 3023 ($=\text{C-H}$); 2957, 2926, 2856 (C-H); 1725 (C=O); 1581 (NH); 1518 Aromat; 1466, 1448 (C-H); 1124, 1073 (C-N); 967 ($=\text{C-H}$); 802,757 ($=\text{C-H}$)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 1193

Versuch 55:

5-{4-[N-[4-(11'-apo-3-hydroxy-4-oxo-2,3-didehydro- β -carotin-11'-yl) benzoyl]-(S)-alanyl }aminophenyl]-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 128



Unter inerten Bedingungen werden in einem 100 ml Zweihalskolben 280 mg (0.38 mmol) Porphyrin 126a, 187 mg (0.38 mmol) Säure 41, 190 mg (0.45 mmol) PyCloP 82 und 60 mg DIEA in 80 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtempe-

ratur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer abdestilliert und das verbleibende Reaktionsgemisch an Kieselgel mit dem Elutionsmittel Dichlormethan/Methanol (7:1) chromatographiert.

$C_{83}H_{76}N_6O_4$, $M = 1221.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 175 mg, 38 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ) = 421 (6.60), 552 (5.09), 592 (4.75), 648 (4.74)

(s. Abb. 103, S. 141)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = -2.77 (s, 2H, NH), 1.28 (s, 6H, 16/17- $\underline{CH}_3$), 1.77 (m, 3H, Ala- $\underline{CH}_3$), 1.85 (s, 3H, 19- $\underline{CH}_3$), 1.88 (s, 3H, 20- $\underline{CH}_3$), 2.00 (s, 3H, 20'- $\underline{CH}_3$), 2.10 (s, 3H, 18- $\underline{CH}_3$), 2.57 (s, 6H, Aryl- $\underline{CH}_3$), 2.66 (s, 3H, Aryl- $\underline{CH}_3$), 5.38 (m, 1H, Ala-CH), 6.07-6.69 (m, 4H, Polyen-H), 6.42 (d, $J = 15.58 \text{ Hz}$, 1H, 11'-CH), 6.46-6.67 (m, 5H, Polyen-H), 6.88 (d, $J = 15.83 \text{ Hz}$, 1H, 12'-CH), 7.29-8.21 (m, 20H, Aryl-H), 8.73-8.85 (m, 8H, Pyrrol-H), 9.94 (s, 1H, NH)

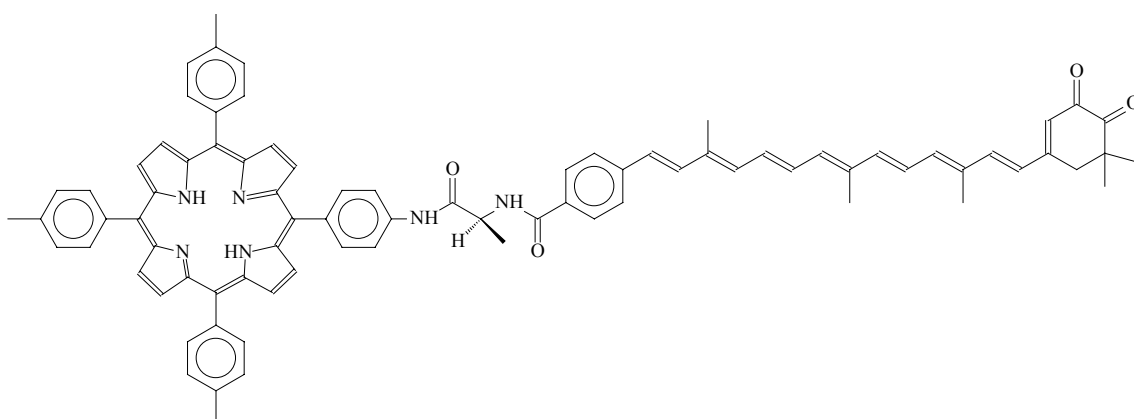
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = 12.56 (19- $\underline{CH}_3$), 12.64 (20- $\underline{CH}_3$), 12.69 (20'- $\underline{CH}_3$), 13.71 (18- $\underline{CH}_3$), 18.89 (Ala- $\underline{CH}_3$), 21.38 (Aryl- $\underline{CH}_3$), 21.48 (Aryl- $\underline{CH}_3$), 28.11 (16/17- $\underline{CH}_3$), 39.22 (1-C), 50.54 (Ala- $\underline{CH}$), 118.26 (Aryl- $\underline{CH}$), 119.27 (meso-C), 120.05 (meso-C), 120.13 (meso-C), 123.04 (7- $\underline{CH}$), 124.58 (15'- $\underline{CH}$), 125.55 (2- $\underline{CH}$), 126.42 (11- $\underline{CH}$), 127.24 (Aryl- $\underline{CH}$), 127.37 (Aryl- $\underline{CH}$), 127.75 (Aryl- $\underline{CH}$), 129.28 (5-C), 130.36 (15- $\underline{CH}$), 130.72 (Pyrrol- $\underline{CH}$), 130.77 (11'- $\underline{CH}$), 130.90 (Pyrrol- $\underline{CH}$), 131.00 (Pyrrol- $\underline{CH}$), 131.04 (Pyrrol- $\underline{CH}$), 131.69 (Pyrrol- $\underline{CH}$), 133.61 (14- $\underline{CH}$), 134.33 (10- $\underline{CH}$), 134.47 (Aryl- $\underline{CH}$), 134.59 (Aryl- $\underline{CH}$), 135.05 (Aryl- $\underline{CH}$), 135.31 (14'- $\underline{CH}$), 135.63 (12'- $\underline{CH}$), 135.85 (13'-C), 136.70 (9-C), 137.11 (13-C), 137.25 (Pyrrol-C), 137.84 (Pyrrol-C), 138.23 (Pyrrol-C), 139.08 (Pyrrol-C), 139.24 (Pyrrol-C), 139.68 (12- $\underline{CH}$), 141.52 (5-Aryl-4-C), 142.40 (8- $\underline{CH}$), 144.48 (3-C), 162.37 (6-C), 167.62 (CarPh $\underline{CONHR}$), 171.39 (PorPhNH $\underline{COR}$), 182.44 (4-C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3342 (NH); 3026 (=C-H); 2923 (C-H); 1718, 1686 (C=O); 1559 (NH); 1509 Aromaten; 1474 (CH); 1247 (C-O); 1182, 1062 (C-N); 966 (=C-H); 800, 731 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M⁺) = 1221

Versuch 56:

5-{4-[N-[4-(11'-apo-2,2-dimethyl-3-hydroxy-4-oxo- β -carotin-11'-yl) benzoyl]-(S)-alanyl }aminophenyl]-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 129



Unter inerten Bedingungen werden in einem 25 ml Zweihalskolben 61 mg (0.08 mmol) Porphyrin 126a, 40 mg (0.08 mmol) Säure 102, 52 mg (0.12 mmol) PyCloP 82 und 16 mg DIEA in 15 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer abdestilliert und der verbleibende Rückstand an Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Methanol (8:1) chromatographiert.

