

Magdalena Traber

# **Synthese, Charakterisierung und sensorische Eigenschaften von Metallkomplexen mit Benzoporphyrinen**

**Bachelorarbeit**

Technische Universität Graz

Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie  
Head: Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Ingo Klimant

Supervisor: Sergey Borisov

Graz, Juni 2014

This document is set in Palatino, compiled with pdfL<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X2e and Biber.

The L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X template from Karl Voit is based on KOMA script and can be found online: <https://github.com/novoid/LaTeX-KOMA-template>

## Eidesstattliche Erklärung<sup>1</sup>

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

\_\_\_\_\_

Datum

\_\_\_\_\_

Unterschrift

---

<sup>1</sup>Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008; Genehmigung des Senates am 1.12.2008



# Abstract

In dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von Metallkomplexen (Pt(II)) mit Benzoporphyrinen beschrieben. Die Scholl-Reaktion zur Verbrückung von Benzoporphyrinen wird durchgeführt. Man untersucht den Einfluss der  $\pi$ -Erweiterung auf photophysikalischen Eigenschaften der Porphyrine. Die neu hergestellten Komponenten sollen bathochromisch verschoben absorbieren und emittieren. Deshalb sollen diese Komplexe im nahen Infrarotbereich absorbieren. Die neuen Komplexe und Materialien sollen Sauerstoff detektieren können. Die Anwendung der Farbstoffe als Synthesizer in Triplet-Triplet-Annihilation soll untersucht werden.

Stichworte: Lumineszenz, Fluoreszenz, Scholl-Reaktion, Porphyrine



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>I. Theorie</b>	<b>1</b>
1. Einleitung	3
2. Lumineszenz	5
2.1. Arten der Lumineszenz . . . . .	5
2.2. physikalisch-chemische Grundlagen . . . . .	6
2.3. Übergänge zwischen elektronischen Zuständen . . . . .	8
2.3.1. internal conversion . . . . .	8
2.3.2. Fluoreszenz . . . . .	9
2.3.3. intersystem crossing . . . . .	9
2.3.4. Phosphoreszenz . . . . .	9
2.3.5. thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz . . . . .	10
2.3.6. Triplett-Triplett-Übergang . . . . .	10
2.3.7. Lumineszenz-Löschung . . . . .	10
3. Sensoren	13
3.1. Definition . . . . .	13
3.2. optische Sensoren . . . . .	14
3.2.1. Faseroptische Sensoren . . . . .	14
3.2.2. optothermische Sensoren . . . . .	15
3.3. optische Sauerstoffsensoren . . . . .	15
3.3.1. Implantierbare Glukose-Sensoren . . . . .	17
4. Porphyrine	19
4.1. biologische Bedeutung . . . . .	19

## Inhaltsverzeichnis

4.2.	Arylethynylporphyrine . . . . .	20
4.3.	$\pi$ -erweiterte Porphyrine . . . . .	22
4.3.1.	meso-meso verknüpfte Porphyrine . . . . .	23
4.3.2.	direkt verknüpfte Diporphyrine . . . . .	25
<b>5.</b>	<b>Schollreaktion</b>	<b>27</b>
5.1.	mögliche Mechanismen der Schollreaktion . . . . .	27
5.2.	oxidative Kupplung mit $\text{MoCl}_5$ . . . . .	28
5.3.	Herstellung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen . . . . .	29
<b>II.</b>	<b>Praktischer Teil</b>	<b>31</b>
<b>6.</b>	<b>Durchführung</b>	<b>33</b>
6.1.	5-(pentafluorphenyl)bis(phenylpropinyl)porphyrin . . . . .	33
6.1.1.	1.Stufe: 5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan . . . . .	33
6.1.2.	2.Stufe: bis( $\text{PF}_5$ )bis(PhenylPropinyl)porphyrin . . . . .	33
6.2.	tetra(propinyl)tetra(3,4 diethylpyrrol) . . . . .	37
6.3.	tetra(methylphenyl)TBP . . . . .	38
6.3.1.	1.Stufe: Zinktolylacetat . . . . .	38
6.3.2.	2.Stufe: Zn-tetra(methylphenyl)TBP . . . . .	38
6.3.3.	3.Stufe: Demetallierung zu tetra(tolyl)tetrabenzoporphyrin	39
6.4.	Pt(II)-mono(O-Ethylphenyl)-tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin	40
6.4.1.	1.Stufe: Zn-mono(O-Ethylphenyl)-tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin	40
6.4.2.	2.Stufe: Demetallierung zu monoOEttriFPhenTBP . . . . .	40
6.4.3.	3.Stufe: Platinierung . . . . .	42
6.5.	Verbrückung von Pt(II)tertbutylbenzoporphyrin mittels Scholl-reaktion . . . . .	42
6.6.	Verbrückung von PttBumonoAzaTBP mittels Scholl Reaktion	43
<b>7.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
7.1.	5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan . . . . .	45
7.2.	di-(pentafluoro)-di-(Phenyl-Propinyl)porphyrin . . . . .	46
7.3.	tetra(propinyl)tetra(3,4 diethylpyrrol) . . . . .	47
7.4.	Zinktolylacetat . . . . .	47
7.5.	Zn-tetra(tolyl)tetrabenzoporphyrin . . . . .	48
7.6.	tetra(tolyl)tetrabenzoporphyrin . . . . .	49



## Inhaltsverzeichnis

7.7. ZnmonoOEttriFPhenTBP . . . . .	50
7.8. mono(O-ethylphenyl)tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin .	50
7.9. PtmonoOEttrFPhenTBP . . . . .	52
7.10. Schollreaktion . . . . .	53
7.10.1. Pt(II)tertbutylbenzoporphyrin . . . . .	53
7.10.2. PttBumonoAzaTBP . . . . .	58
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>61</b>
<b>Literatur</b>	<b>65</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Jablonsky-Termschema [3] . . . . .	8
3.1. (A) Lumineszenzabnahme in Gegenwart von Sauerstoff; (B) Stern-Volmer-Plot . . . . .	16
3.2. Aufbau eines Implantierbaren Glucosesensors . . . . .	18
4.1. Porphin: Grundstruktur von Porphyrinen . . . . .	19
4.2. Vitamin B 12 . . . . .	20
4.3. Chlorophyll A . . . . .	21
4.4. Arylethynylporphyrine . . . . .	22
4.5. (A) tetraaryl-tetrabenzoporphyrin und (B) tetranaphthotetrabenzoporphyrin . . . . .	23
4.6. oxidative Aromatisierung . . . . .	24
4.7. Synthese von meso-meso-verknüpften Porphyrinen . . . . .	24
4.8. Synthese von direkt-verknüpften Diporphyrinen . . . . .	25
5.1. Mechanismen der Scholl-Reaktion:(a) Arenium-Kation Mechanismus; (b) Radikal-Kation-Mechanismus . . . . .	28
5.2. Schollreaktion zu Triphenylen . . . . .	29
5.3. Synthese von hexaphenyl-1/2HBC und hexaphenyl HBC . . . . .	29
6.1. NMR-Spektrum von Pentafluorodipyrrromethan nach der Reaktion, aufgenommen in $CDCl_3$ . . . . .	34
6.2. H-NMR von 5-(Pentafluorophenyl)dipyrrromethan nach Aufreinigung mit Säule . . . . .	35
6.3. H-NMR von 5-(Pentafluorophenyl)dipyrrromethan nach Extraktion . . . . .	36
6.4. Absorptionsspektrum von DiPF <sub>5</sub> diphenylethynylporphyrin . . . . .	37
6.5. Absorptionsspektrum von tetra(propinyl)tetra(3,4 diethylpyrrol . . . . .	38
6.6. H-NMR von Zntetra(tolyl)tetrabenzoporphyrin . . . . .	39

## Abbildungsverzeichnis

6.7.	H-NMR von Zn-mono-O-ethyl-tri(fluorophenyl)TBP . . . . .	41
6.8.	Absorptionsspektrum von PtmonoOEttrFPhenTBP . . . . .	42
6.9.	Anregung von PttBumonoAzaTBP . . . . .	43
6.10.	Emission von PttBumonoAzaTBP . . . . .	44
7.1.	Synthese von 5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan . . . . .	45
7.2.	Synthese von di-(pentafluoro-die-(Phenylpropinyl)porphyrin	46
7.3.	Fluoreszenzspektrum von PttBuTBP nach der Schollreaktion	55
7.4.	theoretisches Massenspektrum von PttBuTBP . . . . .	56
7.5.	Massenspektrum von PttBuTBP . . . . .	57

# **Teil I.**

## **Theorie**



# 1. Einleitung

In dieser Arbeit werden Porphyrine und ihre Lumineszenz-Eigenschaften besprochen. Lumineszenz ist eine wichtige Eigenschaft in der Analytik und wird beispielsweise für optische Sensoren angewendet. Zur Lumineszenz gehören verschiedene Arten wie Photolumineszenz, Thermolumineszenz oder Chemi- oder Biolumineszenz. Hier werden auch die verschiedenen Übergänge zwischen elektronischen Zuständen (internal conversion, Fluoreszenz, Phosphoreszenz) beschrieben. Porphyrine bilden eine essentielle Gruppe in der Natur (Hämgruppe, Chlorophyll, Vitamin B<sub>12</sub>) und verschiedene wissenschaftlichen Bereichen und können als Indikatoren eingesetzt werden. Für die Synthese von längerwelligeren Porphyrinen eignet sich die Scholl-Reaktion, die in letzter Zeit wieder an Bedeutung gewonnen hat.

Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Synthesen von Benzoporphyrinen durchzuführen und die Eigenschaften dieser zu charakterisieren. Die Synthesemethoden reichen von Kondensation, über Schmelzreaktionen bis zur Scholl-Reaktion. Zur Reinigung wurden meist Extraktionen oder Säulenchromatographie mit Kieselgel oder Aluminiumoxid verwendet. Zur Charakterisierung standen  $H^1$ -NMR-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie oder Fluoreszenzspektroskopie zur Verfügung.





## 2. Lumineszenz

Der Begriff Lumineszenz leitet sich vom lateinischen *lumen*= kaltes Licht ab und bezeichnet eine außergewöhnliche Leuchterscheinung unterhalb der Glühtemperatur, die beim Übergang vom angeregten Zustand zum Grundzustand entsteht. Je nach Anregung unterscheidet man verschiedene Arten von Lumineszenz.

### 2.1. Arten der Lumineszenz

#### **Photolumineszenz (Fluoreszenz, Phosphoreszenz):**

Lichtabsorption bewirkt, dass das Material elektronisch angeregt wird und dann durch spontane Photonen-Emission (Licht wird ausgesendet in niedrigere Energiezustände zurückkehrt.

#### **Radiolumineszenz:**

Ein Stoff kann durch Ionisationsstrahlen angeregt werden. Dies läuft ähnlich wie bei der Thermolumineszenz ab.

#### **Kathodolumineszenz:**

Ein Elektronenstrahl kommt aus einer Elektronenquelle und prahlt auf eine Festkörperoberfläche auf und worauf diese dazu angeregt wird, Licht auszusenden.

#### **Elektrolumineszenz:**

Sie ist auch unter dem Begriff Destriau-Effekt bekannt. Wird ein elektrisches Feld an einen Festkörper angelegt, wird dieser dazu verleitet elektromagnetische Strahlung auszusenden. Durch Wechsel- oder Gleichspannung kann diese Art der Anregung erfolgen.

#### **Thermolumineszenz:**

Nach Speicherung der Energie im Kristallgitter, kann diese durch Erhitzung freigesetzt werden.

## 2. Lumineszenz

### **Chemilumineszenz:**

Durch einen chemischen Prozess wird sichtbares Licht emittiert. Ausgangsstoffe für Chemilumineszenz-Reaktionen sind Luminophore. Bei den meisten Chemilumineszenz-Reaktionen entsteht zunächst ein instabiles Intermediat mit einer Peroxid-Brücke, dessen energiereiches Zerfallsprodukt einen Charge-Transfer-Komplex mit einem Farbstoffmolekül bildet und Energie an dieses abgibt. Das angeregte Farbstoffmolekül sendet dann ein Lichtquant aus, dessen Wellenlänge von der Struktur des verwendeten Farbstoffs abhängt.

### **Biolumineszenz:**

Sie ist eine Form der Chemilumineszenz und beschreibt die Fähigkeit von Lebewesen selbst oder mit Hilfe von Symbionten Licht zu erzeugen. Wenn das Tier zum Selbstleuchten in der Lage ist, bezeichnet man dies als primäres Leuchten. Wenn jedoch das Leuchten durch symbiontische Bakterien entsteht, wird es sekundäres Leuchten genannt. [1]

## 2.2. physikalisch-chemische Grundlagen

Elektromagnetische Strahlung kann ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand versetzen. Die Rückkehr des Systems in den Grundzustand kann durch spontane oder stimulierte Emission passieren. Zwischen LUMO (lowest occupied molecule orbital) und HOMO (highest occupied molecule orbital) ist der Energieunterschied größer als die Anregungsenergie  $A$  für den Übergang vom Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand  $S_1$ . Durch verschiedene Elektronen-Wechselwirkungen wie der Coloumb-Term  $J$  oder Austauschterm  $2K$  kann dies ausgedrückt werden. Die Aufspaltung von Singulett und Triplett ergibt näherungsweise 2 K. Der unterste Triplettzustand ( $T_1$ ) befindet sich immer unter dem ersten Singulett-Zustand ( $S_1$ ), weil  $K$  größer als 0 ist. Die Anregungsenergien von Molekülen mit gleichem HOMO-LUMO-Abstand können unterschiedlich sein. Der Übergang zwischen HOMO und LUMO ist nicht gleich  $S_0 \rightarrow S_1$  (energieärmster Übergang), was an der Konfigurationswechselwirkung liegt.

