

Aktuelle Forschung Medizintechnik –  
Latest Research in Medical Engineering

RESEARCH

Kerstin Lüdtke-Buzug

# Azosubstituierte Porphyrine

Anwendungen in Technik  
und Medizin



Springer Vieweg

---

# **Aktuelle Forschung Medizintechnik – Latest Research in Medical Engineering**

**Editor-in-Chief:**

Th. M. Buzug, Lübeck, Deutschland

Unter den Zukunftstechnologien mit hohem Innovationspotenzial ist die Medizintechnik in Wissenschaft und Wirtschaft hervorragend aufgestellt, erzielt überdurchschnittliche Wachstumsraten und gilt als krisensichere Branche. Wesentliche Trends der Medizintechnik sind die Computerisierung, Miniaturisierung und Molekularisierung. Die Computerisierung stellt beispielsweise die Grundlage für die medizinische Bildgebung, Bildverarbeitung und bildgeführte Chirurgie dar. Die Miniaturisierung spielt bei intelligenten Implantaten, der minimalinvasiven Chirurgie, aber auch bei der Entwicklung von neuen nanostrukturierten Materialien eine wichtige Rolle in der Medizin. Die Molekularisierung ist unter anderem in der regenerativen Medizin, aber auch im Rahmen der sogenannten molekularen Bildgebung ein entscheidender Aspekt. Disziplinen übergreifend sind daher Querschnittstechnologien wie die Nano- und Mikrosystemtechnik, optische Technologien und Softwaresysteme von großem Interesse.

Diese Schriftenreihe für herausragende Dissertationen und Habilitationsschriften aus dem Themengebiet Medizintechnik spannt den Bogen vom Klinikingenieurwesen und der Medizinischen Informatik bis hin zur Medizinischen Physik, Biomedizintechnik und Medizinischen Ingenieurwissenschaft.

**Editor-in-Chief:**

Prof. Dr. Thorsten M. Buzug  
Institut für Medizintechnik,  
Universität zu Lübeck

**Editorial Board:**

Prof. Dr. Olaf Dössel  
Institut für Biomedizinische Technik,  
Karlsruhe Institute for Technology

Prof. Dr. Heinz Handels  
Institut für Medizinische Informatik,  
Universität zu Lübeck

Prof. Dr.-Ing. Joachim Hornegger  
Lehrstuhl für Mustererkennung,  
Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr. Marc Kachelrieß  
German Cancer Research  
Center, Heidelberg

Prof. Dr. Edmund Koch  
Klinisches Sensing und Monitoring,  
TU Dresden

Prof. Dr.-Ing. Tim C. Lüth  
Micro Technology  
and Medical Device Technology,  
TU München

Prof. Dr.-Ing. Dietrich Paulus  
Institut für Computervisualistik,  
Universität Koblenz-Landau

Prof. Dr.-Ing. Bernhard Preim  
Institut für Simulation und Graphik,  
Universität Magdeburg

Prof. Dr.-Ing. Georg Schmitz  
Lehrstuhl für Medizintechnik,  
Universität Bochum

---

Kerstin Lüttke-Buzug

# Azosubstituierte Porphyrine

Anwendungen in Technik  
und Medizin

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Thomas Peters

 Springer Vieweg

Dr. Kerstin Lütke-Buzug  
Universität zu Lübeck  
Institut für Medizintechnik, Deutschland

Aktuelle Forschung Medizintechnik – Latest Research in Medical Engineering  
ISBN 978-3-658-16312-9      ISBN 978-3-658-16313-6 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-658-16313-6

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2017

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Vieweg ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

## Vorwort des Reiheneditor

Das Werk *Azostituierte Porphyrine. Anwendungen in Technik und Medizin* von Dr. Kerstin Lütke-Buzug ist der 22. Band der Reihe exzellenter Dissertationen des Forschungsbereiches Medizintechnik im Springer Vieweg Verlag. Die Arbeit von Dr. Lütke-Buzug wurde durch einen hochrangigen wissenschaftlichen Beirat dieser Reihe ausgewählt. Springer-Vieweg verfolgt mit dieser Reihe das Ziel, für den Bereich Medizintechnik eine Plattform für junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler zur Verfügung zu stellen, auf der ihre Ergebnisse eine breite Öffentlichkeit erreichen. Autorinnen und Autoren von Dissertationen mit exzellentem Ergebnis können sich bei Interesse an einer Veröffentlichung ihrer Arbeit in dieser Reihe direkt an den Herausgeber wenden:

Prof. Dr. Thorsten M. Buzug  
Reiheneditor Medizintechnik  
Institut für Medizintechnik  
Universität zu Lübeck  
Ratzeburger Allee 160  
23562 Lübeck  
Web: [www.imt.uni-luebeck.de](http://www.imt.uni-luebeck.de)  
Email: [buzug@imt.uni-luebeck.de](mailto:buzug@imt.uni-luebeck.de)