C₈₂H₇₄N₆O₄, M = 1207.53 g·mol⁻¹

Ausbeute: 24 mg, 24 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ) = 421 (5.69), 514 (4.79) (s. Abb. 104, S. 141)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = -2.78 (s, 2H, NH), 1.25 (s, 6H, 16/17-CH₃), 1.63 (s, 2H, 1-CH₂), 1.83 (d, J = 6.67 Hz, 3H, Ala-CH₃), 1.89 (s, 3H, 19-CH₃), 1.95 (s, 3H, 20-CH₃), 1.97 (s, 3H, 20'-CH₃), 2.62 (s, 6H, Aryl-CH₃), 2.69 (s, 3H, Aryl-CH₃), 5.27 (m, 1H, Ala-CH), 6.34-6.52 (m, 4H, Polyen-H), 6.55 (d, J = 15.55 Hz, 1H, 11'-CH), 6.57-6.66 (m, 4H, Polyen-H), 6.78 (d, J = 15.75 Hz, 1H, 8-CH), 6.93 (d, J = 15.75 Hz, 1H, 12'-CH), 7.24-8.20 (m, 20H, Aryl-H), 8.77-8.91 (m, 8H, Pyrrol-H), 9.65 (s, 1H, NH)

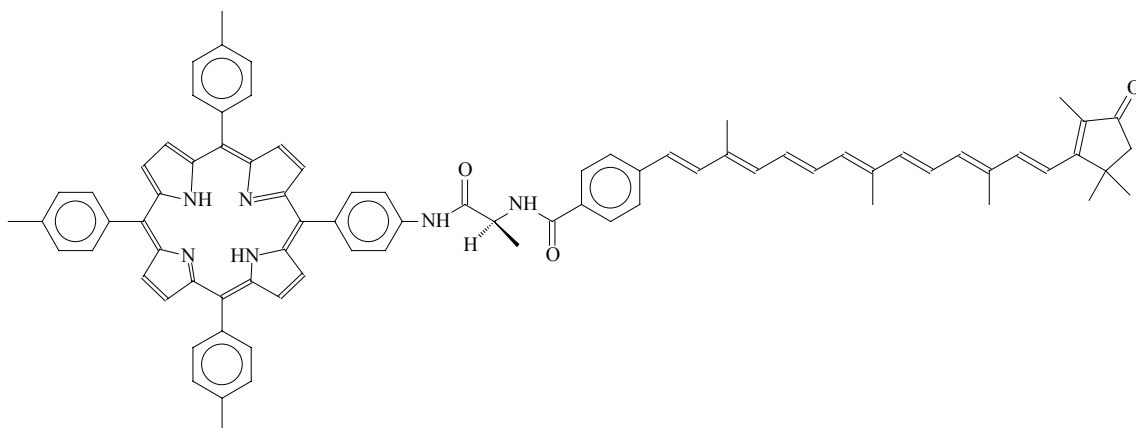
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ [ppm] = 12.70 (19-CH₃), 12.73 (20-CH₃), 12.96 (20'-CH₃), 18.56 (Ala-CH₃), 21.45 (Aryl-CH₃), 21.51 (Aryl-CH₃), 24.42 (16/17-CH₃), 38.88 (1-C), 40.13 (2-C), 68.15 (Ala-CH), 118.22 (Aryl-CH), 119.23 (meso-C), 120.09 (meso-C), 120.17 (meso-C), 121.46 (meso-C), 126.49 (11-CH), 126.44 (7-CH), 127.31 (Aryl-CH), 127.39 (Aryl-CH), 127.72 (Aryl-CH), 127.80 (5-CH), 128.78 (11'-CH), 130.70 (Pyrrol-CH), 130.72 (Pyrrol-CH), 130.80 (15'-CH), 130.88 (15-CH), 131.04 (Pyrrol-CH), 131.13 (Pyrrol-CH), 131.27 (Pyrrol-CH), 131.66 (Pyrrol-CH), 132.41 (Pyrrol-CH), 134.40 (10-CH, Aryl-CH), 134.49 (Aryl-CH, 14-CH), 134.84 (12'-CH), 135.07 (Aryl-CH), 135.64 (13'-C, 9-C), 137.20 (13-C), 137.29 (Pyrrol-C), 137.72 (Pyrrol-C), 138.29 (14'-CH), 139.15 (12-CH), 139.25 (8-CH, 5-Aryl-4-C), 158.53 (6-C), 167.61 (CarPhCONHR), 167.77 (4-C), 171.02 (PorPhNHCOR), 196.61 (3-C)

IR (KBr): N [cm⁻¹] = 3025 (=C-H); 2923, 2855 (C-H); 1724, 1656 (C=O); 1558 (NH); 1519 Aromaten; 1401, 1351 (C-H); 1160 (C-N); 966 (=C-H); 800, 757, 731 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M⁺) = 1207

Versuch 57:

5-{4-[N-[4-(11'-apo-2-dinor-4-oxo- β -carotin-11'-yl) benzoyl]-(S)-alanyl }amino-phenyl]-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin 130



Unter Argonatmosphäre werden in einem 50 ml Zweihalskolben 100 mg (0.13 mmol) Porphyrin **126a**, 63 mg (0.13 mmol) Säure **43**, 85 mg (0.20 mmol) PyCloP **82** und 26 mg DIEA in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (7:1) chromatographisch abgetrennt.