Wie bei Atomen sind für zwei- oder linear mehratomige Moleküle Auswahlregeln aufgestellt worden, die erlaubten Übergänge zwischen zwei

## 2.2. physikalisch-chemische Grundlagen

verschiedenen elektronischen Zuständen aufzeigen.

**1.Spinverbot:** Während des Übergangs ist die Veränderung von Gesamtspin  $S$  und Multiplizität ( $M = 2S + 1$ ) nicht erlaubt. Singulettzustände dürfen in Singulettzustände, nicht aber in Triplettzustände übergehen.

**2.Symmetrie-Verbot:** Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität sind verboten, z.B. sind  $g \rightarrow u$ ,  $u \rightarrow g$ - Übergänge erlaubt, aber  $g \rightarrow g$ ,  $u \rightarrow u$ -Übergänge nicht ( $g$  = symmetrisch,  $u$  = unsymmetrisch bezüglich ihrer Inversion). Die Erniedrigung der Symmetrie kann durch Kernbewegungen bewirkt werden und so können diese verbotenen Übergänge doch stattfinden.

**3.Überlappungsverbot:** Wenn sich die beiden Orbitale, die sich im Elektronenübergang befinden, nicht oder nur kaum räumlich überlappen, so tritt das Verbot ein. Beobachtbar ist dies bei intermolekularen Charge-Transfer-Übergängen, bei dem im Komplex der Elektronenübergang vom Donator auf das Akzeptor-Molekül erfolgt.

Die verschiedenen Übergänge von Elektronen zeigen, dass die Verbote die Regel und erlaubte Übergänge nur Ausnahmen sind. [2]

### 2.3. Übergänge zwischen elektronischen Zuständen

**strahlende Prozesse**  
 A: Absorption  
 F: Fluoreszenz  
 P: Phosphoreszenz

**strahlungslose Prozesse**  
 SID: strahlunglose Desaktivierung

**Konvertierung**  
 IC: internal conversion  
 ISC: inter system crossing

↑↓ Spinpaar

Die Singulett-Zustände werden dabei als  $S_0$  (Grundzustand),  $S_1$ ,  $S_2$ ... und die Triplett-Zustände als  $T_1$ ,  $T_2$  bezeichnet. Auf einige dieser Vorgänge wird genauer eingegangen.

Dabei handelt es sich um einen Übergang ohne Strahlung zwischen zwei elektronischen Zuständen mit der gleichen Spinmultiplizität. Auf diesen Prozess folgt in Lösung eine Schwingungsrelaxation auf den niedrigsten Schwingungslevel des letzten elektronischen Zustandes. Stösst das angeregte Molekül mit Lösungsmittelmolekülen zusammen, kann die Schwingungsenergie übertragen werden. Wegen des großen Energieunterschiedes ist internal conversion vom  $S_1$  in den Grundzustand zwar möglich, aber nicht sehr effektiv. Übergänge  $S_2 \rightarrow S_1$  findet daher eher statt. Interne Conversion von  $S_1$  zu  $S_0$  steht in direkter Konkurrenz zu Fluoreszenz und zu intersystem crossing.

## 2.3. Übergänge zwischen elektronischen Zuständen

### 2.3.2. Fluoreszenz

Als Fluoreszenz bezeichnet man das Aussenden von Photonen bei der Rückkehr von  $S_1$ - in den  $S_0$ -Zustand. Das Fluoreszenzspektrum liegt auf höheren Wellenlängen (niedrigerer Energie) als das Absorptionsspektrum, weil Energie durch Schwingungsrelaxation verlorengeht. In den meisten Fällen überlappt das Absorptionsspektrum teilweise das Fluoreszenzspektrum, was laut der Stokes-Regel nicht sein sollte. Der Abstand (ausgedrückt in Wellenzahlen) zwischen dem ersten Absorptionsband und dem Maximum des Fluoreszenzbandes wird als Stokesshift bezeichnet. Die Emission von Licht und die Anregung sind gleich schnell und betragen ca.  $10^{-15}$ s. Angeregte Moleküle verbleiben im  $S_1$  Zustand für eine bestimmte Zeit (Picosekunden bis Nanosekunden), bevor sie ein Photon emittieren oder in andere Zustände übergehen. Der beschriebene Prozess ist spontan, kann aber auch unter bestimmten Umständen stimuliert werden.

### 2.3.3. intersystem crossing

Intersystem crossing ist ein strahlungsloser Übergang zwischen zwei isoenergetischen Schwingungszuständen, die zu elektronischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität gehören. Ein Beispiel dafür wäre der Übergang von Singulett- in den Triplett-Zustand. Übergänge von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ist zwar verboten, kann aber über eine Spinbahnkupplung, die groß genug ist, ermöglicht werden. Von den Singulett- und Triplettzuständen hängt es ab, ob Intersystem crossing überhaupt stattfinden kann. Wenn der Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  ein  $n \rightarrow n^*$  Typ ist, kann intersystem crossing effizient sein. Die Anwesenheit von schweren Atomen begünstigen Spinbahnkupplung und bevorzugen intersystem crossing.

### 2.3.4. Phosphoreszenz

Bei Raumtemperatur in Lösung ist das strahlungslose Zurückfallen vom Triplettzustand  $T_1$  bevorzugt gegenüber dem Zurückfallen mit Strahlung (Phosphoreszenz). Der Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  ist eigentlich verboten (wegen

## 2. Lumineszenz

Spinbahnkupplung aber möglich) und die Strahlungsrate ist sehr niedrig. Nicht nur bei niedriger Temperatur oder in einem starren Medium kann Phosphoreszenz beobachtet werden, sondern es gibt auch Farbstoffe, die bei Raumtemperatur effiziente Phosphoreszenz zeigen. Wenn die Lebensspanne am Triplettzustand lange genug ist, kann unter diesen Bedingungen Phosphoreszenz in einem Zeitbereich von Sekunden oder sogar Minuten oder länger beobachtet werden. Das Phosphoreszenzspektrum ist auf höheren Wellenlängen angesiedelt als die Fluoreszenzspektrum, weil die Energie vom niedrigsten Schwingungszustand vom Triplettzustand  $T_1$  niedriger ist als die vom Singulettzustand  $S_1$ .

### 2.3.5. thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz

Umgekehrtes intersystem crossing  $T_1 \rightarrow S_1$  kann auftreten, wenn die Energiedifferenz zwischen  $S_1$  und  $T_1$  klein ist und die Lebensspanne vom  $T_1$ -Zustand lang genug ist. Dies geschieht mit derselben spektralen Verteilung wie die normale Fluoreszenz, aber mit einer längeren Halbwertszeitkonstanten, weil die Moleküle im Triplettzustand bleiben, bevor sie zum  $S_1$ -Zustand emittieren. Diese Fluoreszenzemission ist thermisch aktiviert, d.h mit steigender Temperatur steigt die Effizienz.

### 2.3.6. Triplett-Triplett-Übergang

Wenn ein Molekül angeregt wurde und den Triplett Zustand  $T_1$  erreicht, kann es andere Photonen von verschiedenen Wellenlängen absorbieren, weil Triplett-Triplett-Übergänge erlaubt sind. Diese Übergänge können beobachtet werden, wenn die Menge an Molekülen im Triplett-Zustand groß genug ist. [4]

### 2.3.7. Lumineszenz-Löschung

Dieser Effekt bezeichnet Vorgänge, die eine Abnahme in der Intensität der Fluoreszenz eines Fluorophors zur Folge haben, ohne dass der Fluorophor

### 2.3. Übergänge zwischen elektronischen Zuständen

zerstört wird. Die Lumineszenzlöschung ist reversibel, d.h. beim Entfernen des Quenchers stellt sich die Lumineszenz wieder ein.

Beim dynamischen Quenching wird die Energie des angeregten Fluorophors durch den Zusammenstoß mit einem Quenchemolekül auf dieses Quenchemolekül übertragen, wobei die Energie in Wärme übergeht.

Beim statischen Quenching bilden Fluorophor und Quenchemolekül einen Komplex, dessen Fluoreszenz verringert ist oder ganz ausbleibt.





## 3. Sensoren

### 3.1. Definition

Als Sensoren werden Messfühler bezeichnet, welche z.B. optische, akustische, elektrische, magnetische oder auch stoffspezifische Signale empfangen und dies in einer verarbeiteten Form weiterleiten. Dabei ist die Reversibilität sehr wichtig.

Chemische Sensoren bestehen aus einem Stoffe erkennenden Teil und einem Messwertumwandler, der die Information im zu analysierenden Medium (Gas, Flüssigkeit) in ein elektrisches oder optisches Signal umändert.

Biochemische Sensoren enthalten eine biochemische oder biologische Komponente (Enzym, Antikörper, Zelle, Mikroorganismen) in Verbindung mit einem physikalisch-chemischen Messprinzip (Elektroden: Potenziometrie oder Amperometrie, Fluoreszenz u.a.).

Den Wechselwirkungsprozessen zwischen Analyt und Sensoren liegen physikalisch-chemische oder biochemische Mechanismen bzw. Prinzipien zugrunde:

Physiosorption, van der Waals-Kräfte und Chemisorption, Oberflächen-, Volumen-, Korngrenzen-, Grenzflächen- und Dreiphasen-Reaktionen, Reaktionen mit Käfigverbindungen und spezifische Reaktionen in Biosensoren. Zu den physikalisch-chemischen Grundlagen der Analytik mit Sensoren gehören thermodynamische und kinetische Aspekte, angefangen von der Zustandsfunktion, dem Prinzip der Minimierung der freien Energie bzw. freien Enthalpie (Gibbs'sche Energie), der Berechnung der Zustandssumme, Berechnungen zur heterogenen Katalyse bis hin zur Aufstellung von Energiediagrammen und Funktionen zur Reaktionsgeschwindigkeit.

Man unterscheidet unter Verwendung der genannten thermodynamischen und kinetischen Grundlagen drei Arten von Sensorprinzipien: Gleichgewichtssensoren (thermodynamische Gleichgewichte), umsatzratenbestim-

### 3. Sensoren

mende Sensoren (unter kinetischen Fließgleichgewichtsbedingungen) und Einwegsensoren (ohne Reversibilität des Reaktionsprinzips). [5]

## 3.2. optische Sensoren

Die Glasfasertechnik spielt bei der Entwicklung optischer Sensoren eine wichtige Rolle. Weil Glasfaserlichtleiter kleine Durchmesser aufweisen, begünstigt dies die Herstellung von Glasfaserlichtleitern, die bei der Konstruktion von in-vivo-Sensoren Anwendung finden. Mit diesen kann man z.B. in Körperflüssigkeiten messen. Der in vivo-pH-Optosensor auf faseroptischer Basis besteht aus einer kleinen Cellulose-Dialyseröhre, in der sich der Indikator Phenolrot (gebunden an Polyacrylamid-Partikel) und etwa 1 µm große Polystyrolkugeln als Füllung befinden. Die Dialyseröhre ist direkt an ein Lichtleiterpaar aus Kunststoff gekoppelt. Das eingestrahlte Licht wird an den Polystyrol-Kugeln (Indikatorkugeln), die mit Körperflüssigkeit in Kontakt stehen, gestreut und ändern ihr Lichtabsorptionsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Das über die zweite Lichtfaser zurückgestrahlte Licht wird schließlich auf eine Photodiode übertragen. [5]

### 3.2.1. Faseroptische Sensoren

Diese Art von Sensoren findet auch Einsatz in Fließsystemen. Durch Remissionsmessung ( Wiederaussendung von einfallenden Wellen oder Teilchen) werden die pH-abhängigen Absorptionsänderungen bestimmt. Bei Faseroptischen Sensoren in Polymeren wird der Lumophor in Silica-Gel-Kugeln integriert und getrocknet. Dann wird er mit einem Silicon-Prepolymer homogen vermischt, für 12 h bei 40°C ausgehärtet. Das Silikon wird dann in heißes Wasser getaucht um es zu füllen. Das in den Sensor eindiffundierte Wasser verändert die Polarität in Umgebung des Farbstoffes. Dies führt zu einer kontinuierlichen hypsochromen Verschiebung der Absorption in Abhängigkeit vom Wassergehalt. [6] Beim Ammoniak-Optosensor wird der Analytstrom vom Indikatorsystem getrennt (durch eine weiße permeable Teflon-Membran) und kann so kontinuierlich gemessen werden. Die Änderung der Farbe, die an der Grenzfläche auftritt, kann ermittelt werden.

### 3.3. optische Sauerstoffsensoren

Die Fluorometrie wird genauso wie die Photometrie in Optosensoren verwendet. Lichtleiter können auch direkt chemisch beschichtet werden. An einem Ende wird der Lichtleiter mit Licht einer Leuchtdiode durchstrahlt, und wird mittels Photodiode registriert. Beim Durchstrahlen der gassensitiven Beschichtung wird der Grenzwinkel eingehalten, um eine intern an der Grenzschicht Polymer/Luft zu reflektieren. Wenn Moleküle des Analyten die Schicht durchwandern setzen sie sich mit der vorhandenen Reagenz. Der intern reflektierte Lichtstrahl wird somit abgeschwächt.[5]

Bei planaren Optoden basiert die Messung auf der Verwendung von spezifischen Fluoreszenzfarbstoffen, die kurzfristig mit Licht einer oder mehrerer spezieller Wellenlängen angeregt werden. Der Farbstoff wird in einer Polymermatrix fixiert und auf das untersuchende Medium aufgebracht. Die Messung erfolgt z.B. mit CCD-Kamera außerhalb des Mediums. Damit ist auch nicht-invasive Erfassung möglich.

