

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Edelmetalle	1
1.2 Exkurs – Platinkomplexe mit Stickstoff-Donorliganden	2
1.2.1 Komplexe mit Amidliganden.....	3
1.2.2 Reaktionen von koordinierten Nitrilen.....	4
1.2.3 Anwendung in der Tumorthherapie.....	4
1.3 Natürliche und synthetische Porphyrine	5
1.3.1 Porphyrinsysteme in der Natur.....	5
1.3.2 Synthetische Porphyrinsysteme.....	7
1.3.3 Medizinische und technische Anwendung.....	8
1.4 Verwendete Formeln und Abkürzungen	11
1.5 Vorarbeiten	15
1.6 Aufgabenstellung	16
2 Synthesen	18
2.1 Überblick über die Synthesen	18
2.2 Darstellung der metallfreien Porphyrine	19
2.2.1 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis[4-(N,N)-sulfonamido-phenyl]porphyrin, $H_2(tpp\{sNEt_2\}_4)$ (4).....	19
2.2.2 Synthese von Tetrakalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrin], $K_4[H_2(tpps)_4]$ (K₄[5]).....	19
2.3 Darstellung von lipophilen und hydrophilen Platin(II)-Porphyrinaten ..	20
2.3.1 Synthese der lipophilen Pt^{II} -Porphyrinate $Pt(tpp)$ (Pt-1), $Pt(ttp)$ (Pt-2), $Pt(tpp\{sNEt_2\}_4)$ (Pt-4) sowie des analogen Pd^{II} -Porphyrinats $Pd(tpp\{sNEt_2\}_4)$ (Pd-4) und $Pt(oep)$ (Pt-6).....	20
2.3.2 Synthese von Tetrakalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrinato]platinat(II), $K_4[Pt(tpps)_4]$ (K₄[Pt-5]).....	21
2.4 Darstellung von hydrophilen Edelmetall-Porphyrinaten	23
2.4.1 Synthese von Tetrakalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrinato]-palladat(II), $K_4[Pd(tpps)_4]$ (K₄[Pd-5]).....	23
2.4.2 Synthese von Trikalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrinato]aurat(III), $K_3[Au(tpps)_4]$ (K₃[Au-5]).....	23
2.4.3 Synthese von Tetrakalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrinato]argentat(II), $K_4[Ag(tpps)_4]$ (K₄[Ag-5]).....	24

2.4.4	Synthese von Tetraalkalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonato-phenyl)porphyrinato]rhodat(III), $K_3[Rh(tpps)_4]$ ($K_3[Rh-5]$).....	24
3	Darstellung von Platin(IV)-Porphyrinaten.....	26
3.1	Oxidation von Platin(II)-Porphyrinaten mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden.....	26
3.2	Oxidation von Platin(II)-Porphyrinaten mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren.....	28
3.3	Verhalten von Platin(IV)-Porphyrinaten gegenüber Wasserstoffperoxid.....	28
3.4	Verhalten von Platin(IV)-Porphyrinaten gegenüber Nitrilen.....	31
3.5	Hydrolyse von Nitrilen in Gegenwart von Platin(IV)-Porphyrinaten.....	32
4	Spektroskopische und analytische Charakterisierung.....	36
4.1	Elektronenanregungs-Spektroskopie.....	36
4.2	Schwingungsspektroskopie.....	40
4.3	Kernresonanzspektroskopie.....	44
4.3.1	Lipophile Platin(II)-Porphyrinate.....	47
4.3.2	Lipophile Platin(IV)-Porphyrinate.....	49
4.3.3	Hydrophile Edelmetall-Porphyrinate.....	61
4.4	Massenspektrometrie.....	67
4.5	Cyclische Voltammetrie.....	71
4.6	Untersuchung der Reinheit von $K_4[Pt(tpps)_4]$ ($K_4[Pt-5]$).....	79
4.6.1	Einführung in die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie...	79
4.6.2	Präparative HPLC.....	80
4.6.3	Ergebnisse der Untersuchungen.....	81
5	Kristallstrukturanalyse.....	91
5.1	Einführung.....	91
5.2	Kristallstruktur von $Pt(tpp)$ ($Pt-1$).....	93
5.3	Kristallstruktur von $Pt(tpp)(OAc)_2$ ($Pt-1(OAc)_2$).....	97
5.4	Kristallstruktur von $Pt(tpp)(NC(OH)Me)(OH)$ ($Pt-1(NC(OH)Me)(OH)$).....	100
5.5	Kristallstruktur von $K_4[Pt(tpps_4)]$ ($K_4[Pt-5]$).....	104

5.6 Kristallstruktur von $K_2Na_1[Al(tpps_4)(dms_2)]$ ($K_2Na_1[Al-5(dms_2)]$).....	113
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	116
7 Experimenteller Teil.....	119
7.1 Verwendete Geräte.....	119
7.2 Verwendete Chemikalien.....	120
7.3 Durchgeführte Versuche.....	121
7.4 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse.....	141
8 Literaturnachweis.....	172