

2 Synthesen

2.1 Überblick über die Synthesen

Die Synthese von Porphyrinen ist seit dem Ende des 19. Jahrhunderts erforscht worden.¹²⁴ Während die lipophilen Systeme dabei eine große Rolle spielen, und deren Vielzahl von synthetisierten Verbindungen kaum zu überblicken ist, hat die Erforschung wasserlöslicher Porphyrine erst ab 1960 begonnen. Neben den kationischen Tetrakis(N-alkyl-4-pyridyl)porphyrinen haben insbesondere die anionischen Tetrasulfonatophenylporphyrine¹²⁵ Anwendung gefunden. Für einen Überblick über neue, wasserlösliche Porphyrinsysteme wird auf den Artikel von Hambricht⁶¹ verwiesen. Neben Angaben zur Synthese werden dort auch Aggregationsverhalten, Axial-Liganden und Elektronentransferreaktionen in wässriger Lösung behandelt.

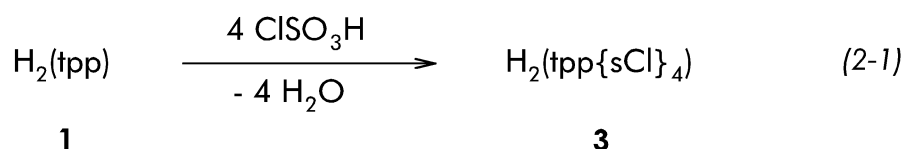
Der Einbau von Edelmetallen in Porphyrinsysteme ist bereits vielfach untersucht worden. Eine umfangreiche Übersicht der bekannten Verbindungen bis 1995 findet sich bei Buchler.¹²⁶ Die Synthese von wasserunlöslichen Platin(II)-Porphyrinaten gelang Stoppa mit $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ in nahezu quantitativer Ausbeute.¹¹¹ Die wasserunlöslichen Porphyrine sind gute Vergleichsverbindungen für die Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse der wasserlöslichen Porphyrinate. Für **[5]**⁴⁻ ist dabei insbesondere das Sulfonamid **4** geeignet. Für die Charakterisierung ist daher die Synthese der lipophilen Porphyrine notwendig, obwohl das eigentliche Ziel die hydrophilen Porphyrine sind.

Während Awokola auf der wasserlöslichen, kationischen Seite mit dem Diaquakation $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmsO})_2]^{2+}$ als Metallspender die Synthesen optimiert hat,¹¹⁶ sind die Einzelheiten und Schwierigkeiten bei der Darstellung des Anions $[\text{Pt}(\text{tpps}_4)]^{4-}$ **[Pt-5]**⁴⁻ bereits beschrieben.¹¹⁸ Die indirekte Synthese, bei der zunächst ein lipophiles Porphyrin metalliert und anschließend erst die hydrophilen Gruppen in der Porphyrinperipherie eingeführt werden, scheitert für die hier untersuchten Edelmetall-Porphyrinate. In dieser Arbeit wurden daher die Synthesen der Edelmetallderivate der Porphyrintetrasulfonate erneut untersucht und gegebenenfalls optimiert. $\text{K}_2\text{Na}_1[\text{AI-5LL}]$ für die Kristallisationsexperimente wurde freundlicherweise von T. Dippell zur Verfügung gestellt.¹²³

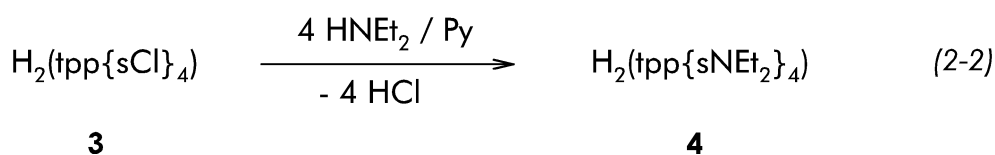
2.2 Darstellung der metallfreien Porphyrine

2.2.1 Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis[4-(N,N)-sulfonamidophenyl]porphyrin, $H_2(\text{tpp}\{\text{sNEt}_2\}_4)$ (**4**)

Die Darstellung von Sulfonamiden gelingt am elegantesten durch Hydrolyse des Sulfonsäurechlorids in primären oder sekundären Aminen.¹²⁷ Die Einführung der reaktiven Sulfochloridgruppe an den aromatischen Resten des Tetraphenylporphyrins $H_2(\text{tpp})$ (**1**) erfolgt in einer einstufigen Synthese mit Chlorsulfonsäure als Agens.¹²⁸ Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 16 h gerührt (Gl. 2-1, Versuch 1). Die überschüssige Säure wird vorsichtig unter Eiskühlung in Methanol hydrolysiert, das sulfochlorierte Porphyrin mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wird vorsichtig i. Vak. entfernt, um das gewünschte Produkt zu erhalten.



