

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Edelmetalle

Als Edelmetalle werden im chemischen Sinn nur die Elemente der Gruppe der Platinmetalle bezeichnet, mit Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin also die VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Silber und Gold, die historisch gesehen zu den Münzmetallen zählen, zeichnen sich aber ebenfalls durch ihre große Korrosionsbeständigkeit, ihren „edlen Charakter“ aus. Der Anteil dieser Edelmetalle in der Erdhülle (Erdkruste, Hydrosphäre und Atmosphäre) ist äußerst gering. So betragen die Massenanteile von Ruthenium  $2 \cdot 10^{-6}$  Gew%, Osmium  $10^{-6}$  Gew%, Rhodium  $10^{-7}$  Gew%, Iridium  $10^{-7}$  Gew%, Palladium  $10^{-6}$  Gew%, Platin  $5 \cdot 10^{-7}$  Gew%, Silber  $10^{-5}$  Gew% und Gold  $5 \cdot 10^{-7}$  Gew%. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Edelmetalle sich durch besondere elektrochemische Eigenschaften und die große Beständigkeit gegenüber verschiedenen korrosiven Medien auszeichnen. Ihr geringes Vorkommen, das eine geringe Verfügbarkeit bedeutet, ermöglicht aber nur ihren Einsatz, wo nicht zuletzt ihre speziellen mechanischen Eigenschaften gefordert sind, insbesondere in der Schmuckindustrie.<sup>1</sup>

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem Gebiet der Porphyrin-Komplexe des Platins. Insbesondere sind die Platin(IV)-Verbindungen untersucht worden. Zum Einstieg wird hier ein kleiner Ausschnitt der Koordinationschemie des Platins dargestellt.

Außer als Metall kann Platin in klassischen Komplexen in drei Oxidationsstufen auftreten, +IV, +III und +II. Platin(IV)-Verbindungen liegen ausschließlich als oktaedrische Komplexe vor. So wird Hexachloroplatinat in wäßriger Lösung als  $[\text{PtCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{4-x}$  immer sechsfach koordiniert, auch wenn die Chloroliganden einem thermischen und photodynamischen Austauschprozeß gegen Wasser als Ligand unterliegen.<sup>2</sup>

Monomere Platin(III)komplexe sind äußerst selten, als eines der wenigen Beispiele sei  $[\text{Diphenylglyoximato}]_2\text{Pt}]\text{ClO}_4$  genannt. Ansonsten handelt es sich in der Mehrzahl um gemischtvalentes Platin(II/IV), z. B. besteht  $\text{PtBr}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$  aus Einheiten von  $\text{PtBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  und  $\text{PtBr}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ . Dagegen sind Cluster mit  $\text{Pt}_2^{6+}$ -Baueinheiten und anderer Zusammensetzung relativ häufig.<sup>3</sup> Eine gute Übersicht der bekannten  $\text{Pt}^{\text{III}}\text{-Pt}^{\text{III}}$ -Komplexe findet sich bei Natile et al.<sup>4</sup> In Komplexverbindungen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung auf eine Dreiwertigkeit des Platins hindeuten, wie der oben erwähnte Diglyoxymatokomplex oder auch in Dithiolat-

verbindungen, zeigen Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen, daß vermutlich hauptsächlich der Ligand und das Zentralmetall nur partiell oxidiert wurde.

Platin in der Oxidationsstufe +II liegt bevorzugt als quadratisch planarer Komplex vor. So können z. B. zwei Chloroliganden im ebenfalls planaren Tetrachloroplatinat(II)-dianion relativ leicht durch Liganden mit einer Donorfunktion ausgetauscht werden. Auch läßt sich das polymer vorliegende  $\text{PtCl}_2$  in Lösungsmitteln wie z. B. Dimethylsulfoxid unter Ausbildung quadratisch planarer Komplexe auflösen.<sup>5</sup> Diese Verbindungen haben hauptsächlich in der Tumorthherapie Anwendung gefunden. Es handelt sich dann immer um cis-koodinierte Platin(II)komplexe, deren Wirkung auf die Intercalation und Bindung an die DNA beruht. Die Liganden unterliegen dabei in Lösung einer cis-trans-Isomerisierung.<sup>6</sup> Im folgenden Exkurs soll unter anderem auf solche Platinkomplexe mit Stickstoffdonorliganden eingegangen werden.

## 1.2 Exkurs - Platinkomplexe mit Stickstoff-Donorliganden

Als K. A. Hofmann und G. Bugge Anfang des letzten Jahrhunderts Experimente mit Metallsalzen durchführten und ihr Verhalten gegenüber Nitrilen und Isonitrilen untersuchten,<sup>7</sup> entdeckten sie das aus Kaliumtetrachloroplatinat und Acetonitril einfach darzustellende Bischloro-bisacetonitrilplatin(II). Dieses ist ein einfaches Beispiel für eine cis-Platin-Verbindung mit Stickstoffdonorliganden, die mittlerweile bis hin zur Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert ist.<sup>8</sup> Weiterhin beobachteten sie beim Umsatz dieser Verbindung mit Silbernitrat oder -sulfat – wohl um die Chloroliganden durch Fällung als Silberchlorid abzuspalten – das Auftreten einer intensiv blau gefärbten Verbindung, das sogenannte „Platinblau“.<sup>9</sup> Aus der Elementaranalyse des isolierten Produktes schlossen sie, daß die Nitrilliganden zu Acetamid hydrolysiert wurden. Verbindungen dieses Typs wurden erst erheblich später weiter charakterisiert,<sup>10</sup> als die Antitumoraktivität des Platinblaus erkannt wurde.<sup>11</sup> Die genaueren Untersuchungen an dem ursprünglichen Platinblau von Hofmann und Bugge und an analogen Verbindungen zeigten, daß es sich bei diesem Komplex nicht um Platin in der Oxidationsstufe +II, sondern um eine Platin(IV)verbindung mit zwei Amidatliganden handelt, genauer um  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NHCOCH}_3)_2(\text{OH})_2$ .<sup>12</sup> Eine derartige Oxidation eines Platin(II)-Komplexes durch den Sauerstoff in der Lösung zur vierwertigen Oxidationsstufe des Zentralmetalls ist auch für einen vierzähligen Chelatliganden mit zwei Amidfunktionen beschrieben.<sup>13</sup>

### 1.2.1 Komplexe mit Amidliganden

Die in Abb. 1.1 schematisierten Koordinationen zeigen die Möglichkeiten für Komplexverbindungen zwischen Amid- bzw. Amidaten und einem Zentralmetall, z. B. Platin. Die als weiche Säuren im Sinne von Pearson anzusehenden Platin(II)-Ionen bevorzugen in der Regel die Stickstoffkoordination,<sup>14</sup> während harte Metallionen eher über den Sauerstoff<sup>15</sup> koordinieren. Für den Fall des neutralen Amidliganden wird in der Regel die N-Koordination in der Iminolform gefunden.<sup>16</sup> Durch Deprotonierung des Amidstickstoffs erhaltene Amidate koordinieren ebenfalls bevorzugt über den Stickstoff.<sup>17</sup> Andere Bindungstypen sind verbrückende<sup>18</sup> oder chelatisierende<sup>19</sup> Komplexverbindungen.

