

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei neue Arten von lipophilen Platin(IV)-Tetraaryl- oder Octaethyl-Porphyrinaten dargestellt und umfassend charakterisiert: Erstens die Biscarboxylatkomplexe $\text{Pt}(\text{tpp})(\text{OCOR})_2$ (**Pt-1**(OCOR)₂), $\text{Pt}(\text{ttp})(\text{OCOR})_2$ (**Pt-2**(OCOR)₂), $\text{Pt}(\text{tpp}\{\text{sNEt}_2\}_4)(\text{OCOR})_2$ (**Pt-4**(OCOR)₂) und $\text{Pt}(\text{oep})(\text{OCOR})_2$ (**Pt-6**(OCOR)₂) (R = Me, Et) (Abkürzungen s. S. 11-14), die auf einfachem Weg durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Carbonsäureanhydriden aus den synthetisierten Platin(II)-Porphyrinaten (**Pt-1**), (**Pt-2**), (**Pt-4**) und (**Pt-6**) dargestellt werden können; zweitens die Gemischtligandkomplexe des Typs $\text{Pt}(\text{p})(\text{NC}\{\text{OH}\}\text{R})(\text{OH})$ mit N-Carboximidaten und Hydroxid als Axialliganden, **Pt-1**(NC{OH}R)(OH), **Pt-2**(NC{OH}R)(OH), **Pt-4**(NC{OH}R)(OH) und **Pt-6**(NC{OH}R)(OH) (R = Me, Et), die bei der Hydrolyse von Alkylnitrilen mit Wasserstoffperoxid gebildet werden.

Die dargestellten Platin-Porphyrinate **Pt-1**, **Pt-1**(NC{OH}Me)(OH) und **Pt-1**(OCOR)₂ wurden durch Diffusion von Hexan oder Methanol in eine Lösung von $\text{Pt}(\text{tpp})(\text{NC}\{\text{OH}\}\text{Me})(\text{OH})$ bzw. $\text{Pt}(\text{tpp})(\text{OCOR})_2$ in Dichlormethan kristallisiert und ihre Struktur röntgenographisch gesichert. Es sind die beiden ersten Kristallstrukturen für Platin(IV)-Porphyrinate. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen konnten so für die bis-Carboxylato-Verbindungen bestätigt werden. Für die N-Carboximidat-Komplexe konnte die in Lösung vorhandene Hauptkomponente eindeutig identifiziert werden, dadurch war eine Zuordnung der insbesondere in der NMR-Spektroskopie beobachteten weiteren Signale zu einer isomeren Spezies und der Hydroxo-Gruppe des Axialliganden möglich.

Für das anionische tpps_4 -System wurde eine neue Synthese der Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{tpps}_4)]$ (K_4 [**Pd-5**]) und $\text{K}_4[\text{Pt}(\text{tpps}_4)]$ (K_4 [**Pt-5**]) erarbeitet. Bei dieser in-situ-Reaktion wird das Metall(II)-Dichlorid in Essigsäureanhydrid suspendiert. Eine Lösung von K_4 [**5**] in wenig Wasser wird zu der Metallspenderlösung gegeben. Nach mehrstündigem Erhitzen zum Rückfluß erhält man quantitativ K_4 [**Pt-5**], bei K_4 [**Pd-5**] bereits nach 30 min. Der auf das Porphyrin bezogene Überschuß an Metallspender kann auf das Vierfache reduziert werden. Für die Aufarbeitung der Produkte kann auf die Verwendung des giftigen Thiuroniumsalzes [S-Bith]Cl verzichtet werden. Die Synthese von $\text{K}_3[\text{Au}(\text{tpps}_4)]$ (K_3 [**Au-5**]) gelang auf ähnlichem Weg mit HAuCl_4 als Metallspender. Für die Synthese von $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{tpps}_4)]$ (K_3 [**Rh-5**]) konnte ebenfalls eine einfache Synthese aus dem Metall(III)-Trichlorid RhCl_3 ohne die Verwendung von Carbonylkomplexen gefunden werden. Die Synthese von $\text{K}_4[\text{Ag}(\text{tpps}_4)]$ (K_4 [**Ag-5**]) gelingt am besten auf dem bereits bekannten Weg aus AgNO_3 .¹⁴⁰

Bei der Darstellung des freien Porphyrins $K_4[H_2(tpps_4)]$ ($K_4[5]$) in Schwefelsäure mit Oleum ist zu beachten, daß die Reaktion zwar quantitativ zur Tetrasulfonierung führt. Das Material besteht jedoch nach den Ergebnissen der flüssigchromatographischen Untersuchungen zu einem geringen Prozentsatz aus einer Komponente, in der einer der Benzolringe in meta-Position sulfoniert ist. Bei der HPLC-Untersuchung von $K_4[Pt(tpps_4)]$ ($K_4[Pt-5]$) wurde dagegen ein anderes Aufspaltungsmuster im Chromatogramm gefunden. Neben dem einmal in meta-Position eines Benzolrings substituierten Tetrasulfonatophenylporphyrinat sind in den verschiedenen Fraktionen auch Hinweise auf einfache ortho-Substitution, zweifache meta- oder ortho-Substitution oder eine ortho- und meta-Substitution an den vier Benzolringen zu finden. Auch eine Sulfonierung in β -Pyrrol- oder Methin-Position kann nicht ausgeschlossen werden. Die Summe der Verunreinigungen bezogen auf das Zielprodukt $K_4[Pt-5]$, selbst bei Vermeidung von größeren Mengen an trisulfoniertem Produkt, beträgt daher zwischen 10 und 15 %.