## Geleitwort

Das vorliegende Werk von Dr. Kerstin Lüttke-Buzug stellt die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften neuartiger azobenzolsubstituierter Porphyrine dar. Nach einer Einführung in die Anwendungsmöglichkeiten von Porphyrinen im medizinischen und im naturwissenschaftlich-technischen Bereich geht die Autorin ausführlich auf die E-Z-Isomerisierung der Azobenzolgruppe ein und beschreibt einen möglichen Einfluss eines Porphyrinsubstituenten auf diesen Prozess. Ausgehend von der Überlegung, dass sich eine Wechselwirkung der Azobenzolgruppe und des Porphyrinchromophors in den spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen widerspiegelt, leitet die Autorin die Frage ab, ob eine Azobenzolgruppe als Elektronenakzeptor in einer lichtinduzierten Elektronentransferreaktion dienen kann und geht auf die Untersuchungsmöglichkeiten zur Klärung dieser Frage ein.

Im synthetischen Teil beschreibt Dr. Lüttke-Buzug zunächst die Darstellung von acetamidsubstituierten Porphyrinen, welche als Ausgangskomponenten für die darzustellenden azobenzolsubstituierten Derivate herangezogen werden. Die Synthese azobenzolsubstituierter Porphyrine gelingt nach Abspaltung der Acetylgruppe aus Acetamidoporphyrinen und Umsetzung des entstandenen Aminoderivates mit aktivierten Aromaten in einer PTK-gesteuerten Reaktion mit erstaunlich guten Ausbeuten. Zur Synthese von Azobenzolderivaten mit elektronenziehenden Substituenten beschreitet die Autorin aber einen ganz anderen Weg. Ausgehend vom Aminophenylsubstituierten Porphyrin wird eine oxidative Kupplungsreaktion mit p-substituierten Anilinen durchgeführt, welche ebenfalls in guten Ausbeuten an entsprechenden azobenzolsubstituierten Porphyrinen führt. Analog synthetisiert Dr. Lüttke-Buzug Diporphyrinsysteme, die durch eine Azobenzoleinheit verknüpft sind.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Porphyrinchromophor und Azobenzoleinheit wurden von der Autorin umfangreiche elektrochemische Messungen durchgeführt. Im Vordergrund standen dabei Untersuchungen zum Einfluss eines Substituenten an der Azobenzoleinheit auf die Oxidations- und Reduktionspotenziale des Porphyrinmakrozyklus. Dr. Lüttke-Buzug konnte nachweisen, dass die beiden Porphyrinoxidationsschritte unabhängig von der elektronischen Natur des Substituenten sind. Im Gegensatz hierzu ist das erste Reduktionspotential von der Natur des Azobenzolsubstituenten abhängig. Hier erhöhen elektronenziehende Substituenten das Reduktionspo-

tenzial signifikant. Durch Verwendung von Hammett-Plots gelang auch eine Zuordnung aller voltammetrischer Wellen. Im vorliegenden Werk werden weiterhin alle voltammetrischen Untersuchungen auch mit den Zink- und Kupfer-Komplexen der Porphyrine durchgeführt. Die hier dargestellten Ergebnisse entsprechen denen an den freien Basen erhaltenen Ergebnissen. Die von der Autorin durchgeführten absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen ergaben ebenfalls Hinweise auf Grundzustandswchselwirkungen der beteiligten Chromophore.

Im vorliegenden Werk hat die Autorin eine Reihe von azobenzolsubstituierten Mono- und Diporphyrinen synthetisiert und eingehend spektroskopisch und elektrochemisch untersucht. Es gelang ihr, den Einfluss unterschiedlicher Azobenzolsubstituenten auf die Redox Eigenschaften und die spektroskopischen Eigenschaften der Porphyrinruppen eindeutig nachzuweisen und mit Hilfe von Hammett-Parametern zu quantifizieren. Hervorzuheben sind hier insbesondere die sehr umfangreichen elektrochemischen Messungen, welche für die vorgestellte Substanzklasse sehr schwierig durchzuführen sind. Dabei ist auch noch zu berücksichtigen, dass aufgrund der teilweise sehr eingeschränkten Löslichkeit nur in sehr verdünnten Lösungen gemessen werden konnte.

Prof. Dr. Thomas Peters  
Institut für Chemie  
Universität zu Lübeck

# Inhaltsverzeichnis

<b>Geleitwort</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation	1
1.2 Anwendungsgebiete der Porphyrine	3
1.3 Problemstellung	6
1.4 Übersicht	7
<b>2 Synthesen <i>meso</i>-Aryl-substituierter Porphyrine</b>	<b>9</b>
<b>3 Azosubstituierte Benzolderivate</b>	<b>13</b>
3.1 Methoden zur Synthese azosubstituierter Benzolderivate	13
3.2 Weitere Methoden zur Synthese azobenzolsubstituierter Porphyrine	18
3.3 Einsatz azosubstituierter Benzolderivate	26
<b>4 Elektrochemie</b>	<b>29</b>
4.1 Grundlagen	29
4.2 Elektrochemische Messergebnisse	33
<b>5 Spektroskopie</b>	<b>63</b>
5.1 Grundlagen	63
5.1.1 Elektromagnetische Spektren	63
5.2 UV-Spektroskopie	65
5.3 Fluoreszenzspektroskopie	65
5.4 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen	67
5.4.1 Lösungsmittelleffekte	77
5.5 Spektroskopische Untersuchung der Metalloporphyrine	88

