

### 3 Untersuchung des Reaktionsmechanismus

Zum genauen Verständnis und als Voraussetzung zur praktischen Weiterentwicklung der Synthesestrategie ist die Untersuchung des postulierten Mechanismus (s. Kapitel 1.3.3) von besonderer Bedeutung.

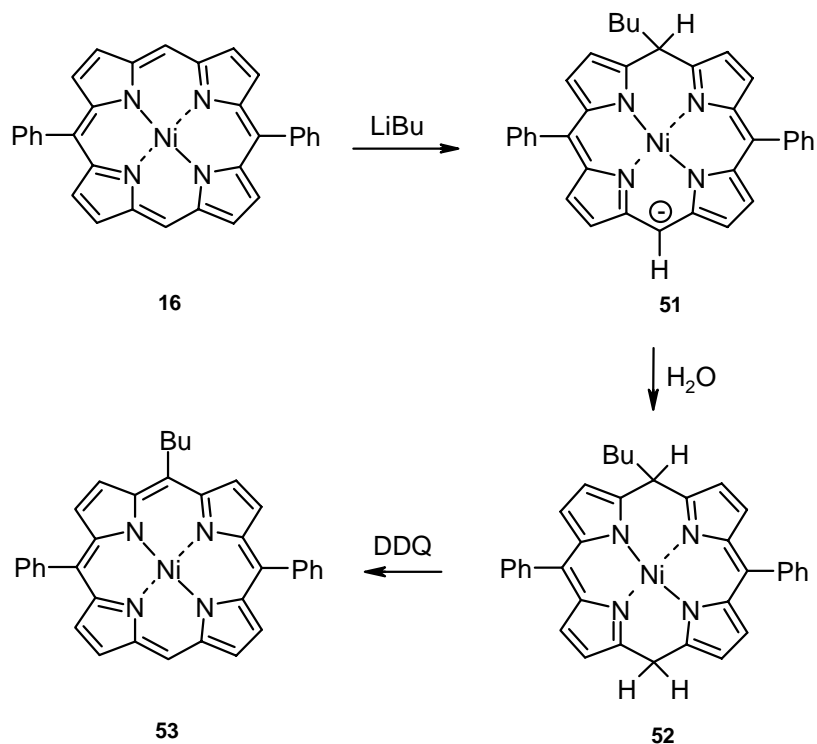
#### 3.1 Untersuchungsstrategien

Eine detaillierte Untersuchung des Mechanismus der Reaktion von Porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien bedingt eine Charakterisierung der dabei auftretenden Intermediate. Vor Beginn der hier diskutierten Versuche wurden nur wenige nukleophile Reaktionen mit Porphyrinen untersucht (s. Kap. 1.3.3). Eines der wichtigsten Beispiele stellte die Reduktion von Porphyrinen mit Natrium-Anthracenid dar, die von den Arbeitsgruppen BUCHLER, WILSON und CLOSS mittels UV/vis- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Abfangreaktion der anionischen Intermediate mit Elektrophilen untersucht wurde.<sup>67-68</sup> DODD und HUSH beschrieben systematische spektroskopische Studien über reduzierte Porphyrinintermediate, wobei Mono- und Dianionen durch chemische und elektrochemische Reduktion erzeugt wurden.<sup>69</sup> Von besonderer Bedeutung für das Verständnis der Porphyrinreaktivität waren dabei Experimente zur Isomerisierung reduzierter Porphyrinspezies wie Phlorin **5**, Porphodimethen **6** und Chlorin **2**.<sup>70-73</sup>

Im Zusammenhang mit den ebenfalls geplanten Untersuchungen zur  $\beta$ - versus meso-Regioselektivität und der Notwendigkeit leicht darstellbare Edukte zu verwenden, wurden 5,15-disubstituierte Porphyrine und insbesondere 5,15-Diphenylporphyrin **15** und der entsprechende  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex **16** als Ausgangsverbindungen gewählt.

In Analogie zum Reaktionsmechanismus, der von KALISCH und SENGE für **30** postuliert wurde,<sup>64</sup> wurde der Mechanismus der Reaktion von **16** zunächst wie in Schema 3.1 gezeigt formuliert.

Auf der Basis dieser Arbeitshypothese wurden die folgenden Untersuchungsstrategien für die experimentelle Verifizierung des Mechanismus gewählt.



**Schema 3.1.** Postulierter Mechanismus für die Reaktion von **16** mit LiBu.

#### Strategie I: Deuterium-Markierung

Im postulierten Mechanismus wurde die negative Ladung hauptsächlich an der dem Angriffsort des LiBu gegenüberliegenden *meso*-Position formuliert. Nach Zugabe von Wasser sollte eine Protonierung an der 10-Position stattfinden, so daß ein porphodimethenartiges Intermediat **52** entstehen sollte, das dann mit DDQ zum entsprechenden Porphyrin **53** oxidiert wird. Unter dieser Voraussetzung sollte über 50 % dieser *meso*-Position\* im Porphyrin **53** nach der Oxidation mit DDQ durch Deuterium markiert sein, wenn D<sub>2</sub>O statt H<sub>2</sub>O für den Hydrolyseschritt eingesetzt wird. Die deuterierten Porphyrine können durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR und MS identifiziert werden. Dadurch kann die Elektronenverteilung bzw. die chemische Reaktivität der Intermediate untersucht werden.

#### Strategie II: UV/vis-Spektroskopie

Nach den bisherigen Erkenntnissen sollte es sich bei dem zuerst gebildeten Intermediat um ein reduziertes Tetrapyrrolysystem handeln. Reduzierte Porphyrinderivate wie Chlorin, Phlorin, Porphodimethen sowie Mono- und Dianionen weisen charakteristische UV/vis-

\* Unter Berücksichtigung des Isotopeneffektes sollte die C-D Bindung stärker als die C-H Bindung sein.

Spektren auf.<sup>73</sup> Sofern die Umsetzungen fast quantitativ verlaufen, müßten einheitliche Intermediate gebildet werden, die unter einer Argonatmosphäre ohne großen Aufwand mittels UV/vis-Spektroskopie charakterisierbar sind.

#### *Strategie III: Abfangen der Intermediate mit organischen Elektrophilen*

Die durch die Umsetzung freier Porphyrinbasen und Ni<sup>II</sup>-Komplexe mit LiR erhaltenen monoanionischen Intermediate stellen Nukleophile dar, und sollten mit Alkyljodiden abfangbar sein, ähnlich wie BUCHLER dies für Dianionen bei seiner reduzierenden Alkylierung beschrieben hat.<sup>67</sup> Dies sollte nicht nur Informationen über die chemische Reaktivität und die Elektronenverteilung in den Intermediaten liefern, sondern könnte eventuell auch für die Entwicklung einer neuen Synthese funktionalisierter, unsymmetrischer Porphyrine von Bedeutung sein.

#### *Strategie IV: Variation des pH-Wertes der Reaktionslösung*

Die Strukturen und Reaktivitäten der Intermediate werden stark vom pH-Wert des Reaktionsmediums abhängig sein.<sup>74</sup> Eine Anwendung der Strategien I-III bei verschiedenen pH-Werten sollte daher weitere Aufschlüsse über den Mechanismus liefern.

