

5 5,15-Unsymmetrische Porphyrine als Katalysatoren

5.1 Einleitung

In der Natur sind schon einfachste biologische Lebewesen in der Lage, komplexe Moleküle aus simplen Bausteinen aufzubauen. Diese Fähigkeit verdanken sie hocheffizienten Enzymen, die chemische Reaktionen mit hoher Selektivität katalysieren. Diese natürlichen Katalysatoren ermöglichen schnelle Stoffumwandlungen unter milden, physiologischen Bedingungen ohne Bildung schädlicher Nebenprodukte. Da dies das zentrale Ziel jeder organischen Synthese ist, sind Enzyme die zentralen Leitbilder beim Design von Katalysatoren in der Chemie. Die Kenntniss der räumlichen Struktur eines Enzyms und seines aktiven Zentrums ermöglicht die Synthese von Modellsystemen mit ähnlichen katalytischen Eigenschaften. Die intensive Forschung auf diesem Gebiet führte zur Entwicklung einer Vielzahl von Katalysatoren, die beispielsweise für Oxidationen, Hydroxylierungen, Hydrierungen oder der Knüpfung von C-C-Bindungen eingesetzt wurden. Eine Auswahl von Beispielen zu diesem Thema wurde bereits in der Einleitung dieser Dissertation (Abschnitt I) gegeben.

Die Entwicklung von gut nutzbaren Oxidationskatalysatoren, die dem Beispiel des Cytochroms P450 nachempfunden sind, war ein wichtiger Bestandteil der Forschung.^{1,2,3,4*} Die Leistungsfähigkeit dieser künstlichen Systeme bleibt bisher jedoch, was Selektivität, Stabilität und Reaktionsgeschwindigkeit angeht, weit hinter der von natürlichen Enzymen zurück. Bei Fragmentübertragungen ist häufig der Einsatz von zusätzlichen Oxidationsmitteln notwendig, die nicht vollständig in das Produkt eingebaut werden können.⁵ Dadurch müssen störende Nebenprodukte in Kauf genommen werden. Die Verwendung von molekularem Sauerstoff als einzigem Oxidationsmittel wäre die ideale Lösung, da beispielsweise im Falle von Epoxidierungsreaktionen dann Wasser als einziges Nebenprodukt gebildet würde.⁶ Geeignete Katalysatoren sind aber bis auf einige Rutheniumporphyrine kaum bekannt,^{7,8} meist werden zusätzliche Reduktionsmittel benötigt.

Im Falle von Hydroxylierungsreaktionen ist die Sachlage zumindestens etwas besser. Hier sind einige Beispiele bekannt, bei denen molekularer Sauerstoff ausreichend ist.⁹ Allerdings ist dann die Gegenwart von Licht für den Ablauf der Hydroxylierung notwendig. Ellis und Lyons berichteten über Chrom-, Mangan- und Eisenporphyrine mit einem zusätzlichen axialen Liganden, die gute Katalysatoren für die Autoxidation von Isobutan darstellten.¹⁰ Die

*Auf die detaillierten Ergebnisse den Wirkungsmechanismus und Aufbau dieses Enzymes betreffend, wird ebenfalls in der Einleitung [Abschnitt I] eingegangen.

sogenannten „Lyonssysteme“ gehören zu den interessantesten Oxidationssystemen, da Luftsauerstoff eine kostengünstige, und in reichlichen Mengen vorhandene Sauerstoffquelle darstellt.^{11,12} Die Komplexe tragen meist elektronenziehende Gruppen an der Peripherie, ihre Aktivität hängt aber auch zu einem gewissen Teil von der Art des Axialliganden ab.¹¹ Der Mechanismus der Übertragung von molekularem Sauerstoff ist aber immer noch ein Diskussionspunkt.¹³

Spezifische Eigenschaften wie sterische und elektronische Effekte können die Stabilität und die Reaktivität von Porphyrinkatalysatoren beeinflussen und wurden daher vielfach modifiziert. So wurden halogenierte Metallokomplexe in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht. Dabei wurden damals wie heute entweder *meso*-ständige Gruppen mit variabler Anzahl von Halogenatomen^{14,15,16} oder direkt β -ständige Halogenatome genutzt.^{17,18,11} Als Grundkörper dienten meist D_4 -symmetrische Porphyrine mit dem gleichen Substituenten an allen vier *meso*-Positionen wie das „Teflonporphyrin“ $H_2(F_8TPFPP)$ ¹⁹ oder Porphyrine mit Pentafluorphenylgruppen.²⁰ Auch die Auswirkung von sterisch anspruchsvollen Gruppen an der Peripherie symmetrischer Grundkörper wurde detailliert behandelt,²¹⁻²⁶ wobei auch nichtporphyrinoide Modelle eingesetzt wurden.^{27,28}

Da dem Gebiet der Modellierung von Katalysatoren in den letzten Jahren schon so große Aufmerksamkeit zuteil wurde, sollte in dieser Arbeit nur die Eignung arbeitsgruppenspezifischer Methoden zur Darstellung unsymmetrischer Katalysatoren angetestet werden. Bisher wurden in den meisten Fällen nur Porphyrine mit einem überwiegend symmetrischen Substitutionsmuster untersucht, wodurch auf den Makrozyklus von allen Seiten gleichmäßig die selben sterischen und elektronischen Effekte wirkten. Daher sollten jetzt unsymmetrische Porphyrine hergestellt werden, in welchen unterschiedliche Effekte zum einen die Elektronendichte im Ring beeinflussen und zum anderen sterisch anspruchsvolle Gruppen eine Abschirmung von Teilbereichen des Porphyrins verursachen. Auf die Gründe, die zur Auswahl der einzelnen Substituenten geführt haben, wird im folgenden Text eingegangen.

5.2 5,15-AB-Porphyrine

5.2.1 Basis: 5-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-15-tolylporphyrin

Zur Darstellung der Porphyrine sollten die entsprechenden Aldehyde in einer leicht modifizierten [2+2]-Kondensation^{29,30,31} nach Brückner mit unsubstituiertem Dipyrromethan umgesetzt werden.³² Als Aldehyde wurden zuerst 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd und Tolyaldehyd gewählt.