5.6	Spektroskopische Untersuchung der Diporphyrine	92
5.7	NMR-Spektren der azobenzolsubstituierten Porphyrine	103
5.7.1	Monoporphyrine	103
5.7.2	Diporphyrine	109
<b>6</b>	<b>Experimentelle Bestimmung der Freien Enthalpie</b>	<b>115</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>121</b>
8.1	Allgemeines	121
8.1.1	Geräte	121
8.1.2	Lösungsmittel	123
8.1.3	Katalysatoren	123
8.2	Synthesen	124
8.2.1	Synthese der Ausgangsporphyrine	124
8.2.2	Synthese der azobenzolsubstituierten Monoporphyrine	130
8.2.3	Metallkomplexe der azobenzolsubstituierten Monoporphyrine - Synthese der Zinkkomplexe	134
8.2.4	Metallkomplexe der azobenzolsubstituierten Monoporphyrine - Synthese der Kupferkomplexe	138
8.2.5	Synthese der azobenzolsubstituierten Diporphyrine	140
8.2.6	Synthese der Metallkomplexe der azobenzolsubstituierten Diporphyrine - Synthese der Zinkkomplexe	142
8.2.7	Synthese der Metallkomplexe der azobenzolsubstituierten Diporphyrine - Synthese der Kupferkomplexe	144
8.3	Elektrochemische Messungen	145
8.3.1	Allgemeines	145
8.3.2	Messungen der freien Basen der Monoporphyrine	146
8.3.3	Messungen der Zink-(II)-Komplexe der Monoporphyrine	157
8.3.4	Messungen der Kupfer-(II)-Komplexe der Monoporphyrine	166
8.3.5	Elektrochemische Messungen der Diporphyrine	173
8.4	Spektroskopische Messungen	175
8.4.1	Allgemeines	175
8.4.2	Absorptions- und Fluoreszenzmessungen	176
<b>Anhang</b>		<b>185</b>
A	Cyclovoltammetrie	185
A.1	Messmethode	185

Inhaltsverzeichnis	XI
A.2 Diagnostische Kriterien	191
B Franck-Condon-Prinzip	193
C Orbitale zyklischer Polyene	196
D Orbital-Korrelationsdiagramm von Diazenen	197
<b>Liste verwendeter Symbole und Abkürzungen</b>	<b>199</b>
<b>Literatur</b>	<b>201</b>
<b>Index</b>	<b>209</b>

# 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Etwa in der Mitte des letzten Jahrhunderts hat die Mikroelektronik Einzug in die Gesellschaft gehalten, und mit ihr haben Computer viele Bereiche unseres Lebens durchdrungen. Die Notwendigkeit immer größere Datenmengen abzurufen, zu speichern oder zu manipulieren, ließ die Anforderungen an die Kapazität und Leistungsfähigkeit neuer Rechnergenerationen beständig steigen. Im Mittelpunkt neuer Technologien stehen daher intelligente Materialien, die in der Lage sind, diese Datenmengen bei geringerem Einsatz von Rohstoffen zu bewältigen. Dies geschieht natürlich vor dem Hintergrund einer notwendigen Kostenminimierung.

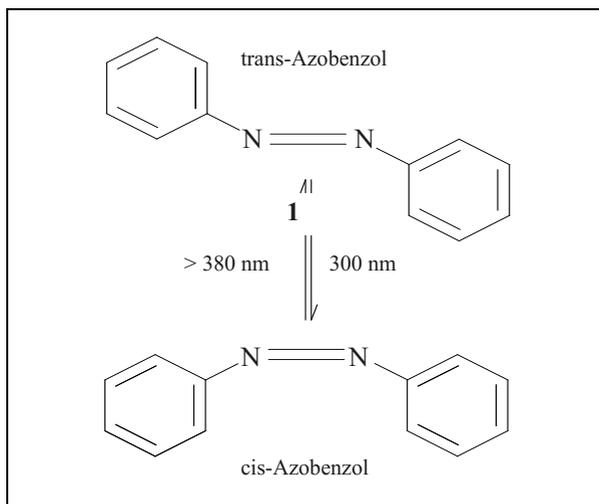
Wunschziel ist die Informationsspeicherung auf molekularer Ebene oder sogar auf atomarer Ebene [1], wobei die Information auf optischem Wege in die molekulare Ebene eingekoppelt werden muss. Der Zeitaufwand für die Datenspeicherung wäre bei Verwendung optischer Schalter und Lichtwellenleiter dann im Wesentlichen nur noch durch die Übergangszeiten zwischen den induzierten Übergängen der beteiligten Energieniveaus dieser Materialien beschränkt.

Unter den hier angedeuteten Techniken versteht man das Konzept der molekularen Elektronik [2-4]. Die zentrale Idee der Verfahrensweise ist, Funktionseinheiten der herkömmlichen Elektronik, also Schalter, Transistoren, Dioden oder logische Elemente, durch organische Materialien zu ergänzen oder ganz zu ersetzen [5].