#### *Strategie V: Oxidation unter wasserfreier Bedingungen*

Eine weitere Strategie ist dabei eine Oxidation der vor der Wasserzugabe gebildeten Monoanionintermediate mit DDQ. Es wurde beschrieben, daß Wasser den Dehydrierungsprozeß von DDQ durch Begünstigung der Bildung von Dihydrochinon erheblich beschleunigen kann.<sup>75</sup> In Abwesenheit von Protonen kann DDQ viele organische Monoanionen durch Einelektronoxidation zu den entsprechenden neutralen Radikalen oxidieren.<sup>76</sup> Dies bietet eine Möglichkeit, die entsprechende chemische Eigenschaften der monoanionischen Porphyrin- $\pi$ -Systeme z.B. **51** weiter zu untersuchen und neue Wege zur Darstellung spezieller Tetrapyrrole zu entwickeln.

### **3.2 Charakterisierung der Intermediate**

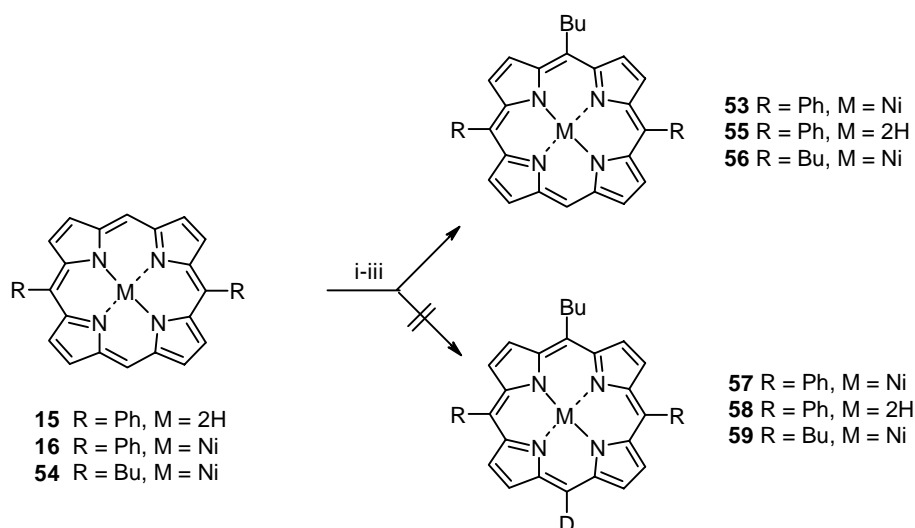
Die Charakterisierung der Intermediate ist prinzipiell der wichtigste Bestandteil einer mechanistischen Untersuchung. Sie kann entscheidend dazu beitragen, den postulierten Mechanismus zu untermauern oder abzuändern. Da bei den Experimenten mit Porphyrin **30** und **50** teilweise erhebliche Unterschiede bei der Reaktivität von Ni<sup>II</sup>-Komplexen und freien Basen beobachtet wurden,<sup>64</sup> sollten die oben beschriebenen Strategien systematisch bei einer

vergleichenden Untersuchung von 5,15-disubstituierten Ni<sup>II</sup>-Porphyrinen und der entsprechenden freien Basen eingesetzt werden.

### 3.2.1 Deuterierung

Für die Deuteriummarkierung des 5,15-Diphenylporphyrins **15** und des entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** wurde die Hydrolyse mit D<sub>2</sub>O statt H<sub>2</sub>O (s. Standardvorschrift im exp. Teil 7.6.1) durchgeführt. Hierzu wurden die Porphyrine zunächst mit LiBu behandelt, dann mit D<sub>2</sub>O gequench und anschließend mit DDQ oxidiert.

Nach der chromatographischen Trennung wurden die Porphyrine **53**, **55** und **56** aus den Umsetzungen von **16**, **15** und **54** isoliert (Schema 3.2)

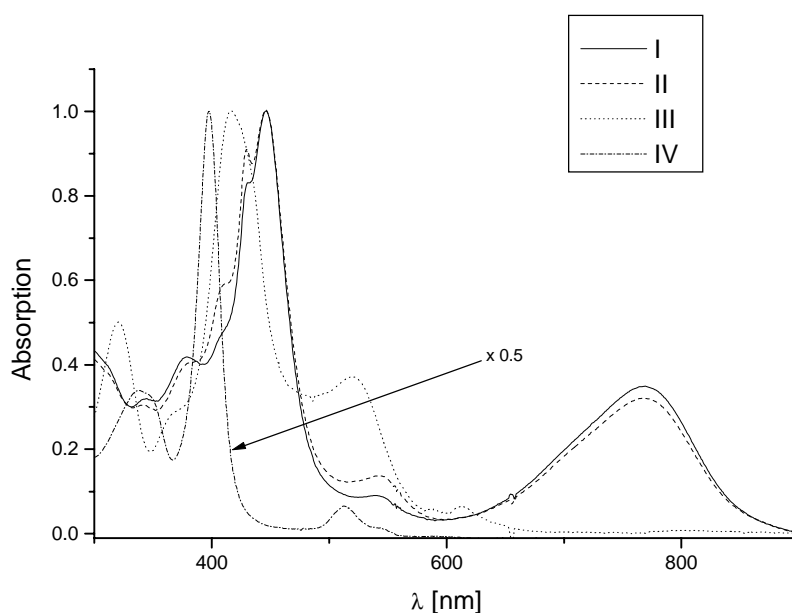


**Schema 3.2.** Isotopenmarkierungsversuch mittels Deuterolyse mit D<sub>2</sub>O. i. LiBu in THF bei -70 °C; ii. D<sub>2</sub>O; iii. DDQ.

Bei den Versuchen konnten weder durch NMR-Spektren noch Massenspektrometrie Anzeichen für eine Deuteriuminkorporation (d.h. Bildung von **57-58**) gefunden werden. Eine Durchführung des Versuches mit (5,15-Dibutylporphyrinato)nickel(II) **54** lieferte ebenfalls keinen Hinweis auf einen Deuteriumeinbau; eine Bildung des Porphyrins **59** wurde nicht beobachtet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen trat somit die erwartete Reaktion der Intermediate mit D<sub>2</sub>O nicht auf.

### 3.2.2 UV/vis-Spektroskopie

Wurde (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** oder die freie Base **15** mit LiBu nach der Standardvorschrift behandelt, so änderte die tiefrote Porphyrinlösung ihre Farbe zu dunkelbraun. Bei der nachfolgenden Hydrolyse mit einem Überschuß von Wasser änderte sich die Farbe beim Reaktionsansatz mit dem Ni<sup>II</sup>-Komplex **16** kaum, während bei der freien Base **15** ein Farbumschlag nach grün-blau beobachtet wurde. Nach der Oxidation mit DDQ wurden die entsprechenden monobutylierten Porphyrine **53** bzw. **55** fast quantitativ erhalten. Die Reaktionslösung wurde nach jedem Schritt direkt unter einer Argonatmosphäre in eine geschlossene UV/vis-Küvette, die vorher mit entgastem THF (abs.) gefüllt wurde, überführt und spektroskopiert. Die Spektren der Intermediate der Reaktion von **16** bzw. **15** werden jeweils in Abb. 3.1 und 3.2 gezeigt.