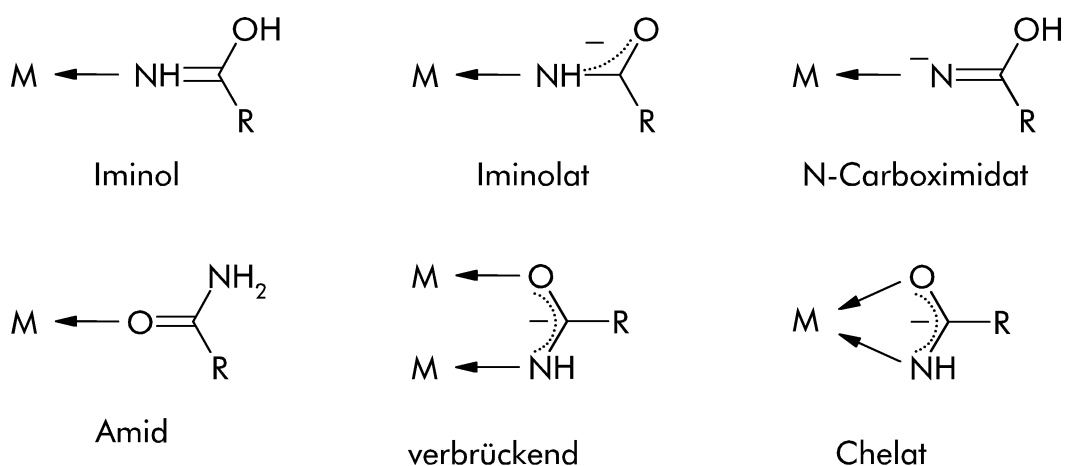


Abb. 1.1: Schematische Darstellung möglicher Koordinationen von Amid- oder Amidatliganden und einem Metallzentrum.

Die Zahl der Verbindungen mit solchen Liganden und Platin in den verschiedenen Oxidationsstufen ist mittlerweile sehr groß. Ausgehend von der Darstellung des Platinblaus wurden analoge Verbindungen hergestellt, doch die Aufreinigung und Charakterisierung dieser Verbindungen bereitet große Probleme. Dabei wurden bei den cis-Platin-Komplexen z. B. mono-<sup>20</sup> und bis-Amido-Spezies<sup>21</sup> oder auch binucleare Verbindungen mit verbrückenden Acetamidliganden<sup>18</sup> isoliert. Weitgehende Untersuchungen von verschiedenen trans-koordinierten Platinamidaten und ihren Syntheseweg sind von Natile et al. durchgeführt worden.<sup>22</sup>

### 1.2.2 Reaktionen von koordinierten Nitrilen

Im Gegensatz zur großen chemischen Inertheit von unkoordinierten Nitrilen - so lassen sie sich nur unter starkem Erhitzen in konzentrierten Säuren oder Basen zu den entsprechenden Carbonsäuren hydrolysieren<sup>23</sup>- sind sie in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls aktiviert für einen nucleophilen Angriff am Nitrilkohlenstoff. Bei Platin erfolgt die Koordination immer über den Stickstoff, nur für den Fall eines Platin( $\pm 0$ ) ist eine side-on-Koordination nachgewiesen.<sup>24</sup> Platin(II)-Nitrilkomplexe in verschiedenen Stöchiometrien und cis-trans-Isomeren sind in der Literatur ausführlich beschrieben.<sup>25</sup>

Nucleophile protische Reagentien wie Wasser, Amine, Alkohole und Thiole<sup>26</sup> sowie aprotische Verbindungen, z. B. Alkoxide,<sup>27</sup> können die am Platin(II) koordinierten Nitrile nun angreifen. Die Hydrolyse von Acetonitrilkomplexen liefert, so wie oben beschrieben, verschiedene Amidatkomplexe.<sup>28</sup> Durch Umsatz mit mono- oder disubstituierten Aminen können die entsprechenden N-substituierten Amide erhalten werden.<sup>29</sup>  $\alpha$ -Phosphino-Carbanionen bilden mit Nitrilen chelatisierende Liganden aus,<sup>30</sup> analog reagieren Acetylaceton-Carbanionen.<sup>31</sup> Alkoholyse führt zu Imino-Alkoxyverbindungen.<sup>32</sup>

Auch für einen Platin(IV)-Nitrilkomplex existiert ein Beispiel der Iminoacylierung mit Chloro- und Amidoximen.<sup>33</sup>

### 1.2.3 Anwendung in der Tumorthherapie

Die Wirkung von cis-Platin-Verbindungen wie dem cis-Diammin-dichloroplatin(II)<sup>34</sup> oder (bis-{4-Fluorophenyl}ethylendiamin)(dichloro)platin(II)<sup>35</sup> beruhen auf der Wechselwirkung mit der DNA.<sup>36</sup> Die cis-Platinverbindungen koordinieren dabei unter Austausch der Amminliganden zwei Nucleotide (Guanin) mit Stickstoffdonoren, wodurch die Sekundärstruktur der DNA gestört wird<sup>37</sup>; dies führt letzten Endes zum Zelltod.<sup>38</sup> Die medizinischen Nebenwirkungen dieser Verbindungen sind aber so stark, daß nach anderen cis-Platin-Komplexen geforscht wird, die eine bessere Verträglichkeit besitzen.<sup>39</sup>

Auch einige dinucleare Platinkomplexe mit Aminen oder Iminen sind beschrieben, die aufgrund ihrer Struktur andere Bindungen mit der DNA ausbilden und daher andere und vielleicht bessere Wirkungsweisen haben.<sup>40</sup>