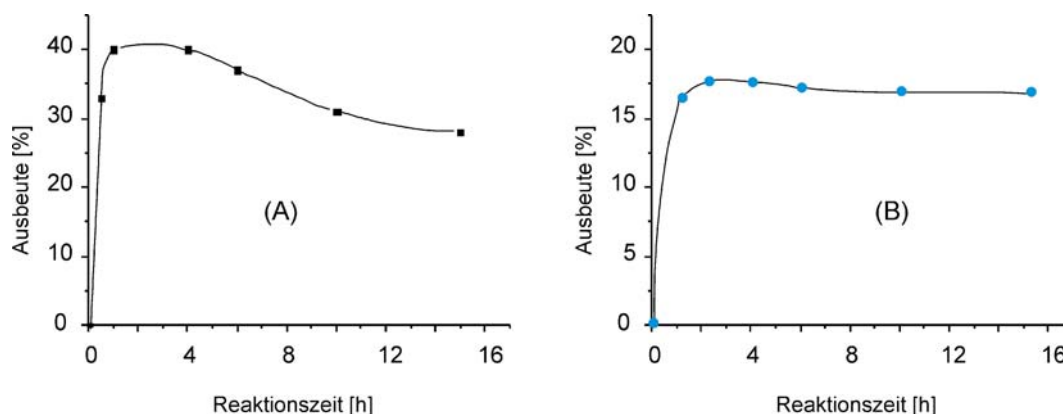


Abbildung 5.1: (A) Ausbeute an Tetraphenylporphyrin **57** als Funktion der Zeit (10 mM Reaktanden, 20 mM TFA, Dichlormethan, Raumtemperatur) nach Lindsey.³⁹ (B) Ausbeute an **149** als Funktion der Zeit (2 mM Reaktanden, 20 mM TFA, Dichlormethan, Raumtemperatur). Die Daten stammen aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen der Soretbande bei 406 nm.

aldehyd eine geringere Reaktivität als der Tolyaldehyd aufwies, waren das gewünschte Porphyrin **149** (15 %) und 5,15-Ditolyaldehyd (17 %) die Hauptprodukte. Die drei Porphyrine konnten aber aufgrund ihres deutlich unterschiedlichen Laufverhaltens leicht säulenchromatographisch getrennt werden.

In einer Veröffentlichung von 1997 berichtete Lindsey von einem ausbeutesteigernden Effekt durch Zusatz von Salzen bei der Porphyrinsynthese.³⁷ Durch Zugabe von Natriumchlorid wurde dort beispielsweise die Ausbeute an Tetraphenylporphyrin **57** mehr als verdoppelt. Es zeigte sich, dass bei Zusatz von 8 Äquivalenten Natriumchlorid bezogen auf Tolyaldehyd die Ausbeute des Zielporphyrins **149** auf 19 % gesteigert werden konnte.

Neben den Salzzusätzen wurde auch versucht, die Synthese im Hinblick auf die Reaktionszeit zu optimieren. Lindsey berichtete von einer Zeitabhängigkeit der Porphyrinogen- bzw. Porphyrinausbeute und ermittelte bei der Darstellung von **57** UV/Vis-spektroskopisch eine optimale Kondensationsdauer von einer Stunde.³⁸ Diese maximale Ausbeute wurde auch noch nach einer Reaktionszeit von vier Stunden erhalten, wohingegen nach 15 Stunden ein geringfügiges Absinken vermerkt wurde (Abbildung 5.1).³⁹ Eigene UV/Vis-Messungen der Soretbande ergaben einen Verlauf mit einer weniger starken Abnahme der Ausbeute bei längeren Reaktionszeiten (Abbildung 5.1).

Die weitere Modifizierung der Porphyrinperipherie wurde mit Lithiumorganyle durchgeföhrt. Dabei wurden kommerziell erhältliches Phenyl- und Hexyllithium benutzt. Diese Reaktion wurde in unserer Arbeitsgruppe schon in einem hohen Maße vervollkommenet.^{40,41,42,43,44} Die Porphyrine wurden unter Standardbedingungen in THF bei -78 °C für Hexyllithium und 0 °C bei

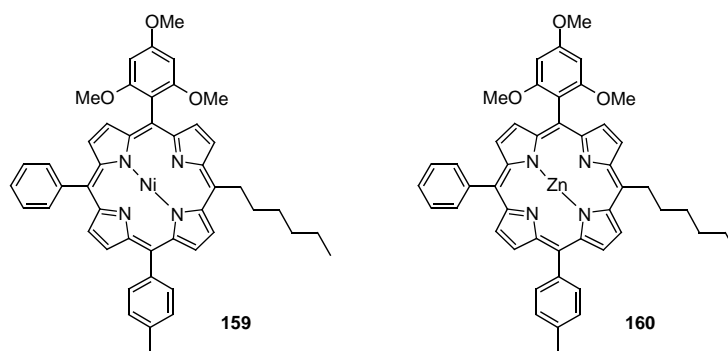
Phenyllithium synthetisiert und in Ausbeuten von 90 % (**150**) und 79 % (**151**) sowie 70 % (**152**) erhalten (Schema 5.1, Seite 82). Die Verbindungen 2-Methoxyphenyllithium und 4-Methoxyphenyllithium wurden zu Beginn der jeweiligen Reaktion aus ihren Bromderivaten mit Butyllithium hergestellt.⁴⁵ Ihre weitere Umsetzung mit 5,-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-15-tolylporphyrin **149** ergab **153** in 67 % **154** in 89 % und **155** in 40 %.

Die freien Basen **150**, **151** und **152** wurden anschließend in Essigsäure unter Verwendung von Mangan(II)chlorid zu den Mangan(III)porphyrinen **156** (88 %), **157** (98 %) und **158** (90 %) umgesetzt, die ein Chloridion als axialen Liganden des Mangan(III) trugen.^{46,47}

5.2.2 Bromierung der β -Positionen

Eine Vielzahl synthetischer Metalloporphyrine wurde bisher schon auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Oxidation organischer Substrate untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei den *meso*-Tetraphenylporphyrinen mit elektronenziehenden Gruppen zuteil. Diese Gruppen können an den β -Positionen, direkt an den Phenylringen oder an beiden Positionen situiert sein.^{48,49} Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Halogenatomen an den β -Positionen des Makrozyklus führt zu einer nichtplanaren Konformation. Halogensubstituierte Manganporphyrine haben sich als besonders robuste und effektive Katalysatoren in Oxidationsreaktionen erwiesen.^{50,51,52}

Augenfällig ist, dass es sich bei allen bisher verwendeten halogenhaltigen Katalysatoren um D_4 -symmetrische Verbindungen handelt. Für diese Verbindungsklasse gestaltet sich die Einführung von Halogenen wie Brom relativ einfach.^{11,50,53} Die Bromierung von Porphyrinen mit einem gemischten Substitutionsmuster gestaltet sich schwieriger. Senge und Mitarbeiter berichteten, dass die Monobromierung ethylsubstituierter Tetraphenylporphyrine nicht das gewünschte Produkt ergab, vielmehr wurde ein Produktgemisch erhalten.⁵⁴ Zum Vergleich: von Callot wurde unter analogen Bedingungen bei Tetraphenylporphyrin **57** gezielt das Monobromtetraphenylporphyrin erhalten.⁵⁵ Aus diesem Gemisch konnte nur ein einziges Produkt isoliert werden. In dieser Arbeit konnte das 2,13-Dibromtetraphenylporphyrin nach einer Methode von Giraudeau dargestellt werden,⁵⁶ auch die Perbromierung war erfolgreich. Bei der Bromierung von *meso*-Tetraalkylporphyrinen traten aber Schwierigkeiten auf. Es wurde wieder die Entstehung von Porphyringemischen mit unterschiedlichem Bromierungsgrad verzeichnet. Eine ähnliche Problematik wird ebenfalls von Wijesekera und Mitarbeitern bezüglich der Bromierung von *meso*-Perfluoralkylporphyrinen beschrieben.⁵⁷ Ebenso berichten Smith et al. über unerwartete Produkte bei der Bromierung von *meso*-Tetraalkylporphyrinen.⁵⁸