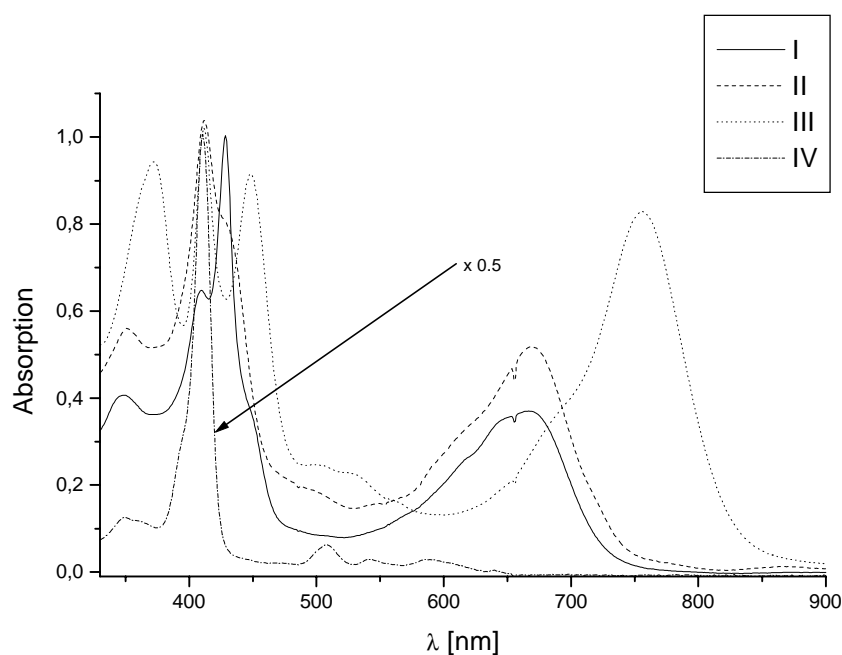


**Abb. 3.1.** UV/Vis-Spektren der Reaktionslösung von Ni<sup>II</sup>-Komplex **16** nach Zugabe der einzelnen Reaktanden. I. Zugabe von LiBu, II. Wasserzugabe, III. Zugabe von HCl (verd.), IV. Zugabe von DDQ.

In Abb. 3.1 weist das Spektrum des Intermediates nach LiBu-Zugabe eine starke Absorption bei 470 nm (SORET-Bande) und eine breite Bande bei 780 nm (Q-Bande) auf, was auf eine Änderung des  $\pi$ -Systems im Makrozyklus hinweist.

Im Vergleich zu dem monoanionischen Ni<sup>II</sup>-Komplex **51**, zeigt das UV/vis-Spektrum des monoanionischen Intermediates der freien Base eine starke Absorption bei 430 nm.

Allerdings ist die Q-Bande im Vergleich zum Ni<sup>II</sup>-Experiment über 100 nm hypsochrom verschoben (660 nm). Eine solche Rotverschiebung des Spektrums von Metalloporphyrinmonoanionen in Vergleich zu den entsprechenden Derivaten freier Porphyrinmonoanionbasen wurde von FUHRHOP beschrieben.<sup>77</sup> Nach Zugabe von Wasser änderte sich die Lage der Soret-Bande des monoanischen Intermediates der freien Base kaum, während die Intensität der Q-Bande leicht zunahm.

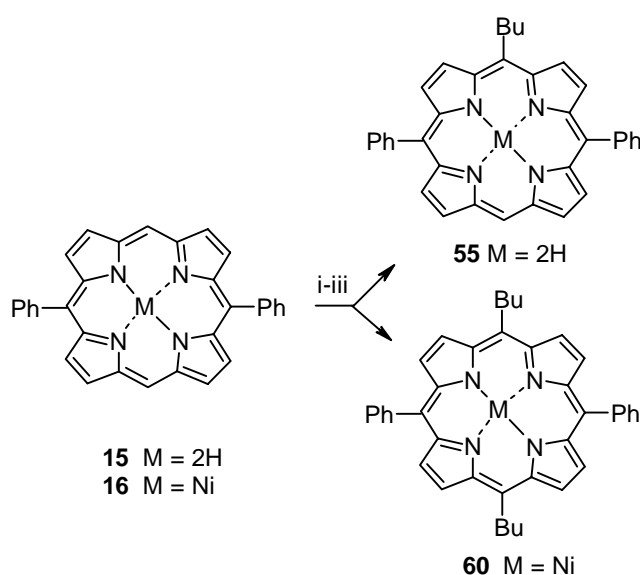


**Abb. 3.2.** UV/Vis-Spektren der Reaktionslösung der freien Base **15** nach Zugabe der einzelnen Reaktanden. I. Zugabe von LiBu, II. Wasserzugabe, III. Zugabe von HCl (verd.), IV. Zugabe von DDQ.

Nach der Hydrolyse mit Wasser war das Spektrum des erwarteten Porphodimethens weder beim Ni<sup>II</sup>-Komplex **16** noch bei der freien Base **15** zu erkennen. Überraschenderweise hatten die „hydrolysierten“ Monoanionen immer noch fast den gleichen Spektrenhabitus wie vor der Wasserzugabe. Es ist daher zu vermuten, daß sowohl das Monoanion des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** als auch das der freien Base **15** in Anwesenheit von Wasser nicht wie erwartet an der freien *meso*-Position protoniert wird und daß diese Intermediate ein ähnliches aromatisches Tetrapyrrolo-system wie vor der Wasserzugabe besitzen sollten. Die Vermutung stimmt mit dem Ergebnis der Deuterierungsversuche überein, wo keine Markierung beobachtet wurde.

### 3.2.3 Abfangversuche mit Alkyljodiden

Im nächsten Schritt wurden Alkyljodide als organische Elektrophile für eine *in situ* Umsetzung mit den aus **15** und **16** erhaltenden Monoanionen eingesetzt. Dazu wurde überschüssiges Butyljodid (20-30 Äquiv.) direkt bei Raumtemperatur den Reaktionslösungen zugesetzt. Nach ca. 30 Minuten wurde die Reaktionslösung des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** tiefrot, während sich die Farbe des Reaktionsansatzes der freien Base **15** kaum veränderte. Nach der Oxidation mit O<sub>2</sub> und anschließender chromatographischer Trennung wurden die Porphyrine **55** aus dem Versuch mit **15** und **60** aus dem Versuch mit **16** isoliert.



**Schema 3.3** Unterschiedliche chemische Reaktivität des Intermediates des Ni<sup>II</sup>-Komplexes und der freien Base in der Umsetzungen mit BuI. i. LiBu; ii. BuI, RT; iii. O<sub>2</sub>.