$C_{82}H_{76}N_6O_3$, $M = 1193.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 134 mg, 83 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\max}$ [nm] ($\lg \epsilon$) = 421 (5.73), 476 (5.00), 508 (4.94), 592 (3.77), 647 (3.68) (s. Abb. 103, S. 141)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ [ppm] = -2.76 (s, 2H, NH), 1.31 (s, 6H, 16/17- CH_3), 1.82 (d, $J = 6.96 \text{ Hz}$, 3H, Ala- CH_3), 1.89 (s, 6H, 18- CH_3 , 19- CH_3), 1.98 (s, 6H, 20- CH_3 , 20'- CH_3), 2.36 (s, 2H, 3- CH_2), 2.53 (s, 6H, Aryl- CH_3), 2.64 (s, 3H, Aryl- CH_3),

5.37 (m, 1H, Ala-CH), 6.19-6.60 (m, 9H, Polyen-H), 6.87 (d, $J = 15.82$ Hz, 12'-CH), 6.90 (d, $J = 16.11$ Hz, 8-CH), 7.23-8.22 (m, 20H, Aryl-H), 8.71-8.86 (m, 8H, Pyrrol-H), 10.07 (s, 1H, NH)

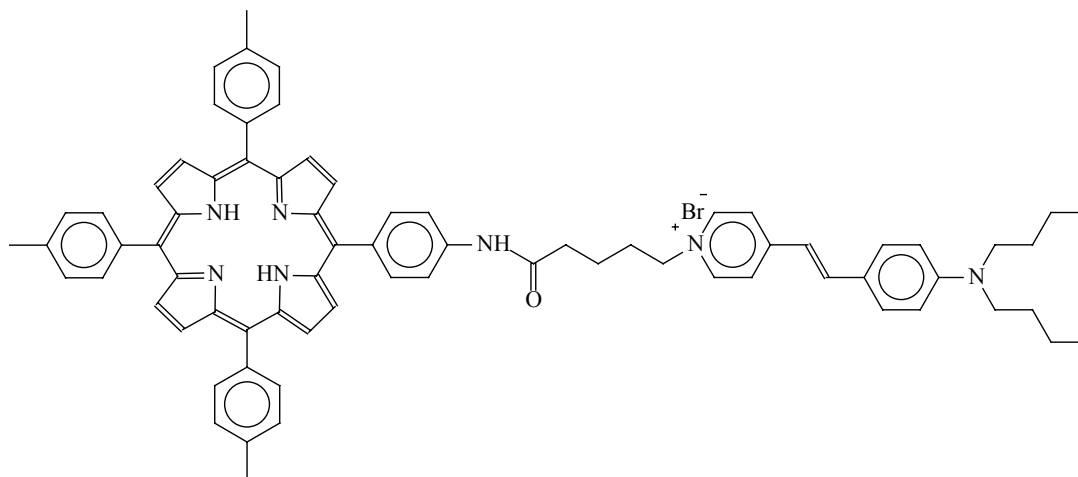
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 9.40 (18-CH₃), 12.33 (19-CH₃), 12.61 (20-CH₃), 12.64 (20'-CH₃), 18.99 (Ala-CH₃), 21.33 (Aryl-CH₃), 21.46 (Aryl-CH₃), 28.87 (16/17-CH₃), 40.50 (1-C), 52.02 (Ala-CH), 118.25 (Aryl-CH), 119.28 (meso-C), 119.70 (7-CH), 120.03 (meso-C), 120.11 (meso-C), 124.63 (15'-CH), 126.55 (11-CH), 127.20 (Aryl-CH), 127.35 (Aryl-CH), 127.78 (Aryl-CH), 128.32 (Pyrrol-CH), 128.50 (Pyrrol-CH), 128.75 (Aryl-CH), 128.77 (Pyrrol-CH), 130.57 (15-CH), 130.68 (11'-CH), 130.85 (Aryl-CH), 131.05 (Pyrrol-CH), 131.08 (Pyrrol-CH), 131.74 (Pyrrol-CH), 132.37 (Pyrrol-CH), 134.03 (10-CH), (14'-CH), 134.29 (Aryl-CH, 14-CH), 134.45 (Aryl-CH), 134.57 (5-C), 135.05 (12'-CH), 135.17 (13'-C), 135.53 (Aryl-CH), 135.99 (13-C), 136.66 (9-C), 136.94 (14'-CH), 137.08 (Pyrrol-C), 137.22 (Pyrrol-C), 137.91 (Pyrrol-C), 138.18 (Pyrrol-C), 139.03 (Pyrrol-C), 139.21 (5-Aryl-1-C), 140.29 (12-CH), 141.41 (5-Aryl-4-C), 143.03 (8-CH), 167.76 (CarPhCONHR), 171.53 (PorPhNHCOR), 171.59 (6-C), 207.54 (4-C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3443 (NH); 2956, 2922 (C-H); 1682, 1644 (C=O); 1559 (NH); 1509 Aromaten; 1377, 1344 (C-H); 1182 (C-N); 965 (=C-H); 799, 730 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 1193

Versuch 58:

1-{ δ -[4-phenyl-(10,15,20-tris-4-tolyl)-porphyrin-5-yl]-carbamoyl-n-butyl}-4-[p-(N,N-di-n-butylamino)-styryl]-pyridinium bromid 122



In einem 100 ml Zweihalskolben werden 100 mg (0.15 mmol) Porphyrin **38a**, 73 mg (0.15 mmol) Styrylfarbstoff **121**, 180 mg (0.45 mmol) PyCloP **82** und 58 mg DIEA in 50 ml trockenem Methylenchlorid unter Argonatmosphäre gelöst und unter DC-Kontrolle 18-24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (10:1) chromatographisch gereinigt.

