

## Geleitwort

Das vorliegende Werk von Dr. Kerstin Lüttke-Buzug stellt die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften neuartiger azobenzolsubstituierter Porphyrine dar. Nach einer Einführung in die Anwendungsmöglichkeiten von Porphyrinen im medizinischen und im naturwissenschaftlich-technischen Bereich geht die Autorin ausführlich auf die E-Z-Isomerisierung der Azobenzolgruppe ein und beschreibt einen möglichen Einfluss eines Porphyrinsubstituenten auf diesen Prozess. Ausgehend von der Überlegung, dass sich eine Wechselwirkung der Azobenzolgruppe und des Porphyrinchromophors in den spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen widerspiegelt, leitet die Autorin die Frage ab, ob eine Azobenzolgruppe als Elektronenakzeptor in einer lichtinduzierten Elektronentransferreaktion dienen kann und geht auf die Untersuchungsmöglichkeiten zur Klärung dieser Frage ein.

Im synthetischen Teil beschreibt Dr. Lüttke-Buzug zunächst die Darstellung von acetamidosubstituierten Porphyrinen, welche als Ausgangskomponenten für die darzustellenden azobenzolsubstituierten Derivate herangezogen werden. Die Synthese azobenzolsubstituierter Porphyrine gelingt nach Abspaltung der Acetylgruppe aus Acetamidoporphyrinen und Umsetzung des entstandenen Aminoderivates mit aktivierten Aromaten in einer PTK-gesteuerten Reaktion mit erstaunlich guten Ausbeuten. Zur Synthese von Azobenzolderivaten mit elektronenziehenden Substituenten beschreitet die Autorin aber einen ganz anderen Weg. Ausgehend vom Aminophenylsubstituierten Porphyrin wird eine oxidative Kupplungsreaktion mit p-substituierten Anilinen durchgeführt, welche ebenfalls in guten Ausbeuten an entsprechenden azobenzolsubstituierten Porphyrinen führt. Analog synthetisiert Dr. Lüttke-Buzug Diporphyrinsysteme, die durch eine Azobenzoleinheit verknüpft sind.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Porphyrinchromophor und Azobenzoleinheit wurden von der Autorin umfangreiche elektrochemische Messungen durchgeführt. Im Vordergrund standen dabei Untersuchungen zum Einfluss eines Substituenten an der Azobenzoleinheit auf die Oxidations- und Reduktionspotenziale des Porphyrinmakrozyklus. Dr. Lüttke-Buzug konnte nachweisen, dass die beiden Porphyrinoxidationsschritte unabhängig von der elektronischen Natur des Substituenten sind. Im Gegensatz hierzu ist das erste Reduktionspotential von der Natur des Azobenzolsubstituenten abhängig. Hier erhöhen elektronenziehende Substituenten das Reduktionspo-

tenzial signifikant. Durch Verwendung von Hammett-Plots gelang auch eine Zuordnung aller voltammetrischer Wellen. Im vorliegenden Werk werden weiterhin alle voltammetrischen Untersuchungen auch mit den Zink- und Kupfer-Komplexen der Porphyrine durchgeführt. Die hier dargestellten Ergebnisse entsprechen denen an den freien Basen erhaltenen Ergebnissen. Die von der Autorin durchgeführten absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen ergaben ebenfalls Hinweise auf Grundzustandswechselwirkungen der beteiligten Chromophore.

Im vorliegenden Werk hat die Autorin eine Reihe von azobenzolsubstituierten Mono- und Diporphyrinen synthetisiert und eingehend spektroskopisch und elektrochemisch untersucht. Es gelang ihr, den Einfluss unterschiedlicher Azobenzolsubstituenten auf die Redoxeigenschaften und die spektroskopischen Eigenschaften der Porphyringruppen eindeutig nachzuweisen und mit Hilfe von Hammett-Parametern zu quantifizieren. Hervorzuheben sind hier insbesondere die sehr umfangreichen elektrochemischen Messungen, welche für die vorgestellte Substanzklasse sehr schwierig durchzuführen sind. Dabei ist auch noch zu berücksichtigen, dass aufgrund der teilweise sehr eingeschränkten Löslichkeit nur in sehr verdünnten Lösungen gemessen werden konnte.

Prof. Dr. Thomas Peters  
Institut für Chemie  
Universität zu Lübeck

Azosubstituierte Porphyrine

Anwendungen in Technik und Medizin

Lüdtke-Buzug, K.

2017, XI, 211 S. 69 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-16312-9