Viele Verbindungsklassen, wie zum Beispiel Stilbenderivate [6-8], Azoverbindungen oder Azomethine, haben auf diesem revolutionären Gebiet schon einige vielversprechende Entwicklungen ermöglicht [9-11]. Als Beispiel sei hier das Bacteriorhodopsin [12-14] angeführt. Seit mehreren Jahren konzentriert sich die Forschung auf die Anwendbarkeit des Bacteriorhodopsins vor allem in der holographischen Technik. Bacteriorhodopsin-Filme werden als transiente Aufzeichnungsmedien verwendet, um

neue biologische, den elektronischen Verfahren überlegene, Einsatzmöglichkeiten des organischen Materials zu erforschen. In der vorliegenden Arbeit stehen azobenzolsubstituierte Porphyrine als potentielle Komponenten einer molekularen Elektronik im Zentrum des Interesses.

Aber nicht nur für die molekulare Elektronik sind diese Substanzklassen interessant sondern ebenfalls als Flüssigkristalle [15-18] in neuen Displays [19] oder als optische Sensoren [20].



**Abb. 1.1:** E-(trans)- und Z-(cis)-Azobenzol.

Azobenzol und viele Azobenzolderivate sind bekannte optische Schalter [21-23]. Sie können in zwei isomeren Formen vorliegen, als *E*- oder *Z*-Isomer (Abbildung 1.1) [24].

Das Problem, das sich jedoch bei der Verwendung von unsubstituiertem Azobenzol als molekularer Schalter ergibt, ist die thermische Rückisomerisierung des *Z*-Isomers in das stabilere *E*-Isomere.

Diese interessanten Aspekte waren die Motivation für die vorliegende Arbeit, denn einen möglichen Ausweg, die oben genannten Probleme zu umgehen, bietet hier die Verknüpfung von Porphyrinen mit einer Azobenzoleinheit.

## 1.2 Anwendungsgebiete der Porphyrine

Porphyriene und Porphyrinderivate kommen in fast allen biologischen Systemen vor. Sie treten zum Beispiel in Pflanzen in Form von Chlorophyllen und Bakteriochlorophyllen [25] auf oder im menschlichen Organismus als Bestandteil des Hämoglobins und des Myoglobins, die für die Sauerstoffversorgung verantwortlich sind. In grünen Pflanzen sind sie wesentlicher Bestandteil des Photosyntheseapparates [26], sie sind Bestandteil der photochemischen Reaktionszentren von Pflanzen und phototrophen Bakterien. Deswegen eignen sich Porphyrine und Diporphyrine besonders gut als Modellsubstanzen für die Simulation photochemischer Reaktionszentren.

Die Sonne ist die bedeutendste Primärenergiequelle auf der Erde. Natur und Technik gingen bisher aber bei ihrer Nutzung unterschiedliche Wege. Die Natur erfand im Laufe der Evolution das Prinzip der Photosynthese, während die technische Lösung auf die Umwandlung von Sonnenlicht in Wärme (Sonnenkollektoren) oder elektrischen Strom (Solarzellen) setzte.

In Photosynthese treibenden Organismen wird die Lichtenergie von „Antennenmolekülen“, zum Beispiel von Chlorophyllen, zum Reaktionszentrum weitergeleitet, wo sie von einem speziellen Farbstoffpaar, dem primären Donor, absorbiert wird. Aus dem angeregten Zustand des primären Donors wird dann ein Elektron schnell über eine Staffel benachbarter Farbstoffe weitergereicht, bis schließlich eine Ladungstrennung quer über die Zellmembran hinweg erfolgt ist. Die Lichtabsorption bewirkt also das Entstehen von Elektron-Loch-Paaren (wie bei einem Halbleiter) und in der Folge einen gerichteten Elektronentransport (Gleichrichtereffekt).

Im Gegensatz zu Halbleitern jedoch, wo sich die in den Bändern delokalisierten Ladungen im Energiegefälle am p-n-Übergang quasi-kontinuierlich trennen, bewegt sich das Elektron im Reaktionszentrum in diskreten Schritten zwischen lokalisierten Zuständen der Donor- und Akzeptormoleküle. Diese Schritte werden durch den schwachen Überlapp der jeweiligen Wellenfunktionen ermöglicht und vom Energiegefälle zwischen den Donor- und Akzeptorniveaus angetrieben. Die getrennten Ladungsträger bauen an der Zellmembran ein elektrochemisches Potenzial auf, das der Synthese von langlebigen, energiespeichernden, chemischen Produkten (ATP, Glukose) dient [27]. Es wird daher eine intensive Forschung betrieben, um immer neue Modellsubstanzen zu erschaffen, mit denen man in der Lage ist, die Photosynthese immer besser zu verstehen [28,29].