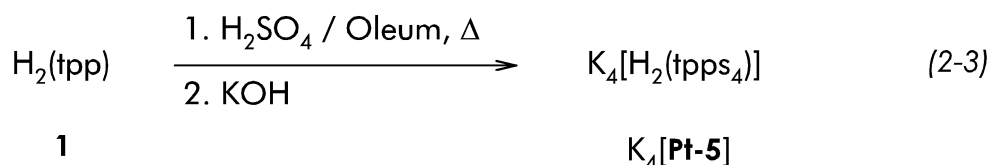
Das Diethylamid wird durch Erhitzen von $H_2(\text{tpp}\{\text{sCl}\}_4)$ (**3**) in demselben unter Zusatz von Pyridin dargestellt (Gl. 2-2).¹²⁹ Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. läßt sich der Rückstand an Al_2O_3 mit Dichlormethan chromatographieren, um das vierfach funktionalisierte $H_2(\text{tpp}\{\text{sNEt}_2\}_4)$ (**4**) von den Nebenprodukten zu trennen.



2.2.2 Synthese von TetraKalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinat], $K_4[H_2(\text{tpps}_4)]$ (**K₄[5]**)

Die Benzolringe von $H_2(\text{tpp})$ (**1**) können direkt mit Schwefelsäure sulfoniert werden.¹³⁰ Die Substitution erfolgt dabei aus sterischen Gründen hauptsächlich in para-Stellung. Dieser Aspekt wurde in der Dissertation von T. Dippell¹²³ bereits detailliert untersucht. Da die reaktive Spezies bei dieser Reaktion Schwefeltrioxid ist, und quantitativ das Tetrasulfonat dargestellt werden soll, wird Oleum zugesetzt. Das bei der elektrophilen Substitution entstehende Wasser wird durch einen großen Überschuß an Schwefelsäure abgefangen (Gl. 2-3, Versuch 2).

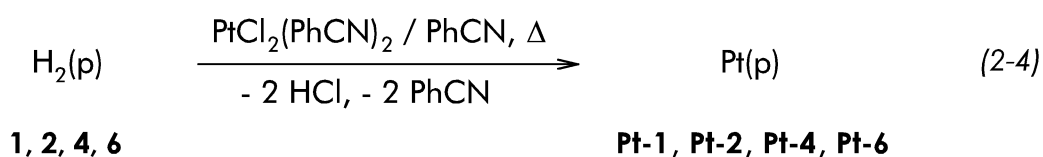
Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Kalilauge neutralisiert, da im Gegensatz zu den entsprechenden Natriumsulfonaten sich die Kaliumsalze nach dem Trocknen besser von der Glaswand der Reaktionsgefäße lösen. Nach Abfiltrieren des bereits bei der Neutralisation ausfallenden Kaliumsulfats wird die Lösung i. Vak. eingeeengt und mit Aceton versetzt,¹³¹ um den Großteil des K_2SO_4 auszufällen. Nach erneutem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird der Komplex durch Ultrafiltration gereinigt.¹³²



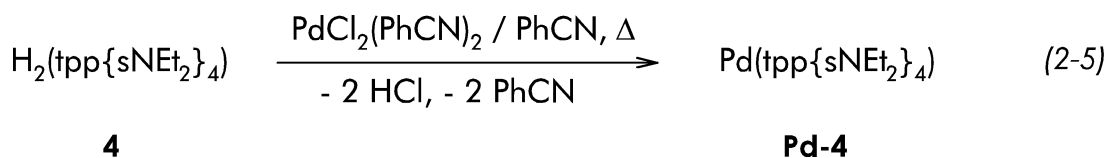
2.3 Darstellung von lipophilen und hydrophilen Platin(II)-Porphyrinaten