### 1.3 Natürliche und synthetische Porphyrine

Eine weitere interessante cis-Platin-Verbindung ist in Abb. 1.2 gezeigt, ein Porphyrinderivat, das in der Peripherie Platin(II) koordiniert.<sup>41</sup> Hierbei soll es zu einer ergänzenden, synergetischen Wirkung durch die Kombination des cytostatischen Platins und des photodynamisch aktiven Porphyrins kommen, wie auch neuere

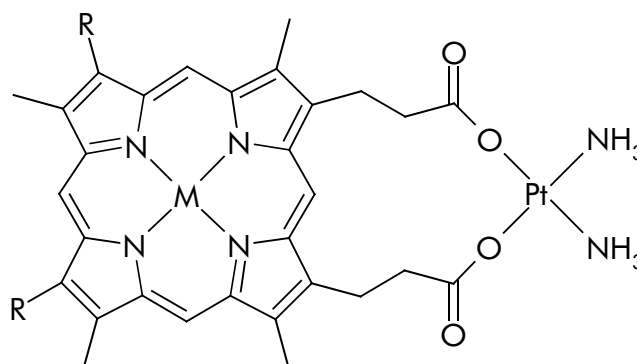


Abb. 1.2: cis-Platinkomplex mit Porphyrinligand.

Forschungen an anderen Porphyrinderivaten zeigen.<sup>42</sup> Dem Porphyrin kommt dabei eine zweite Rolle zu, nämlich die gezieltere Anreicherung in malignem Gewebe, um die erwähnten toxischen Nebenwirkungen des cis-Platins durch Aufnahme in alle, auch gesunde, schnellwachsenden Gewebeteile zu verringern. Begünstigt wird dies entweder durch Low-Density-Lipoproteine (LDLs) im Cholesterinstoffwechsel<sup>43</sup> oder durch den niedrigeren pH-Wert in Tumorzellen.<sup>44</sup>

#### 1.3.1 Porphyrinsysteme in der Natur

Porphyrine sind in der Natur häufig vorkommende Tetrapyrrolfarbstoffe,<sup>45</sup> die sich von Grundkörper Porphin (Abb. 1.3) ableiten lassen.<sup>46</sup> Dieser Chelatligand besteht aus vier Pyrroleinheiten, die über Methinbrücken cyclisch verknüpft sind. Das gezeigte Numerierungsschema wird auch für alle Derivate verwendet, wobei für hochsymmetrische Systeme mehrere Positionen äquivalent sein können. Diese werden dann für die Beschreibung der spektroskopischen oder kristallographischen Ergebnisse zusammengefaßt und anders bezeichnet (siehe Kap.

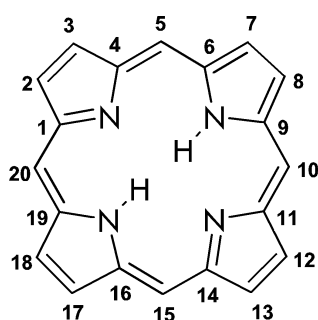


Abb. 1.3: Porphin.

4.3). Zwei weitere Tetrapyrrolmakrozyklen sind in der Natur zu finden, das Chlorin oder 2,3-Dihydroporphin und das Corrin, das formal durch weitere Hydrierung der Pyrrol-Doppelbindungen und direkter Verknüpfung zweier Pyrroleinheiten aus dem Chlorin erhalten werden kann (Abb. 1.4).

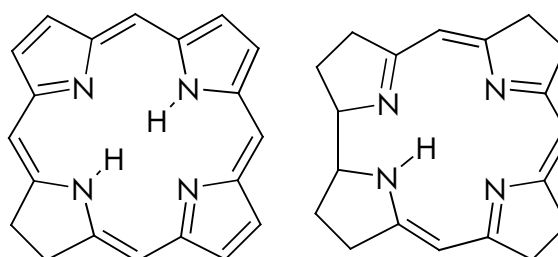


Abb. 1.4: Chlorin und Corrin.

Die Funktion von Porphyrinen in biologischen Systemen zählt zu dem Bereich der enzymatischen Katalyse, also der Beschleunigung von chemischen Prozessen im lebenden Organismus.<sup>47</sup> Die Wirksamkeit von Enzymen beruht auf einer Präformation des energiereichen Übergangszustandes, auch als entatischer („gespannter“) Zustand bezeichnet.<sup>48</sup> Dies geschieht im katalytischen Zentrum, das in den meisten Fällen ein Metallion enthält.<sup>46</sup> Dadurch wird die Energie für die Bildung des aktivierten Enzym-Substrat-Komplexes deutlich abgesenkt, und die Umsetzung läuft viel schneller ab als ohne Katalysator.<sup>49</sup> Die prosthetische Gruppe eines Enzyms kann nun wie bei der Katalase, die das Zellgift Wasserstoffperoxid katalytisch disproportioniert, als spezielle Funktion das sogenannte Häm enthalten. Der wichtigste natürlich vorkommende

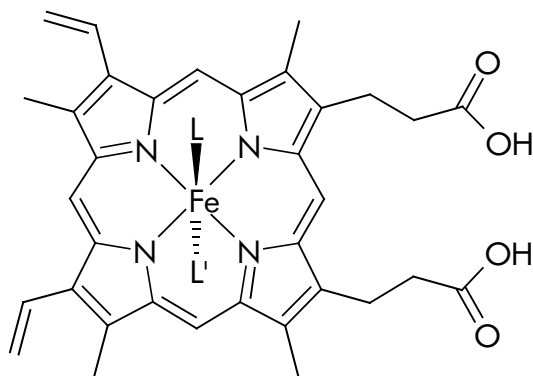


Abb. 1.5: Häm b, Fe-Protoporphyrin-IX.

Metallporphyrinkomplex ist das Häm b (Abb. 1.5), das aus einem unsymmetrisch substituiertem Porphin und einem Eisen(II)-Zentrum besteht. Neben den Katalasen und Peroxidasen, die den direduzierten Disauerstoff  $O_2^{2-}$  umsetzen, gibt es eine Vielzahl von Hämproteinen, die eine oder mehrere Häm-Gruppen tragen. Große Bedeutung haben sie bei Transport und Speicherung von Sauerstoff (Hämoglobine) und als Oxidoreduktasen (Cytochrome).<sup>50</sup> Zu den wichtigen Funktionen der Cytochrome gehören die Sauerstoffübertragung auf relativ inerte Substrate und der Elektronentransfer in der Atmungskette sowie in der Photosynthese.