Um die Schritte der Photosynthese nachvollziehen zu können, wurde in den letzten Jahren eine intensive Forschung auf diesem Gebiet betrieben. Im Sommer 1981 gelang es Michel erstmals, durch geschickte Wahl von Detergentien, Kristalle aus dem Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis* zu gewinnen [30]. In

dreijähriger Arbeit und nach Auswertung mehrerer hundert Röntgenbeugungsbilder gelang die Strukturaufklärung [31] des photochemischen Reaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis* durch Deisenhofer, Michel und Huber [32]. Diese Arbeit war bahnbrechend für die Aufklärung verschiedener lichtinduzierter Elektronentransferschritte in den Reaktionszentren. Durch detaillierte spektroskopische Untersuchungen konnten die entscheidenden Stufen in ihrem zeitlichen Ablauf bis auf den Bruchteil von Pikosekunden aufgeklärt werden.

Weiterhin ist es gelungen, künstliche Elektronendonator- und Elektronenakzeptorketten auf der Basis verbrückter Porphyrin-Chinon-Cyclophane [33-35] herzustellen, die die wichtigsten Eigenschaften der primären Ladungstrennung in Bezug auf elektronische Kopplung, Energielage und Reorganisationsenergie nachbilden [36,37]. In diesen Systemen ist der Elektronentransfer aktivierungslos und genauso schnell wie im Reaktionszentrum. Dabei führt die absorbierte Lichtmenge zur räumlichen Trennung von Ladungen.

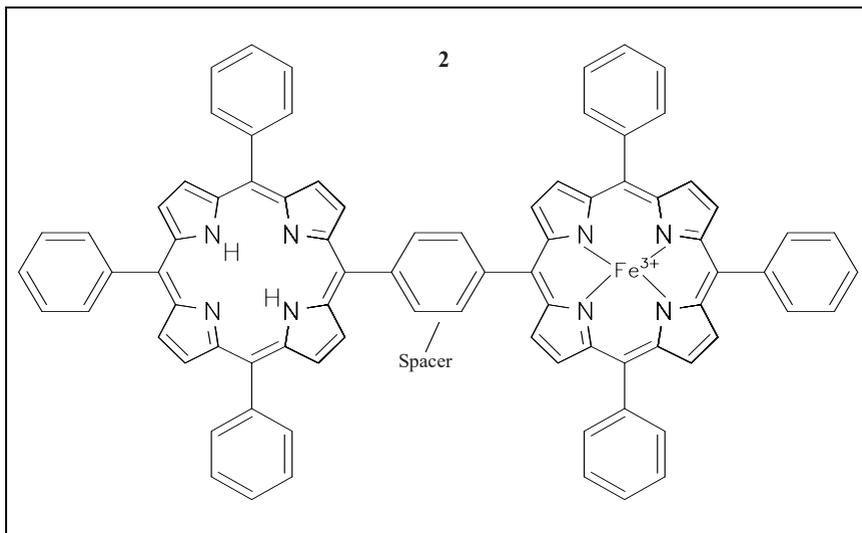
Die Untersuchungen, die auf diesem Gebiet stattfinden, können in drei große Kategorien eingeteilt [38] werden. Die erste Gruppe beschäftigt sich mit der Untersuchung des Elektronentransfers von einem Makrozyklus auf einen Akzeptor beziehungsweise von einem geeigneten Donor auf den Makrozyklus. Hier konzentrieren sich die Untersuchungen auf den Einfluss von Elektronenakzeptor- oder Elektronendonorguppen [39-41] am Makrozyklus auf die Transferreaktion.

Im zweiten großen Gebiet, in dem sich mit der Aufklärung von Elektronentransferreaktionen beschäftigt wird, stehen Untersuchungen im Vordergrund, die den Einfluss der Struktur der Makrozyklen auf den Elektronentransfer aufklären. Es wird untersucht welche Rolle der Aufbau, wie zum Beispiel der Chromophor-Chromophor-Abstand oder verschiedene Substitutionsmuster, für die Effizienz des lichtinduzierten Ladungstransfers spielt. Außerdem ist es von Bedeutung, möglichst langlebige Spezies der supramolekularen Systeme zu erhalten. Der Chromophor-Chromophor-Abstand kann hier zum Beispiel durch Variation der Spacer-Gruppe zwischen den Chromophoren untersucht werden [42-44]. Für diese Analysen haben sich Diporphyrine als besonders geeignet erwiesen.

Die Abbildung 1.2 zeigt ein von McLendon [45] synthetisiertes Diporphyrin, das zur Untersuchung des Einflusses des Abstandes zwischen den Chromophoreinheiten auf einen möglichen Elektronentransfer herangezogen wurde.

Durch Variation der Spacer-Gruppe zwischen den beiden Porphyrin-Resten konnte der Einfluss der Geometrie auf die Effizienz des Elektronentransfers ermittelt werden. So wurden zum Beispiel auch die o- und m-Phenylene verknüpften Systeme hergestellt.

Außerdem ist die Bestimmung der Freien Energie des Elektronentransfers, der Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln sowie andere strukturelle Veränderungen auf den Elektronentransfer Gegenstand solcher Bemühungen [46-50].