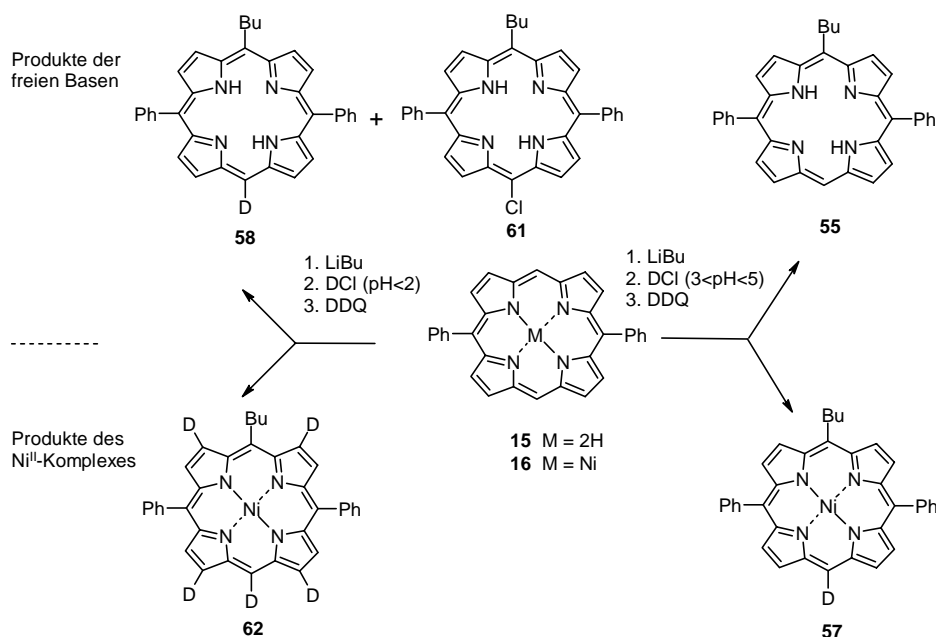
Damit zeigten die Intermediate des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** und der freien Base **15** eine unterschiedliche chemische Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Das anionische Intermediat des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** besitzt im Vergleich zu dem der freien Base **15** eine höhere nukleophile Reaktivität. Interessant war, daß auch das „hydrolysierte“ Ni<sup>II</sup>-Intermediat mit BuI unter Bildung von **60** in ähnlicher Ausbeute (ca. 90 %) reagieren konnte (Schema 3.3) wie bei der Reaktion in Abwesenheit von Wasser. Somit zeigte die Wasserzugabe keinen Einfluß auf die nukleophile Reaktivität des monoanionischen Intermediates aus **16**. Dies stimmt mit den Ergebnissen der UV/vis und Deuterierungsexperimente überein und weist wieder darauf hin, daß das monoanionische Intermediat des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** in

Anwesenheit von Wasser in der basischen Reaktionslösung beständig ist und nicht protoniert wird. Unterstützend kommt hinzu, daß bei der Umsetzung mit sterisch nicht gehinderten Alkyljodiden, z. B. Methyljodid, ein 5,5',15,15'-tetrasubstituiertes Porphodimethen in guter Ausbeute (> 80 %) isoliert wurde (Kapitel 5.3.3).

### 3.2.4 Variation des pH-Wertes

Die Ergebnisse der UV/vis-Spektroskopie und der Markierungsexperimente mit neutralem D<sub>2</sub>O waren sowohl für die freie Base **15** als auch den Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** nicht mit dem postulierten Mechanismus (Schema 3.1) in Einklang zu bringen. Um die angestrebte Protonierung der Intermediate weiter zu untersuchen, wurden die oben diskutierten Versuche bei niedrigeren pH-Werten (pH < 5) wiederholt, wobei statt Wasser verdünnte HCl bzw. DCl im Hydrolyseschritt eingesetzt wurde.

Nach Zugabe verdünnter DCl (2 N) wurde die Reaktionslösung (pH = 3-5) des monoanionischen Intermediates der freien Base **15** grün-blau, während die Lösung des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** sich sofort tiefrot färbte. Nach der chromatographischen Trennung wurden die in Schema 3.4 gezeigten Produkte erhalten, wobei nur das Intermediat aus dem Ni<sup>II</sup>-Komplex **16** an der erwarteten 15-Position zu **57** (75 % D) deuteriert wurde, während nicht deuteriertes Porphyrin **55** aus der Umsetzung von **15** erhalten wurde.



Schema 3.4. Hydrolyse der Intermediate mit verdünnter deuterierter Salzsäure.



Ähnliche Versuche wurden mit (5,15-Dibutylporphyrinato)nickel(II) **54** durchgeführt, wobei analoge Ergebnisse wie bei **59** erhalten wurden. Wird der pH-Wert der Reaktionslösungen weiter gesenkt ( $\text{pH} < 2$ ), wurden sowohl das monoanionische Intermediat des  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes **16** als auch das der entsprechenden freien Base **15** deuteriert (Schema 3.4), wobei als Produkt der Reaktion mit dem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex ein fünffach deuteriertes Porphyrin **62** (85 % D) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum und HRMS identifiziert wurde. Eine Deuterierung fand hier sowohl in der 10-Position als auch an den Positionen 3,7,13,17 ( $\beta$ ) statt.

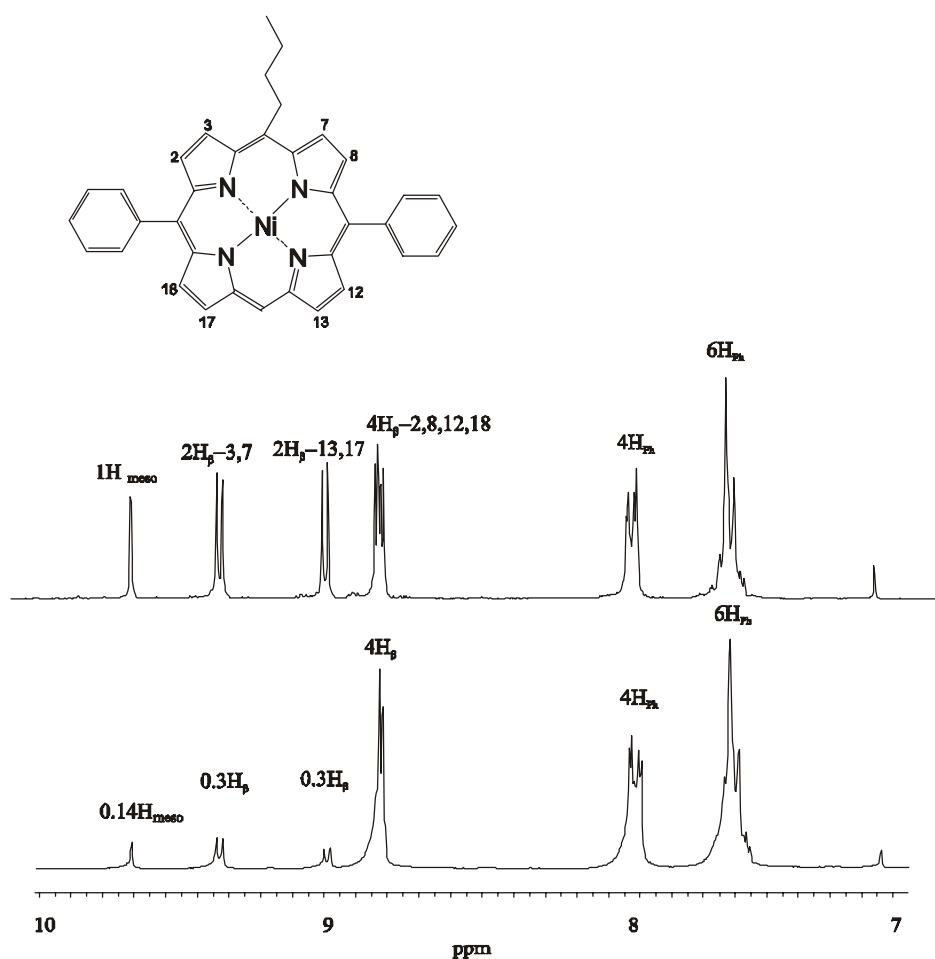


Abb. 3.3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Porphyrine **53** (oben) und **62** (unten) (Ausschnitt).