#### 3.2.2. optothermische Sensoren

Neben den oben vorgestellten Sensoren werden auch optothermische (photoakustische) Sensoren eingesetzt. Materie wird mit Licht z.B. im IR-Bereich für  $\text{CO}_2$  oder  $\text{NO}_2$  Analysen bestrahlt und wenn die IR-Strahlung absorbiert wird, so vergrößert sich das Gasvolumen und dieser Druckanstieg stellt das Messsignal dar. [5]

### 3.3. optische Sauerstoffsensoren

In Wissenschaft und Technik spielt Sauerstoff als Analyt eine wichtige Rolle. Dies kann über optische Sensoren, die nichtinvasiv oder minimal invasiv (invasiv= in Gewebe eindringend) und austauschbar sind, überprüft werden. Sie können leicht verkleinert werden und die Sauerstoffdichte in einem Volumen oder über einer Oberfläche messen. Als UV-Vis Sauerstoffindikatoren werden vor allem luminiszierende Metallkomplexe verwendet, z.B. Ruthenium(II)polypyridyl-Komplexe, Platin(II) und Palladium(II)-Porphyrine oder Iridium(III)-Coumarine. [6]

### 3. Sensoren

Das Messprinzip eines optischen Sauerstoffsensors basiert auf der optischen Messung der Sauerstoffkonzentration. Auf die Spitze eines optischen Kabels wird ein chemischer Film geklebt, der die Phosphoreszenzeigenschaften misst, die von der Sauerstoffkonzentration abhängen. Die Phosphoreszenz ist am Maximum, wenn kein Sauerstoff vorhanden ist. Wenn  $O_2$ -Moleküle mit dem Film zusammenstossen, löschen sie die Photolumineszenz aus. In einer festgelegten Sauerstoffkonzentration werden bestimmt viele  $O_2$ -Moleküle mit dem Film zu jeder Zeit zusammenstossen und die Phosphoreszenz-Eigenschaften werden stabil sein.

Das Signal-Sauerstoff-Verhältnis ist nicht linear und eine Optode ist am empfindlichsten, wenn die Sauerstoffkonzentration niedrig ist. Das heißt, dass die Empfindlichkeit sinkt, wenn die Sauerstoffkonzentration steigt. Der Optodensensor kann im gesamten Bereich von 0-100% Sauerstoffsättigung im Wasser arbeiten. Kein Sauerstoff wird verbraucht und deswegen ist der

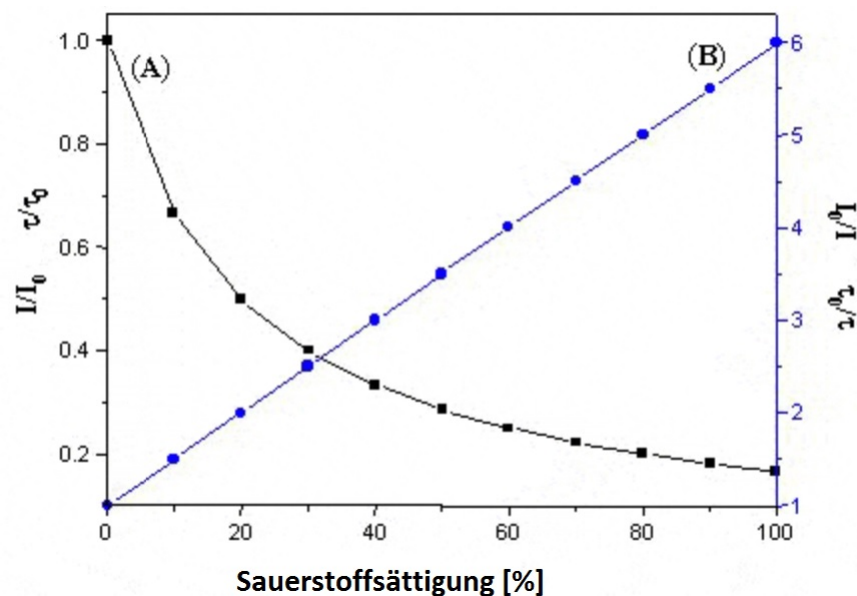


Abbildung 3.1.: (A) Lumineszenzabnahme in Gegenwart von Sauerstoff; (B) Stern-Volmer-Plot

Sensor unempfindlich gegenüber Rührung (diese kann das Signal schneller stabilisieren). Diese Art von Sensor kann für in-situ und Echtzeit- Beobachtung der Sauerstoffproduktion in Wasserabspaltenden Reaktionen benutzt

### 3.3. optische Sauerstoffsensoren

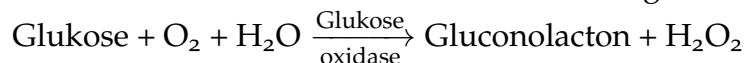
werden. [7]

Die oben beschriebenen Sauerstoffsensoren haben auch Grenzen. Diese Sensoren können nicht in mehrfachstreuenden und fluoreszierenden Materialien (z.B. Chlorophyll) enthaltenden Medien benutzt werden. UV-Vis Indikatoren sind nicht für Messungen in Unterhautgewebe geeignet, weil es zu hohen Streuverlusten kommt und weil Blut Licht im sichtbaren Bereich absorbiert.

Dafür können NIR-Sauerstoff-Indikatoren verwendet werden, die den Vorteil haben, weniger zu streuen, weniger Autofluoreszenz zu haben und das Messungen im Gewebe möglich sind [6]

#### 3.3.1. Implantierbare Glukose-Sensoren

Das Prinzip dieser Sensoren ist, dass Glukose in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser von dem Enzym Glukose-Oxidase zu Gluconolacton umgewandelt wird und die Abnahme des Sauerstoffs gemessen wird:



Implantierbare Glukose-Sensoren könnten bei der Diabetes-Überwachung helfen und verlassen sich auf Sauerstoffindikatoren als Transduktoren. Sie sollen unter der Haut implantiert werden und vitale Analyten wie Glukose oder Sauerstoff überwachen. Solche "Tattoos" werden über die Haut angeregt und interagieren mit einer Photodiode oder einer CCD-Kamera. [6]

### 3. Sensoren

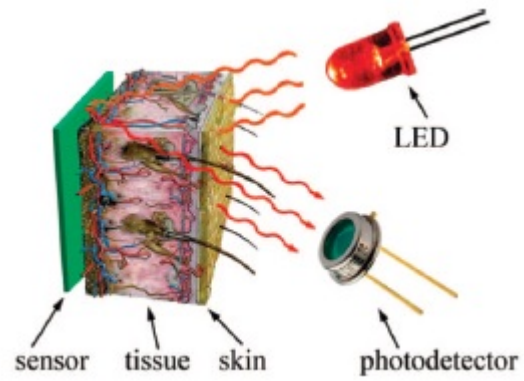


Abbildung 3.2.: Aufbau eines Implantierbaren Glucosesensors

## 4. Porphyrine

Porphyrine sind organisch-chemische Farbstoffe, die aus 4 Pyrrol-Ringen (Tetrapyrrol) bestehen, die durch vier Methingruppen zyklisch miteinander verbunden sind. Beispiele für Porphyrine sind das Chlorophyll (Farbstoff in Pflanzen) und das Häm in den Proteinen Hämoglobin und den verschiedenen Cytochromen.

Sie können als Farbstoff und als Elektronenüberträger dienen.

### 4.1. biologische Bedeutung

Eine essentielle Rolle spielen Porphyrine im Stoffwechsel der Lebewesen. Im Gegensatz zu anderen Naturstoffen (Aminosäuren, Kohlenhydrate, Lipide) werden sie nicht als Substrate im Stoffwechsel benutzt, sondern sie finden Anwendung als Katalysatoren oder Coenzyme und sind als solche an der biologischen Oxidation und am Sauerstofftransport beteiligt. Da sie als Farbstoffe aktiv sind, geben sie den Proteinen ihre charakteristische Farbe (Chromoproteine). Porphyrine leiten sich vom Porphin ab, das aber so nicht in der Natur vorkommt. Natürliche Porphyrine sind durch ihre

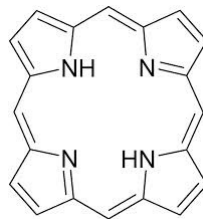


Abbildung 4.1.: Porphin: Grundstruktur von Porphyrinen

## 4. Porphyrine

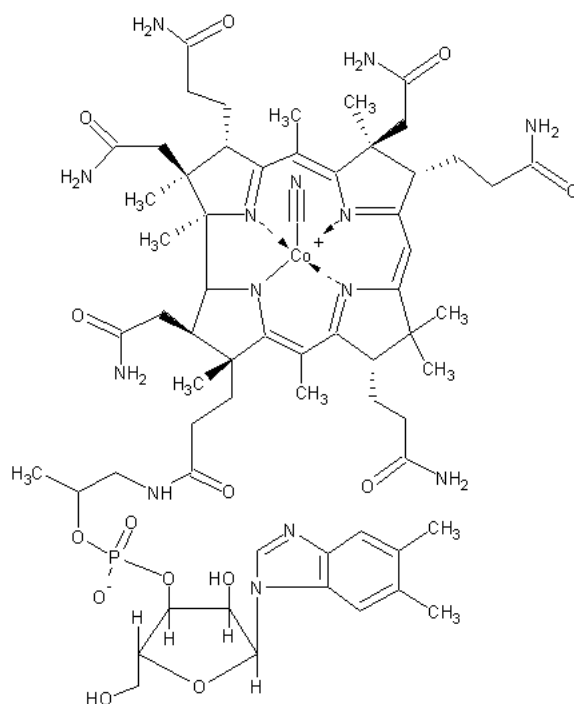


Abbildung 4.2.: Vitamin B 12

Substituenten charakterisiert. Bei der Biosynthese entstehen zunächst die Porphyrinogenderivate, die einen höheren Sättigungsgrad besitzen und durch Dehydrierung zu Porphinderivaten werden. Eine für ihre biologische Funktion wichtige Eigenschaft ist ihre Neigung zur Chelatbildung von Metallen (Fe, Mg, Zn). Viele Eisen-Porphyrinverbindungen zeigen eine tiefrote Farbe.[8]

### 4.2. Arylethynylporphyrine

Die Ethynyl-Funktionalität verlängern das konjugierte  $\pi$ -System des Porphyrins und entfernt die sterische Barriere zwischen Phenylgruppe und dem Porphyrin-Makrozyklus und erweitert die Konjugation über die Achsen des Moleküls. Solche Modifikationen führen zu Rotverschiebungen der B- und Q-Regionen. Die erweiterte Konjugation erleichtert die elektronische



#### 4.2. Arylethynylporphyrine

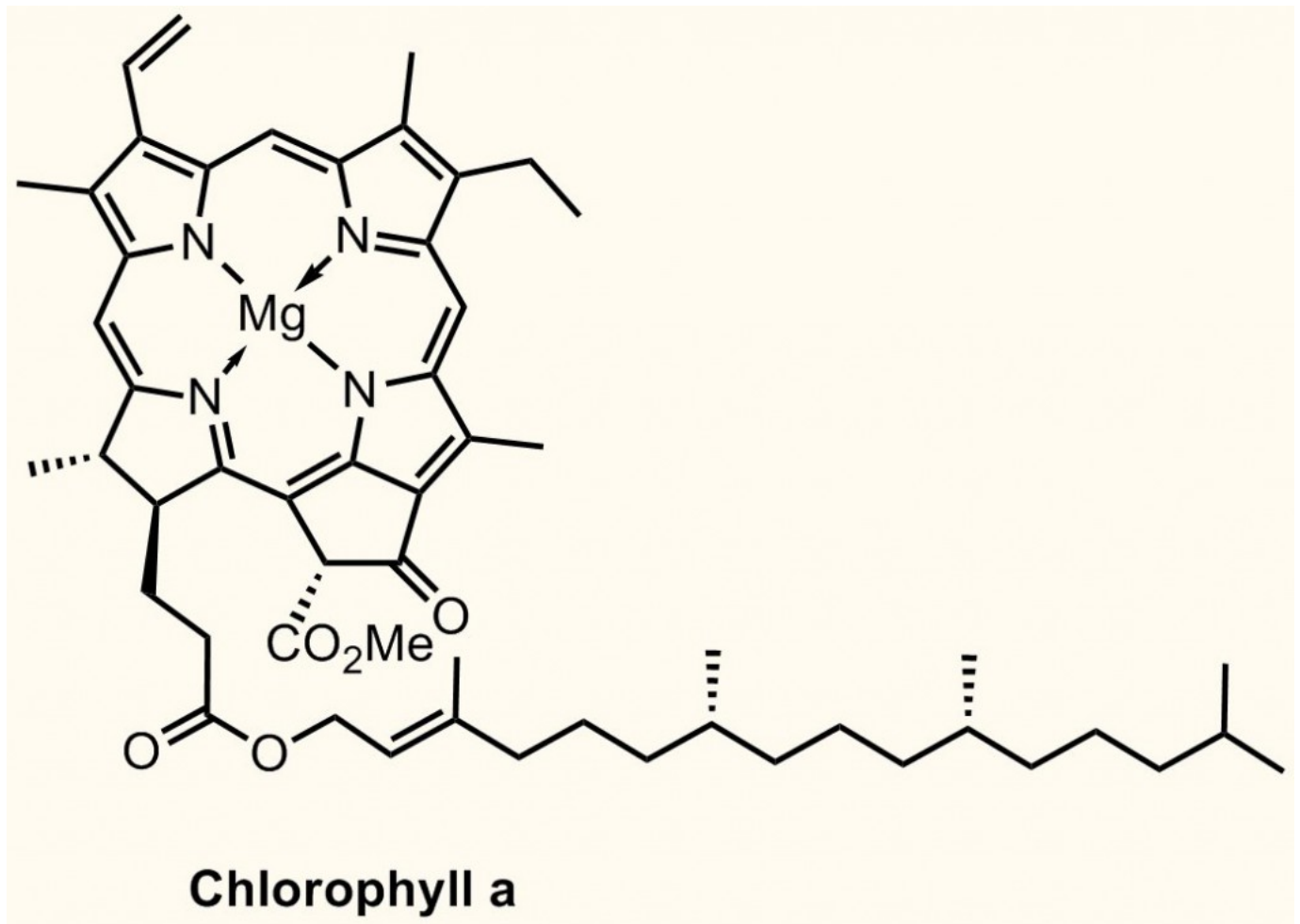
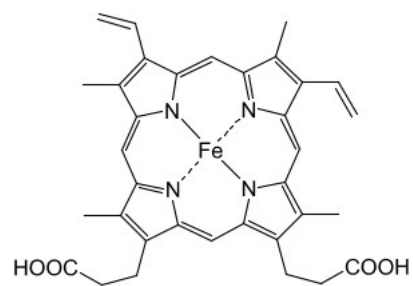