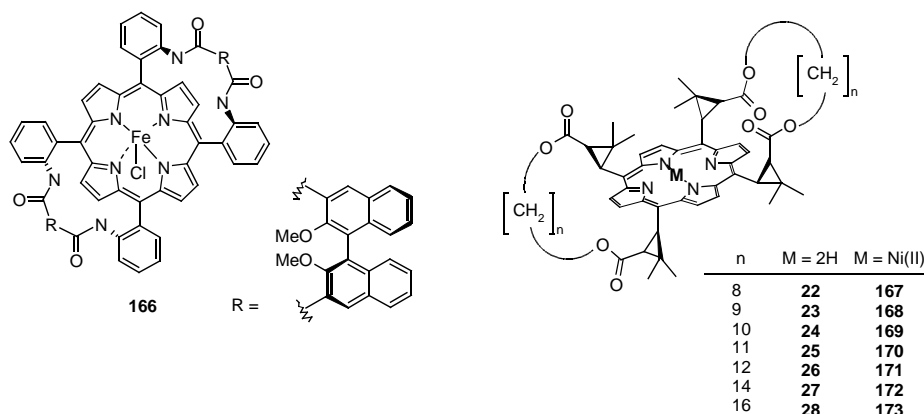


Eigene Versuche zur Bromierung der freien Basen **152** und **155** (Schema 5.1, Seite 82) zeigten ebenfalls keine vollständige β -Bromierung. Auch bei Verwendung des Nickel(II)komplexes **159** oder Zink(II)komplexes **160** wurde immer ein nicht trennbares Produktgemisch erhalten. Bei den Verbindungen (**152**, **155**, **komplexes 159**, **160**) ist die Umgebung der β -Positionen stark unterschiedlich, da z. B. die Methoxygruppen eine sterische Abschirmung verursachen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Reaktivitäten der β -Stellung sehr unterschiedlich sind und deswegen Produktgemische entstehen. Auch gezielte Modifikationen der Reaktionsdauer und Reaktionsbedingungen führten zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Alternativ wurden daher verbrückte Porphyrine als weiteres Ziel für exploratorische Synthesen gewählt.

5.3 Porphyrine mit verbrückenden Substituenten

5.3.1 Grundlagen

Im vorangegangenen Text wurde schon erwähnt, dass Modifikationen der Substituenten am Porphyrin sich auf die katalytischen Eigenschaften auswirken. Gerade die Einführung von verbrückenden Resten ist ein gutes Mittel, die Stabilität eines Katalysators zu erhöhen und seine Stereoselektivität zu steigern. Daher werden hier einige ausgewählte Beispiele aus der Literatur präsentiert. Von Gross wurden die Dioxorutheniumporphyrine **161**, **162** und **163** mit threitolverbrückten *meso*-Liganden synthetisiert und für die katalytische Epoxidierung mit Pyridin-*N*-oxid eingesetzt. Mit 0.1 mol% des Komplexes **163** konnten bei einer Gesamtzahl von 500 Katalysezyklen Enantiomerenüberschüsse um die 80 % für terminale, elektronenreiche Olefine beobachtet werden. Die Porphyrine **161** und **162** zeigten bei einer weitaus niedrigeren Anzahl an Katalysezyklen geringere Enantioselektivitäten von maximal 68 %. Gross und Che untersuchten auch die Katalyseeigenschaften des Dichlororutheniumderivates **164**. Es konnten bei der Epoxidierung mit Pyridin-*N*-oxid im Vergleich zum Dioxokomplex **161** nur geringere Umsätze und Enantiomerenüberschüsse erzielt werden.



Alle Nickelkomplexe wurden zur Epoxidierung von 1,2-Dihydronaphthalin mit Iodosylbenzol eingesetzt. Dabei ergab eine Länge von 10 (oder auch 16) Methyleneinheiten in der Brücke die besten Enantiomerenverhältnisse. Bei diesen Untersuchungen wurde die Verzerrung des Makrozyklus ohne eine nennenswerte Veränderung von elektronischen Effekten hervorgerufen (Abbildung 5.2).

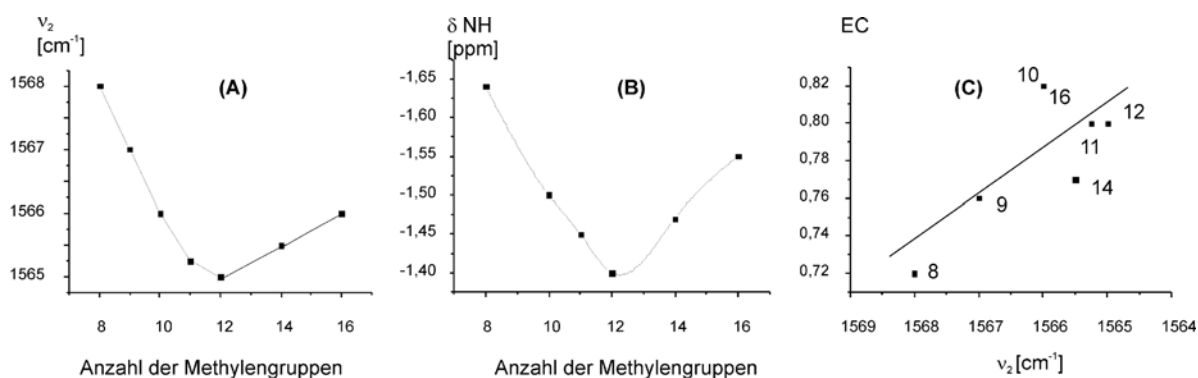
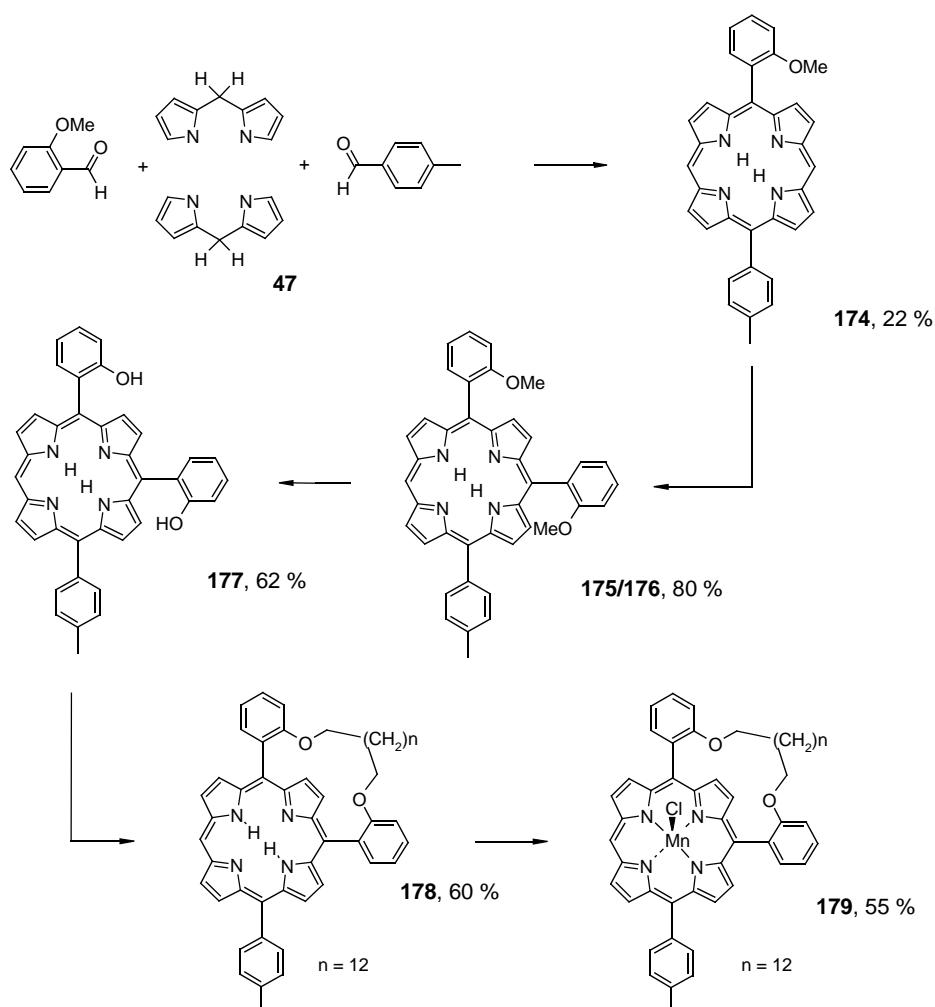