Eine Deuterierung der  $\beta$ -Positionen trat nur an den zu den 5 und 15 *meso*-Kohlenstoffatomen benachbarten  $\beta$ -Positionen auf, während andere  $\beta$ -Positionen nicht deuteriert wurden. Interessanterweise änderte sich das Verhältnis der Integrale der deuterierten *meso*- und benachbarten  $\beta$ -Positionen nicht bei einer Variation des pH-Wertes, sondern blieb konstant bei 1: 2. In Abb. 3.3 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **62** in Vergleich zu dem von **53**

abgebildet. Bei der Umsetzung der freien Base wurde das Produkt **58** mit 100 % Deuteriuminkorporation an der dem LiR-Angriff gegenüberliegenden Position isoliert. Außerdem wurde das chlorierte Porphyrin **61** als zweites Produkt in einer Ausbeute von 27 % erhalten.

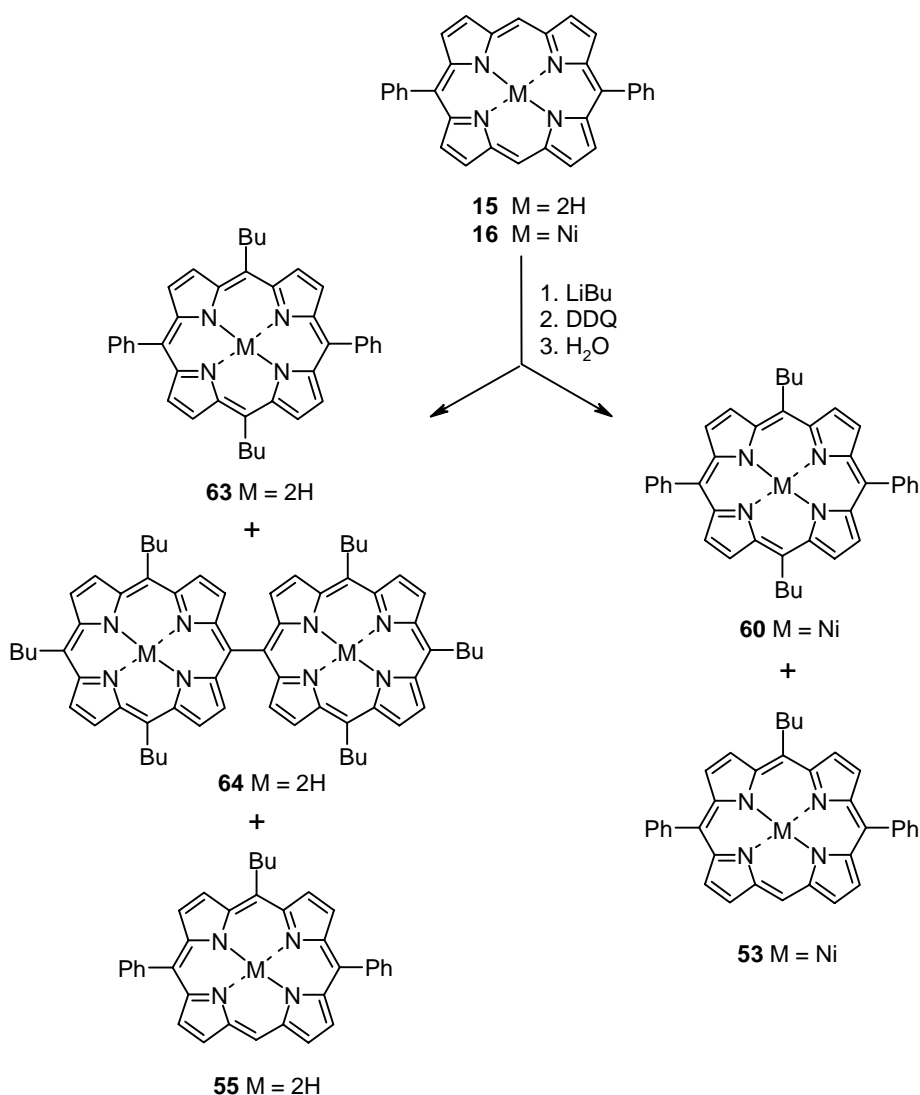
UV/vis-Spektroskopie bei niedrigen pH-Werten (<2) (Abb. 3.1 und 3.2.) zeigte für das Intermediat der Reaktion des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** zwei breite Absorptionsbanden bei 418 und 522 nm, die typische für ein Porphodimethen sind,<sup>73</sup> während das Intermediat der freien Base **15** eine intensive, breite Q-Bande bei 755 nm aufwies. Auch hier zeigte sich die unterschiedliche chemische Reaktivität der freien Base **15** und des Ni<sup>II</sup>-Komplex **16** wieder deutlich, so daß diese Reaktionen über unterschiedliche Intermediate verlaufen müßten.

### 3.2.5 Oxidation mit DDQ unter wasserfreien Bedingungen

Nach den oben beschriebenen Versuchsergebnissen schien es, als ob Wasser bei der Hydrolyse nicht direkt mit dem Porphyrinintermediat reagieren würde. Damit stellte sich die Frage, wie die Reaktion bzw. Oxidation mit DDQ ohne Wasserzugabe verlaufen würde.

Diese Versuche wurden durch Reaktion der freien Porphyrinbase **15** und des entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Komplex **16** mit LiBu durchgeführt, wobei ohne Wasserzugabe 6 Äquivalente 0.06 M DDQ in THF (abs.) bei Raumtemperatur zu der Reaktionslösung langsam hinzutropft wurden. Die braune Farbe der Reaktionslösung änderte sich sowohl bei **15** als auch bei **16** kaum und das Reaktionsgemisch wurde weiter für 15 Minuten gerührt. Im DC des Experimentes mit **15** wurde eine braune, leicht rotfluoreszierende Hauptfraktion neben zwei unpolaren Fraktionen beobachtet, während die entsprechende Umsetzung von **16** zwei neue Fraktionen lieferte, die polarer als **16** im DC wanderten. Nach der chromatographischen Aufarbeitung und spektroskopischen Charakterisierung wurden die in Schema 3.5 gezeigten Produkte isoliert. Wie sich dabei zeigt, ändert sich die Reaktivität der Intermediate aus **15** wesentlich in Abwesenheit von Wasser. Durch die Oxidation wurde ein *meso-meso*-direkt verknüpftes Bisporphyrin **64** in einer Ausbeute von 75 % gebildet, während die Porphyrine **55** und **63** als Nebenprodukte (< 10 %) isoliert wurden.