$C_{73}H_{72}BrN_7O$, $M = 1143.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 150 mg, 88 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 421 (5.43), 521 (4.66), 649 (3.31)

(s. Abb. 60, S. 90)

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS): s. Tab. 12, S. 92

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 13.82 (4- CH_3), 20.06 (3- CH_2), 21.39 (Aryl- CH_3), 21.46 (Aryl- CH_3), 21.66 (a- CH_2), 29.21 (2- CH_2), 30.31 (c- CH_2), 35.87 (b- CH_2), 46.81 (1- CH_2), 50.51 (1- CH_2), 59.47 (d- CH_2), 111.34 (g- CH), 115.15 (v_2 - CH), 118.20 (Aryl- CH), 119.76 (meso-C), 120.07 (meso-C), 120.112 (v_1 - CH), 121.21 (h- CH), 122.08 (q_2 -C), 127.37 (Aryl- CH), 127.41 (Aryl- CH), 130.86 (q_1 -C), 130.95 (f- CH), 134.39 (Aryl- CH), 134.44 (Aryl- CH), 134.95 (Aryl- CH), 137.24 (Pyrrol-C), 137.28 (Pyrrol-C), 137.30 (Pyrrol-C), 138.50 (Pyrrol-C), 139.03 (Aryl- CH), 139.12 (Aryl- CH), 142.07 (Por-5-Aryl-4-C), 143.09 (e- CH), 150.40 (q_3 -C), 171.63 (PorPhNH-COR)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3427 (NH); 2926 (CH); 1580 (C=O); 1524 (NH); 1509 Aromaten; 1474 (C-H); 1168 (C-N); 966 (=C-H); 841, 800 (=C-H)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 1063

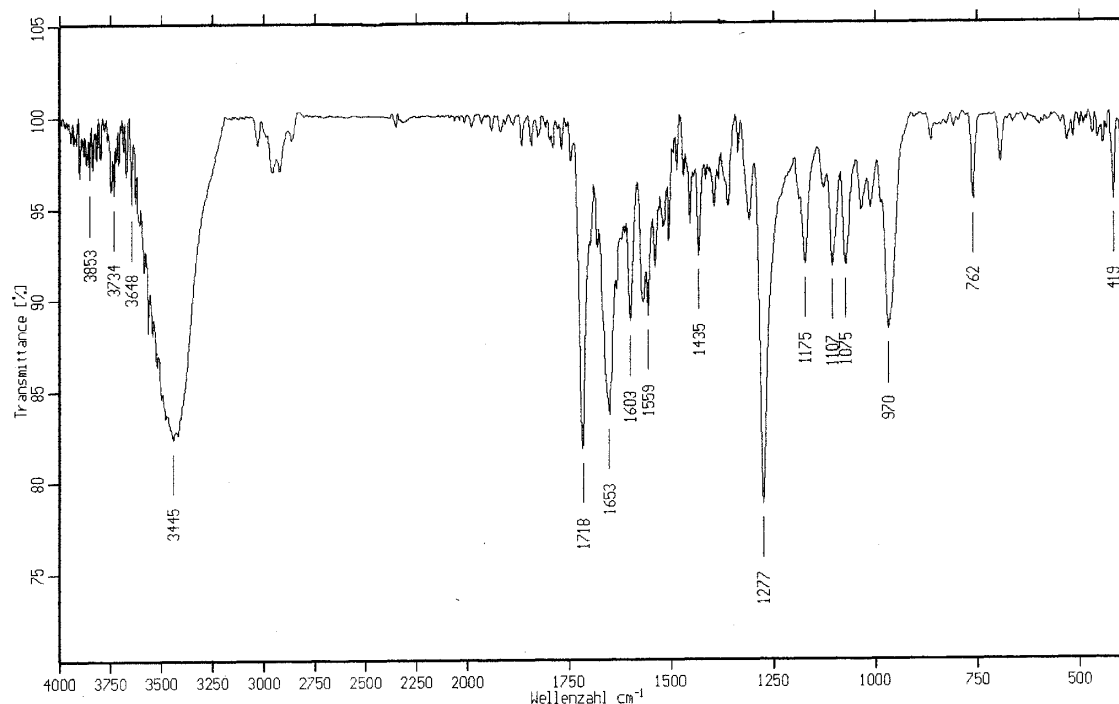
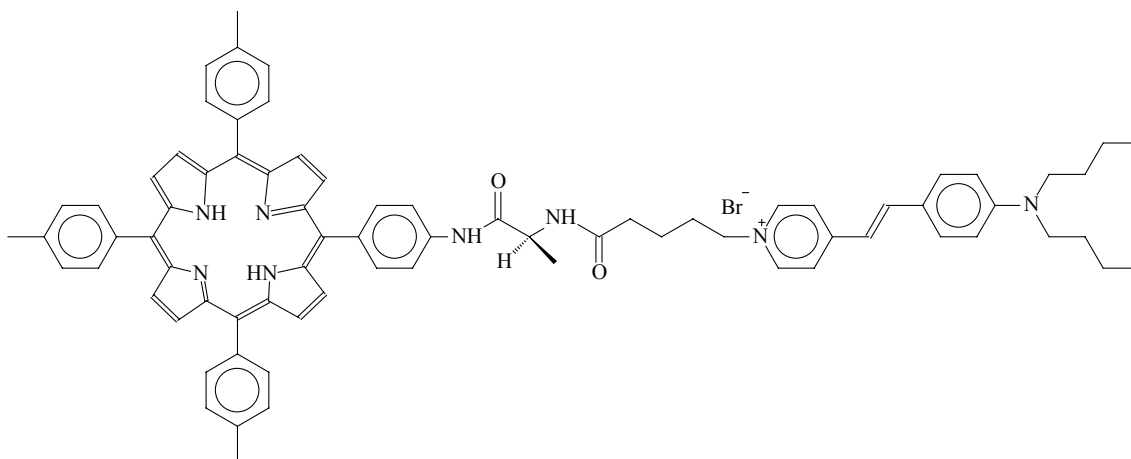


Abb. 143: IR-Spektrum von **122**

Versuch 59:

1-{ δ -[4-phenylcarbamoyl-1-(S)-ethyl-carbamoyl-(10,15,20-tris-4-tolyl)-porphyrin-5-yl]-n-butyl}-4-[p-(N,N-di-n-butylamino)-styryl]-pyridinium bromid 131



Unter Argonatmosphäre werden in einem 50 ml Zweihalskolben 50 mg (0.07 mmol) Porphyrin **126a**, 34 mg (0.07 mmol) Säure **121**, 85 mg (0.20 mmol) PyCloP **82** und 26 mg DIEA in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel schonend am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (10:1) chromatographisch abgetrennt.