Eine ebenfalls entscheidende Rolle kommt dem Chlorophyll in der Photosynthese zu. Wie bereits durch die Forschungen von Willstätter und Fischer bekannt,<sup>51</sup> handelt es sich beim Chlorophyll um einen Magnesiumchlorinkomplex (Abb. 1.6). Die Funktion der einzelnen Einheiten bei der photochemischen Umwandlung von Wasser und Kohlendioxid zu Kohlenhydraten in der Natur war jedoch lange umstritten. Seit der Strukturaufklärung des photosynthetischen Reaktionszentrums eines Purpurbakteriums durch Deisenhofer<sup>52</sup> gibt es genauere Modelle für diese Abläufe.<sup>53</sup> Insbesondere die Anordnung eines Chlorophylldimers im sogenannten „Speziellen

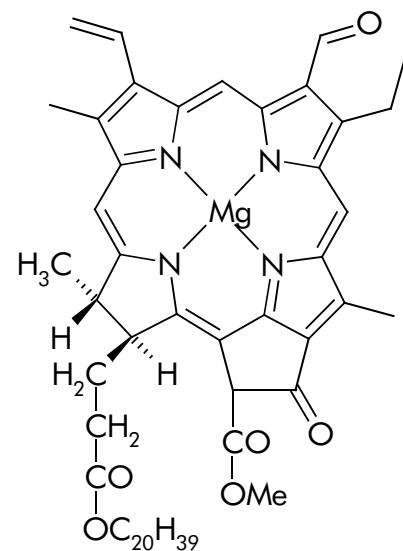


Abb. 1.6: Chlorophyll b.

Paar“ besitzt eine große Bedeutung für die Elektronenübertragung von diesem letztlich durch Sonnenlicht angeregten Dimer auf einen Akzeptor. Durch die Reduktion eines Chinons in einem der folgenden Elektronentransfers wird damit die aufgenommene Lichtenergie dem Organismus in Form des Reduktionspotentials des gebildeten Hydrochinons zur Verfügung gestellt.

Cobalamine, wie das für den Menschen essentielle Vitamin B<sub>12</sub>, enthalten den dritten Tetrapyrrolmakrozyklus, das Corrin. Diese Verbindungen, die ein Kobalt(II)-Ion mit einem nicht an die Matrix gebundenen axialen Liganden enthalten, sind besonders an der Bildung reaktiver Radikale unter enzymatischer Kontrolle beteiligt. Beispiele dafür sind Mutasen, die die Bildung von 1,2-Diolen oder Aminoalkoholen katalysieren, sowie Alkylcobalamine, die an Methylierungsreaktionen beteiligt sind.

### 1.3.2 Synthetische Porphyrinsysteme

Um die Funktionsweise der natürlichen Systeme nachzuvollziehen und die speziellen Eigenschaften der Porphyrine für andere Anwendungen (siehe Kap. 1.3.3) zu nutzen, wurden Modellsysteme entwickelt, die funktionell oder strukturell vergleichbar mit natürlichen Systemen sind. Es wird dabei in zwei wesentlichen Punkten vereinfacht. Erstens bleibt die Proteinmatrix bei der Modellierung zumeist unberücksichtigt, obwohl der Einfluß auf die spezifischen Eigenschaften eines Enzyms sehr groß ist. Zweitens werden die unsymmetrischen Substituenten des Häms entweder durch Alkylgruppen in den Pyrrol-Positionen ersetzt, oder neue Substituenten eingeführt, wie im Fall der meso-Tetraarylporphyrine (siehe Kap. 1.4). Dadurch gewinnt man den Vorteil, daß die Spektroskopie an diesen Verbindungen erheblich vereinfacht wird. Fraglich ist, ob man damit nicht letztlich immer bei einem strukturellen Modell bleibt. Ein Großteil der Porphyrinchemie wurde lange Zeit aus praktischen Gründen in organischen Lösungsmitteln durchgeführt, obwohl die Einbettung des Häms in die Proteinmatrizes eigentlich eine hydrophile Umgebung bedeutet. So ist es sicher ein besserer Ansatz, die Porphyrinforschung auf wasserlösliche Systeme zu verlagern. Für technische Anwendungen ist es außerdem ein ökologischer Vorteil, ohne halogenierte Lösungsmittel wie Chloroform oder Dichlormethan auszukommen. Der große Nachteil wäßriger Lösungen liegt in den Schwierigkeiten bei der Charakterisierung der Verbindungen.

Wasserlöslichkeit erreicht man durch Einführung hydrophiler Gruppen in der Porphyrinperipherie. Wasserlösliche Octaalkylporphyrine sind kaum bekannt.<sup>54</sup> Tetraarylporphyrine, wie z. B. 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin,<sup>55</sup> das synthetisch durch Kondensation von Benzaldehyd und Pyrrol oder andere Methoden gut

zugänglich ist,<sup>56</sup> werden durch aromatische Substitution mit polaren, kationischen<sup>57</sup> bzw. anionischen<sup>58</sup> Gruppen in wasserlösliche Porphyrinsysteme überführt.<sup>59</sup> Durch Sulfonierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin erhält man ein über einen weiten pH-Bereich lösliches 5,10,15,20-Tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphyrin. Andere anionisch funktionalisierte Porphyrine sind das 5,10,15,20-Tetrakis-(4-phosphonomethylphenyl)-porphyrin<sup>60</sup> oder das 5,10,15,20-Tetrakis-(4-carboxylatophenyl)porphyrin, die aber nicht im stark sauren bzw. nur im alkalischen Milieu löslich sind. Bekannte kationische Porphyrine sind die 5,10,15,20-Tetrakis-[4-(N-alkyl)pyridinio]porphyrine, die jedoch ebenfalls eine schlechtere Löslichkeit in Wasser aufweisen. Hambright beschreibt in „The Porphyrin Handbook“ neuere Forschungen über wasserlösliche Porphyrine.<sup>61</sup>

Eigenschaft und Funktion der untersuchten Systeme lassen sich auch durch die Variation des Zentralmetalls beeinflussen. Einige medizinische oder technische Anwendungen von Porphyrinderivaten sollen nun kurz erläutert werden.