**Abb. 1.2:** Modellsubstanz zur Untersuchung des Einflusses des Chromophor-Chromophor-Abstandes auf den Elektronentransfer.

Die letzte Gruppe, in die man die Untersuchungen einteilen kann, ist die Gruppe, die supramolekulare Systeme synthetisiert, welche zur Erforschung der ersten Photosyntheseschritte verwendet werden können [51-58]. Es sollen dabei die lichtinduzierten Ladungstrennungsschritte genauer erforscht werden.

Aber auch im medizinischen Bereich gibt es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für Porphyrine, wie zum Beispiel

- in der Tumorklassifikation [59] (z.B. Fluoreszenzdetektion),
- in der photodynamischen Krebstherapie (PDT) [60,61],
- in der Neutroneneinfangtherapie [62,63],
- in der Diagnostik, zum Beispiel als Kontrastverstärker bei MRT (Magnetische Resonanztomographie) [64],
- Virenzerstörung im Transfusionsblut (HIV-Viren) oder
- bei Stoffwechseluntersuchungen (z.B. zur „Porphyria hepatica“).

Weitere Einsatzmöglichkeiten, die noch erforscht werden, sind zum Beispiel der Einsatz verschiedener Tetraphenylporphyrine in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität für die Oxidation von Alkanen und Alkenen mit molekularem Sauerstoff [65]. Als sehr aussichtsreich erscheinen hier insbesondere Kobalt- und Eisenkomplexe verschiedener Porphyrine.

Man kann aus dieser kleinen, sicherlich unvollständigen Auswahl erkennen, dass die Porphyrinchemie ein stark interdisziplinär orientiertes Forschungsgebiet ist. Nicht nur zur Photophysik oder Photochemie gibt es eine Vielzahl von Berührungspunkten, sondern auch zur Biologie und Biochemie und vor allem zur Medizin.

### 1.3 Problemstellung

Es ist hinreichend bekannt, dass eine aromatische Azo-Gruppe in zwei Konfigurationen, der *trans*- bzw. *E*-Form und der *cis*- bzw. *Z*-Form, existieren kann.

Die *trans*-Form ist üblicherweise die stabilere der beiden möglichen Formen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Grundzuständen des *cis*- und des *trans*-Isomeren beträgt im Falle des Azobenzols ca. 50 kJ/mol [66]. Die *cis-trans*-Isomerisierung kann durch Licht oder Wärme ausgelöst werden. Durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge, also photoinduziert, kann man aber das stabilere *trans*-Isomere in die weniger stabilere *cis*-Form bringen.

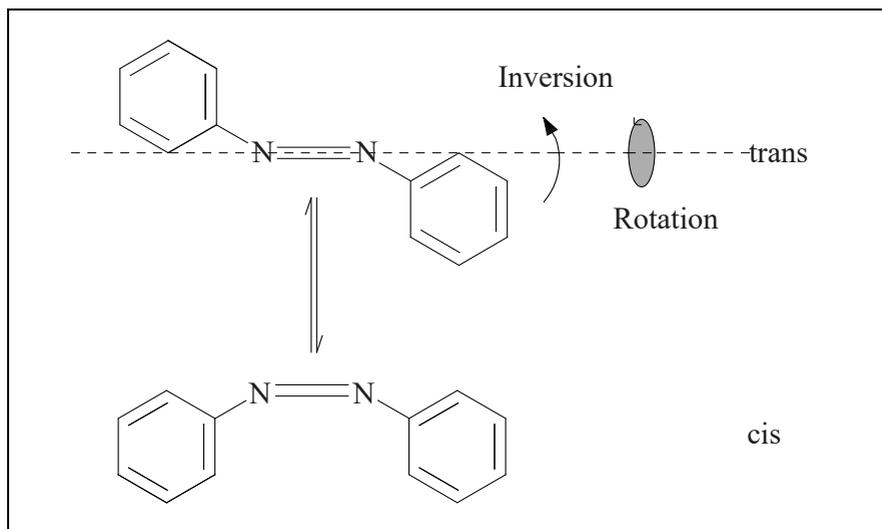


Abb. 1.3: *Cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzol.

Die Rückisomerisierung, also der Übergang von der *cis*- in die *trans*-Form, kann thermisch oder photochemisch ausgelöst werden. In Abbildung 1.3 ist gezeigt, wie der Übergang durch Inversion oder Rotation stattfindet. Man geht davon aus, dass die thermische Isomerisierung über Inversion verläuft, während die photochemische Isomerisierung sowohl durch Rotation als auch durch Inversion erfolgen kann [67,68]. Dieses Phänomen wurde zuerst bei Azofarbstoffen in Lösung oder Dispersionen dieser Azofarbstoffe in verschiedenen Polymeren festgestellt [69-71].

Da sich viele Azobenzolderivate aus den einleitend beschriebenen Gründen nicht zur technischen Anwendung in der molekularen Elektronik eignen, sollte das Ziel dieser Arbeit sein, azobenzolverknüpfte Verbindungen herzustellen, die die genannten Nachteile überwinden können. Dazu ist es sinnvoll, das Azobenzol an einen Substituenten zu knüpfen, der in der Lage ist, die Lebensdauer der Isomeren zu erhöhen. Im Fall der vorliegenden Arbeit war dieser Substituent ein Porphyrin-Rest beziehungsweise zwei Porphyrin-Reste.