2.3.1 Synthese der lipophilen Pt^{II}-Porphyrinate Pt(tpp) (Pt-1), Pt(ttp) (Pt-2), Pt(tpp{sNEt₂})₄ (Pt-4) sowie des analogen Pd(tpp{sNEt₂})₄ (Pd-4) und Pt(oep) (Pt-6)

Zur Synthese der lipophilen Platin(II)-Porphyrinate **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-4** und **Pt-6** hat sich die Methode nach Stoppa^{111,133} mit $PtCl_2(PhCN)_2$ als Metallspender bewährt (Gl. 2-4). Das freie Porphyrin **1**, **2**, **4** oder **6** wird dazu entweder einfach direkt oder durch Extraktion aus einer Soxhlethülse langsam zu der siedenden Lösung des Metallspenders in Benzotrinitril gegeben. Das Produkt ist dabei in Ausbeuten von bis zu 90 % zu erhalten und wird anschließend für die Oxidationsexperimente durch Filtration oder für analytische Zwecke durch Chromatographie gereinigt (Versuche 3-6).



Das der Verbindung **Pt-4** entsprechende Palladat(II) **Pd-4** wird auf dem gleichen Weg mit $PdCl_2(PhCN)_2$ als Metallspender erzeugt und durch Chromatographie gereinigt (Gl. 2-5, Versuch 7). Wie im allgemeinen bekannt, läßt sich Palladium auch hier erheblich einfacher als Platin einbauen; die Reaktion ist praktisch quantitativ.



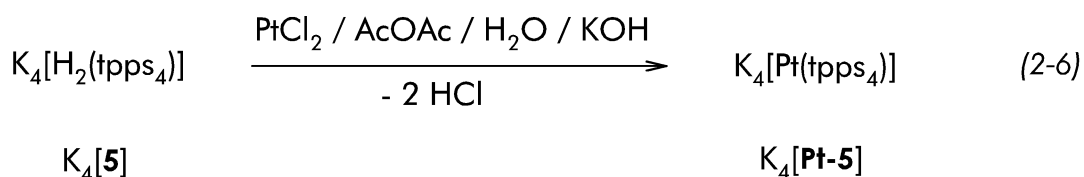
2.3.2 Synthese von TetraKalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato]platinat(II), $\text{K}_4[\text{Pt}(\text{tpps})_4]$ ($\text{K}_4[\text{Pt-5}]$)

Der Versuch, $\text{K}_4[\text{Pt}(\text{tpps}_4)]$ ($\text{K}_4[\text{Pt-5}]$) nach der Benzonitrilmethode quantitativ darzustellen, scheitert.¹¹⁸ Problematisch erweist sich dabei, daß sich Platin selbst in weniger polare Verbindungen als $\text{K}_4[\text{5}]$ nur schwer einbauen läßt. Weder der Metallspender noch das Porphyrin sind im jeweiligen Lösungsmittel genügend löslich. Die Zugabe von polaren Lösungsmitteln, wie z. B. MeOH zu Benzonitril, verbessert die Löslichkeit der Tetrasulfonsäuren, deaktiviert aber den Metallspender. Die Sulfonatgruppen selbst scheinen ebenfalls Platinsalze zu komplexieren. Versuche, auf andere Lösungsmittel wie Acetonitril, DMSO oder Dimethylformamid auszuweichen, scheiterten ebenso wie der Einsatz von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ ($[\text{NBu}_4]^+$: Tetrabutylammonium) oder $[\text{PPN}]\text{Cl}$.

Die Verwendung von cis-Diaqua-bisligandplatin(II)-Dikationen^{115,116} ist zwar möglich (Versuch 8a), es treten jedoch mehrere Schwierigkeiten auf. Neben der Problematik der vollständigen Fällung von Chlorid mit Silbersalzen und den daher möglichen Produktgemischen, wird der Metallspender durch $\text{K}_4[\text{5}]$ deaktiviert und muß daher in 10-fachem Überschuß eingesetzt werden. Eine elegantere Methode ist die Synthese über Acetato-Chloro-Komplexe¹³⁴ des Platins(II) ähnlich der Synthese von Gold(III)-Porphyrinen.¹³⁵ Als optimal hat sich dabei eine Reaktionsmischung aus Platindichlorid PtCl_2 , reiner Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Kaliumhydroxid erwiesen (Versuch 8b). Mit diesem Vorgehen kann quantitativ $\text{K}_4[\text{Pt-5}]$ dargestellt werden. Der Nachteil liegt in der schlechten Reproduzierbarkeit dieser Reaktion. Versuche, größere Mengen als die angegebenen 25 mg $\text{K}_4[\text{5}]$ umzusetzen, waren oft nicht erfolgreich.