### 1.3.3 Medizinische und technische Anwendung

Die Anwendungen für Porphyrine beschränken sich auf wenige Bereiche. Ihre Verwendung in Medizin oder Technik beruht dabei auf ihren besonderen elektronischen Eigenschaften. Die Konsequenz daraus sind entweder spezielle optische (spektroskopische) oder elektrochemische Charakteristika, die sie für einzelne Aspekte interessant machen. Gerade für technische Prozesse ist der Anwendungsspielraum der untersuchten Porphyrine jedoch oft sehr begrenzt.

In der Medizin ist der Hauptanwendungsbereich die photodynamische Diagnostik und Tumorthherapie (PDD/PDT).<sup>62</sup> Dabei wird ausgenutzt, daß sich Porphyrine mit hoher Selektivität in Tumorzellen anreichern.<sup>63</sup> Neben Ytterbiumporphyrinaten<sup>64</sup> und kationischen Porphyrinaten<sup>65</sup> wurden dazu auch Metallkomplexe des Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrins eingesetzt.<sup>66</sup> In der PDD kann durch die von den Porphyrinen ausgehende Fluoreszenz die Größe eines Tumors für die folgende Behandlung abgeschätzt werden. Dafür werden z. B. kationische Tetrapyridylporphyrine verwendet.<sup>67</sup> Durch Bestrahlung der im Tumorgewebe angereicherten Porphyrine mit Laserlicht wird in der PDT der sehr reaktive Singulett-Sauerstoff erzeugt. Eingesetzt werden aus natürlichem Hämin gewonnene Produktgemische wie Photophrin® oder Photosan®.<sup>68</sup> Auch synthetische Porphyrine werden in diesem Zusammenhang untersucht,<sup>69</sup> sowie weitere synthetische Tetrapyrrolmakrozyklen, die Phthalocyanine.<sup>70</sup> Ein anderer interessanter Ansatz ist die Verwendung von Aminolaevulinsäure als Präcursor für Porphyrine.<sup>71</sup> In der Neutroneneinfang-Therapie<sup>72</sup> und als Kontrastmittel für die



Kernspintomographie<sup>73</sup> werden ebenfalls Porphyrine verwendet. Einen Überblick über die aktuelle Forschung und ein Übersichtsartikel zu diesen Themen findet sich im *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.<sup>74</sup>

Die Fluoreszenzeigenschaften bestimmter Porphyrine können für die Untersuchung von Zahnstein<sup>75</sup> bei Tieren oder für die quantitative Bestimmung von DNA<sup>76</sup> benutzt werden. Weitere medizinische Wirkungen von Porphyrinen sind untersucht worden, so als „DNA-Schere“,<sup>77</sup> Adsorbens für mutagene Polycyclen<sup>78</sup> oder die Lipidoxidation in Tumorzellen.<sup>79</sup> Auch die Verwendung von polyfluorierten Porphyrinaten als Acetylcholinesterase-Inhibitor bei der Therapie von Alzheimererkrankungen ist diskutiert worden.<sup>80</sup>

Die starke Phosphoreszenz von bestimmten Metalloporphyrinaten, wie z. B. Platin(II)-Porphyrinkomplexen, wird durch Sauerstoff konzentrationsabhängig ausgelöscht. So können Sauerstoffsensoren konstruiert werden, die im Flugzeugbau für die Untersuchung von Strömungsprofilen eingesetzt werden.<sup>81</sup> Der Sauerstoffgehalt wässriger Lösungen kann auf diese Weise ebenfalls mit Porphyrinen bestimmt werden.<sup>82</sup> Andere analytische Anwendungen sind die quantitative Bestimmung von Übergangsmetallen durch Komplexbildung mit wasserlöslichen Porphyrinliganden<sup>83</sup> oder die Konfigurationbestimmung von Kohlenhydraten mit einem Boronatoporphyrin.<sup>84</sup> Die mögliche Eignung als chemische Sensoren erstreckt sich damit neben pH-Wert- und DNA-Konzentrationsbestimmungen,<sup>85</sup> Kupfer-, Zink- und Cadmium-Sensoren<sup>86</sup> auch auf die Detektion von Benzol<sup>87</sup> oder Iodid.<sup>88</sup> Die spektrometrische Quantifizierung von Lithiumionen<sup>89</sup> und ihre Abtrennung von anderen Alkaliionen<sup>90</sup> wurde ebenfalls diskutiert. Lanthanoid- und Germaniumporphyrine wurden als Verschiebungsreagenzien für die NMR-Spektroskopie untersucht.<sup>91</sup>

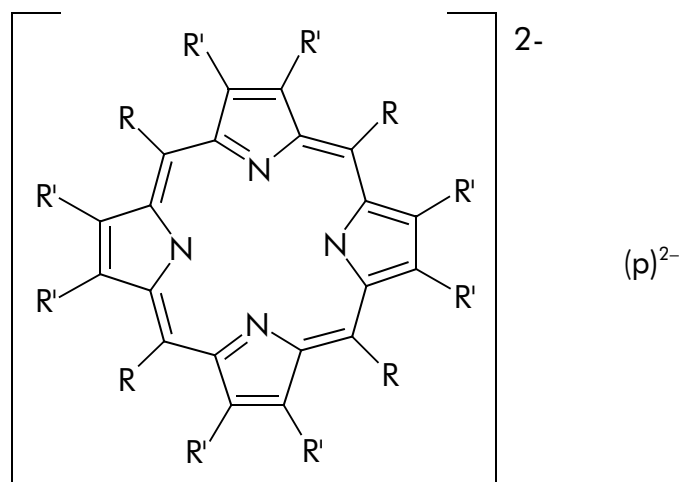
Mögliche technische Anwendung finden Porphyrine als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen in wässriger Lösung.<sup>92</sup> Die Epoxidierung von Alkenen oder die Hydroxylierung von Alkanen mit Wasserstoffperoxid<sup>93</sup> oder durch Photokatalyse mit molekularem Sauerstoff<sup>94</sup> werden untersucht. Durch Immobilisierung ionischer Porphyrine an Trägermaterialien sollen heterogene Katalysatoren hergestellt werden. Wasserlösliche Mangan- oder Eisen-Porphyrinate können photokatalytisch Lignin abbauen und so für die Abwasserreinigung in der Zellstoffindustrie eingesetzt werden.<sup>95</sup> Stickstoffoxide können selektiv an Kobalt-Tetraphenylporphyrinate oder -Phthalocyaninate adsorbiert werden.<sup>96</sup> Die photoinduzierte Wasserstoffproduktion an Langmuir-Blodgett-Filmen von Porphyrinen an Platinpartikeln ist ein vielversprechender Ansatz zur direkten Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie.<sup>97</sup> Auch die Reduktion von Sauerstoff oder Kohlenmonoxid an immobilisierten Edelmetalloporphyrinaten wurde untersucht.<sup>98</sup>