In Gegensatz dazu wurden **53** und **60** bei der Reaktion des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** mit LiBu jeweils in einer Ausbeute von 53 % bzw. 24 % erhalten, wobei keine Bildung eines zu **64** analogen Bisporphyrins beobachtet wurde. Auch hier zeigt sich wieder die verschiedene Reaktivität der freien Porphyrinbase und der Ni<sup>II</sup>-Komplex. Die Dimerisierung wird in Kapitel 3.3 und 5.3.2 näher betrachten.



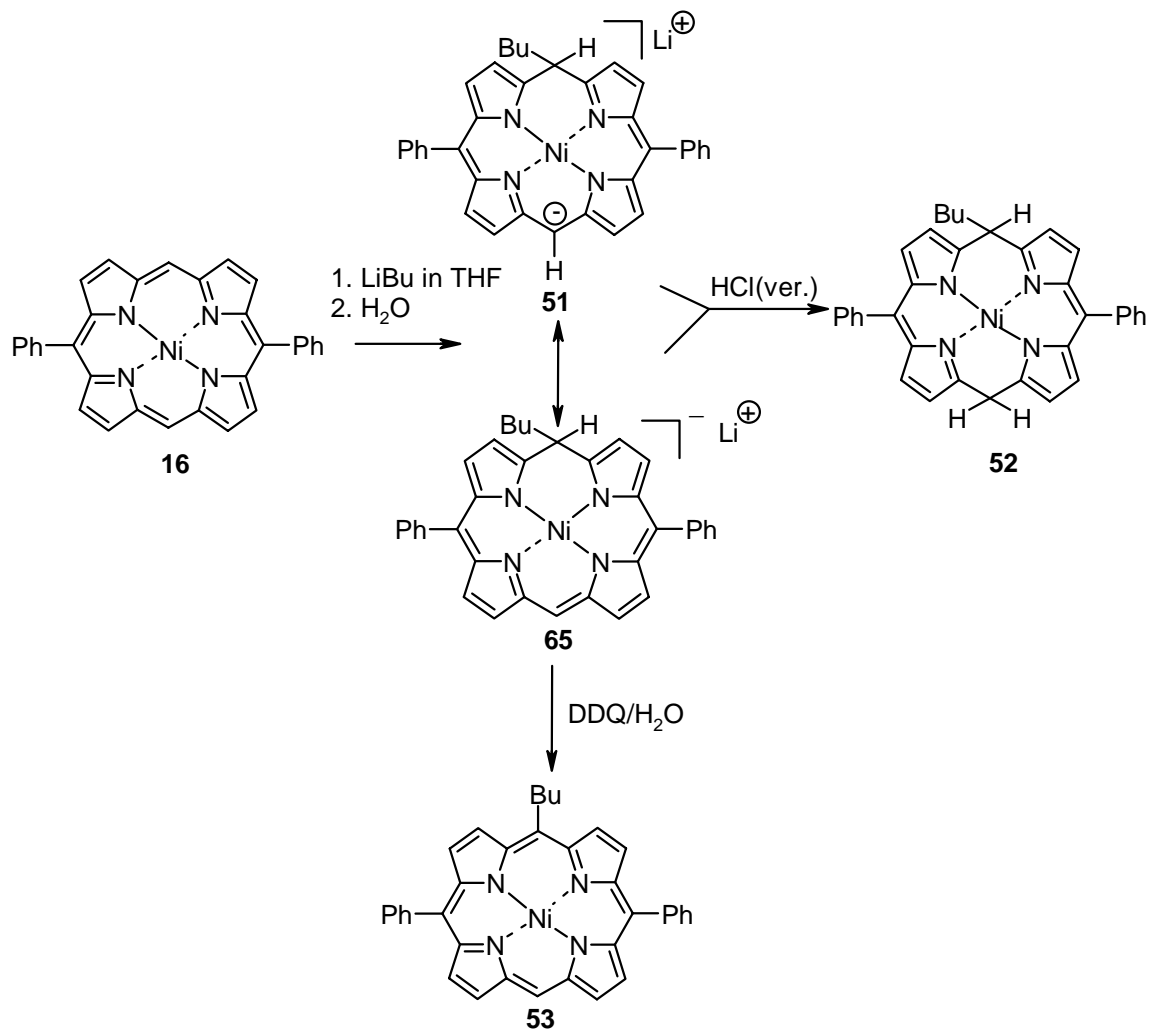
**Schema 3.5.** Die Reaktionen von **15** und **16** mit LiBu bei wasserfreien Bedingungen.

### 3.3 Diskussion der Reaktionsmechanismen

Auf der Basis der im vorstehenden Kapitel erhaltenen Erkenntnisse kann ein genauerer und experimentell verifizierter Mechanismus für die Reaktion von Porphyrinen mit LiR formuliert werden. Aufgrund der unterschiedlichen Intermediate der Reaktion der freie Base des 5,15-Diphenylporphyrins **15** und des entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** werden ihre Mechanismen hier nacheinander diskutiert.

### 3.3.1 Der Ni<sup>II</sup>-Komplex

Die Reaktionsmechanismus des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16** unter Berücksichtigung der verschiedenen Experimente ist in Schema 3.6 dargestellt.



**Schema 3.6.** Reaktionsmechanismus des Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16**.

Unmittelbar nach Zugabe von LiBu zu **16** greift das Carbanion die freie *meso*-Position an. Es sollte als phlorinartiges Intermediat das Lithium(I)phlorinsalz **65** gebildet werden, das eine Lokalisierung der negativen Ladung an der der Angriffsposition des LiR gegenüberliegenden freien *meso*-Position wie in Struktur **51** begünstigen könnte.<sup>78</sup>

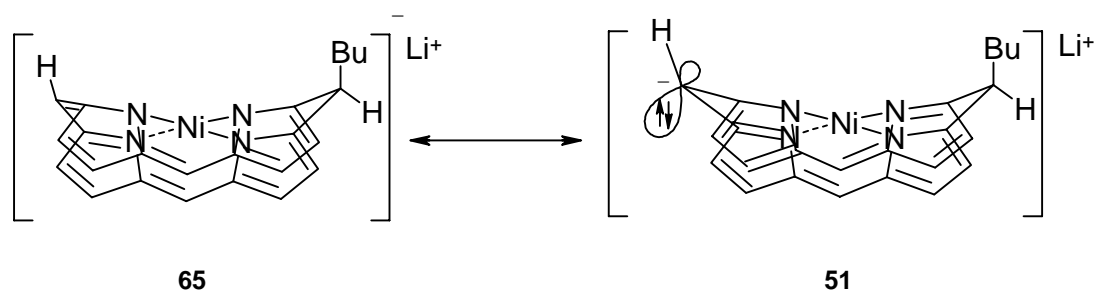


Abb. 3.4. Postulierte dachförmige Konformation des Ni<sup>II</sup>-Intermediates **65** und **51**.