$C_{76}H_{77}BrN_8O_2$, $M = 1214.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 43 mg, 52 % der Theorie

Schmp: > 300 °C

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 421 (5.56), 521 (4.70), 649 (3.42)

(s. Abb. 106, S. 143)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = -2.84 (s, 2H, NH), 0.72 (t, J = 7.18 Hz, 6H, 4- CH_3), 1.04 (sext., J = 7.33 Hz, 4H, 3- CH_2), 1.15 (m, 4H, 2- CH_2), 1.62 (d, J = 7.16 Hz, 3H, Ala- CH_3), 1.70 (m, 2H, a- CH_2), 1.91 (m, 2H, c- CH_2), 2.46 (m, 2H, b- CH_2), 2.55 (s, 6H, Aryl- CH_3), 2.64 (m, 4H, 1- CH_2), 2.68 (s, 3H, Aryl- CH_3), 4.14 (m, 2H, d- CH_2), 4.68 (m, 1H, Ala-CH), 5.70 (d, J = 8.79 Hz, 2H, h-CH), 6.22 (d, J = 15.75 Hz, 1H, ν_2 -H), 6.60 (d, J = 8.69 Hz, 2H, g-CH), 6.94 (d, J = 15.74 Hz, 1H, ν_1 -H), 7.04 (d, J = 6.67 Hz, 2H, f-CH), 7.20-8.07 (m, 16H, Por-Aryl-CH), 8.07 (d, J = 6.52 Hz, 2H, e-CH), 8.76-8.82 (m, 8H, Pyrrol-H), 9.10 (s, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ [ppm] = 13.74 (4- CH_3), 17.35 (Ala- CH_3), 19.92 (3- CH_2), 21.37 (Aryl- CH_3), 21.50 (Aryl- CH_3), 21.61 (a- CH_2), 29.02 (2- CH_2), 30.24 (c- CH_2), 34.59 (b- CH_2), 50.19 (1- CH_2), 51.08 (Ala-CH), 59.40 (d- CH_2), 110.82 (g-CH), 114.82 (ν_2 -CH), 118.17 (Aryl-CH), 119.42 (meso-C), 120.06 (meso-C), 120.15 (meso-C), 120.73 (q_2 -C), 121.96 (ν_1 -CH, h-CH), 127.32 (Aryl-CH), 127.43 (Aryl-CH), 130.40 (f-CH), 134.34 (Aryl-CH), 134.48 (Aryl-CH), 135.07 (Aryl-CH), 137.22 (Pyrrol-C), 137.34 (Pyrrol-C), 137.63 (Pyrrol-C), 137.98 (Pyrrol-C), 138.93 (Pyrrol-C), 139.15 (Por-5-Aryl-4-C), 142.98 (e-CH), 149.96 (q_3 -C), 171.86 (PorPhNH COR), 173.37 (Styryl CONHR)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3398, 3317 (NH); 3023 ($=\text{C-H}$); 2955, 2928, 2870 (CH); 1644 (C=O); 1575, 1522 (NH); 1471 Aromaten; 1437, 1404, 1364 (C-H); 1166 (C-N); 966 ($=\text{C-H}$); 844, 801 ($=\text{C-H}$)

Masse (70 eV, FAB+ NBA): (M^+) = 1134

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. Mayr E., *Evolution: die Entwicklung von den ersten Lebensspuren bis zum Menschen*, 5. Aufl., Spektrum d. Wissenschaft, Heidelberg, **1985**
2. D. W. Lawlor, *Photosynthese*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**
3. D.-P. Häder, *Photosynthese*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**
4. D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, 1. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, **1994**
5. L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1996**
6. H. Mohr, P. Schopfer, *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*, 3. Aufl., Springer Verlag, **1978**
7. A. J. Young, H. A. Frank, *J. Photochem. Photobiol. B*, **1996**, 36, 3-15
8. W. I. Gruszecki, K. Strzalka, A. Radunz, J. Kruk, G. H. Schmid, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50c, 61-68
9. W. Kühlbrandt, *J. Mol. Biol.*, **1988**, 202, 849-864
10. W. Kühlbrandt, D. N. Wang, *Nature*, **1991**, 350, 130-134
11. W. Kühlbrandt, D. N. Wang, Y. Fujiyoshi, *Nature*, **1994**, 367, 614-621
12. W. Kühlbrandt, *Structure*, **1995**, 3, 521-525
13. N. Kraus, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, D. Zbigniew, C. Betzel, K. S. Wilson, H. T. Witt, W. Saenger, *Nature*, **1993**, 361, 326-331
14. R. Fromme, *Untersuchungen zur Struktur und Funktion des Photosystems II der Photosynthese aus höheren Pflanzen und Algen*, 1. Aufl., Verlag Dr. Köster, Berlin, **1994**
15. J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **1984**, 180, 385-398
16. J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature*, **1985**, 318, 618-624
17. J. Deisenhofer, H. Michel, *Science*, **1989**, 245, 1463-1473
18. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, 2. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1994**
19. O. Isler, *Carotenoids*, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, **1971**
20. A. Young, G. Britton, *Carotenoids in Photosynthesis*, Chapman/Hall Verlag, **1993**

21. H. Pfander, *Key to Carotenoids*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1987**
22. G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander, *Carotenoids*, Vol. 1B, Birkhäuser Verlag, Basel, **1995**
23. G. Britton, *FASEB J.*, **1995**, 9, 1551-1558
24. J. Paust, *Chimia*, **1994**, 48, 494-498
25. N. I. Krinsky, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1003-1010
26. M. M. Mathews-Roth, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 717-722
27. J. S. Bertram, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1025-1032
28. M. Z. Hossain, L.-X. Zhang, J. S. Bertram, *Progress Cell Res.*, 1993, Vol. 3, 301-309
29. P. Knekt, R. Järvinen, L. Teppo, A. Aromaa, R. Seppänen, *J. Natl. Cancer Inst.*, **1999**, 91, 182-184
30. M. M. Mathews, N. I. Krinsky, *Photochem. Photobiol.*, **1987**, 46, 507-509
31. W. Miki, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 141-146
32. L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Oxford University Press, **1997**
33. H. R. Christen, F. Vögtle, *Grundlagen der Organischen Chemie*, Salle/Sauerländer Verlag, **1989**
34. G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 779-832
35. G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.*, **1979**, 51, 2251-2304
36. D. Dolphin, *The Porphyrins*, Vol. 1, 2, Acad. Press, New York, **1978**
37. Brockhaus Lexikon, Bd. 7, DTV, München, **1989**
38. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 5-40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 5-40
39. A. Battersby, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1113-1122,
40. A. R. Battersby, K. Frobél, *Chemie in unserer Zeit*, **1982**, 16, 124-134
41. F. Blanche, B. Cameron, J. Crouzet, L. Debussche, D. Thibaut, M. Vuilhorgne, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 421-452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 383-411
42. Brockhaus Lexikon, Bd. 19, DTV, München, **1989**
43. D. Dolphin, *The Porphyrins*, Vol. 6, Acad. Press, New York, **1979**