Anders als in der oben beschriebenen Anwendbarkeit von insbesondere Platin-Porphyrinaten als Sauerstoffsensoren kann die Phosphoreszenz dieser Verbindungen auch für organische LEDs genutzt werden.<sup>99</sup> Aluminium-Porphyrinate wurden von Inoue und Aida als Katalysatoren für die Reaktion mit Kohlendioxid und anschließender Polymerisation von Epoxiden und Alkylmethacrylaten eingesetzt.<sup>100</sup> Der Wasserstofftransfer von Alkoholen zu Carbonylverbindungen, der durch Aluminium-Porphyrinate katalysiert wird, ist dabei von Interesse.<sup>101</sup>

Die Anwendung von Porphyrin-Aggregaten beschränkt sich bis heute lediglich auf die Erforschung von Elektronentransferprozessen.<sup>102</sup> Zeolithanaloge Strukturen, die als Metalloporphyrin-Molekularsiebe bezeichnet werden können,<sup>103</sup> werden ebenso auf ihre Eigenschaften untersucht wie Modellsysteme für biologische Membranen.<sup>104</sup> Interessant sind auch dendrimere Porphyrinsysteme und ihre Fähigkeiten zur molekularen Erkennung.<sup>105</sup> Eine weitere Forschungsrichtung sind supramolekulare Anordnungen von Porphyrinen.<sup>106</sup> Bestimmte Porphyrinsysteme mit komplizierten Substituenten an den Pyrrol-Positionen bzw. den Benzolringen zeigen sogar flüssigkristalline Eigenschaften, die zusammen mit den optischen oder elektrochemischen Charakteristika für spezielle Anwendungen interessant sind.<sup>107</sup>

## 1.4 Verwendete Formeln und Abkürzungen

Tabelle 1.1: Formeln und Spezifikationen der als Liganden dienenden Porphyrinat-Anionen  $(p)^{2-}$  (siehe auch Tabelle 1.2).

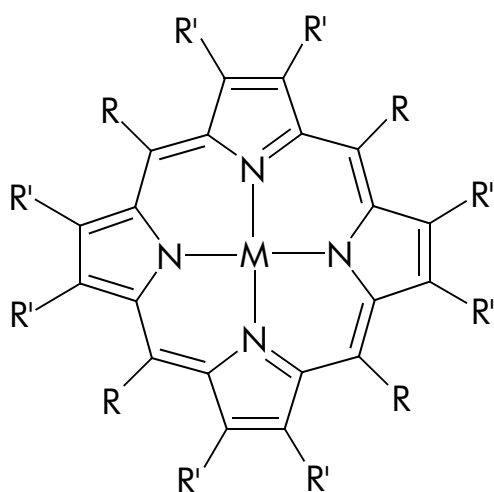


Nr.	R	R' = H	Abkürzung $(p)^{2-}$
1			$(tpp)^{2-}$
2			$(tpp)^{2-}$
3			$(tpp\{sCl\}_4)^{2-}$
4			$(tpp\{sNEt_2\}_4)^{2-}$
5			$(tpps_4)^{6-}$
Nr.	R'	R = H	Abkürzung $(p)^{2-}$
6			$(oep)^{2-}$

Tabelle 1.2: Nomenklatur der in dieser Arbeit untersuchten Porphyrin-Systeme.

Abkürzung der Porphyrin-liganden (p) <sup>2-</sup>	Name der entsprechenden Porphyrine [H <sub>2</sub> (p)] (korrespondierende Säuren der Liganden)
(p) <sup>2-</sup>	allgemeines Porphyrin
(tpp) <sup>2-</sup>	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin ( <b>1</b> )
(ttp) <sup>2-</sup>	5,10,15,20-Tetrakis(4-methylphenyl)-porphyrin ( <b>2</b> )
(tpp{sCl} <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	5,10,15,20-Tetrakis(4-chlorsulfonylphenyl)-porphyrin ( <b>3</b> )
(tpp{sNEt <sub>2</sub> }) <sup>2-</sup>	5,10,15,20-Tetrakis[4-(N,N)-diethylsulfonamidophenyl]porphyrin ( <b>4</b> )
(tpps <sub>4</sub> ) <sup>6-</sup>	[5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrin]-tetraanion ( <b>[5]<sup>4-</sup></b> )
(oep) <sup>2-</sup>	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin ( <b>6</b> )

Tabelle 1.3: Formeln und Spezifikationen der Metall-Porphyrin-Fragmente M(p) (s. auch Abb. 1.7).



Nr.	Kurzformel	M
<b>M-1</b>	M(tpp)	Pt
<b>M-2</b>	M(ttp)	Pt
<b>M-4</b>	M(tpp{sNEt <sub>2</sub> }) <sub>4</sub> )	Pt, Pd
<b>[M-5]<sup>4-</sup></b>	[M(tpps <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>	Pt, Pd, Ag
<b>[M-5]<sup>3-</sup></b>	[M(tpps <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	Au, Rh, Ir, Al
<b>M-6</b>	M(oep)	Pt

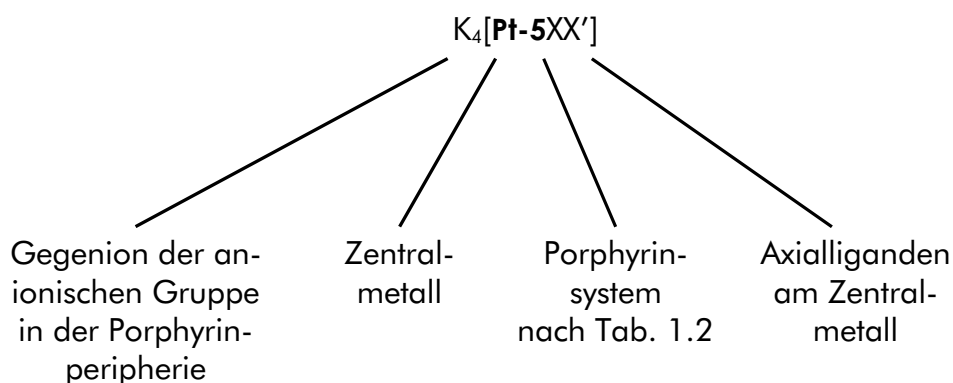


Abb. 1.7: Im Text zusätzlich zu den Kurzformeln verwendete Bezeichnungen für die Porphyrin-Derivate. Der fettgedruckte Teil, ein Buchstaben-Zahlen-Code, vertritt jeweils die in Tabelle 1.3 gezeigten Metallporphyrin-Fragmente, deren gemäß den Tabellen 1.1 und 1.2 definierte Buchstaben-Codes für Daten-Tabellen oft schon zu lang werden.