Abbildung 4.3.: Chlorophyll A



#### 4. Porphyrine

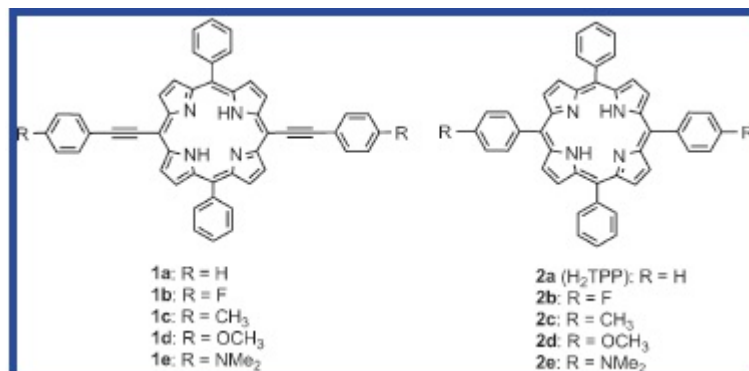


Abbildung 4.4.: Arylethynylporphyrine

Kommunikation zwischen Porphyrin und den funktionellen Gruppen. Arylethynyl Porphyrine werden in verschiedenen Bereichen, z.B. künstliche photosynthetische Systeme oder nichtlineare optische Materialien angewendet. Während Metall (Zn, Cu, Ni, Fe) Arylethynylporphyrine weit erforscht sind, gibt es nur wenige Studien zu metallfreien Arylethynylporphyrinen. Unter den richtigen Bedingungen, weisen manche metallfreie Porphyrine Hyperporphyrin-Spektren auf, die nicht mit den Vier-Orbital-Porphyrin-Model beschrieben werden können. Stattdessen entsteht ein Charge-Transfer-Übergang zwischen Substituent und Porphyrin-Ring. Diese Übergänge entstehen bei niedrigerer Energie und mit höherer Intensität als normale Porphyrin Q-Band Übergänge.

Protonierung an den zentralen Stickstoff-Atomen resultiert in nichtplanare Verzerrungen im Porphyrin-Makrozyklus und bewirkt eine Veränderung in den photophysikalischen Eigenschaften wie rotverschobene Absorptions-Spektren, größeren Stokes-Shift, größere Fluoreszenzlinien und verkürzte Anregungs-Lebensspanne. [9]

### 4.3. $\pi$ -erweiterte Porphyrine

Porphyrine, die über Verschmelzung mit externen aromatischen Ringen erweitert wurden, besitzen rot-verschobene Absorptionsbanden und starke Lumineszenz bei Raumtemperatur. Die einfachsten Porphyrine in dieser

#### 4.3. $\pi$ -erweiterte Porphyrine

Gruppe, meso-tetraaryltetrabenzoporphyrine wurden schon in biomedizinischen und nichtlinearen optischen Anwendungen benutzt. Tetranaphthoporphyrine wurden nur wenig studiert. Die Erweiterung auf Naphtalo am Pyrrolring führt zu einer Reihe von isomerischen Tetranaphthaloporphyrinen. Tetra[2,3]naphthaloporphyrine (TNP) und meso-tetraaryltetra[2,3]-naphthaloporphyrine ( $\text{Ar}_4\text{TNP}$ ) sind höher symmetrisch und haben stärkere spektrale Übergänge. TNPs können durch die Retro-Diels-Alder Reaktion

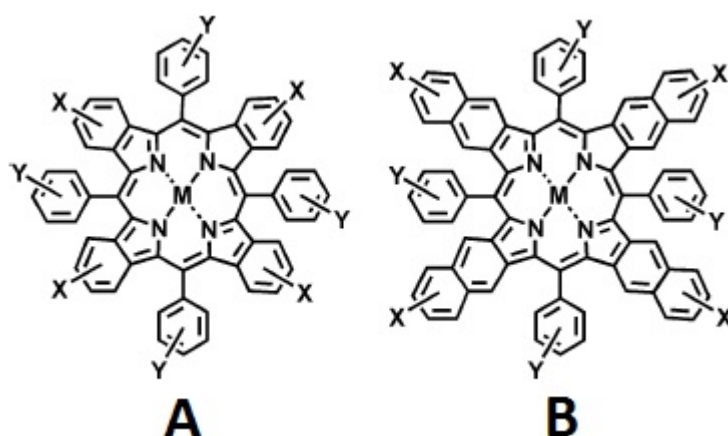


Abbildung 4.5.: (A) tetraaryltetrabenzoporphyrin und (B) tetranaphthotetrabenzoporphyrin

(Umkehrung der Diels-Alder-Reaktion, kann durch Energiezufuhr oder Säuren herbeigeführt werden) hergestellt werden. Diese Methode kann aber keine Substituenten in den aromatischen Ring einbinden.

Eine andere Methode wäre eine oxidative Aromatisierung vom Porphyrinen mit nichtaromatischen Cyclohexen-Ringen. Mit dieser Methode können polyfunktionalisierte  $\text{Ar}_4\text{TBP}$ s mit guten Ausbeuten synthetisiert werden, z.B. tetra[1,2]naphthaloporphyrine, mono[1,2] und di[1,2]naphthaloporphyrine und mono[2,3]naphthaloporphyrine. [10] Eine dritte Methode wäre die Template-Synthese

##### 4.3.1. meso-meso verknüpfte Porphyrine

Meso-meso-konjugierte Porphyrine wurden mittels Ag-unterstützten meso-meso-Kuppeln von 5,15-diaryl-substituierten  $\text{Zn(II)}$ -Porphyrinen zu bis zu

#### 4. Porphyrine

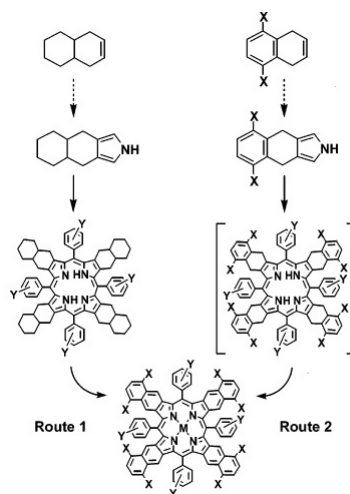


Abbildung 4.6.: oxidative Aromatisierung

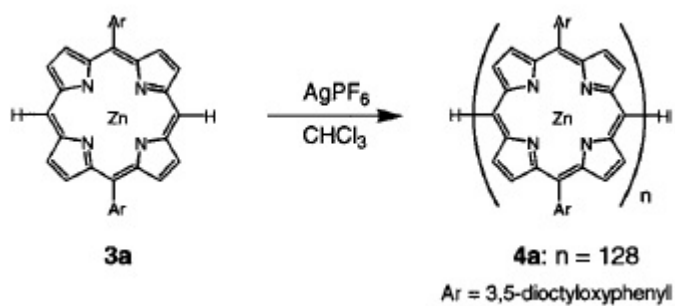


Abbildung 4.7.: Synthese von meso-meso-verknüpften Porphyrinen

#### 4.3. $\pi$ -erweiterte Porphyrine

128-teiligen Porphyrinen verknüpft. Diese sollte eines der längsten von Menschen hergestellten Molekülen überhaupt sein. Dieses 128mer ist in organischer Lösemittel löslich. Mittels Gel-Permeations-Chromatographie konnten diese sehr langen Moleküle getrennt werden. [11]

##### 4.3.2. direkt verknüpfte Diporphyrine

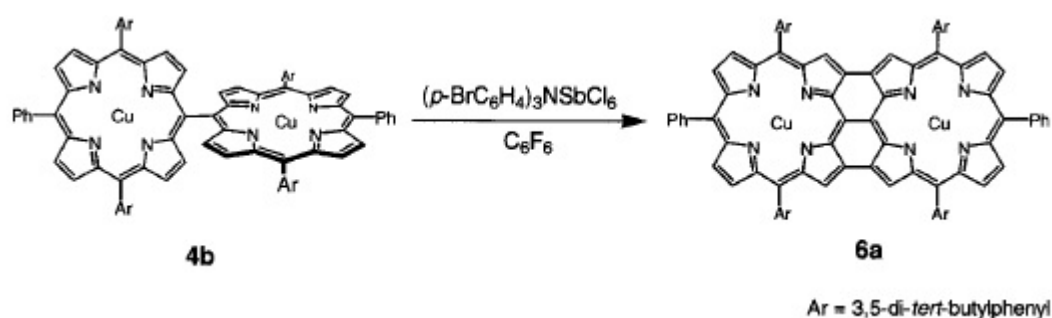


Abbildung 4.8.: Synthese von direkt-verknüpften Diporphyrinen

Zwei Porphyrin Ringe können verknüpft werden um eine coplanare Struktur zu bilden. Diese zeigen eine gepackte orthogonale Kristallstruktur, bei der die 3,5-di-tert-butylphenyl-Gruppe zum Cu(II)-diporphyrin zeigt. Es wird so zu einem unendlichen Netzwerk mit mehreren CH/ $\pi$ -Wechselwirkungen. Für **6a** erkennt man ein Q-Band bei 994 nm (nach rot-verschoben). [11]



## 5. Schollreaktion

Die Scholl Reaktion ist eine Kupplungsreaktion, bei der zwei Arenmoleküle unter Einfluss einer Lewis-Säure und einer Protonensäure miteinander reagieren. Entwickelt wurde die Methode vom Schweizer Chemiker Roland Heinrich Scholl (1865-1945). Diese Kondensation kann sowohl intermolekular als auch intramolekular verlaufen. Zum Einsatz kommen Lewis Säuren wie  $AlCl_3$  oder auch  $MoCl_5$ . In der Vergangenheit wurde die Reaktion eher wenig eingesetzt (hohe Umsatztemperaturen, geringe Ausbeuten, stark saure Katalysatoren, viele Nebenprodukte). Aber gerade ihr Einsatz in Kaskadenreaktionen, mit denen man komplexe aromatische Kohlenwasserstoffe oder Graphenstrukturen herstellen kann, machte sie wieder interessant. [12]

### 5.1. mögliche Mechanismen der Schollreaktion

In der Schollreaktion wird die oxidative Aryl-Aryl Kupplungsreaktion von Übergangsmetall-Halogenen beeinflusst. Diese dienen als Lewis-Säure und als Oxidans. Zwei mögliche Mechanismen der Schollreaktion wurden von Nenitzescu und Balaban vorgeschlagen.

Im Arenium-Kation-Mechanismus wird ein aromatisches Molekül protoniert und der resultierende elektrophilische  $\sigma$  Komplex reagiert mit einem anderen aromatischen Kern um eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu knüpfen. Deprotonierung ergibt das Zwischenprodukt und Dehydrogenierung erzeugt Aromatizität.

Im Radikal-Kationen-Mechanismus wird zuerst ein radikales Kation bei einer Ein-Elektronen-Oxidation des Startmaterials gebildet. Dann wird eine C-C-Verknüpfung mit einer aromatischen Gruppe geformt. Deprotonierung und der Verlust eines Wasserstoff-Atoms folgen. Ein arylisch radikalisches

## 5. Schollreaktion

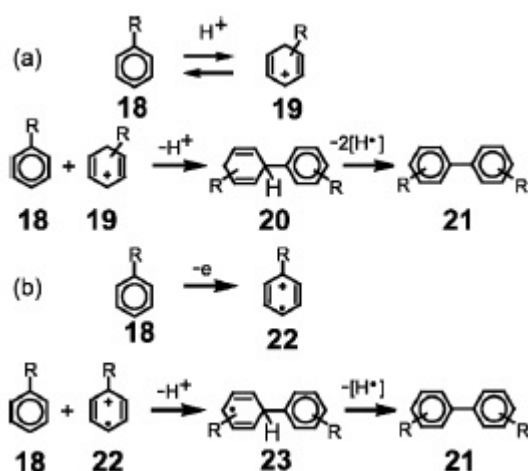


Abbildung 5.1.: Mechanismen der Scholl-Reaktion: (a) Arenium-Kation Mechanismus; (b) Radikal-Kation-Mechanismus

Kation wird unter oxidierenden Bedingungen zuerst gebildet. Wenn PAHs mit Lewis Säure oder konzentrierte Schwefelsäure behandelt werden, ergeben sich paramagnetischen Lösungen. Deshalb könnten radikale Kationen bei der Schollreaktion entstehen.[13]

## 5.2. oxidative Kupplung mit MoCl<sub>5</sub>

MoCl<sub>5</sub> ist ein schwarzer polymorpher kristalliner Feststoff, der luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist und deshalb in inerter Atmosphäre aufbewahrt wird. Das koordinativ ungesättigte MoCl<sub>5</sub> ist essentiell für elektrophile Anwendungen. Chlorierte Lösungsmittel, wie Dichlormethan, werden als Reaktionsmedium empfohlen.