Abbildung 5.2: (A) Abhängigkeit der struktursensitiven Ramanlinien ν_2 der Nickelkomplexe **167-173** von der Anzahl der verbrückenden Methylengruppen. (B) Abhängigkeit der Lage der N-H-Signale der Verbindungen **22-28** im ¹H-NMR-Spektrum von der Anzahl der verbrückenden Methyleneinheiten. (C) Enantiomerenverhältnis (EC) als Funktion der struktursensitiven ν_2 -Ramanlinie.

5.3.2 Synthese eines Porphyrins mit verbrückenden Substituenten: 5,10-[2,2'(-Dodecamethylenoxy)diphenyl]-15-tolylporphyrin*

Die Synthese eines verbrückten Porphyrins sollte auf dem 5-(2-Methoxyphenyl)-15-tolylporphyrin **174** basieren. Für die Wahl der Tolygruppe gelten wieder die gleichen Kriterien

* Die Bezeichnung dieses Porphyrins basiert auf der Benennung ähnlicher Porphyrine von M. Momenteau et. al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1983**, 189.



Schema 5.2: Darstellung des 5,10-[2,2'(-dodecamethylenoxy)diphenyl]-15-tolylporphyrins.

wie im vorangegangenen Kapitel (nur geringere elektronenziehende Effekte und gute Zuordnungsmöglichkeit im $^1\text{H-NMR}$ anhand der CH_3 -Funktion). Das 2-Methoxyphenyl wurde als gegenüberliegender Substituent gewählt, da die geschützte Hydroxygruppe elektronenziehende Eigenschaften besitzt. Außerdem ist diese Gruppe gut zu entschützen und eröffnet so den Zugang zur späteren Verbrückung.

Die Darstellung des Porphyrins **A** erfolgte durch eine [2+2]-Kondensation^{29,30,31} mit 2-Methoxybenzaldehyd nach Brückner.³² Als Lewisäure diente dabei wieder Bortrifluorid-Diethylether,^{33,34,35} die entstehenden Porphyrinogene wurden *in situ* mit *p*-Chloranil zu den Porphyrinen oxidiert (Schema 5.2).³⁶ Das Porphyrin **174** wurde auf diesem Weg in einer Ausbeute von 22% erhalten. Dieser Wert konnte auch durch Zusatz von Salzen nicht erhöht werden.³⁷ Gleichfalls wurde auch keine Veränderung durch eine Variation der Reaktionszeit beobachtet.^{38,39} Die beiden

ebenfalls entstandenen Nebenprodukte, das 5,15-Ditolyl- und das 5,15-Bis(2-methoxyphenyl)porphyrin wurden mittels Säulenchromatographie abgetrennt. Anschließend wurde mit 2-Methoxyphenyllithium zum 5,10-Bis(2-Methoxyphenyl)-15-tolylporphyrin **175** umgesetzt.⁴⁵ Bei dieser Umsetzung wurde ein Gemisch

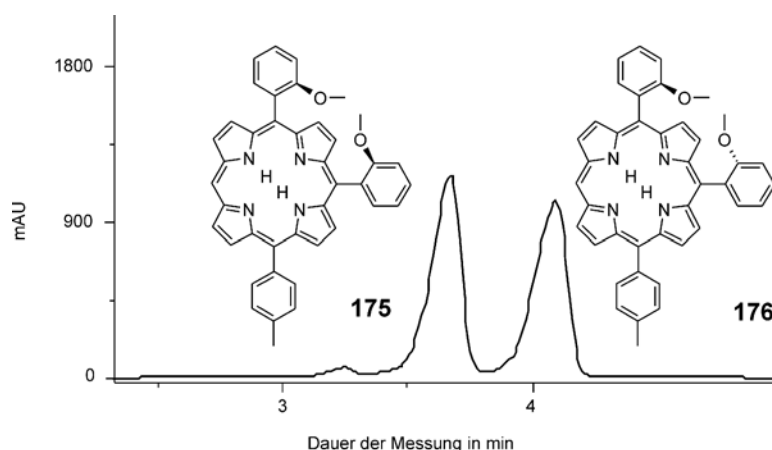


Abbildung 5.3: Atropisomere **175** und **176**: HPLC-Analyse bei 413 nm in 60 % CH₂Cl₂ / 40 % Hexan (Fluß 1ml/min).

aus beiden möglichen Atropisomeren (**175**, **176**, Abbildung 5.3) erhalten. Dieses Gemisch wurde mittels HPLC getrennt, die einzelnen Fraktionen wandelten sich bei Raumtemperatur in Lösung aber relativ schnell wieder in ein Gemisch mit der Zusammensetzung 1 : 1 um (Abbildung 5.4). Die Zuordnung der Verschiebungswerte im ¹H-NMR erfolgte aus einem Vergleich einer Probe, die nur ein Atropisomer enthielt, mit einer Probe, die das 1 : 1-Gemisch enthielt (Abbildung 5.5). Das reine Atropisomer **175** wurde mit 2D-NMR-Messungen charakterisiert.