Mit der Isolierung der Platin(IV)-Porphyrinate $K_4[Pt(tpps_4)(OCOR)(OH)]$ ($K_4[Pt-5(OCOR)(OH)]$; $R = Me, Et$) konnten diese Verbindungen erstmals in wasserlöslicher Form spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Ebenso wurden die (1-Hydroxoalkylyden)aminat-Komplexe $K_4[Pt(tpps_4)(NC\{OH\}R)(OH)]$ $K_4[Pt-5(NCOR)(OH)]$ ($R = Me, Et, Pr, Ph$) untersucht. Während die Oxidation von $K_4[Pt-5]$ mit Bromwasserstoffsäure zu $K_4[Pt(tpps_4)Br(OH)]$ $K_4[Pt-5Br(OH)]$ führt, bilden sich bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoffsäure polychlorierte Platin-Porphyrinate. Die Chloro-Verbindung konnte spektroskopisch dennoch als organisches Salz $[S-Bith]_4[Pt(tpps_4)Cl(OH)]$ ($[S-Bith]_4[Pt-5Cl(OH)]$) charakterisiert werden.

Bei der Oxidation von $K_4[Pt(tpps_4)]$ ($K_4[Pt-5]$) im alkalischen Milieu bildet sich vermutlich aus Hydroxo-Platin(IV)-Komplexen $[Pt-5(OH)_2]^{4-}$ ein hochreaktiver Oxo-Platin(IV)-Komplex der mutmaßlichen Zusammensetzung $[PtO(tpps_4)]^{4-}$, der aufgrund der niedriger liegenden Redoxpotentiale von Wasserstoffperoxid in der Lage ist, dasselbe zu oxidieren. Wegen dieser katalytischen Aktivität ist es zum einen schwierig, direkt $K_4[Pt-5X_2]$ aus wäßrigen Medien zu isolieren. Desweiteren gelingt es wegen dieser katalytischen Wasserstoffperoxid-Zersetzung nicht, $[PtO(tpps_4)]^{4-}$ als Agens für Sauerstoffübertragungsreaktionen zu nutzen. Die Möglichkeit, Nitrile an diesen Komplexen zu den Carbonsäureamiden zu hydrolysieren, ist zwar eine elegante Methode, erweist sich aber aufgrund des großen Verbrauchs an Wasserstoffperoxid als ungeeignet für eine technische Anwendung.

Erstmals konnten in dieser Arbeit Solvate des Tetrasulfonats $[5]^{4-}$ aus DMSO / Toluol kristallisiert werden. Dabei wurden die Solvate $K_4[Pt-5] \cdot 5 DMSO \cdot 3 H_2O \cdot 0.5 Toluol$ und $K_2Na_1[Al-5(dmsO)_2] \cdot 8 DMSO \cdot 2 H_2O$ erhalten. Beide Kristallstrukturen zeigen interessante Verknüpfungen von Alkalikationen und Porphyrinat. $K_4[Pt-5]$ kristallisiert unter Ausbildung von Dimeren in einer dreidimensionalen Anordnung der Kalium-Ionen, während $K_2Na_1[Al-5(dmsO)_2]$ eher eine Schichtstruktur mit Clustern aus einem Natrium- und zwei Kalium-Ionen zeigt.²¹¹ Mit diesen Kristallstrukturen von $K_4[Pt-5]$ und $K_2Na_1[Al-5(dmsO)_2]$ stehen nun Strukturdaten zur Verfügung, die mit den spektroskopischen Ergebnissen verglichen werden können.

Diese Arbeit bietet zahlreiche Aspekte, die für eine weitere Untersuchung interessant sind. Mittels präparativer HPLC können wasserlösliche Porphyrine auf ihre Reinheit untersucht werden. Dabei kann das vierfach para-sulfonierte Metallo-Porphyrinat gezielt von Neben- und Abbau-Produkten getrennt werden. Eine umfassende Versuchsreihe zur Kristallisation der wasserlöslichen Porphyrintetrasulfonate sowie der möglichen Nebenprodukte, die mit Hilfe der präparativen HPLC abgetrennt werden können, erscheinen aufgrund der erzielten Erfolge als aussichtsreich. Um zu klären, ob es bei den Metalleinbau-Reaktionen nicht zu einer Desulfonierung, Neusulfonierung oder Substitution der Sulfonato-Gruppen kommt, müßte für alle Synthesen HPLC-reines $K_4[5]$ eingesetzt werden. Anschließend müßten die Metalloderivate auf ihre Reinheit untersucht werden.

Weitere Umsetzungen zur Untersuchung der möglichen katalytischen Aktivität von wasserlöslichen Edelmetallporphyrinaten sind wünschenswert. Die Synthese von $K_3[Ir(tpps_4)]$ ($K_3[Ir-5]$) ist in diesem Zusammenhang und für einen möglichen Einsatz in Brennstoffzellen ein weiteres Ziel.