Die Azogruppe, als Chromophorgruppe, könnte Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften eines anderen Chromophors haben. Es sollte daher untersucht werden, in wieweit die Azofarbstoffgruppe in der Lage ist, Veränderungen im Absorptionsspektrum oder im Fluoreszenzspektrum der Porphyrine hervorzurufen.

Da bei der Synthese von Azobenzolderivaten, wie oben ausgeführt, zwei Stereoisomere entstehen können, das *cis*- und das *trans*-Isomere, sollte untersucht werden, ob tatsächlich beide Isomeren entstehen und ob die Stereoisomerie einen Einfluss auf Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren ausübt.

Es sollten weiterhin die elektrochemischen Eigenschaften der Porphyrine untersucht werden. Auch hier ist von Interesse, ob die Lage der entsprechenden Potenziale etwas über die Stereoisomerie aussagt.

Es sollte untersucht werden, ob sich eine Azofarbstoffgruppe wie eine Chinongruppe als Elektronenakzeptor eignet und ob sich azobenzolsubstituierte Porphyrine, genau wie chinonsubstituierte Porphyrine [72], als Modellsubstanzen für einen photoinduzierten Ladungstransfer einsetzen lassen. Hierbei wäre zu untersuchen, welche der beiden möglichen Formen besser für einen Elektronentransfer geeignet ist.

## 1.4 Übersicht

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden zunächst verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von *meso*-Aryl-substituierten Porphyrinen besprochen. Diese stellen die Ausgangsstoffe für weitere hier durchgeführte Synthesen dar und sind somit Voraussetzung für die Darstellung der azosubstituierten Porphyrine.

In Kapitel drei wird ein Überblick über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten eines Diazoniumsalzes gegeben und anschließend verschiedene Methoden zur Synthese von Azobenzolderivaten aufgezeigt. Weiterhin werden die Methoden, mit denen die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Porphyrine hergestellt wurden, vorgestellt.

Ein Schwerpunkt ist dabei die Verknüpfung der Azobenzoleinheit direkt in *meso*-Position mit einem Porphyrin. Damit könnte das Porphyrin eine höhere Stabilisierung der *E*- und *Z*-Isomeren bewirken und somit eine höhere Lebensdauer der Isomeren erreichen.

Hierzu mussten neue, effiziente Synthesemethoden entwickelt werden, da sich schon schnell zeigte, dass die klassische Methode, also die Umsetzung eines Diazoniumsalzes mit einem Aromaten, hier nur ungenügende Resultate liefert.

In Kapitel vier stehen die elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten Porphyrine im Vordergrund. Nach einer kurzen Einführung in die Elektrochemie wird das hier verwendete Messverfahren, die Cyclovoltammetrie, vorgestellt. Im Anhang A findet man die Diskussion der dazugehörigen Gleichungen.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit stellen die in Kapitel fünf besprochenen spektroskopischen Untersuchungen der synthetisierten Porphyrine dar. Hierbei stehen Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Mittelpunkt des Interesses. Nach einer Bereitstellung der notwendigen Begriffe wird hier der Stokes-*Shift* und die Aufspaltung der Q-Banden besprochen.

In Kapitel sechs wird die Freie Enthalpie für den möglicherweise stattfindenden Elektronentransfer aus den in Kapitel vier und fünf gemessenen elektrochemischen und spektroskopischen Daten berechnet.

Kapitel sieben gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Synthesen, der elektrochemischen Messungen und spektroskopischen Untersuchungen wieder.

Das letzte Kapitel dieser Arbeit beinhaltet den experimentellen Teil. Nach einer Beschreibung der verwendeten technischen Apparaturen, Lösungsmittel und Katalysatoren findet man hier alle Synthesen mit den zur Identifizierung relevanten Daten. Weiterhin sind sämtliche Messergebnisse der elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen tabellarisch aufgeführt.

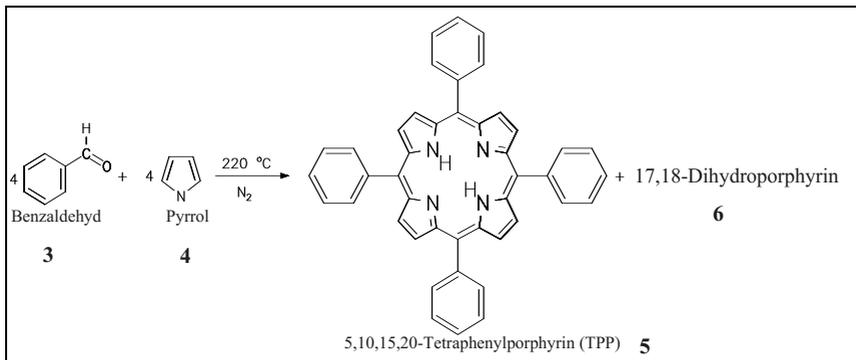
# 2

## Synthesen *meso*-Aryl-substituierter Porphyrine

1939 berichtete Rothemund [73], dass er mehr als 25 verschiedene aliphatische, aromatische und heterozyklische Aldehyde mit Pyrrol (**4**) umgesetzt hatte, um daraus verschiedene Porphyrine zu erhalten.