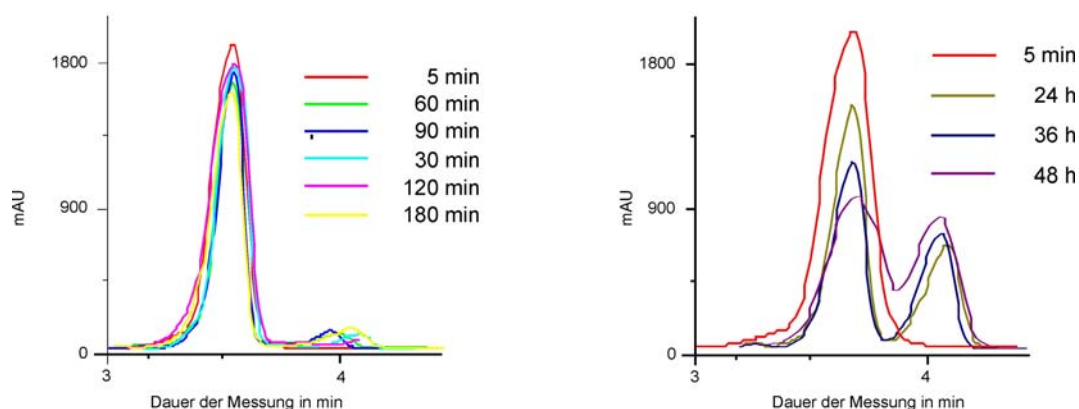


Abbildung 5.4: Zeitabhängige Umwandlung eines reinen Atropisomers (**175**) in das Atropisomerengemisch. HPLC-Analyse bei 413 nm in 60 % CH₂Cl₂ / 40 % Hexan (Fluß 1ml/min).

Das Auftreten von Atropisomeren bei Porphyrinen wurde bereits von Gottwald im Jahre 1969 für das Tetrakis(2-methoxyphenyl)porphyrin beschrieben.⁵⁹ In diesen Arbeiten wurde festgestellt, dass die Energiebarriere der Isomerisierung hoch genug ist, um eine Trennung der Isomere zu ermöglichen. Sie liegt aber mit 10.7 kcal/mol auch zu tief, um eine Reequilibration während weiterer Syntheseschritte zu verhindern.^{60,61} Sterische Effekte wurden anhand der ¹H-NMR-Spektren studiert. Untersucht wurden zusätzlich 5,10,15,20-Tetrakis(2-X-5-methoxy-

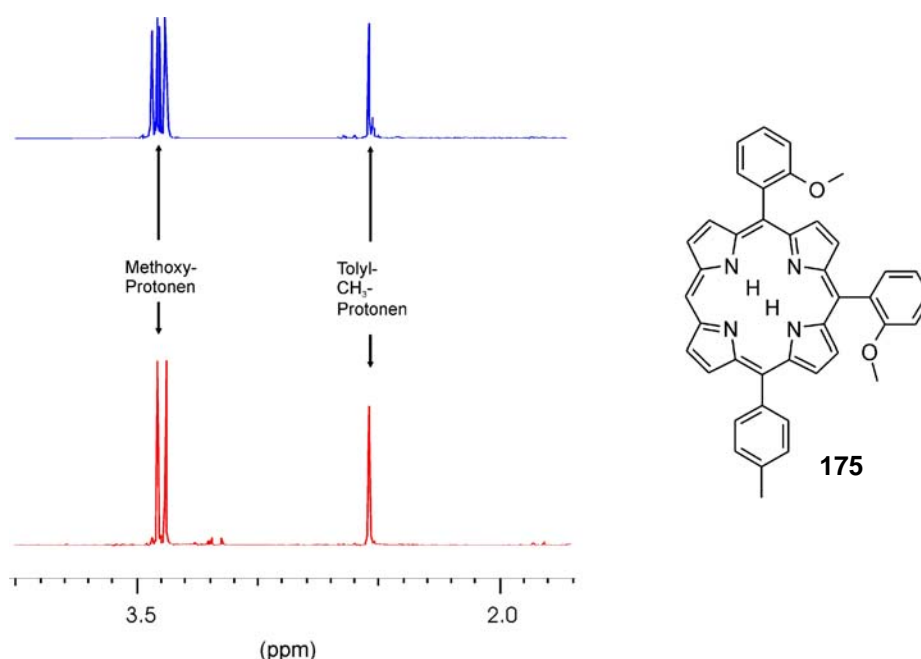


Abbildung 5.5: ^1H -NMR-Daten: — Messung des Atropisomerengemisches bei 300 K in CDCl_3 (500 Mhz),
 — Messung des Atropisomers **175** bei 300 K in CDCl_3 (500 Mhz).

phenyl)porphyrine, bei denen X verschiedene Halogenatome (F, Cl, Br) oder Wasserstoff repräsentiert. Das Ergebnis war, dass ein Ansteigen der Rotationsbarriere mit ansteigenden van der Waals Radien proportional korreliert. Im Gegensatz zu diesen experimentell ermittelten Daten, gibt es nur einige theoretische Ansätze zur Berechnung solcher Effekte.^{62,63} Diese theoretischen Ansätze verwenden Dichtefunktionalrechnungen, wobei die errechneten Werte noch von den experimentell ermittelten Daten abweichen. So bestimmten beispielsweise Okuno und Mitarbeiter die Rotationsbarriere von Tetrakis(2-methoxyphenyl)porphyrin zu 18 kcal/mol.⁶⁴ Aus Ergebnissen von Lindsey zum Energietransfer in diarylethylenverbrückten Porphyrinen geht hervor, dass eine direkte Korrelation zwischen den *ortho*-Phenylsubstituenten und dem Energietransfer besteht.⁶⁵ Die Arbeitsgruppe von Okuno folgerte daraus, dass diese Korrelation auf der Rotationsbarriere für die Rotation um die Diarylethylen-Porphyrin-Bindung beruht.^{64,66}