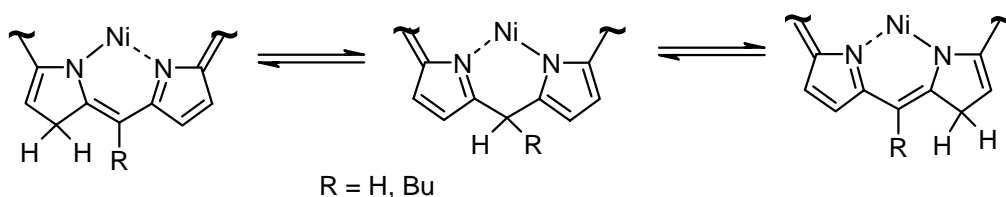
Bei den hohen pH-Werten (pH > 12) der Reaktionslösung bleiben die Intermediate **65** bzw. **51** stabil, die mit DDQ in Anwesenheit von Wasser zum entsprechenden Porphyrin **53** oxidiert werden. Dabei sind die folgenden einzelnen Punkte zu beachten:

- *Struktur und Elektronenverteilung des anionischen Intermediates*

Im Prinzip sollte die negative Ladung über das Bilatriensystem delokalisiert sein und das monoanionische Intermediat nach dem UV/vis-Spektrum in Abb. 3.1 ist als phlorinartiges Lithiumsalz **65** zu formulieren. Nach den Erkenntnissen von BUCHLER aus seiner Untersuchung der Konformation der Intermediate in der Umsetzung von metallischen dianionischen Oktaethylporphyrinen mit Methyljodiden (reduzierende Methylierung) könnte das in Schema 3.6 formulierte Monoanion **51** mit MEISENHEIMER-typischer Struktur als eine energetisch günstige Struktur in Frage kommen.<sup>67-68</sup> Aufgrund der Aufhebung der Aromatizität durch den Angriff von LiR besitzt das monoanionische Intermediat **65** strukturell mehr Flexibilität als **16**. Die Überdehnung der N-Ni Bindung [normaler Wert von 1.86 Å im *seco*-Corrinoidsystem,<sup>79</sup> in (5-*sec*-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) ca. 1.94 Å] (s. Kapitel 4.2) kann die Struktur des monoanionischen Intermediates **65** zu einer dachförmigen Konformation führen (Abb. 3.4). Mit dieser dachförmigen Deformation geht eine Verkleinerung des Tetrapyrrolkerns einher, wodurch das Ni<sup>II</sup>-Ion sterisch und energetisch günstiger eingebettet wird. Daher wird der Doppelbindungscharakter der der Angriffsposition des LiR gegenüberliegenden *meso*-Kohlenstoffatoms durch die Knickung zu einer „Brückenkopf-Doppelbindung“ geschwächt und dies führt dann zu einer erhöhten chemischen Reaktivität mit Elektrophilen.<sup>80</sup> Andererseits verändert die Deformation den

Hybridisierungsgrad dieser *meso*-Position in Richtung eines  $sp^3$ -Hybrids; dadurch würde eine Lokalisierung der negativen Ladung an dieser freien *meso*-Position begünstigt werden.\*

Das UV/vis-Spektrum unter sauren Bedingungen ( $3 < \text{pH} < 5$ ) zeigt den Habitus eines 5,15-Porphodimethens (Abb. 3.1). Dies weist die Konstitution des postulierten Intermediates **51** auf, wo eine bevorzugte Protonierung bzw. Deuterierung an der der Angriffsposition des LiR gegenüberliegenden *meso*-Position erlaubt sein könnte. In diesem Fall wurde die erwartete Bildung des thermodynamisch stabilen Chlorins durch eine Isomerisierung aus dem Phlorin innerhalb der Reaktionszeit nicht beobachtet. Möglicherweise ist hier die Bildung des Porphodimethens kinetisch günstiger.<sup>⊗</sup> Durch die dachformige Konformation des Intermediates **65** bzw. **51** könnte die Isomerisierung zu Chlorin erschwert sein. Die bevorzugte Deuterierung an den *meso*-Positionen bzw. den benachbarten  $\beta$ -Positionen bei niedrigeren pH-Werten ( $< 2$ ) zum pentadeuterierten Porphyrin **62** läßt sich ansatzweise mit einer reversiblen 1,3-Wasserstoffverschiebung von den 5,15-*meso*-Positionen des **52** zu den benachbarten  $\beta$ -Positionen erklären. Ein solcher Prozeß sollte in diesem dachförmigen Intermediat erleichtert sein, da durch die Knickung der rückseitige Angriff (*antarafacial* erlaubt, *suprafacial* verboten) des Wasserstoffatoms begünstigt werden könnte, während keine  $\beta$ -Deuterierung im Experiment mit der freien Basen beobachtet wurde, die sehr wahrscheinlich über ein eher planares Intermediat verlaufen müßte. Solche 1,3-Wasserstoffverschiebungen führen dann zu einer Wiederherstellung des konjugierten Systems (Schema 3.7). Offensichtlich spielen die pH-Werte dabei für die Bildung von **62**, das im pH-Bereich von 3~5 nicht erhalten wurde, ebenfalls eine Rolle.



**Schema 3.7.** Postulierte 1,3-Wasserstoffverschiebung im Intermediat **52**.

\* Dies erklärt ebenfalls die bevorzugte Additionsposition der Alkylidiodid. Die Konformation des dachförmigen Intermediates der Reaktion des  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes wird in Kapitel 5.3.4 näher diskutiert.

<sup>⊗</sup> Zusätzlich wurden bei längeren Hydrolysezeiten (über 1h) in Argon Atmosphäre grüne Fraktionen im DC detektiert. Diese zeigten die typische Chlorin-Bande in der UV/vis-Spektroskopie.

Die geschilderten Deuterierungsexperimente wurden mit verdünnter DCl bei RT innerhalb von 10 bis 15 Minuten durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist ein Auftreten des in der Literatur<sup>81</sup> beschriebenen H/D-Austausches von Porphyrinen sowohl an *meso*- als auch an  $\beta$ -Positionen unwahrscheinlich. Experimentell wurde dies dadurch bestätigt, daß die Umsetzung von (5-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **53** mit DCl bei gleichem pH-Wert und gleichen Reaktionszeiten zu keiner Deuterierung führte.

- *Hydrolysebeständigkeit des Monoanions*

Aufgrund der aufwendigen Synthese und der Instabilität der Porphodimethene, ist die Acidität des *meso*-Wasserstoffatoms am  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom wenig untersucht. Allerdings beschrieb WHITLOCK die Deprotonierung an den gesättigten  $\beta$ -Positionen in Chlorinen unter stark basischen Bedingungen.<sup>70a</sup> Über die Stabilität von Porphyrinmonoanionen in protischen Lösungsmitteln wie MeOH berichteten CLOSS und CLOSS 1963 bei der Reduktion von (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)zink(II) **47** zum entsprechenden Phlorinmonoanionsalz mit Natriumanthracenid, wobei eine langsame Isomerisierung zu Chlorin beobachtet wurde.<sup>68c</sup> Die Stabilität des Monoanions **65** in Anwesenheit von Wasser unter den Standardbedingungen zeigte sich eindeutig bei den oben geschilderten Versuchen. Siehe z. B. die kaum veränderten UV/vis-Spektren vor und nach Zugabe von Wasser, die unveränderte Reaktivität des Intermediate **51** bzw. **65** gegenüber Alkyljodiden nach der Hydrolyse und das Mißlingen des Deuterierungsexperimentes mit D<sub>2</sub>O (s. Kapitel 3.2).