Daher ändert man den Syntheseweg nochmals, indem das PtCl_2 zunächst in Essigsäureanhydrid suspendiert und erwärmt wird (Gl. 2-6, Versuch 8c). Nach Zugabe von $\text{K}_4[\text{5}]$ in wenig Wasser und Zugabe von KOH erfolgt dann die anteilige Hydrolyse des Anhydrids zu Acetat und Essigsäure, so daß ein optimaler pH-Wert¹³⁶ erreicht wird. Die Reaktionstemperatur muß erst danach durch Heizen gehalten werden. Der pH-Wert der Reaktionsmischung muß nach einiger Zeit korrigiert werden, da beim Metalleinbau HCl entsteht, die im Gegensatz zur Benzonitrilmethode nicht aus der Lösung ausgetrieben wird. Auf diesem Weg ist

es möglich, auch größere Mengen an $K_4[5]$ quantitativ zu $K_4[Pt(tpps_4)]$ $K_4[Pt-5]$ umzusetzen.



Die Lösung wird i. Vak. stark eingengt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Da die Salzfracht nun sehr groß ist, kann nicht direkt zur Ultrafiltration übergegangen werden. Daher wird das Porphyrinat mit einer 10 %igen Lösung von $[S-Bith]Cl^{137}$ ($[S-Bith]^+$: S-Benzylisothiuronium) in Wasser versetzt, gefällt und zentrifugiert. Dabei verbleiben sowohl das Acetat als auch der überschüssige Metallspender in der Lösung, die abdekantiert werden kann. Eine weitere Verunreinigung ist noch im Zentrifugat gelöst, die bei den kleineren Ansätzen nicht bemerkt wurde. Es handelt sich dabei um eine intensiv grün gefärbte Verbindung, die ein porphyrinartiges UV/Vis-Spektrum besitzt. Nach dem Versuch, diese zu isolieren und aufzuarbeiten, erhielt man aber nur $K_4[Pt-5]$ und $K_4[5]$ zurück. Es muß sich also um einen SAT-Komplex (Sitting At Top) handeln.¹³⁸ Da nach Aufarbeitung des Rückstandes aus der Zentrifugation fast 90 % Produkt gewonnen werden, ist der Anteil des SAT-Komplexes nicht groß. Zur weiteren Reinigung wird das ausgefallene Porphyrinat mit Methanol gewaschen, erneut zentrifugiert und getrocknet. Man nimmt in wenig DMSO auf, gibt die Lösung auf einen Kationentauscher (Dowex 50 W X 8, K^+ -Form) und eluiert mit Wasser. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird in Wasser aufgenommen und ultrafiltriert.

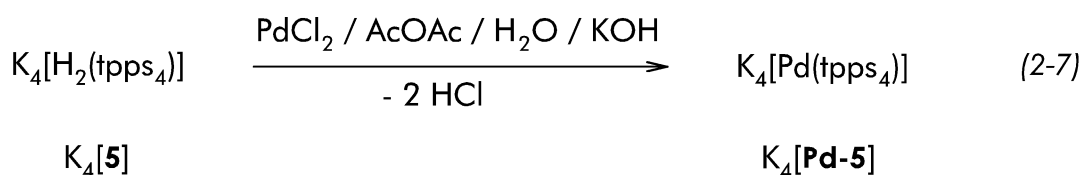
Dieser Weg hat nur noch den Nachteil, daß mit $[S-Bith]Cl$ ein giftiges Thioharnstoffderivat verwendet wird, das im Anschluß aufwendig wieder gegen Kalium ausgetauscht werden muß. Durch genaue Beobachtung der Löslichkeit aller Reaktionsprodukte kann man diese Fällung jedoch umgehen. Dazu werden nach erfolgter quantitativer Metallierung von $K_4[5]$ die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in so viel Wasser aufgenommen, daß sich gerade alles Acetat wieder auflöst (Versuch 8d). $K_4[Pt-5]$ besitzt eine so geringe Löslichkeit, daß es nun nicht gelöst wird, während der SAT-Komplex und auch geringe Spuren von freiem Porphyrin zumindest kolloidal in Lösung gehen. Man filtriert ab und wäscht das ungelöste $K_4[Pt-5]$ im Filter so lange mit Methanol, bis das Filtrat nicht mehr grün ist. Auf diesem Weg beseitigt man nicht nur das unerwünschte Nebenprodukt und geringe Mengen von $K_4[Pt-5]$, sondern auch den überschüssigen Metallspender und einen Großteil der (an)organischen Salze.