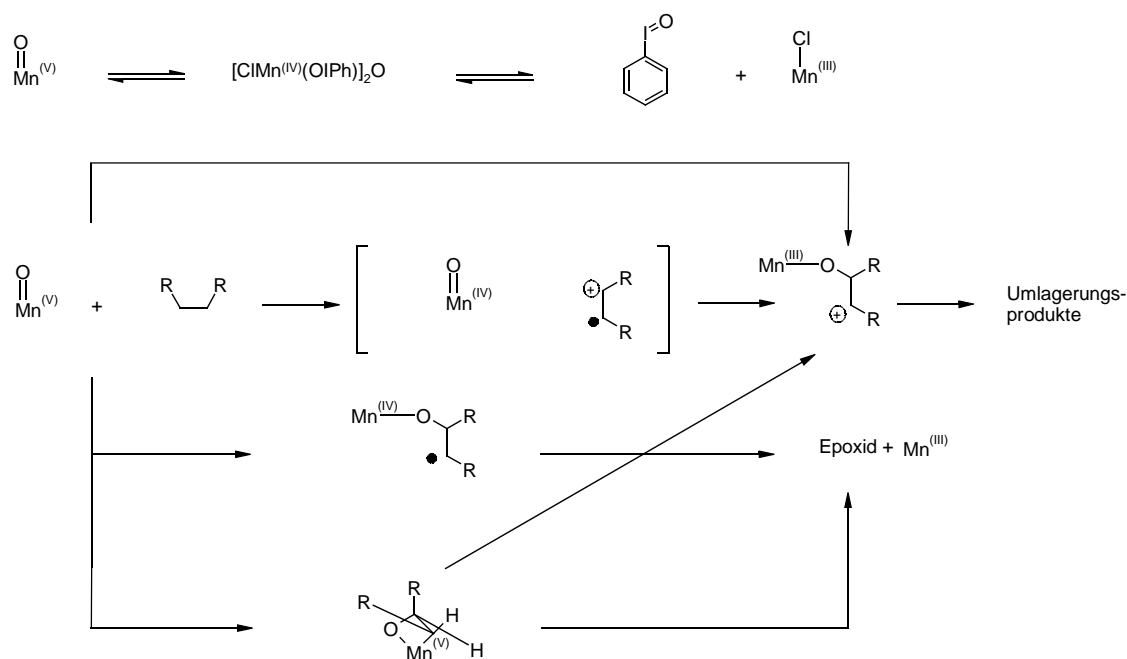
Die weitere Umsetzung der Verbindungen **175** und **176** erfolgte aus dem Isomerengemisch mit BBr_3 in Dichlormethan. Dieser Schritt führte zur Freisetzung der geschützten Hydroxygruppen, dabei wurde das 5,10-Bis(2-hydroxyphenyl)porphyrin **177** in einer Ausbeute von 62 % erhalten. Da die Hydroxygruppen einen geringeren sterischen Anspruch haben, ist die Rotationsbarriere so gering, dass keine Atropisomerie mehr beobachtet wurde. Die anschließende Verbrückung der beiden Hydroxyfunktionen erfolgte nach modifizierten Vorschriften von Momenteau und Mitarbeitern in DMF mit 1,12-Dibromdodecanol.^{67,68,69} Das 5,10-[2,2'(-Dodecamethylenoxy)di-

phenyl]-15-tolylporphyrin **178** wurde dabei in einer Ausbeute von 60 % ohne weitere Nebenprodukte erhalten. Der danach durchgeführte Manganeinbau in DMF mit MnCl_2 lieferte den Mangan(III)komplex **179** in einer Ausbeute von 55 %.

5.4 Asymmetrische katalytische Epoxidierung von Styrol

5.4.1 Grundlagen

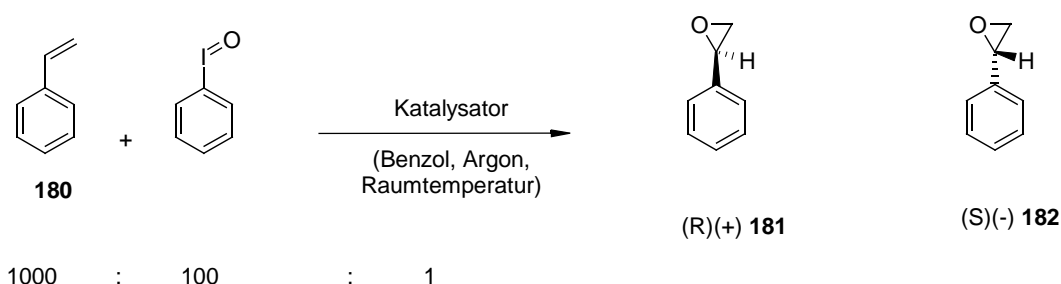
Zahlreiche Arbeiten, u.a von Mansuy⁷⁰, Gross⁷¹ und Collman,⁷² haben sich mit den Mechanismen der Sauerstoffübertragung bei der Oxidationskatalyse mit Manganoporphyrinen beschäftigt. Die katalytisch aktive Spezies ist immer ein Mangan(V)oxokomplex, unabhängig davon, welches Oxidationsmittel (Peroxide, Iodosylbenzol, Hypochloride, molekularer Sauerstoff oder *N*-Oxide) eingesetzt wird. Auch in neueren Arbeiten der letzten Jahre⁷³ wird vor allem bei Verwendung von Peroxiden oder Iodosylbenzol diese aktive Spezies bestätigt,⁷⁴ wobei auch die Bildung von Nebenprodukten anhand von Radikalen geklärt wird.⁷⁵ Bei der Verwendung von Peroxiden oder Sauerstoff wird als vorgelagertes Intermediat ein Mangan(III)komplex angegeben.^{76,77,78} In manchen Systemen ist allerdings auch heutzutage noch nicht vollständig geklärt, woher der zu inkorporierende Sauerstoff stammt. Isotopenmarkierungsexperimente von Meunier et al. zur Epoxidierung mit Hypochlorid in Wasser lassen vermuten, dass der Sauerstoff aus dem Wasser stammt.⁷⁹ Dies deutet auf schnelle Austauschprozesse hin, die zugrunde liegenden Mechanismen



Schema 5.3: Postulierter Mechanismus für die katalytische Epoxidierung von Alkenen.

sind aber noch nicht vollständig aufgeklärt.⁸⁰ Ein an den Ausführungen von u. a. Li⁷⁴ und Gonsalves⁷⁵ angelehnter und ergänzter Mechanismus ist in Schema 5.3 abgebildet.

5.4.2 Vorläufige katalytische Studien

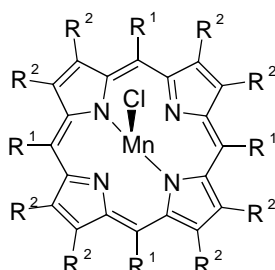


Schema 5.4: Asymmetrische Epoxidierung von Styrol unter Katalyse durch Mangan(III)porphyrine, Reaktionsdauer eine Stunde.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Porphyrine sind nicht chiral und sollten daher bei der Verwendung als Katalysatoren auch keine asymmetrische Induktion verursachen. Da die bisher synthetisierten Verbindungen aber nur als Grundlage für spätere Forschungen dienen sollen, wurden die neu entwickelten unsymmetrischen Mangan(III)porphyrine **156-158** neben dem Mangan(III)komplex des verbrückten Porphyrins **179** als Katalysatoren in Experimenten für die asymmetrische Epoxidierung prochiraler Alkene eingesetzt. Diese Experimente sollten dazu dienen, geeignete Bedingungen für katalytische Umsetzungen herauszufinden und zu optimieren. In diesem Rahmen sollten auch die anschließende Bestimmung der Produktzusammensetzung mittels NMR-Spektroskopie getestet und optimiert werden.