44. B. Frank, A. Nonn, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1941-1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1795-1811
45. H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH Verlag, Weinheim, **1987**
46. T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 140-142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 176-179
47. J. Fan, J. A. Whiteford, B. Olenyuk, M. D. Levin, P. S. Stang, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2741-2752
48. M. Freemantle, *C & EN*, **1996**, *Sept.*, 28-30
49. M. Freemantle, *C & EN*, **1998**, *Okt.*, 37-47
50. D. Monti, P. Tagliatesta, G. Mangini, T. Boschi, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1154-1156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1131-1333
51. V. V. Brovko, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *Helv. Chim. Acta*, **1999**, *82*, 919-934
52. M. Motsenbocker, Y. Ichimori, K. Kondo, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 397-402
53. J. P. Collmann, D. A. Offord, S. B. Sachs, M. S. Ennis, T. A. Eberspacher, J. H. Griffin, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4478-4487
54. R. Dagani, *C & EN*, **1994**, *Okt.*, 5-6
55. J. S. Lindsey, R.W. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9759-9760
56. S. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 48-53
57. C. V. Krishnamohan Sharma, G. A. Broker, J. G. Huddleston, J. W. Baldwin, R. Metzger, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1137-1144
58. B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1586-1598
59. W. Han, E. N. Durantini, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, P. Rez, G. Leatherman, G. R. Seely, N. Tao, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10719-10725
60. Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 1530-1533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1427-1429
61. A. M. Rouhi, *C & EN*, **1998**, *Nov.*, 22-27
62. N. V. Anantha, M. Azam, R. D. Sheardy, *Biochem.*, **1998**, *37*, 2709-2714
63. H. Arthanari, S. Basu, T. L. Kawano, P. H. Bolton, *Nucleic Acids Res.*, **1998**, *26*, 3724-3728

64. M. R. Prinsep, F. R. Caplan, R. E. Moore, G. M. L. Patterson, C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 385-387
65. T. G. Minehan, Y. Kishi, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 972-974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 923-925
66. T. G. Minehan, L. Cook-Blumberg, Y. Kishi, M. R. Prinsep, R. E. Moore, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 975-977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 926-928
67. K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5163-5169
68. D. Gust, T. A. Moore, *Adv. Photochem.*, **1991**, *16*, 1-65
69. M. R. Wasielewski, J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1733-1740
70. M. R. Wasielewski, Y. Sakata, H. Tsue, M. P. O'Neil, G. P. Wiederrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6904-6909
71. M. R. Wasielewski, T. Bittner, G. P. Wiederrecht, K.-D. Irrgang, G. Renger, *Chem. Phys.*, **1995**, *194*, 311-322
72. M. R. Wasielewski, P. A. Liddell, D. Barrett, T. A. Moore, D. Gust, *Nature*, **1986**, *322*, 570-572
73. M. R. Wasielewski, M. P. Debreczeny, A. Osuka, S. Shinoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6407-6414
74. M. R. Wasielewski, S. L. Springs, D. Gosztola, V. Král, A. Andrievsky, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2281-2289
75. I. Willner, B. Willner, *Adv. Photochem.*, **1995**, *20*, 217-291
76. I. Willner, E. Zahavy, V. Heleg-Shabtai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 542-543
77. I. Willner, V. Heleg-Shabtai, T. Gabriel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3220-3221
78. A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1990**, 1905-1908
79. A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *181*, 419
80. A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, M. Ohkouchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9439-9452
81. A. Osuka, S. Nakajima, T. Okada, S. Taniguchi, K. Nozaki, T. Ohno, I. Yamazaki, Y. Nishimura, N. Mataga, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 98-101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 92-95

82. H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 929-947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 849-866
83. H. Kurreck, J. Kurreck, D. Niethammer, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, *33*, 72-83
84. G. Dirks, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1980**, *32*, 277-280
85. G. Dirks, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1980**, *32*, 691-695
86. A. L. Moore, A. M. Joy, R. Tom, D. Gust, T. A. Moore, R. V. Bensasson, E. J. Land, *Science*, **1982**, *216*, 982-984
87. P. A. Liddell, G. A. Nemeth, W. R. Lehman, A. M. Joy, A. L. Moore, R. V. Bensasson, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1982**, *36*, 641-645
88. H. A. Frank, B. W. Chadwick, J. J. Oh, D. Gust, T. A. Moore, P. A. Liddell, A. L. Moore, L. R. Makings, R. J. Codgell, *Biochim. Biophys. Acta*, **1987**, *892*, 253-263
89. R. V. Bensasson, E. J. Land, A. L. Moore, R. L. Crouch, G. Dirks, T. A. Moore, D. Gust, *Nature*, **1981**, *290*, 329-332
90. T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocg, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. M. Moore, *Nature*, **1984**, *307*, 630-632
91. P. A. Liddell, D. Barrett, L. R. Makings, P. J. Pessiki, D. Gust, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5350-5352
92. D. Gust, T. A. Moore, L. R. Makings, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 8028-8031
93. E. J. Land, D. Lexa, R. V. Bensasson, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 4831-4835
94. D. Gust, T. A. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, L. R. Makings, A. L. Moore, D. Barrett, P. J. Pessiki, R. V. Bensasson, M. Rougée, C. Chachaty, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, A. R. Holzwarth, J. J. Connolly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 846-856
95. T. A. Moore, D. Gust, S. Hatlevig, A. L. Moore, L. R. Makings, P. J. Pessiki, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, D. Lexa, R. V. Bensasson, M. Rougée, *Israel. J. Chem.*, **1988**, *28*, 87-95