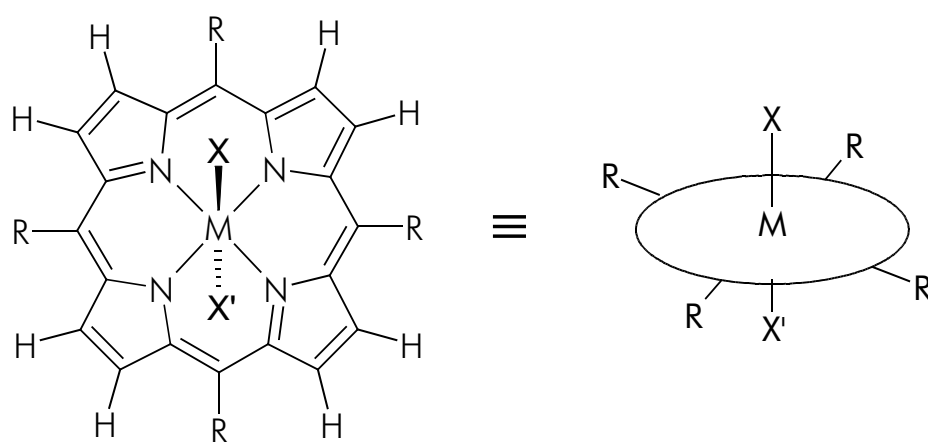


Abb. 1.8: Formel und vereinfachte schematische Darstellung der Metall-Tetraarylporphyrinate ( $R$ : meist 4-subst. Tetraaryl, siehe Tab. 1.1;  $M$ : Metall;  $X, X'$ : axiale Liganden).

Tabelle 1.4: Im Text verwendete Abkürzungen.

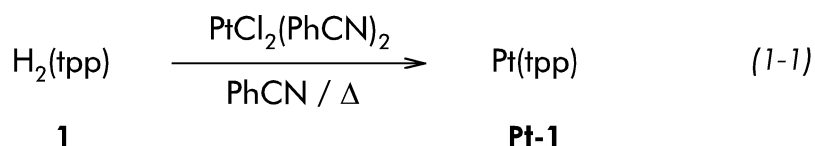
---

AcOAc	Essigsäureanhydrid
AcOH / AcO <sup>-</sup>	Essigsäure / Acetat
CV	Cyclische Voltammetrie
d. Th.	der Theorie
DEPT	distortionless enhancement by polarisation transfer
dest.	destilliert
DMSO / dmso	Dimethylsulfoxid (als Ligand kleingeschrieben)
(EtCO) <sub>2</sub> O	Propionsäureanhydrid
EtCOOH / EtCOO <sup>-</sup>	Propionsäure / Propionat
HNEt <sub>2</sub>	Diethylamin
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
konz.	konzentriert
L, L'	neutrale Donor-Liganden
LM	Lösungsmittel
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
[NBu <sub>4</sub> ]Br	Tetrabutylammoniumbromid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
n. d.	nicht detektiert
PhCN	Benzonitril
PND	proton noise decoupling
[PPN] <sup>+</sup>	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumion, [(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> N] <sup>+</sup>
Py	Pyridin
R-CN	allgemeines Nitril
[S-Bith] <sup>+</sup>	S-Benzylisothiuronium-Kation, [H <sub>2</sub> NC(SCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
SCE	gesättigte Kalomelelektrode
SR	Vorschubgeschwindigkeit
TBAH	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat [NBu <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ]
UV/Vis	Spektroskopie im ultravioletten/ sichtbaren Spektralbereich
X <sup>-</sup> , X' <sup>-</sup>	anionoide (axiale) Donor-Liganden

---

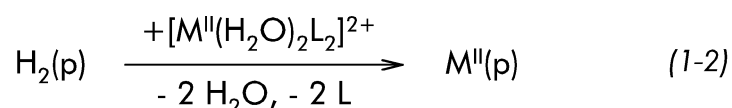
## 1.5 Vorarbeiten

Platin(II)porphyrinate sind seit langem bekannt. Die Synthese von lipophilen Palladium- und Platin-Porphyrinen, die zuerst mit dem 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**1**) gelang,<sup>108</sup> erfolgt am besten gemäß Gl. 1-1.<sup>109</sup>

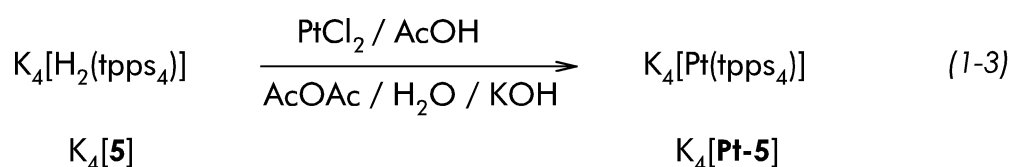


Diese sogenannte „Benzonitrilmethode“ eignet sich ebenfalls für das 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin<sup>110</sup> (**6**) und wurde von Stoppa<sup>111</sup> für die Tetraarylporphyrinate optimiert. Schmehl<sup>112</sup> und Kalyanasundaram<sup>113</sup> stellten das anionische Palladium-Derivat von Na<sub>4</sub>[**5**] ebenfalls über das Metallchlorid PdCl<sub>2</sub> dar. Nach Blinova<sup>114</sup> soll die Synthese von Na<sub>4</sub>[Pd(tpps<sub>4</sub>)] (Na<sub>4</sub>[**Pd-5**]) und Na<sub>4</sub>[Pt(tpps<sub>4</sub>)] (Na<sub>4</sub>[**Pt-5**]) über Metallacetylacetonate in Eisessig möglich sein. Dies konnte von Nawra<sup>115</sup> jedoch nicht bestätigt werden.