Bei der Herstellung von hexa-peri-hexabenzocoronen aus hexaphenyl-benzen liefert die Zugabe von MoCl<sub>5</sub> die besten Resultate. Diese Reaktion wird später näher erklärt. Bei der oxidativen Zyklisierung von ortho-terphenylen mit MoCl<sub>5</sub> ist das Substitutionsmuster am wichtigsten. Zumindest eine Donorfunktion soll para zum neu geformten Band stehen, weil sonst kein Produkt entsteht. 14



### 5.3. Herstellung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen

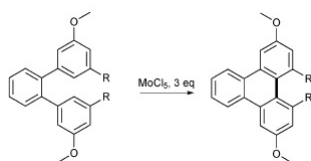


Abbildung 5.2.: Schollreaktion zu Triphenylen

### 5.3. Herstellung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen

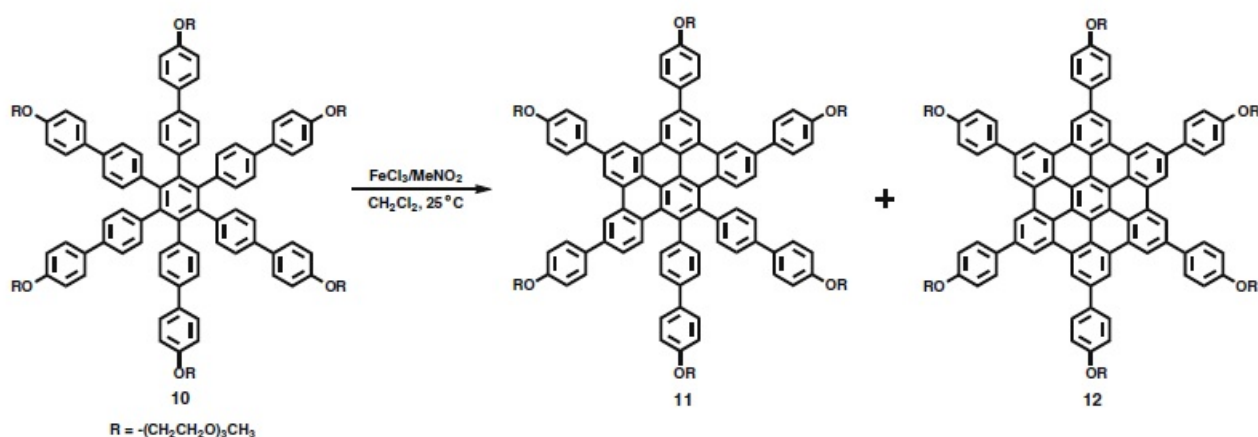


Abbildung 5.3.: Synthese von hexaphenyl-1/2HBC und hexaphenyl HBC

Hexa peri-hexabenzocoronene (HBC) sind eine Klasse von Polycyclischen Kohlenwasserstoffen, die man als scheibenförmige Strukturen beschreiben kann. Aus Hexaphenylbenzen kann man mittels Scholl-Reaktion unter Verwendung von  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$  oder  $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$  HBC-Moleküle herstellen. Die Aryl-Aryl dehydrogenische Kupplungsreaktion erfolgt in getrennten Schritten intramolekular mit vier neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Ausbeute von 10%. Das ist die einzige isolierte Intermediat einer Schollkondensation eines Hexaphenylbenzen-Vorläufers. Zwei teilweise fusionierte Reaktionsmedie wurden durch Schollkondensation aus einer Kohlenstoff-Oligophenyl-Vorgänger hergestellt. Sterische Hinderung und die Stabilität des Radikalkations bevorzugen diese Formation. Aus

## 5. Schollreaktion

pyrimidinhaltigen Edukten kann kein HBC hergestellt werden, weil der metallische Katalysator möglicherweise mit dem Substrat reagiert und die Schollreaktion am halben Weg eliminiert. So konnte kein HBC aus einem pyrimidinhaltigen Edukt hergestellt werden. Nur richtig designete Hexaphenylbenzen-Vorgänger können eine Schollkondensation eingehen um alkoxy-Substituierte HBCs herzustellen. [15]

# **Teil II.**

## **Praktischer Teil**



## 6. Durchführung

### 6.1. 5-(pentafluorphenyl)bis(phenylpropinyl)porphyrin

#### 6.1.1. 1.Stufe: 5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan

In einen 50 mL 2-Halskolben werden 25 mL (361,45 mmol) Pyrrol vorgelegt, 2,69 g (13,55 mmol) Pentafluorobenzaldehyd beigemengt und 15 min unter Argonfluss entgast. Mittels Pipette wird 105  $\mu$ L (1,36 mmol) Trifluoressigsäure zugefügt und 5 min bei Raumtemperatur unter Argonfluss gerührt. Dann wird mit 1 mL 1 M NaOH-Lösung gequencht (pH-Wert überprüfen!) und die Lösung mit 100 mL Ethylacetat in einen Schütteltrichter überführt. 4 mal wird mit jeweils 50 mL Wasser (ein paar Tropfen NaCl-Lösung werden zugefügt) extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und mit Filterpapier abfiltriert. Überprüfung mittels DC. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abrotiert und bei Vollvakuum getrocknet. Aufnahme eines NMR-Spektrums zur Reinheitsüberprüfung. Die Aufreinigung erfolgt mittels Kieselgelchromatographiesäule. Die Reinheitskontrolle erfolgt mittels DC. Die Fraktionen mit Produkt werden einrotiert und ein NMR angefertigt. Mittels Ausschütteln mit 40% iger Ethanol-Lösung (3x 20mL) wird das restliche Pyrrol entfernt. Der Kolben wird im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet.

#### 6.1.2. 2.Stufe: bis( $\text{PF}_5$ )bis(PhenylPropinyl)porphyrin

In einen gekühlten trockenen 500 mL 2-Halskolben mit Argonzufluss werden 515 mg 5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan (1,65 mmol) eingewogen

## 6. Durchführung

und in 250 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Dann werden 202  $\mu\text{L}$  Phenylpropinyl (1,65 mmol, 215 mg) hinzugefügt. Die Lösung wird 10 min im gekühlten Ölbad gerührt. Das Ölbad wird danach entfernt und das Gefäß mit Alufolie umwickelt und 120  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (0,99 mmol) hinzugefügt und 4 h rühren lassen. Danach werden 800 mg DDQ (3,30 mmol, 2 Äquivalente) hinzugefügt und über Nacht gerührt.

Am nächsten Tag gibt man 1 mL Triethylamin hinzu und rührt. Dann wird das Lösemittel abrotiert und der Kolben im Vollvakuum getrocknet. Reaktionskontrolle mittels DC und Spektrometer ergibt, dass sich kein Produkt gebildet hat, da keine typische Absorption des Porphyrins im Spektrum erkennbar ist.

### 6.2. tetra(propinyl)tetra(3,4 diethylpyrrol)

In einen 500 mL Zweihalskolben mit Stickstoffzufluss und Kühlbad werden in ca. 400 mL Dichlormethan bei  $-40^\circ\text{C}$  (Aceton/Stickstoff) 490  $\mu\text{L}$  Phenylpropinyl und 492 mg 3,4-diethylpyrrol (4 mmol, 1 Äqu.) gegeben und die Apparatur mit Alufolie umwickelt. Nach ca. 0,5 h werden 160  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  hinzugegeben. Nach 4 h lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Zur Reaktionskontrolle wird ein UV-vis-Spektrum aufgenommen. Da nach Zugabe von 908 mg DDQ (4 mmol) kein typisches Absorptionsspektrum eines Porphyrins erkennbar ist, wird die Reaktion abgebrochen.

### 6.3. tetra(methylphenyl)TBP

#### 6.3.1. 1.Stufe: Zinktolylacetat

2,50 g Tolylessigsäure (16,7 mmol, 2 Äqu.) werden mit 680 mg Zinkoxid (8,35 mmol, 1 Äqu.) vermischt und mit 40 ml EtOH und 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $80^\circ\text{C}$  14 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Produkt bei  $70^\circ\text{C}$  und Vollvakuum getrocknet.

### 6.3.2. 2.Stufe: Zn-tetra(methylphenyl)TBP

In einem Becherglas werden 3,84 g 1,2-dicyanobenzene (30 mmol, 4 Äqu.), 4,50 g Tolylessigsäure (30 mmol, 4 Äqu.) und 2,75 g Zinktolylacetat (7,5 mmol, 1 Äqu.) eingewogen und in einem Mörser mittels Pistill vermischt. Die Mischung wird in 15 Supelco Vials aufgeteilt. Die Vials werden im Heizblock auf 280°C aufgeheizt und für 10 min erhitzt. Die dunkelgrüne Lösung wird abgekühlt. Die Vials werden mit Aceton aufgefüllt und 10 min im Ultraschallbad erwärmt. Dann werden die Lösungen in einem Becherglas zusammengeschüttet. Eine 1000 mL Lösung bestehend aus 3 Teilen EtOH und 2 Teilen und jeweils 25 mL NaHCO<sub>3</sub> und NaCl wird vorbereitet und die Porphyrin-Lösung langsam hinzugegeben (wird gefällt). Der grüne Feststoff wird abfiltriert. Der Vorgang (in Aceton lösen, Ausfällung) wird wiederholt und der Feststoff über Nacht getrocknet.

Der Farbstoff wird in Aceton gelöst und eine Säulenchromatographie (Säulenmaterial: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durchgeführt. Der Farbstoff wird mit Cyclohexan und Dichlormethan eluiert. Die Fraktionen, die den Farbstoff enthalten, werden am Rotavapor einrotiert, 2 mal mit Hexan nachgewaschen, 1x mit Dichlormethan extrahiert und der grüne Farbstoff im Trockenschrank getrocknet.

### 6.3.3. 3.Stufe: Demetallierung zu tetra(tolyl)tetrabenzoporphyrin

0,400 g Zn-tetra(methylphenyl)tetrabenzoporphyrin werden in 200 mL DCM gelöst und 10 min gerührt. Die Lösung wird in einen Schütteltrichter transferiert. Dann wird mit konzentrierter Salzsäure (2x 100 mL), 3x mit jeweils 100 mL destillierten Wasser und zweimal mit 150 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel mittels Rotavapor entfernt. Das Produkt wird über Nacht bei 60°C getrocknet. Da das Produkt schlecht lösbar ist, (als Farbstoff ungeeignet), wird hier die Reaktion abgebrochen.

## 6. Durchführung

### 6.4. Pt(II)-mono(O-Ethylphenyl)- tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin

#### 6.4.1. 1.Stufe: Zn-mono(O-Ethylphenyl)- tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin

5,13 g Dicyanobenzene (40 mmol, 4 Äqu.), 2,70 g 4-Ethoxyphenylelessigsäure (15 mmol, 1,5 Äqu.), 3,85 g 4-Fluorphenylelessigsäure (25 mmol, 2,5 Äqu.) und 3,71 g  $\text{ZnC}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_4$  (10 mmol, 1 Äqu.) werden miteinander vermischt und in 22 Supelco-Vials aufgeteilt. Diese werden bei 280°C für 10 min erhitzt. Nach Abkühlen des Heizblocks werden die Vials mit Aceton aufgefüllt und in ein Becherglas überführt (unlösliche Bestandteile werden mittels Ultraschallbad gelöst). Der Farbstoff wird in 1200 mL (3 Teile EtOH, 2 Teile Wasser, gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung) ausgefällt und dann abfiltriert. Das Filtrat wird über Nacht in den Trockenschrank gestellt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Säulenmaterial:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die geeigneten Fraktionen werden einrotiert. Der Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und in Cyclohexan ausgefällt, abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

#### 6.4.2. 2.Stufe: Demetallierung zu monoOEtriFPhenTBP

Das Produkt wird in Dichlormethan gelöst und eine Demetallierung durchgeführt. Die Lösung wird 2 mal mit 36% Salzsäure und dreimal mit Wasser extrahiert. Nach Extraktion mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser wird die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abgezogen.

#### 6.4.3. 3.Stufe: Platinierung

0,5 mmol (ca. 450 mg, 1 Äqu.) des demetallierten Komplexes werden in einem Rundkolben in 200 mL Trimethylbenzen gelöst und mit 250 mg cis-Platin (1 mmol, 2 Äqu.) vermengt und auf 170°C erhitzt. Reaktionskontrolle



#### 6.5. Verbrückung von Pt(II)tertbutylbenzoporphyrin mittels Schollreaktion

erfolgt über Aufnahme von Spektren. Nach 1 Stunde wird 150 mg Platinkomplex hinzugegeben. Nach 1 weiteren Stunde wird die Reaktion abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Säulematerial:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , eluiert wird mit Cyclohexan und Dichlormethan). Die Trennung des Produktes von seinen Isomeren (di- und nicht-substituierte Nebenprodukte) konnte nicht erreicht werden.