Das Produkt wird nun mit Wasser eluiert und ultrafiltriert. Man erhält so auf dem einfachsten Weg ohne Fällungsschritte und die Verwendung weiterer Reagenzien das gewünschte $K_4[Pt(tpps_4)]$ ($K_4[Pt-5]$).

2.4 Darstellung von hydrophilen Edelmetall-Porphyrinaten

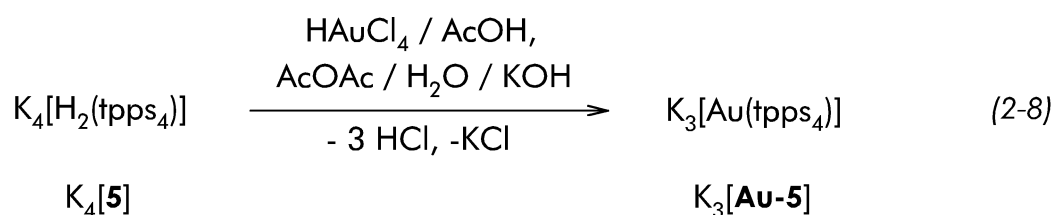
2.4.1 Synthese von TetraKalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato]palladat(II), $K_4[Pd(tpps_4)]$ ($K_4[Pd-5]$)

Wie bei der obigen, quantitativen Synthese der Platinverbindung wird zunächst $PdCl_2$ in Essigsäureanhydrid erhitzt. Dabei löst sich die Palladiumverbindung sehr schnell unter tiefbrauner Färbung. Das freie Porphyrin $K_4[5]$ in Wasser und Kaliumhydroxid werden zugegeben. Bereits nach halbstündigem Erhitzen ist die Umsetzung quantitativ (Gl. 2-7, Versuch 9). Alternativ läßt sich $K_4[Pd(tpps_4)]$ ($K_4[Pd-5]$) durch Synthese nach der Benzonitrilmethode darstellen.^{112,116}



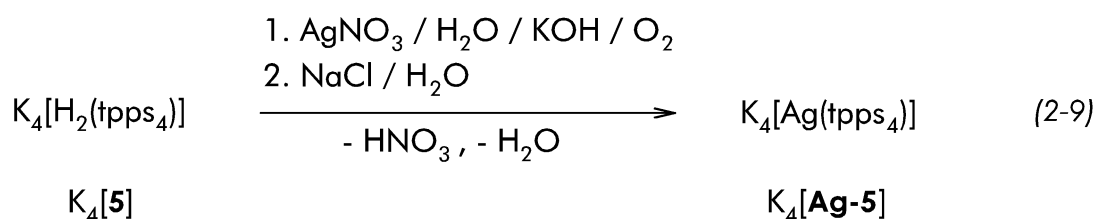
2.4.2 Synthese von TriKalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato]aurat(III), $K_3[Au(tpps_4)]$ ($K_3[Au-5]$)

Das freie Porphyrin $K_4[5]$ in Wasser wird zu einer Lösung von Tetrachlorogoldsäure $HAuCl_4$ in Essigsäure gegeben. Nach Zugabe von Essigsäureanhydrid und Kaliumhydroxid wird zum Rückfluß erhitzt. Nach 2 h Reaktionszeit ist die Umsetzung quantitativ (Gl. 2-8, Versuch 10). Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, neutralisiert und über einen Membranfilter gegeben. Nach Ultrafiltration erhält man $K_3[Au(tpps_4)]$ ($K_3[Au-5]$). Alternativ läßt sich $K_3[Au-5]$ durch Verwendung von Tetrachloraurat(III) in Essigsäure darstellen.^{135,139}