96. T. A. Moore, D. Gust, A. L. Moore, F. Gao, D. K. Luttrull, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, L. R. Makings, S.-J. Lee, T. T. Trier, E. Bittersmann, G. R. Seely, S. Woodward, R. V. Bensasson, M. Rougée, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3638-3649
97. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. A. Krasnovsky, Jr., P. A. Liddell, D. Nicodem, J. M. DeGraziano, P. Kerrigan, L. R. Makings, P. J. Pessiki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5684-5691
98. P. Seta, E. Bienvenue, A. L. Moore, P. Mathis, R. V. Bensasson, P. A. Liddell, P. J. Pessiki, A. Joy, T. A. Moore, D. Gust, *Nature*, **1985**, *316*, 653-655
99. G. Steinberg-Ytrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Nature*, **1997**, *385*, 239-241
100. P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1400-1405
101. M. Momenteau, B. Looock, P. Seta, E. Bienvenue, B. d'Epenoux, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 4893-4901
102. A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5481-5482
103. M. Huber, *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, *31*, 149
104. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, L. R. Makings, G. R. Seely, X. C. Ma, T. T. Trier, F. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7567-7569
105. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Barrett, L. O. Harding, L. R. Makings, P. A. Liddell, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, R. V. Bensasson, M. Rougée, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 321-323
106. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, G. R. Seely, P. A. Liddell, D. Barrett, L. O. Harding, X. C. Ma, S.-J. Lee, F. Gao, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 4867-4891
107. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. N. Macpherson, A. Lopez, J. M. DeGraziano, I. Gouni, E. Bittersmann, G. R. Seely, F. Gao, R. A. Nieman, X. C. Ma, L. J. Demanche, S.-C. Hung, D. K. Luttrull, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11141-11152
108. R. M. Hermant, P. A. Liddell, S. Lin, R. G. Alden, H. K. Kang, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2081-2081

109. J. M. DeGraziano, P. A. Liddell, L. Leggett, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 1758-1761
110. Y. Ren, Z. Wang, H. Zhu, S. J. Weininger, W. G. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 4367-4373
111. W. Amrein, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **1975**, 58, 397-411
112. J. Kroon, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4368-4373
113. A. Harriman, V. Heitz, M. Ebersole, H. van Willigen, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4982-4989
114. T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7-17
115. D. L. Dexter, *J. phys. Chem.*, **1953**, 21, 836-850
116. D. Gust, T. A. Moore, R. V. Bensasson, P. Mathis, E. J. Land, C. Chachaty, A. L. Moore, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3631-3640
117. C. Chachaty, D. Gust, T. A. Moore, G. A. Nemeth, P. A. Liddell, *Org. Magn. Res.*, **1984**, 22, 39-46
118. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, C. Devadoss, P. A. Liddell, R. Hermant, R. N. Nieman, L. J. Demanche, J. M. DeGraziano, I. Gouni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3590-3603
119. S. L. Cardoso, D. E. Nicodem, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1996**, 7, 19-29
120. G. V. Ponomarev, G. B. Maravin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1982**, 18, 50-55
121. H. J. Callot, *Bull. Soc. Chim. France*, **1974**, 7-8, 1492-1496
122. H. J. Callot, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 12, 3413-3416
123. H. J. Callot, *Tetrahedron*, **1973**, 29, 899-901
124. P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 60, 2912-2915
125. P. Rothemund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 267-270
126. K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3354-3362
127. A. El-Kasmi, D. Lexa, P. Maillard, M. Momenteau, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1586-1595

128. R. G. Little, *J. Heterocycl. Chem.*, **1981**, 18, 129-133
129. Y. Sun, A. E. Martell, M. Tsutsui, *J. Heterocycl. Chem.*, **1986**, 23, 561-565
130. G. M. Badger, R. A. Jones, R. L. Laslett, *Aust. J. chem.*, **1964**, 17, 1028-1035
131. D. W. Thomas, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 1335-1338
132. F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 839-842
133. W.-K. Xing, Y. Ogata, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 3577-3581
134. J. P. Collmann, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1427-11437
135. C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2424-2426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2313-2316
136. R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.*, **1975**, 12, 343-349
137. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, *The Porphyrin Handbook*, Vol. 5, Acad. Press, New York, **2000**
138. R. J. Abraham, C. J. Medforth, *Magn. Res. Chem.*, **1988**, 26, 803-812
139. M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**
140. D. Dolphin, *The Porphyrins*, Vol. 3-5, Acad. Press, New York, **1978-1979**
141. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 81, 1139-1161
142. J. H. van Esch, M. C. Feiters, A. M. Peters, R. J. M. Nolte, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5541-5551
143. D. W. Thomas, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 1338-1343
144. R. E. Davis, M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 1745-1747
145. Y.-D. Wu, K. W. K. Chan, C.-P. Yip, E. Vogel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **1997**, 9240-9250
146. A. Ghosh, K. Jynge, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 5459-5462
147. A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1073-1075
148. R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 16, 1483-1486
149. L. K. Gottwald, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 36, 3071-3074

150. M. J. Crossley, L. D. Field, A. J. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 341-348
151. J. A. Anton, J. Kwong, P. A. Loach, *J. Heterocycl. Chem.*, **1976**, *13*, 717-725
152. J. F. Codington, E. Mosettig, *J. Org. Chem.*, **1952**, *17*, 1035-1042
153. G. H. Daub, R. N. Castle, *J. Org. Chem.*, **1954**, *19*, 1571-1574
154. D. H. Rich, S. K. Gurwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1575-1579
155. D. L. Tuleen, B. A. Hess, Jr., *J. Chem. Ed.*, **1971**, *48*, 476-477
156. C. Behrens, M. Egholm, O. Buchardt, *Synthesis*, **1992**, *12*, 1235-1236
157. V. N. Listvan, A. P. Stasyuk, L. N. Kurgan, *J. Gen. Chem. USSR*, **1987**, *57*, 1366-1371
158. J. W. Baker, J. A. L. Brioux, D. G. Saunders, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 404-412
159. Y. Endo, M. Ohno, M. Hirano, A. Itai, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1841-1855
160. T. Arimura, C. T. Brown, S. L. Springs, J. L. Sessler, *Chem. Commun.*, **1996**, *19*, 2293-2294
161. D. Gust, T. A. und A. L. Moore, P. A. Liddell, *Methods in Enzymology*, **1992**, *213*, 87-100
162. H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.*, **1979**, *51*, 515-533
163. S. Köhn, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **1998**
164. S. Köhn, Dissertation in Vorbereitung, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
165. E. S. Hand, K. A. Belmore, L. D. Kispert, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 1928-1938
166. K. Bernhard, G. Englert, H. Mayer, R. K. Müller, A. Rüttimann, M. Vecchi, E. Widmer, R. Zell, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, *64*, 2469-2484
167. J. Buddrus, *Chem. Ber.*, **1974**, *107*, 2050-2061
168. J. Buddrus, W. Kimpenhaus, *Chem. Ber.*, **1974**, *107*, 2062-2078
169. D. Baltschun, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **1992**
170. S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **1968**, *22*, 1714-1716
171. S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **1969**, *23*, 3290-3312
172. I. M. Heilbron, H. Jackson, R. N. Jones, *Biochim. J.*, **1935**, *29*, 1384-1388
173. M. Schank, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1994**

