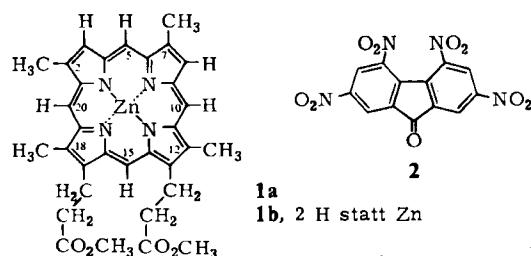


# Deuteroporphyrin-IX-dimethylester: Zuordnung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums durch NOE-Messungen in Gegenwart eines diamagnetischen Verschiebungsreagens

Von Klaus Witthohn und Hans Brockmann Jr.\*

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



In Gegenwart von Elektronenacceptoren wie Tetrinitrofluoren **2** bilden Zink-deuteroporphyrin-IX-dimethylester **1a** sowie das zinkfreie Porphyrin **1b** Donor-Acceptor-Komplexe mit stark veränderten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[5]</sup>. 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).

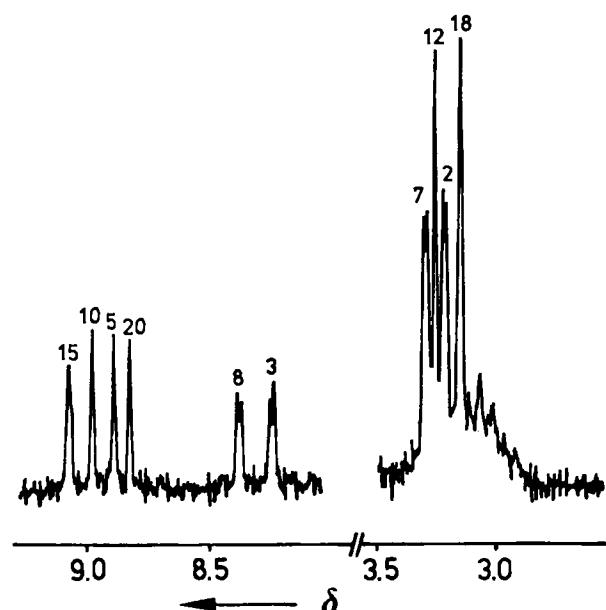


Fig. 2. 80 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Teilspektrum von **1a** in Gegenwart von **2**;  $\text{CDCl}_3$ , TMS int. Standard, 309 K.

Wir haben an einer äquimolaren Lösung von **1a** und **2** in  $\text{CDCl}_3$  NOE-Experimente durchgeführt. Einstrahlen in die Signale der Methyl- sowie der  $\alpha$ -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).  $^1\text{H}$ -NMR-NOE-Doppelresonanzexperimente (80 MHz),  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte, 309 K.

	Einstrahlung	Integralerhöhung
<b>1a + 2</b>	4.00	9.07 (16%)
	3.36	8.85 (15%)
	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  $^1\text{H}$ -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 zumindest 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (80 MHz) der Porphyrine **1a** und **1b**,  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS, 309 K [a].

H-Position	<b>1a + 2</b>	<b>1b + 2</b>	<b>1a</b>	<b>1b</b>
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 <sup>1</sup>	4.00	4.37	4.13	4.44
17 <sup>1</sup>	4.00	4.37	4.05	4.44
13 <sup>3</sup> -OCH <sub>3</sub>	3.79	3.80	3.67	3.67
17 <sup>3</sup> -OCH <sub>3</sub>	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 <sup>2</sup>	3.08	3.37	3.09	3.30
17 <sup>2</sup>	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*

- [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. Denniss, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1978, 1150.
- [4] A. Pfaltz, B. Jaun, A. Fässler, A. Eschenmoser, R. Jaenchen, H. H. Gilles, G. Dicker, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 828.
- [5] K. Witthohn, Dissertation, Universität Bielefeld 1982.

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