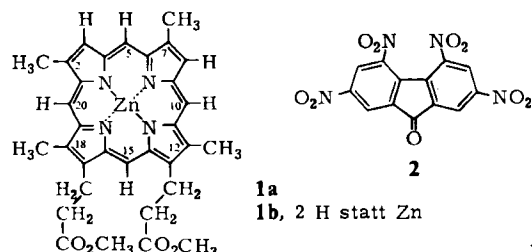


Deuteroporphyrin-IX-dimethylester: Zuordnung des ¹H-NMR-Spektrums durch NOE-Messungen in Gegenwart eines diamagnetischen Verschiebungsreagens

Von Klaus Witthohn und Hans Brockmann Jr.*

Verschiedentlich wurde versucht, ¹H-NMR-Signale von natürlichen Porphyrinen zuzuordnen^[1,2]. Die Nutzung intramolekularer Kern-Overhauser-Effekte (NOE) war dabei nur selten erfolgreich^[3,4], da häufig Überlagerungen im Bereich der Signale der Methyl- und Brückenmethinprotonen selektive Einstrahlexperimente verhindern.



In Gegenwart von Elektronenacceptoren wie Tetranitrofluorenon 2 bilden Zink-deuterioporphyrin-IX-dimethylester 1a sowie das zinkfreie Porphyrin 1b Donor-Acceptor-Komplexe mit stark veränderten ¹H-NMR-Spektren^[9]. Die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Komplex und freiem Donor und Acceptor ermöglicht es, 2 als NMR-Verschiebungsreagens für Porphyrine zu verwenden, das bei geeigneter Konzentration Signalüberlagerungen aufhebt und NOE-Studien ermöglicht (Fig. 2).

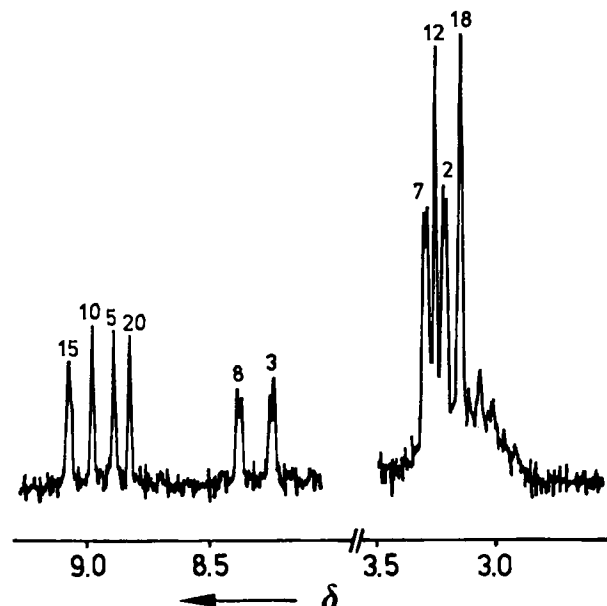


Fig. 2. 80 MHz-¹H-NMR-Teilspektrum von 1a in Gegenwart von 2; CDCl₃, TMS int. Standard, 309 K.

Wir haben an einer äquimolaren Lösung von 1a und 2 in CDCl₃ NOE-Experimente durchgeführt. Einstrahlen in die Signale der Methyl- sowie der α-ständigen Methylenprotonen von 1a ruft Integralerhöhungen einzelner Brück-

kenmethinprotonensignale zwischen 15 und 25 Prozent hervor (Tabelle 1).

Darüber hinaus wird im normalen homonuclearen Entkopplungsexperiment die Allylkopplung ($J = 1.5$ Hz) zwischen den Methylprotonen und 3-H bzw. 8-H aufgehoben.

Tabelle 1 (Auszug). ¹H-NMR-NOE-Doppelresonanzexperimente (80 MHz), CDCl₃, δ-Werte, 309 K.

	Einstrahlung	Integralerhöhung
	4.00	9.07 (16%)
	3.36	8.85 (15%)
1a + 2	3.28	8.95 (25%)
	3.20	8.78 (25%)
	3.14	8.78 (16%)

Diese Ergebnisse und die der Untersuchungen an Lösungen von 1b und 2 führen eindeutig zu den in Tabelle 2 getroffenen Signalzuordnungen. Sie lassen sich weiterhin auf die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren von reinem 1a und 1b übertragen, wenn man die Veränderung der einzelnen Signale von der Konzentration an Verschiebungsreagens berücksichtigt (Tabelle 2). Überprüfen lassen sich diese Zuordnungen zumindestens teilweise auch durch NOE-Messungen an Lösungen von reinem 1a bzw. 1b. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die hier benutzte Methode auch auf andere Tetrapyrrolfarbstoffe übertragbar ist.

Tabelle 2. Zuordnung der ¹H-NMR-Spektren (80 MHz) der Porphyrine 1a und 1b, δ-Werte bezogen auf TMS, 309 K [a].

H-Position	1a + 2	1b + 2	1a	1b
5	8.85	9.71	9.27	10.05
10	8.95	9.62	9.32	10.01
15	9.07	9.94	9.10	10.09
20	8.78	9.74	9.10	10.11
3	8.23	8.82	8.50	9.09
8	8.37	8.86	8.66	9.09
13 ¹	4.00	4.37	4.13	4.44
17 ¹	4.00	4.37	4.05	4.44
13 ³ -OCH ₃	3.79	3.80	3.67	3.67
17 ³ -OCH ₃	3.77	3.80	3.65	3.67
2	3.20	3.60	3.40	3.73
7	3.36	3.60	3.51	3.73
12	3.28	3.52	3.40	3.62
18	3.14	3.55	3.25	3.64
13 ²	3.08	3.37	3.09	3.30
17 ²	3.08	3.37	3.09	3.30

[a] Messungen mit einem Multikern-Spektrometer Mod. WP 80 (Bruker); alle Lösungen wurden entgast und mit Stickstoff gespült; Konzentration jeweils $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L an Porphyrin und Verschiebungsreagens.

Eingegangen am 4. März,
in veränderter Fassung am 19. Mai 1983 [Z 303]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 778-785

[*] Prof. Dr. H. Brockmann Jr., Dr. K. Witthohn
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

- [1] T. R. Janson, J. J. Katz, *J. Magn. Reson.* 6 (1972) 209.
- [2] R. J. Abraham, F. Eivazi, R. Nagyir-Mazhir, H. Pearson, K. M. Smith, *Org. Magn. Reson.* 11 (1978) 52.
- [3] J. K. M. Sanders, J. C. Waterton, I. S. Dennis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1978, 1150.
- [4] A. Pfaltz, B. Jaun, A. Fässler, A. Eschenmoser, R. Jaenchen, H. H. Gilles, G. Diekert, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 828.
- [9] K. Witthohn, Dissertation, Universität Bielefeld 1982.