174. B. Incekara, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf **1994**
175. J.-M. Conia, M.-L. Leriverend, *Bull. Soc. Chim. France*, **1970**, 2981-2991
176. E. Becher, R. Albrecht, K. Bernhard, H. G. W. Leuenberger, H. Mayer, R. K. Müller, W. Schuep, H. P. Wagner, *Helv. Chim. Acta*, **1981**, 64, 2419-2435
177. M. Rosenberger, P. G. McDougal, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2134-2136
178. D. Kuciauskas, P. A. Liddell, S.-C. Hung, S. Lin, S. Stone, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 429-440
179. N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi, *J. Polym. Science*, **1975**, 13, 1373-1380
180. J. S. Lindsey, P. A. Brown, D. A. Siesel, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 4845-4866
181. R. Mestres, C. Palomo, *Synthesis*, **1982**, 288-291
182. J. Coste, E. Frérot, P. Jouin, *J. org. Chem.*, **1994**, 59, 2437-2446
183. L. Schneider, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2001**
184. B. Reiffers, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2001**
185. G. A. Schick, I. C. Schreiman, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1344-1350
186. D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. K. Luttrull, J. M. DeGraziano, N. J. Boldt, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Langmuir*, **1991**, 7, 1483-1490
187. A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, K. Y. Wild, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 122-125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 114-117
188. N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1528-1538
189. H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.*, **1996**, 63, 92-99
190. I. E. Borissevitch, T. T. Tominaya, H. Imasato, M. Tabak, *J. Lumin.*, **1996**, 69, 65-76
191. K. Kano, H. Minamizono, T. Kitae, S. Negi, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 6118-6124
192. R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, L. de C. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4511-4517
193. M. Branik, H. Kessler, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 781-786
194. M. Branik, H. Kessler, *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 2722-2727

195. J. W. Bats, H. Fuess, H. Kessler, R. Schuck, *Chem. Ber.*, **1980**, 113, 520-530
196. B. Boitrel, E. Camilleri, Y. Flecke, A. Lecas, E. Rose, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 2923-26
197. E. Rose, M. Quelquejeu, C. Pocket, N. Julien, A. Kossanyi, L. Hamon, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5030-5031
198. H. Tamiaki, K. Nomura, K. Naruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 3062-3068
199. R. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1974**, 627-634
200. R. Abraham, G. E. Hawkes, M. F. Hudson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1975**, 204-211
201. N. J. Turro, *Modern molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Verlag, Menlo Park, California, **1978**
202. R. Snyder, E. Arvidson, C. Foote, L. Harrigan, R. L. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4117-4122
203. A. P. Shreve, J. K. Trautman, T. G. Owens, A. C. Albrecht, *Chem. Phys.*, **1991**, 154, 171-178
204. T. Gillbro, R. J. Cogdell, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 158, 312-316
205. S. A. Cosgrove, M. A. Guite, T. B. Burnell, R. L. Christensen, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8118-8124
206. M. Mimuro, Y. Nishimura, S. Takaichi, Y. Yamano, M. Ito, S.-I. Nagaoka, I. Yamazaki, T. Katoh, U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 213, 576-580
207. H. Bettermann, M. Bienioschek, H. Ippendorf, H.-D. Martin, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1073-1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1042-1044
208. H. Bettermann, M. Bienioschek, H. Ippendorf, H.-D. Martin, *J. Lumin.*, **1993**, 55, 63-70
209. A. P. Shreve, J. K. Trautman, T. G. Owens, A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 178, 89-96
210. R. F. Dallinger, W. H. Woodruff, M. A. J. Rodgers, *Photochem. Photobiol.*, **1981**, 33, 275-277
211. P. Mathis, J. Kleo, *Photochem. Photobiol.*, **1973**, 18, 343-346
212. S. Eriksson, B. Källebring, S. Larsson, J. Mårtensson, O. Wennerström, *Chem. Phys.*, **1990**, 146, 165-177

213. S. E. J. Bell, A. H. R. Al-Obaidi, M. Hegarty, R. E. Hester, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11599-11602
214. C.-P. Jellen, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2002**
215. W. Rodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3609-3617
216. M. E. Frink, G. Ferraudi, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 576-578
217. F. Vigné-Maeder, P. Claverie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 24-28
218. H. Nagae, T. Kakitani, T. Katoh, M. Mimuro, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 8012-8023
219. G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit*, **1981**, 15, 78-87
220. G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit*, **1982**, 16, 160-168
221. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, *The Porphyrin Handbook*, Vol. 7, Acad. Press, New York, **2000**
222. J.-H. Fuhrhop, C. Endisch, *Molecular and supramolecular Chemistry of natural Products and their Model Compounds*, Marcel Dekker Verlag, **2000**
223. T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Mol. Structure*, **1995**, 349, 183-186
224. H. Jiang, X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 7645-7649
225. X. Huang, B. H. Rickman, B. Borhan, N. Berova, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6185-6186
226. M. Takeuchi, T. Imada, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10658-10659
227. E. Bellacchio, R. Lauceri, S. Gurrieri, L. M. Scolaro, A. Romeo, R. Purrello, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12353-12354
228. A. Hirth, U. Michelsen, D. Wöhrle, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, 33, 84-94
229. M. Arndt, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **1996**
230. E. Reddi, A. Segalla, G. Jori, P. K. Kerrigan, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Br. J. Cancer*, **1994**, 69, 40-45
231. H. Nilsson, J. Johansson, K. Svanberg, S. Svanberg, G. Jori, E. Reddi, A. Segalla, D. Gust, A. L. Moore, T. A. Moore, *Br. J. Cancer*, **1997**, 76, 355-364
232. D. Hoischen, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **1996**