### 6.5. Verbrückung von Pt(II)tertbutylbenzoporphyrin mittels Schollreaktion

In einen Rundkolben werden 15 mg Tertbutylbenzoporphyrin und 120 mg  $\text{AlCl}_3$  in 15 mL Dichlorbenzen gelöst. Der Kolben wird 5 min im Ultraschallbad erhitzt. Dann wird im Ölbad auf 170 °C erwärmt und 15 min gekocht. Danach werden 50 mg  $\text{MoCl}_5$  zugegeben und 3 min weiter erhitzt. Danach wird die Reaktion abgekühlt. Die Lösung wird in 150 mL DCM und 4 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  gegeben und zentrifugiert. Das Sediment wird 2 mal nachgewaschen. Dann wird die Lösung dreimal mit NaCl-Lösung extrahiert. Die wässrige Lösung wird einmal mit DCM nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Reaktionskontrolle erfolgt über ein DC (Laufmittel: CH:DCM=1:1). Zur Aufreinigung wird eine Säulenchromatographie gemacht. Das fertige Produkt wird in Toluol gelöst und ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Die Reaktionskontrolle erfolgte über das UV-vis-Spektrum. Durch Verschiebung der Peaks nach rechts konnte das Produkt nachgewiesen werden.

### 6.6. Verbrückung von PttBumonoAzaTBP mittels Scholl Reaktion

2mg PtAzaporphyrin werden mit 15 mg  $\text{AlCl}_3$  und 5 mg  $\text{MoCl}_5$  in 2 mL Dichlorbenzen gelöst und im Heizblock in einem Vial bei 170°C 15 min er-

## 6. Durchführung

hitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird diese in 30 mL Dichlormethan und 5 mL Triethylamin gegeben und abfiltriert. Dann wird 3x mit 50 mL  $H_2O$  extrahiert, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, abfiltriert. Danach wird das Dichlormethan abgedampft und ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen:

## 7. Ergebnisse und Diskussion

### 7.1. 5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan

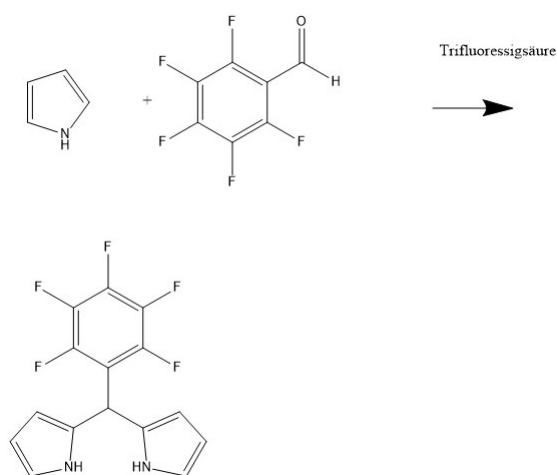


Abbildung 7.1.: Synthese von 5-(Pentafluorophenyl)dipyrromethan

Das Produkt dient als Vorlage für einen Porphyrinkomplex. Die Reaktion lief wie erwartet, jedoch war die Aufreinigung etwas aufwendiger. Das Pyrrolin konnte nur mittels Extraktion entfernt werden und nicht mittels Chromatographiesäule. Das Spektrum (siehe 6.1) wurde direkt nach der Reaktion ohne Aufreinigung aufgenommen. Die Peaks für die Pyrrolverunreinigungen sind bei 6,82; 6,26 und 5,8. Die restlichen Peaks zeigen den Pyrrolring. Das Lösungsmittelsignal ist bei ca. 7,3. Das Verhältnis von Pyrrol zu Produkt liegt bei 50%. Nach einmaliger Aufreinigung mittels Kieselgelsäure ist noch immer viel Pyrrol vorhanden (ca.30%) Beim Extrahieren mit 40% Ethanol-Lösung konnte das Pyrrol fast vollständig entfernt werden.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

### 7.2. di-(pentafluoro)-di-(Phenyl-Propinyl)porphyrin

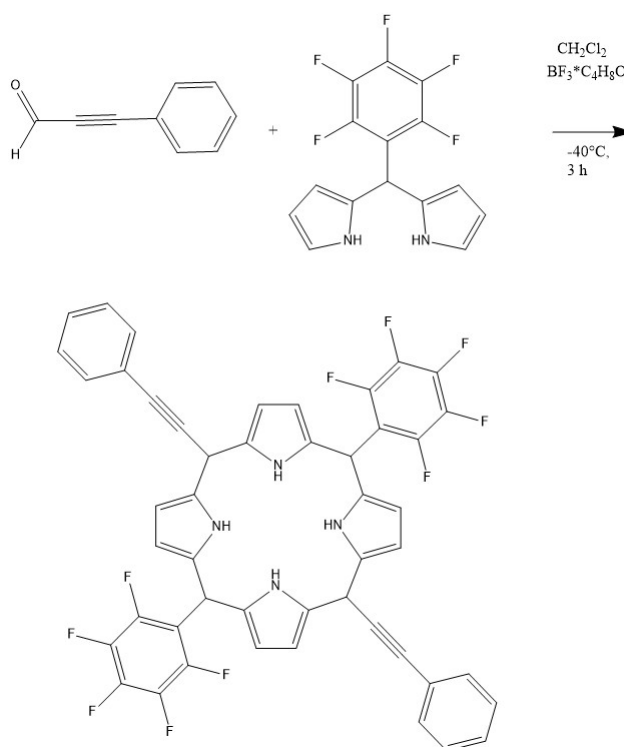
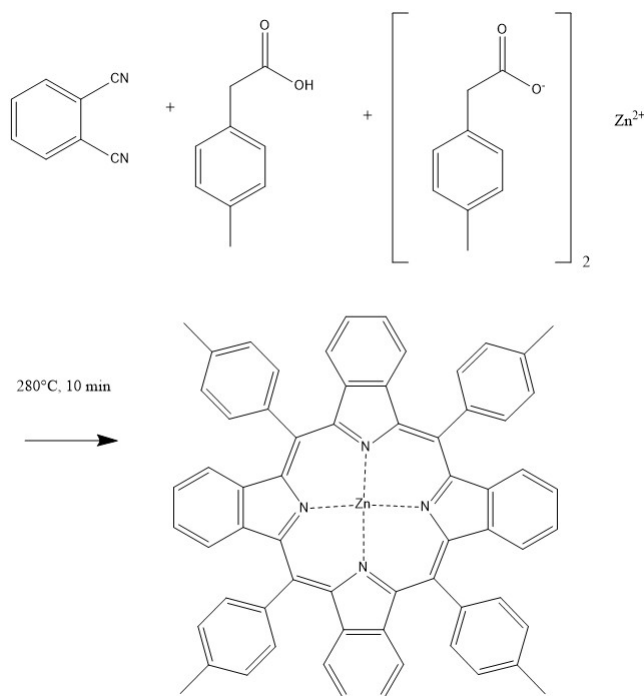


Abbildung 7.2.: Synthese von di-(pentafluoro)-di-(Phenylpropinyl)porphyrin

Der Komplex wurde laut Paper 16 mit leicht geänderten Seitenketten hergestellt, da die Synthese recht interessant ausgesehen hatte und der Porphyrinkomplex möglicherweise gute Fluoreszenzeigenschaften gehabt hätte. Im Absorptionsspektrum konnte das Produkt nur gering (leichter Bogen bei 650 nm) bis gar nicht nachgewiesen werden. Die Lösung blieb nach der Reaktion schwarz und es war kein Porphyrin im Spektrum zu sehen. Vermutlich ist das Produkt während der Reaktion zerfallen oder es konnte nicht stabilisiert werden.

### 7.3. tetra(propinyl)tetra(3,4 diethylpyrrol)

## 7.3. tetra(propinyl)tetra(3,4 diethylpyrrol)

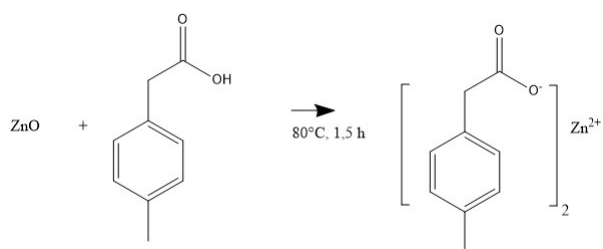


Diese Reaktion wurde genau nach Anleitung [16] gemacht, mit den gleichen Edukten und Produkten. Jedoch konnte nur wenig Porphyrin nachgewiesen werden. Das Spektrum hat Bögen. Die Lösung war nach der Reaktion schwarz und hatte keine charakteristische Farbe eines Porphyrins. Das Produkt ist zerfallen oder konnte gar nicht hergestellt werden.

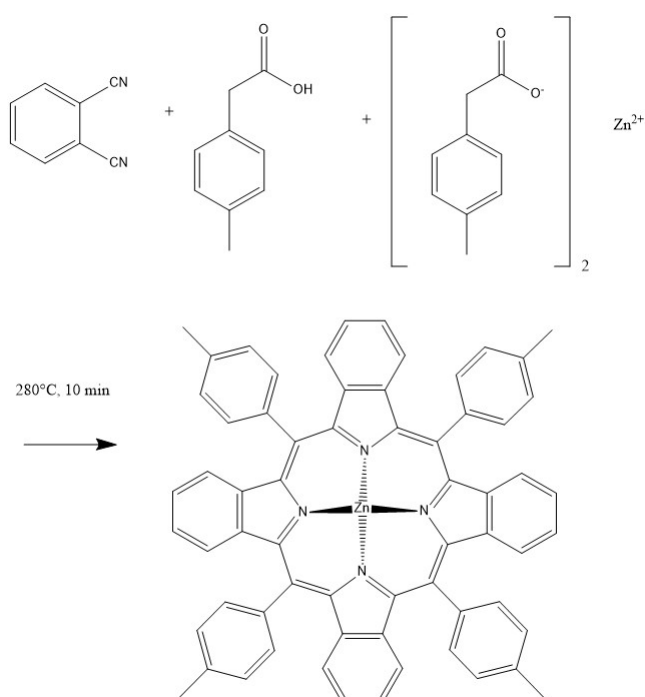
## 7.4. Zinktolylacetat

Das zweifach geladene Zinktolylacetat wurde zum Einbau von Zink in den Komplex hergestellt. Das Produkt und das Edukt wurden anschließend für die Herstellung eines Porphyrinringes verwendet. Da die Reaktion vergleichsweise einfach war und hohe Ausbeuten erwartet werden, wurde auf eine Reaktionskontrolle verzichtet.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

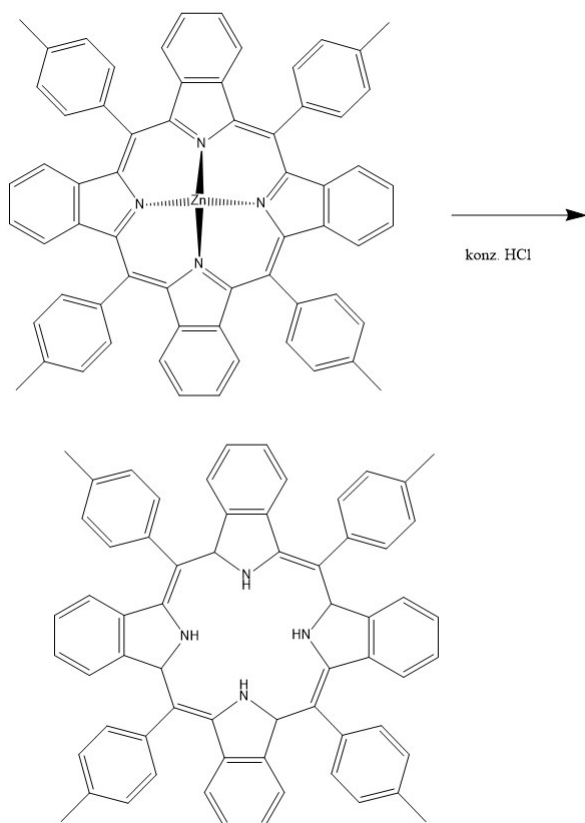


### 7.5. Zn-tetra(tolyl)tetrabenzoporphyrin



Der Zink-Porphyrinkomplex wurde wegen möglicher guter Fluoreszenzeigenschaften hergestellt. Die Methylgruppe am Benzolring soll zusätzlich Löslichkeit bringen, da Porphyrine wegen ihrer Größe grundsätzlich schlechter löslich sind. Im NMR-Spektrum erkennt man Peaks bei 8,25 (Multipllett), 7,6(Multipllett); 7,5 (m); 7,25(m); 7,2 (Singlett) und 2,5. Das Spektrum wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen (Peak bei 7,2). Das Produkt ist ausreichend vorhanden.