Die Synthese von *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP) (**5**) wurde 1941 von Rothemund und Menotti [74] beschrieben. Sie erhitzen Benzaldehyd mit Pyrrol (**4**) unter Stickstoff auf 220 °C, wobei allerdings die Ausbeute weit unter 5 % blieb.

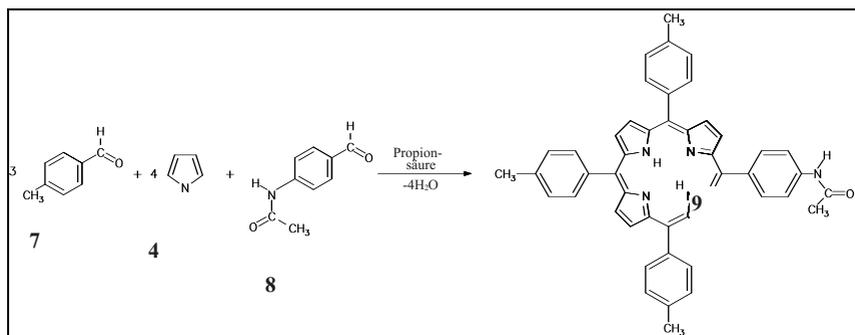
Schema 2.1



Außerdem entstand auch immer das korrespondierende Chlorin (17,18-Dihydroporphyrin) (**6**) als eines der Produkte. Durch Zusatz von Zinkacetat zur Reaktionsmischung konnte Ball [75] 1946 die Ausbeute des TPPs auf 10 % steigern. Adler, Longo und Shergalis [76] konnten 1964 zeigen, dass die Ausbeute an Porphyrinen noch weiter gesteigert werden kann, wenn man in saurem Medium und nicht unter Stickstoff arbeitet. 1967 verwendete Adler dann Propionsäure [77] und konnte damit die Ausbeute auf 20 % steigern.

Verwendet man statt Propionsäure Essigsäure, so kann die Ausbeute sogar auf 35 % bis 40 % gesteigert werden, allerdings ist die Reinigung der Produkte wesentlich aufwendiger als bei der Verwendung von Propionsäure. Mit dieser Methode wurde zum Beispiel das 5-(4'-Acetamidophenyl)-10,15,20-tri(4''-methylphenyl)porphyrin (**9**), das für die Synthese der in dieser Arbeit synthetisierten azobenzolsubstituierten Porphyrine benötigt wurde, hergestellt.

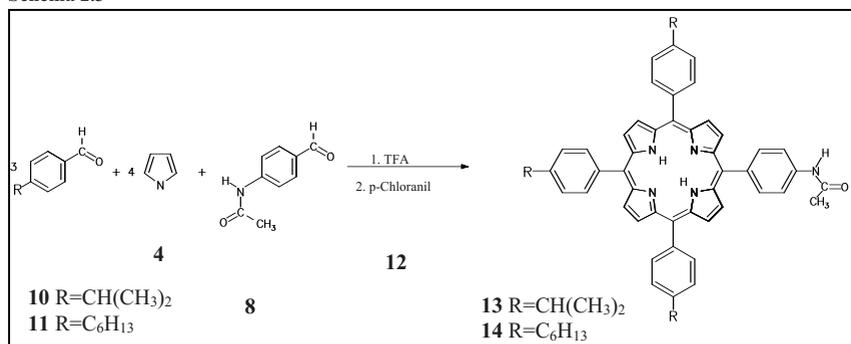
Schema 2.2



Eine weitere wichtige Methode Aryl-substituierte Porphyrine zu synthetisieren ist das von Lindsey [78-80] entwickelte Verfahren. Auch hier werden Aldehyde direkt mit Pyrrolen kondensiert. Die Reaktion wird in Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Dabei entsteht zunächst ein Porphyrinogen, das durch Zugabe eines Oxidationsmittels, wie zum Beispiel p-Chloranil (**12**) oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ), zum Porphyrin oxidiert wird.

Schema 2.3



Mit diesem Verfahren wurden das 5-(4'-Acetamidophenyl)-10,15,20-tri(4''-isopropylphenyl)porphyrin (**13**) und das 5-(4'-Acetamidophenyl)-10,15,20-tri(4''-hexylphenyl)porphyrin (**14**) hergestellt, die als Ausgangsverbindungen für die Synthese der verschiedenen Diporphyrine benötigt wurden.

Die letzte hier genannte Methode zur Synthese *meso*-Aryl-substituierter Porphyrine ist die Kondensation von Aldehyden mit Dipyromethanen. Die Reaktion kann in Methanol bei Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure durchgeführt werden, wobei zunächst das Porphyrinogen entsteht, dass durch DDQ zum Porphyrin oxidiert wird [81,82].