Die Reaktionen wurden mit Iodosylbenzol als Oxidationsmittel bei einem Alken/Oxidationsmittel/Katalysator-Verhältnis von 1000:100:1 bei 25 °C durchgeführt (Schema 5.4). Als Lösemittel wurde Benzol verwendet, die Katalysatorkonzentration betrug 4.8 mmol/l. Als Substrat wurde Styrol **180** untersucht. Die Umsätze bzw. Ausbeuten und die Enantiomerenüberschüsse wurden NMR-analytisch unter Verwendung von Tris[3-(heptafluoropropyl)hydroxymethylen]-(+)-camphorato]präsoydym als Verschiebungsreagenz ermittelt. Dabei wurde die Konzentration der Epoxide (*R* **181**

und *S* **182**) durch Vergleich mit einer Eichreihe ermittelt. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die literaturbekannten Substanzen Chloro-(2,3,7,12,13,17,18-Octaethylporphyrina-



R ¹	R ²	
H	Ethyl	183
Phenyl	H	184

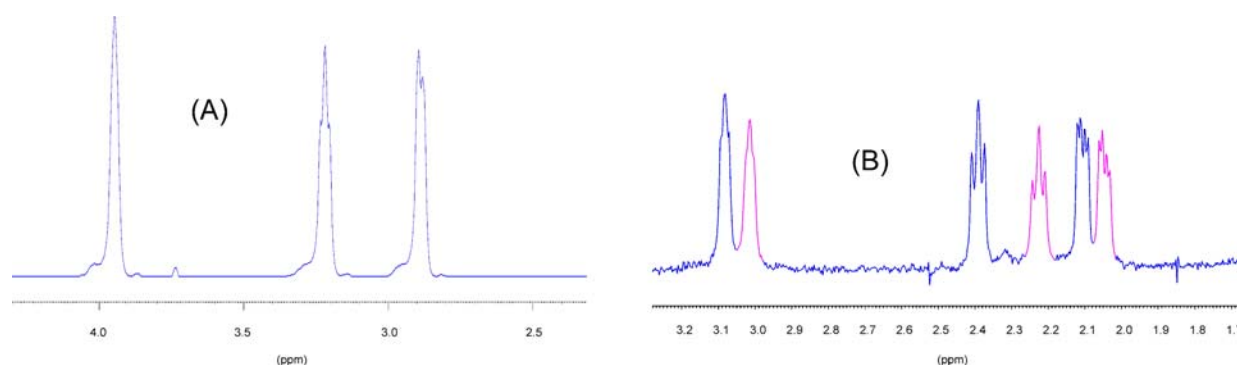


Abbildung 5.6: Epoxidierung von Styrol **180**, katalysiert durch **184**. (A) ohne Verschiebungsreagenz, (B) mit Verschiebungsreagenz; — (R)-Epoxid **181**, — (S)-Epoxid **182**.

to)mangan(III) **183** und Chloro(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)mangan(III) **184** genutzt. Diese ergaben eine Ausbeute von 13 % bzw. 12 % bei einem *ee*-Verhältnis von 10 % bzw. 5 %.

Die ^1H -NMR-Spektren ohne und mit Verschiebungsreagenz sind in Abbildung 5.6 am Beispiel der Katalyse mit **184** gezeigt. In der Literatur sind bei längeren Reaktionszeiten weitaus höhere Endausbeuten (86 %) für die selbe Reaktion beschrieben.⁷⁰ Da die Farbe der Reaktionslösung bei Abbruch noch braun war, lag noch der [(Porphyrin) $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Cl})(\text{OIPh})_2\text{O}$]-komplex, der der aktiven Spezies vorgelagert ist, vor.⁷⁰ Bei längeren Reaktionszeiten wären also höhere Endausbeuten wahrscheinlich. Die erzielten Ausbeuten für die eigenen Katalysatoren sind in Tabelle 5.1 verzeichnet. Die erhaltenen Ausbeuten der einzelnen Reaktionen liegen um einiges unter denen, die für andere Katalysatoren auf Mangan(III)-basis beschrieben werden. Dies liegt zum einen Teil an der sehr kurz gewählten Reaktionszeit. Für einige Systeme werden Zeitintervalle von 8 Stunden bis zu drei Tagen beschrieben, bis ein vollständiger Umsatz stattgefunden hat.¹⁶

Tabelle 5.1: Epoxidierung von Styrol **180** unter Katalyse durch Mangan(III)porphyrine bei Raumtemperatur unter Argon. * Konzentration der Epoxide (**181**, **182**) bestimmt aus ^1H -NMR-Spektrum ohne Verschiebungsreagenz, verglichen mit Eichreihe und Ausgangsmenge Styrol **180**.

Katalysator	Ausbeute* in %
156	14
157	15
158	20
179	25

Zum anderen führt die Reaktion bei Raumtemperatur zur Bildung von Nebenprodukten. Eine Ausbeutesteigerung wäre wahrscheinlich auch durch den Zusatz von Additiven^{80,73} oder Variation des Lösungsmittels zu erwarten.⁷¹ Ein deutlicher Trend lässt sich bei Verwendung des verbrückten Komplexes erkennen. Zwar liegt die Ausbeute nicht wesentlich höher als bei Verwendung der anderen Katalysatoren, der bestimmte Enantiomerenüberschuss ist aber eindeutig höher.

5.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Darstellung unsymmetrischer Porphyrine auf Basis von 5,15-unsymmetrisch substituierten Ausgangsverbindungen gut möglich ist. Die Einführung weiterer Gruppen an den freien *meso*-Positionen erfolgte leicht mit Lithiumorganylen in unterschiedlichen Ausbeuten (40 % bis 90 %). Dabei konnten ABC- und ABCD-Porphyrine hergestellt werden. Deren Umsetzung mit Mangan(III)chlorid lieferte die entsprechenden Mangan(III)komplexe, die auf ihre katalytische Eigenschaft bei Epoxidierungsreaktionen untersucht wurden.

Ausgehend vom 5-(2-Methoxyphenyl)-15-tolylporphyrin konnte ein verbrücktes Porphyrin in einer Endausbeute von 7 % hergestellt werden. Der entsprechende Mangan(III)komplex wurde ebenfalls auf seine katalytische Eignung untersucht und lieferte bei ersten Experimenten zur Epoxidierung von Styrol die besten Ergebnisse. Dies deutet an, dass bei katalytischen Experimenten mit chiralen Porphyrinen weitere Optimierungen der Analytik notwendig sind, da die beobachteten Enantiomerenüberschüsse nur durch unterschiedliche Komplexierungen mit dem Verschiebungsreagenz zu erklären sind.