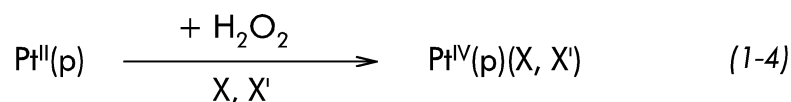
Auf dem Gebiet der Synthese wasserlöslicher Palladium- und Platinporphyrine sind insbesondere am Beispiel von Porphyrin-Tetrakationen von Awokola<sup>116</sup> und Nawra<sup>115</sup> bereits Vorarbeiten geleistet worden. Die Darstellung über aktivierte Metallspender des Typs [M(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M = Pd, Pt; L = dmsO)<sup>117</sup> gemäß Gl. 1-2 ließ sich jedoch nicht problemlos auf das anionische tpps<sub>4</sub>-System übertragen.



Daher wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit<sup>118</sup> die bekannten Synthesen überprüft und ein neuer Weg erarbeitet (Gl. 1-3). Der auf das Porphyrin bezogene Überschuß an Metallspender konnte dadurch auf das Vierfache reduziert werden.



Mehrere neue Pt<sup>V</sup>-Porphyrinate mit Acetat- oder Propionat-Ionen als Axialliganden wurden durch Oxidation der Platin(II)-Komplexe mit Wasserstoffperoxid/Essigsäureanhydrid (AcOAc) bzw. Propionsäure (EtCOOH) dargestellt (Gl. 1-4).



Mit der Isolierung des PPN-Salzes ( $[\text{PPN}]^+$ : Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumion) von  $[\text{Pt}(\text{tpps}_4)(\text{OAc})_2]^{4-} [\text{PPN}]_4[\text{Pt-5}(\text{OAc})_2]$  konnte erstmals ein wasserlösliches Platin(IV)-Porphyrinat NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Gleichzeitig und unabhängig zu diesen Arbeiten haben Mink et al.<sup>119</sup> lipophile Platin(II)- und Platin(IV)-Porphyrinate des Typs  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{tppR}_4)$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tppR}_4)\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{tppR}_4)\text{Br}_2$  (R: para-Substituent am Benzolring) untersucht und charakterisiert. Die autokatalytische Reduktion von **Pt-1**Cl<sub>2</sub> durch Zusatz von 1-Methylimidazol ist untersucht worden.<sup>120</sup> Es gibt dabei keinen Hinweis auf die Existenz einer Platin(III)-Spezies. Die Darstellung von kationischen Palladium(II)- und Platin(II)-Porphyrinen, einem weiteren synthetischen Tetrapyrrolmakrozyklus, sowie die Wechselwirkung mit Aminosäuren, wie sie als Bausteine in der DNA vorkommen, ist ebenfalls beschrieben.<sup>121</sup>

## 1.6 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die vielversprechenden Ansätze aus der Diplomarbeit<sup>118</sup> weiter vertieft und untersucht werden. Zunächst waren die synthetischen Aspekte vollständig zu klären, da es sich bei der oben beschriebenen Synthese (Gl. 1-3) von  $\text{K}_4[\text{Pt-5}]$  als schwierig erwies, größere Mengen an  $\text{K}_4[\text{5}]$  umzusetzen. Aufgrund der exakt einzuhaltenden molaren Verhältnisse der Lösungsmittel und Reagenzien zueinander war die einfache Skalierung nach oben nicht reproduzierbar. Die Darstellung weiterer Edelmetallporphyrinate der VII. bis IX. Nebengruppe sollte ebenfalls versucht werden. Es ergab sich in diesem Zusammenhang insbesondere die Fragestellung, ob wasserlösliches Rhodiumporphyrin möglicherweise für den Einsatz zur Oberflächenmodifizierung der Elektroden in Brennstoffzellen geeignet ist.<sup>122</sup>

Die Carboxylat-Komplexe von Platin(IV)-Porphyrinaten sollten umfassend durch die spektroskopischen und elektrochemischen Methoden charakterisiert werden. Dazu mußten verschiedene lipophile Platin(II)-Vorstufen von Porphinderivaten dargestellt und zu den entsprechenden Platin(IV)-Verbindungen oxidiert werden (Gl. 1-4). Diese Oxidation war auch auf das wasserlösliche System des Porphyrintetrasulfonats  $\text{K}_4[\text{Pt-5}]$  zu übertragen, die Produkte waren genauer zu charakterisieren und mit den lipophilen Komplexen zu vergleichen.



Die Redoxreaktionen in wäßriger Lösung und eine mögliche Anwendung für katalytische Zwecke waren ein weiterer Ansatzpunkt für diese Arbeit. Die beobachtete Zersetzung von Wasserstoffperoxid<sup>118</sup> an  $K_4[\text{Pt-5}]$  in alkalischer Lösung sollte auf ihre mögliche Anwendung für die Sauerstoffübertragung auf organische Substrate untersucht werden. Dazu war die Stabilität der Platin(IV)-Komplexe in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert zu erforschen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, das mit Hilfe der präparativen HPLC nachgewiesene stellungsisomere Porphyrin<sup>123</sup> auch bei dem Platin(II)komplex  $K_4[\text{Pt-5}]$  zu isolieren und zu charakterisieren. Das entwickelte Trennverfahren an der präparativen HPLC-Anlage mußte dazu auf seine Anwendbarkeit und Übertragbarkeit auf ein Metalloporphyrin untersucht werden.

Ein Schwerpunkt wuchs erst mit dem Fortschritt der Arbeit. Die spektroskopischen Ergebnisse beweisen zwar eindeutig die Existenz der Platin(IV)-Komplexe mit Carboxylaten als Axialliganden, aber es sollten dennoch durch die Röntgenstrukturanalyse die Bindungsverhältnisse und die Koordination des Zentralmetalls verifiziert werden. Aufgrund der Labilität der Verbindungen in Lösung mußte eine Methode gefunden werden, geeignete Einkristalle zu erhalten. Zusätzlich dazu waren die ersten Kristallisationsversuche am wasserlöslichen Porphyrintetra-sulfonat  $[\text{5}]^{4-}$  insofern vielversprechend, als überhaupt Kristalle erhalten wurden. Leider war die Kristallqualität für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet. Parallel sollte daher versucht werden, auch erstmals ein solches Porphyrinat in ausreichender Qualität zu kristallisieren und durch die Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.