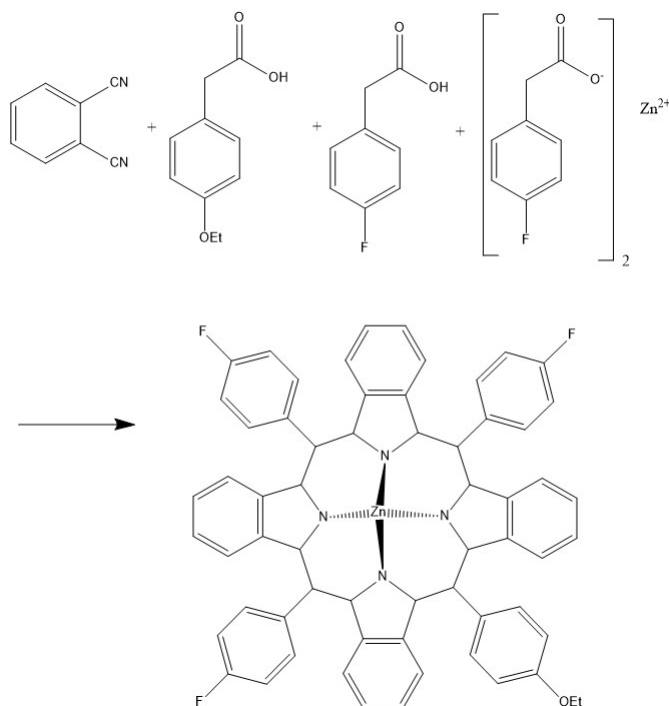
## 7.6. tetra(tolyltetrabenzoporphyrin



Die Demetallierung wurde durchgeführt um Zink aus dem Komplex zu entfernen und später Platin einzuführen. Nach der Reaktion war jedoch kaum Produkt im Spektrum zu erkennen. Die Massenberechnung nach Lambert-Beer'schen Gesetz ( $A = \epsilon * c * d$ ) ergab nur 2,4 mg Produkt. Das kann daran liegen, dass das Produkt beim Filtrieren am Filterpapier hängengeblieben ist, weil es schwer löslich war. Daher ist es als Farbstoff ungeeignet und die Reaktion wurde abgebrochen.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

### 7.7. ZnmonoOEttriFPhenTBP



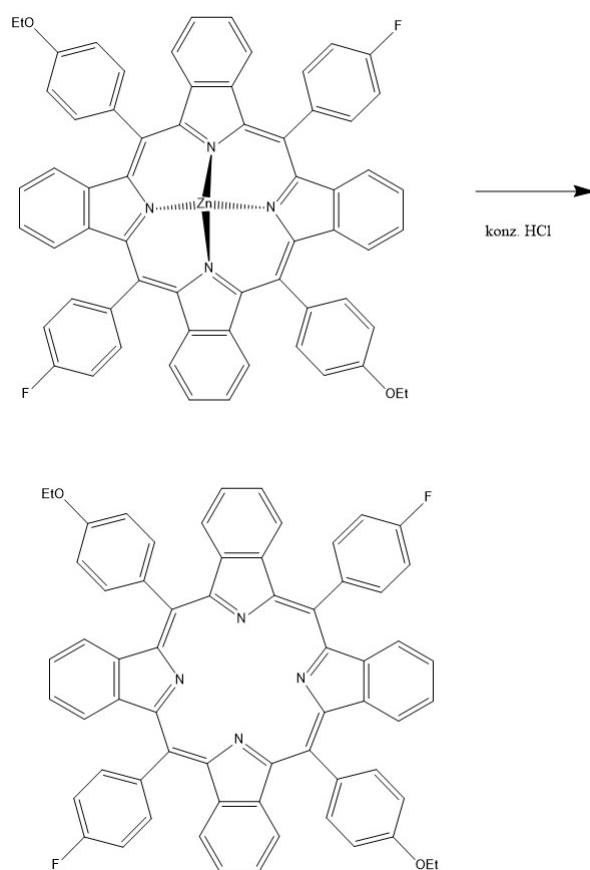
Ziel dieser Reaktion war es, einen Porphyrinkomplex mit einer Phenyl-O-Ethyl-Gruppen und drei Fluor-Phenyl-Gruppen zu synthetisieren. Das H-NMR-Spektrum wurde in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen (Peak bei 7,3). Man erkennt mehrere Singlett-Peaks (8,4;8,2;7,5;4,4; und 1,7) und ein Multiplett bei 7,4. Laut Spektrum haben sich eher Porphyrine mit 2 Phenyl-O-Ethyl-Gruppen und 2 Fluor-Phenylgruppen gebildet, was mit der Abmischung der Edukte zusammenhängen könnte.

### 7.8. mono(O-ethylphenyl)tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin

Zur Entfernung des Zink als Zentralatom und um dann später eine Platinierung durchzuführen, wurde die Demetallierung mit konzentrierter



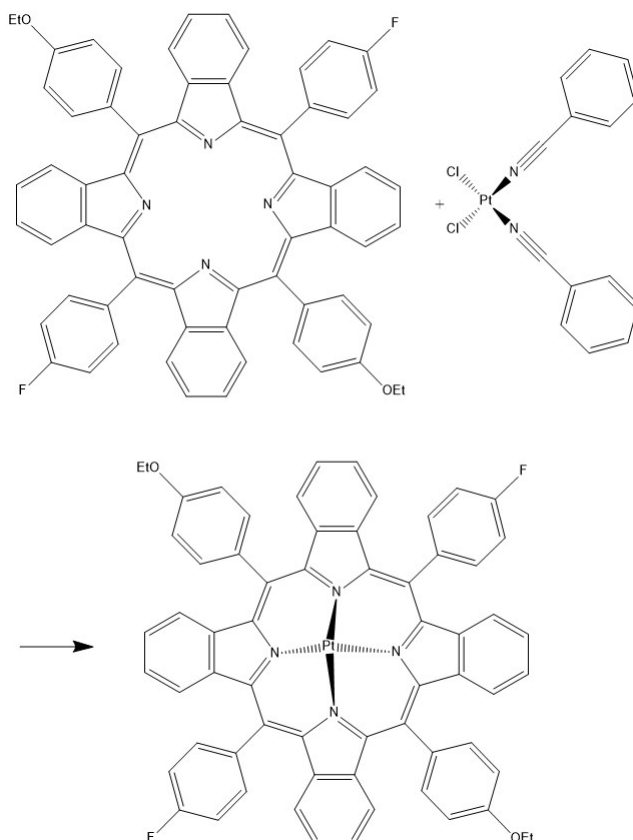
7.8. mono(O-ethylphenyl)tris(fluorophenyl)tetrabenzoporphyrin



## 7. Ergebnisse und Diskussion

Salzsäure durchgeführt. Eine Reaktionskontrolle erfolgte nicht.

### 7.9. PtmonoOEttrFPhenTBP



Die Platinierung (Einführung von Platin als Zentralatom in den demetallierten Komplex) wurde durchgeführt, weil Pt-Komplexe stabiler sind und das Absorptionsspektrum nach rechts (naher Infrarotbereich) verschoben wird. Nach der Platinierung wurde eine Säulenchromatographie zur Aufreinigung gemacht. Jedoch stellte sich laut Spektrum die Trennung der einzelnen Komponenten als schwierig heraus, da bei Aufnahme des Spektrums bei den einzelnen Fraktionen mehrere Peaks erkennbar sind. Mittels Säulenchromatographie könnte kein reines Produkt erhalten werden. Es

gibt zwei Hauptpeaks bei 479 nm und bei 645 nm. Dazwischen sind kleinere Peaks zu sehen, die noch auf Nebenprodukte hindeuten. Deswegen wurde an dieser Stelle abgebrochen.

## 7.10. Schollreaktion

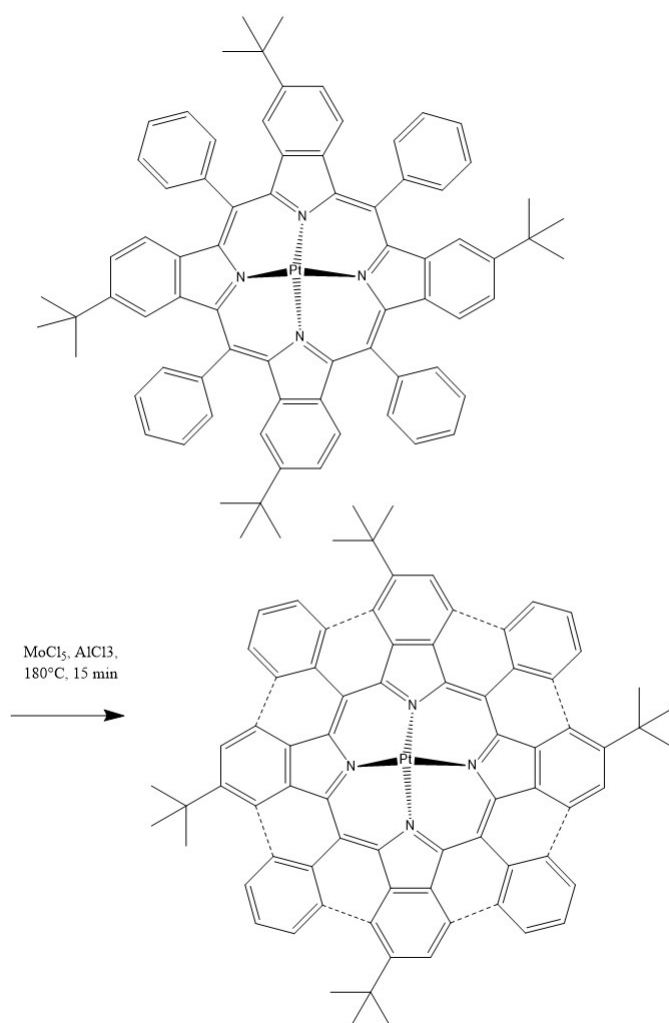
### 7.10.1. Pt(II)tertbutylbenzoporphyrin

Die Anregung erfolgte bei 481 nm und die Emission bei 880 nm. Die Peaks bei 481 und 675 nm sind sehr spitz und ihnen gehen geringere Spitzen voraus. Die Emission bei 880 nm weist ebenfalls einen spitzen Peak auf. Damit liegt das Emissionsspektrum im nahen Infrarot-Bereich.

Im Bild sind die theoretischen Isomere der verschieden verbrückten Benzoporphyrinen zu sehen. Mit jeder Schließung eines Ringes geht auch eine Butyl-Gruppe weg. Die Butyl-Gruppen wurden für die Löslichkeit eingebaut, aber wahrscheinlich werden sie bei hohen Temperaturen abgespalten. Von oben nach unten ist jeweils ein, zwei, drei oder vier Phenylringe komplett miteinander verbrückt sind. Das letzte Spektrum zeigt die experimentell gefundenen Massenspektren. Dabei sieht man, dass sich dreifach und vierfach verbrückte Benzoporphyrine bilden und einfach und zweifach eher nicht bilden. Es sind auch Isotope zwischen den einzelnen Massen zu erkennen.

Das unverbrückte Edukt hatte eine Masse von 1280 g/mol. Rechnet man jeweils 56 g/mol (tert-Butylgruppe) weg, so ergeben sich Massen von 1224, 1168, 1112 und 1056 g/mol. Diese scheinen teilweise auch im Spektrum auf. Manchmal hat sich auch ein Cl-Atom eingebaut, was Massen von 1256 und 1200 erklärt, sowie bei 1090 und 1046. Die Masse bei 989 g/mol ist unerklärlich, vermutlich wurde das Metallion entfernt. Es haben sich mehrere Produkte mit verschieden verbrückten Phenylringen gebildet. Die Trennung dieser Produkte und die genaue Strukturanalyse wird noch eine Herausforderung in Zukunft sein. Wenn man mit dem Porphyrin Kristallstrukturen bilden könnte, so kann die Struktur mit Röntgenstrukturanalyse

## 7. Ergebnisse und Diskussion



Die Verbrückung erfolgte  
um das Spektrum des Komplexes nach rechts zu verschieben

## 7.10. Schollreaktion

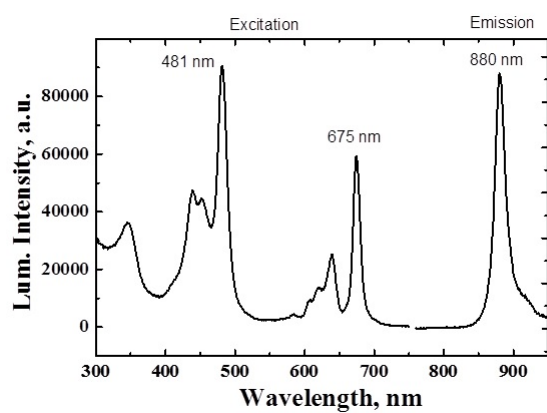


Abbildung 7.3.: Fluoreszenzspektrum von PttBuTBP nach der Schollreaktion

herausgefunden werden. Eine Trennung und Isolierung ist vielleicht mit Säulenchromatographie möglich.