5.6 Literatur

- ¹ D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 129-141.
- ² *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; R. A. Sheldon, Ed.; Marcel Dekker: New York, 1994.
- ³ Z. Li, C.-G. Xia, X.-M. Zhang, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *185*, 47-56.
- ⁴ N. Safari, F. Bahadoran, *J. Mo. Catal. A*, **2001**, *171*, 115-121.
- ⁵ J.-Y. Liu, X.-F. Li, Y.-Z. Li, W.-B. Chang, A.-J. Huang, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *187*, 163-167.
- ⁶ B. Meunier in *The Porphyrin Handbook*; K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press: San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sidney, Tokyo, 2000.
- ⁷ J. T. Groves, R. Quinn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3844-3846.
- ⁸ J. T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5790-5792.
- ⁹ M. N. Dufor-Ricroch, A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4079-4082.
- ¹⁰ P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1187-1188.
- ¹¹ J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin, J. Poltowicz, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 215-221.
- ¹² C. Guo, Q. Peng, Q. Liu, G. Jiang, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *192*, 295-302.
- ¹³ J. E. Lyons; P. E. Ellis Jr. in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; R. A. Sheldon, Ed.; Marcel Dekker: Basel, 1994.
- ¹⁴ C: K. Chang, F. Ebina, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1981**, 778-779.
- ¹⁵ B. DePoorter, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1895-1896.
- ¹⁶ Z. Li, C.-G. Xia, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2069-2071.
- ¹⁷ B. Meunier in *The Porphyrin Handbook*; K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds.; Academic Press: San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sidney, Tokyo, 2000, p. 122-123.
- ¹⁸ E. K: Woller, S. G. DiMagnio, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1588-1593.
- ¹⁹ J. Leroy, A. Bondon, L. Toupet, C. Rolando, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1890-1893.
- ²⁰ F. A. Vinhado, P. R. Martins, A. P. Masson, D. G. Abreu, E. A: Vidoto, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *188*, 141-151.
- ²¹ S. Gazeau, J. Pécaut, R. Haddad, J. Shelnut, J.-C. Marchon, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2956-2960.
- ²² J. P. Collman, V. J. Lee, C. J. Kellen-Yuen, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 692-703.
- ²³ J. P. Collman, Z. Wang, A. Straumanis, M. Quelquejeu, E. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 460-461.
- ²⁴ R. Zhang, W.-Y. Yu, K.-Y. Wong, C.-M. Che, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8145-8153.
- ²⁵ Z. Gross, S. Ini, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1446-1449.
- ²⁶ Z. Gross, S. Ini, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2077-2080.
- ²⁷ K. B. Lipkowitz, S. Schefzick, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6710-6711.
- ²⁸ S.-C. Cheng, C.-W-. Chang, H.-H. Wei, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* **2003**, *50*, 41-46.
- ²⁹ J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989-6992.
- ³⁰ N. Nishino, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7534-7544.
- ³¹ S. Shanmugathan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1025-1046.
- ³² C. Brückner; J. Posakony, C. K. Johnson, J. B. R. Boyle, James, D. Dolphin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*

- 1998, 455-465.
- ³³ B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
- ³⁴ J. S. Lindsey, G. R. Geier III, L. Yu, *PCT Int. Appl.* **2003**, 61 pp., Coden: PIXXD2 WO 0327066 A2 20030403, CAN 138:271449.
- ³⁵ G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 701-711.
- ³⁶ P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323-7344.
- ³⁷ F. Li, K. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12339-12360.
- ³⁸ J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- ³⁹ G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 687-700.
- ⁴⁰ W. W. Kalish, M. O. Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1107-1109.
- ⁴¹ M. O. Senge, W. W. Kalisch, I. Bischoff, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721-2738.
- ⁴² M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165-4168.
- ⁴³ M. O. Senge, X. Feng, *Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621.
- ⁴⁴ X. Feng, M. O. Senge, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 587-590.
- ⁴⁵ X. Feng, M. O. Senge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 1030-1038
- ⁴⁶ G. Reginato, L. Di Bari, P. Salvadori, R. Guilard, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1165-1171.
- ⁴⁷ E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 3162-3167.
- ⁴⁸ B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- ⁴⁹ P. Tagliatesta, R. Bernini, C. Crestini, D. Monti, T. Boschi, E. Mincione, R. Saladino, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5361-5365.
- ⁵⁰ M. S. Chorghade, D. Dolphin, D. Dupré, D. R. Hill, E. C. Lee, T. P. Wijesekera, *Synthesis* **1996**, 1320-1324.
- ⁵¹ J. Yang, R. Weinber, R. Breslow, *Chem. Commun.* **2000**, 531-532.
- ⁵² Q. Lü, R. Yu, G. Shen, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *198*, 9-22.
- ⁵³ P. Hoffmann, A. Robert, B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 85-87.
- ⁵⁴ M. O. Senge, V. Gerstung, K. Ruhlandt-Senge, S. Runge, I. Lehmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4187-4199.
- ⁵⁵ H. C. Callot, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4987.
- ⁵⁶ A. Giraudeau, H. J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3857-3862.
- ⁵⁷ T. J. Wijesekera, J. E. Lyons, P. E. Ellis Jr., *Catal. Lett.*, **1996**, *36*, 69-73.
- ⁵⁸ N. Y. Nelson, C. J. Medforth, R. G. Khoury, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 1687-1688.
- ⁵⁹ L. K. Gottwald, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3071-3074.
- ⁶⁰ J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Marchon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7868-7870.
- ⁶¹ M. J. Crossley, L. D. Field, A. J. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 341-348.
- ⁶² A. Ghosh, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *38*, 359-363.
- ⁶³ P. Bouri, K. Zabura, M. Urbanova, V. Setnicjka, P. Matećjka, Z. Fiedler, V. Kral, K. Volka, *Chirality* **2000**, *12*, 191-198.
- ⁶⁴ Y. Okuno, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *594*, 55-60.
- ⁶⁵ J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S.

-
- Lindsey, D. F. Bocian, R. J. Donohoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11180-11193.
- ⁶⁶ Y. Okuno, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 138-142.
- ⁶⁷ M. Momenteau, B. Look, C. Huel, J.-M. Lhoste, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 283-295.
- ⁶⁸ M. Momenteau, J. Mispelter, B. Looock, J.-M. Lhoste, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 221-231.
- ⁶⁹ M. Momenteau, J. Mispelter, B. Looock, J.-M. Lhoste, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 61-70.
- ⁷⁰ M. Fontecave, D. Mansuy, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4297-4311.
- ⁷¹ Z. Gross, S. Ini, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5514-5521.
- ⁷² J. P. Collman, T. Kodadek, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2588-2594.
- ⁷³ M. L. Merlau, W. J. Grande, S.B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *156*, 79-84.
- ⁷⁴ Z. Li, C.-G. Xia, X.-M. Zhang, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *185*, 47-56.
- ⁷⁵ A. M. d'A. Rocha Gonsalves, A. C. Serra, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2002**, 715-719.
- ⁷⁶ J. M. H. Heijnen, V. G. de Bruijn, L. J. P. van den Broeke, J. T. F. Keurentjes, *Chem. Eng. Process.* **2003**, *42*, 223-230.
- ⁷⁷ J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin, J. Poltowicz, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 215-221.
- ⁷⁸ J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin, J. Poltowicz, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *162*, 105-109.
- ⁷⁹ B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2675.
- ⁸⁰ S. Campestrini, F. Di Furia, P. Ghiotti, F. Novello, C. Travaglini, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *105*, 17-23.