2.4.3 Synthese von Tetra­kalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato]argentat(II), $K_4[Ag(tpps)_4]$ ($K_4[Ag-5]$)

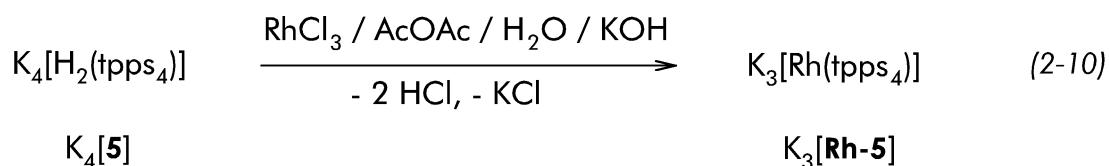
Silbernitrat $AgNO_3$ wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von $K_4[5]$ in Wasser versetzt. Nach Zusatz von einem Tropfen konz. KOH (30 % in H_2O) wird 1 h zum Sieden erhitzt, bis die Umsetzung quantitativ ist (Gl. 2-9, Versuch 11). Dabei autoxydiert das Silber(I) zur Oxidationsstufe +II. Ein Überschuß Natriumchlorid in Wasser wird zugesetzt und die Mischung über einen Membranfilter gegeben. Nach Ultrafiltration erhält man $K_4[Ag(tpps_4)]$ ($K_4[Ag-5]$).



Diese Verbindung ist bereits umfassend in der Literatur charakterisiert.^{140b,c}

2.4.4 Synthese von Tri­kalium[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato]rhodat(III), $K_3[Rh(tpps)_4]$ ($K_3[Rh-5]$)

Bei der Literatur beschriebenen Synthese verwendet man Carbonylkomplexe des Rhodiums(III)¹⁴¹ als Metallspender, die zunächst aus Rhodiumtrichlorid $RhCl_3$ dargestellt werden.¹⁴² Die Verwendung von Kohlenmonoxid läßt sich vermeiden. Dazu wird $K_4[5]$ in Wasser gelöst und mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Kaliumhydroxid versetzt (Gl. 2-10, Versuch 12). $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$ wird in eine Soxhlethülse eingewogen und im Twisselmannaufsatz unter Rückfluß extrahiert. Der Metalleinbau wird mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt und nochmals KOH zugesetzt. Nach 1 h ist die Umsetzung quantitativ. Die Reaktionsmischung wird filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wird mit 2 ml einer gesättigten Lösung (1 g in 10 ml H_2O) von [S-Bith]Cl versetzt. Das ausgefallene Porphyrinat wird abzentrifugiert, mit Methanol gewaschen, erneut zentrifugiert und getrocknet. Man nimmt in wenig DMSO auf, gibt die Lösung auf einen Kationentauscher (Dowex 50 W X 8, K^+ -Form) und eluiert mit Wasser. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Nach Ultrafiltration erhält man $K_3[Rh(tpps_4)]$ ($K_3[Rh-5]$).



Die Verbindung wird direkt für die Versuche zur Methanol- oder CO-Oxidation in den Brennstoffzellen verwendet.¹²² Dazu sollte $\text{K}_3[\mathbf{Rh-5}]$ durch Adsorption zunächst an Platinpartikel auf Aktivkohle als Trägermaterial gebunden werden. Die Untersuchung der adsorbierten Spezies mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS) zeigte eine Mischung der Oxidationsstufen +II und +III.¹²² Eine umfassende Charakterisierung wird daher hier nicht durchgeführt, zumal die Rhodium(II)-Verbindung paramagnetisch und eine NMR-Untersuchung wenig sinnvoll ist.¹⁴³ Leider ergaben die Messungen an den Brennstoffzellen keine besondere Aktivität für diese Porphyrinate. Grund hierfür können möglicherweise dimere Komplexe mit Rhodium-Rhodium-Bindungen sein, die zumindest eine gewünschte freie Koordinationsstelle am Metall blockieren.¹⁴⁴