## 7. Ergebnisse und Diskussion

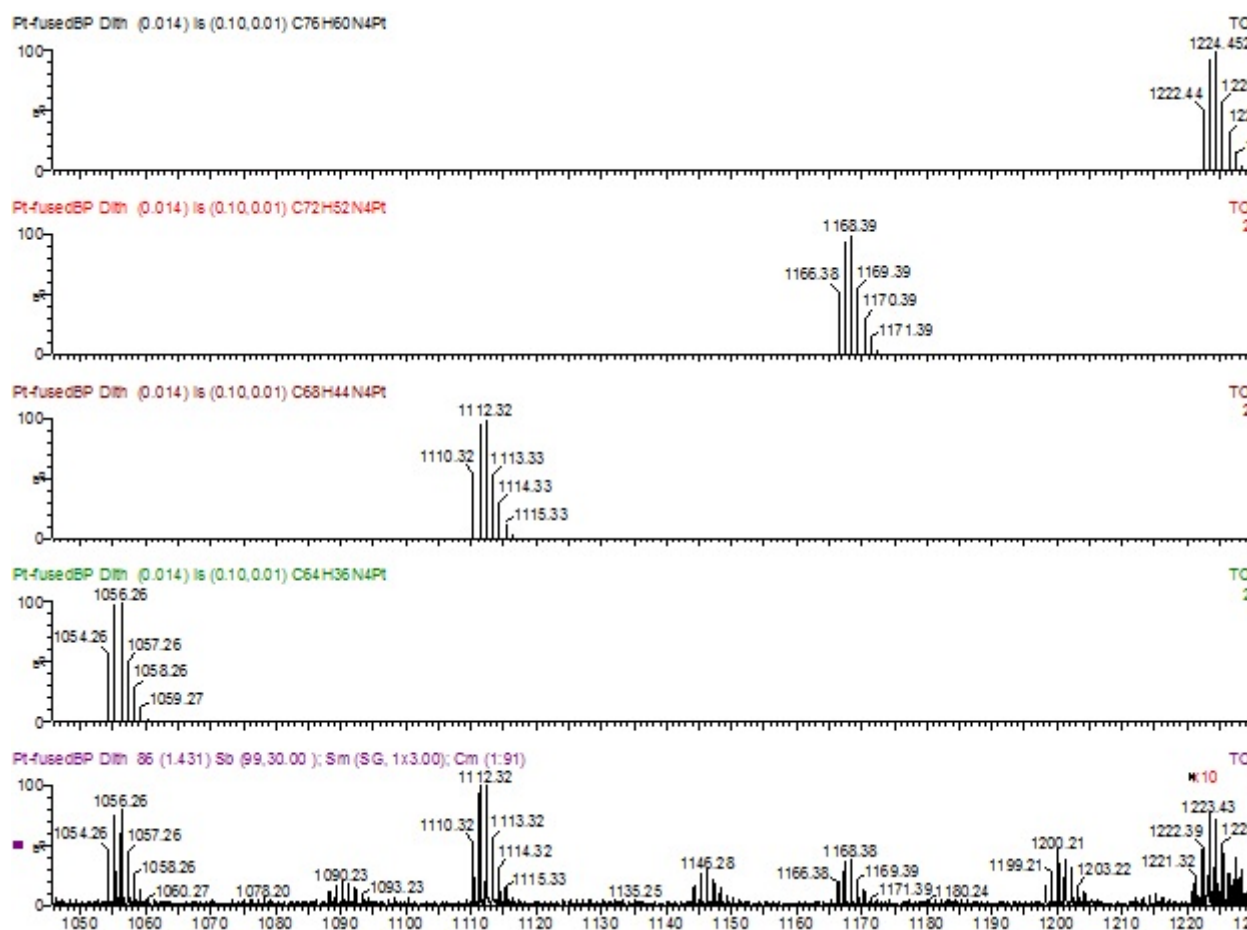


Abbildung 7.4.: theoretisches Massenspektrum von PttBuTBP

### 7.10. Schollreaktion

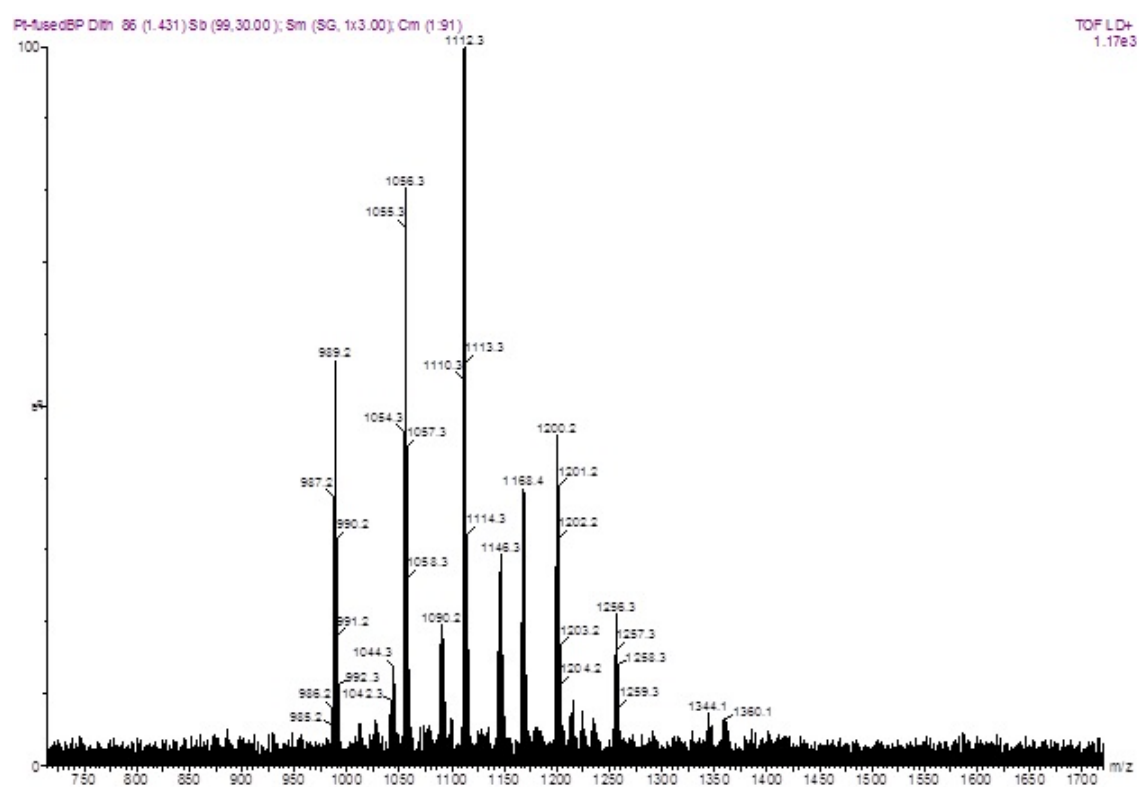
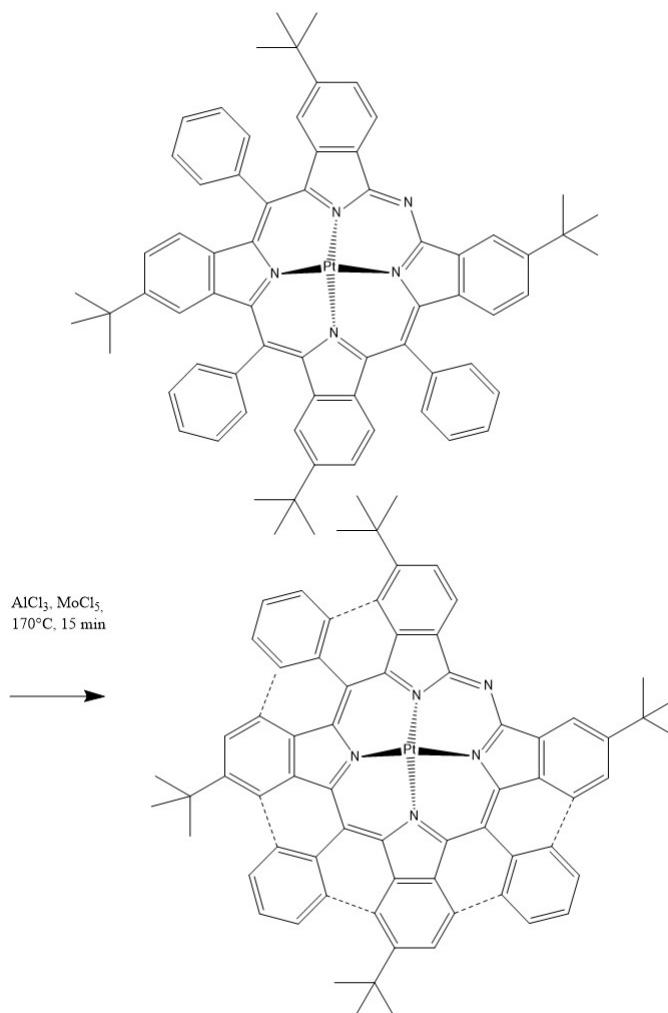


Abbildung 7.5.: Massenspektrum von PttBuTBP

## 7. Ergebnisse und Diskussion

### 7.10.2. PttBumonoAzaTBP



Die Verbrückung erfolgte ähnlich wie beim oberen Beispiel. Das Edukt besitzt drei Phenylringe und statt eines vierten Phenylringes hat es eine Stickstoffbrücke.

Im Fluoreszenzspektrum (6.9) erkennt man zwischen 390 und 480 nm einen breiten Bereich mit zwei leichten Peaks. Dieser ist undefinerter als der im vorhergehenden Beispiel. Zwischen 600 nm und 670 nm erkennt man drei Peaks, von denen der mit 660 nm der höchste und sehr spitz ist.



#### 7.10. Schollreaktion

Die Emission (6.10) liegt mit 925 nm im nahen Infrarot-Bereich. Es gibt nur einen Peak, der sehr spitz ist. Damit ist dieses Produkt als Indikator geeignet.



## 8. Zusammenfassung

Die Synthese der Porphyrine erwies sich als schwierig. Beschriebene Synthesen funktionierten nicht, weil keine stabilen Produkte gebildet werden konnten. Die Löslichkeit der Porphyrine war sehr gering, da sie große planare Strukturen bilden. Manchmal konnte man auch keine Reinigung mittels Säulenchromatographie gewährleisten. Die gewonnenen Erkenntnisse helfen aber in Zukunft, neue Strategien zu entwickeln und die besonderen Eigenschaften der Porphyrine zu berücksichtigen.

Sehr vielversprechend war die Verbrückung von Benzoporphyrinen mittels Schollreaktionen. Diese ergab Produkte, die im nahen Infrarotbereich emittieren und damit als Indikatoren für optische Sensoren geeignet sind. Der Einsatz eines Gemisches aus  $Al_2O_3$  und  $MoCl_5$  erwies sich als effektivsten. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht geklärt. Auch die genaue Struktur der verschiedenen verbrückten Porphyrine muss noch erforscht werden, was im Umfang dieser Bachelorarbeit leider nicht möglich war.



# Appendix



# Literatur

- [1] Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stohrer, W. D.; *Photochemie*, Wiley-VCh, 1998
- [2] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, 2005, D-70469 Stuttgart
- [3] *Charge-Transfer-Prozesse (Chemie)* [http://marjorie-wiki.de/wiki/Charge-Transfer-Prozesse\\_\(Chemie\)](http://marjorie-wiki.de/wiki/Charge-Transfer-Prozesse_(Chemie)) ;(16.05.2014, 09:47 Uhr)
- [4] Valeur, B., *Molecular Fluorescence* WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002, Weinheim
- [5] Schwedt, G., *Analytische Chemie; Grundlagen, Methoden und Praxis* WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008, Weinheim
- [6] Mills, A.; Graham, A. *Extruded polymer films pigmented with a heterogeneous ion-pair based lumophore for O<sub>2</sub> sensing* *Analyst*, 2013, 138, 6488-6493
- [7] Borisov, S.M.; Nuss, G.; Klimant, I. *Red Light-Excitable Oxygen Sensing Materials Based on Platinum(II) and Palladium(II) Benzoporphyrins* *Anal. Chem.* 2008, 80, 9435-9442
- [8] Tengberg, A.; Hovdenes, J.; Barranger, D.; Brocandel, O.; Diaz, R.; Sarkkula, J.; Huber, C.; Stangelmayer, A.; *Optodes to Measure Oxygen in the Aquatic Environment*, [www2.mbari.org/~coletti/dropbox/Optode/Sea\\_Tecnology\\_Feb\\_2003\\_Optodes.pdf](http://www2.mbari.org/~coletti/dropbox/Optode/Sea_Tecnology_Feb_2003_Optodes.pdf); (24.03.2014; 15:27 Uhr)
- [9] Buddecke, E *Grundriß der Biochemie: Für Studierende der Medizin, Zahnmedizin und Naturwissenschaften* de Gruyter, 1994
- [10] Goldberg, P.K.; Pundsack, T.J.; Splan, K.E. *Photophysical Investigation of Neutral and Diprotonated Free-Base Bis(Arylethynyl)porphyrins* *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 10452-10460

## Literatur

- [11] Finikova, O.S.; Cheprakov, A.V.; Carroll, P.J.; Vinogradov, S.A. *Novel Route to Functionalized Tetraaryl-tetra[2,3]naphthaloporphyrins via Oxidative Aromatization* J. Org. Chem. 2003, 68, 7517-7520
- [12] Tsuda, A.; Osuka, A., *Discrete Conjugated Porphyrin Tapes with an Exceptionally Small Bandgap* Adv. Mater. 2002, 14, No. 1, January 4
- [13] *Scholl-Reaktion* <http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Scholl-Reaktion> (24.03.2014, 16:28)
- [14] Rempala, P.; Kroulik, J.; King, B. *Investigation of the Mechanism of the Intramolecular Scholl Reaction of Contiguous Phenylbenzenes* J. Org. Chem. 2006, 71, 5067-5081
- [15] Waldvogel, S.R.; Trosien, S., *Oxidative transformation of aryls using molybdenum pentachloride* Chem. Commun., 2012, 48, 9109-9119
- [16] Lu, Y.; Moore, J. *Semi-fused hexaphenyl hexa-peri-hexabenzocoronene: a novel fluorophore from an intramolecular Scholl reaction* Tetrahedron Letters 2009, 50, 4071-4077
- [17] Shen, Z.; Uno, H.; Shimizu, Y.; Ono, N.; *Controlling conformations and physical properties of meso-tetrakis(phenylethynyl)porphyrins by ring fusion: synthesis, properties and structural characterizations* Org. Biomol. Chem.; 2004, 2, 3442-3447