- *Protonierung-Deprotonierung an den 5,15-Positionen der Intermediate*

Eine Protonierung-Deprotonierung an den 5,15-Positionen des Intermediate konnte durch die Ergebnisse aus folgenden Versuchen nachgewiesen werden (Schema 3.8).

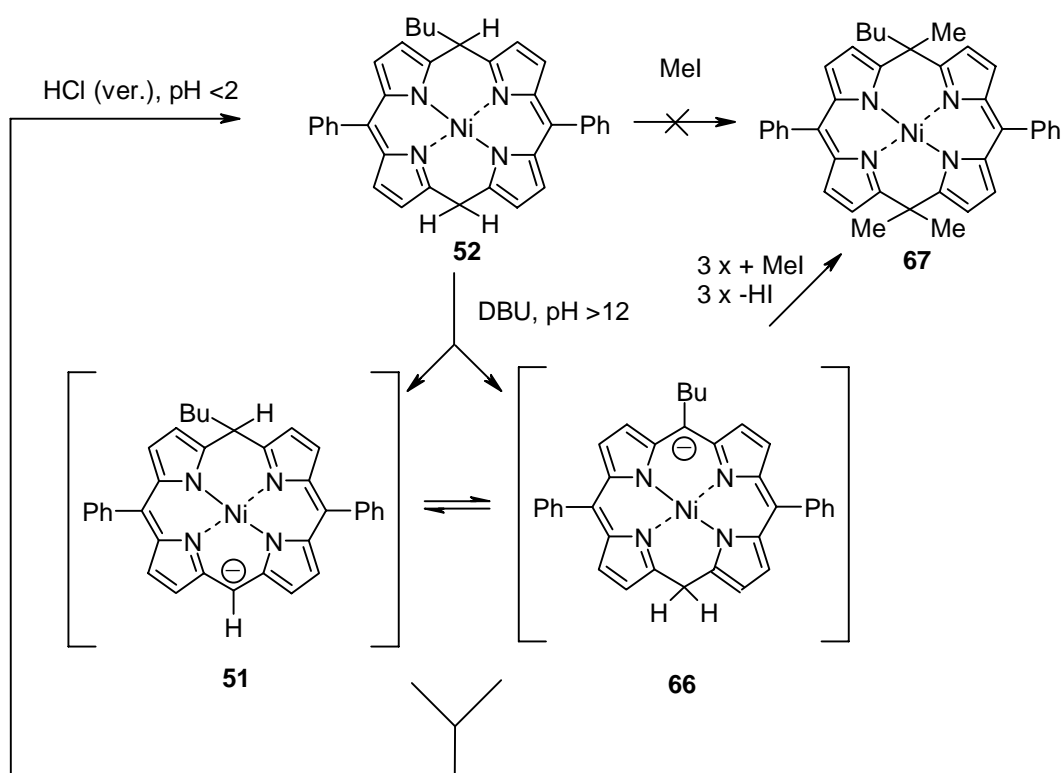
Der Protonierungsprozeß wurde schon bei der Umsetzung des Intermediate **65** mit Salzsäure zur Bildung des Porphodimethens **52** (s. Schema 3.8) diskutiert. Die Deprotonierung kann bei der Reaktion\* von **52** mit der starken Base DBU mittels UV/vis-Spektroskopie ebenfalls beobachtet werden (vgl. Abb. 3.1).

---

\* In der Reaktionslösung von **63** aus 50 mg **16** nach der Standardvorschrift (s. 7.6.6.1) wurde 1 ml HCl (4 N) bei RT hinzugegeben. Die saure Lösung wurde weiter 15 min bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde 1 ml DBU zu der Lösung hinzugegeben (pH > 12).

Nach der Zugabe von DBU ( $\text{pH} > 12$ ) verfärbte sich die rote Reaktionslösung braun. Das Spektrum der braunen Lösung war fast identisch zu dem des in Abb. 3.1 gezeigten Monoanions **65**.

Als weitere Bestätigung des in Schema 3.6 gezeigten Mechanismus wurde die Umsetzung des Porphodimethens **52** mit MeI unter sauren Bedingungen ( $\text{pH} < 2$ ) versucht. Wie erwartet, wurde unter diesen Reaktionsbedingungen kein substituiertes Porphodimethen **67** erhalten, da der Deprotonierungsschritt unterdrückt ist. Die Bildung des Porphodimethens **67** kann durch den in Schema 3.9 formuliertem Mechanismus erklärt werden.

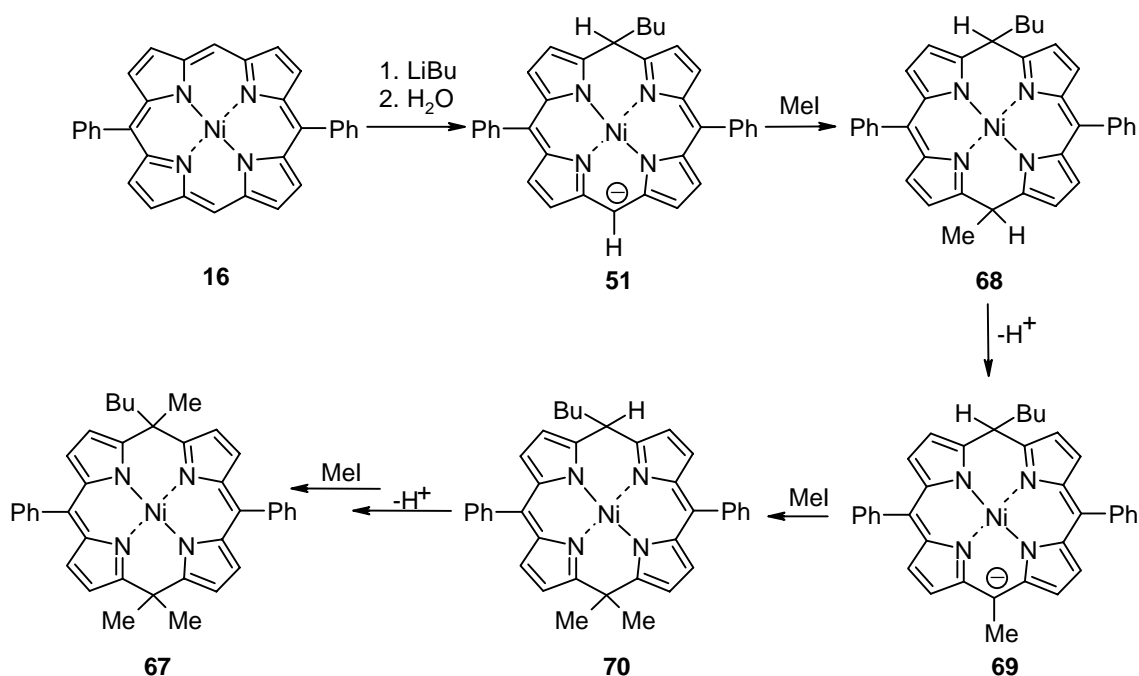


**Schema 3.8.** Reaktivität des Intermediate aus **52** bei Umsetzungen mit MeI/DBU bei verschiedenen pH-Werten.

Nach dem ersten Angriff von MeI bildet sich das Porphodimethen **68** als Intermediat. Unter den basischen Reaktionsbedingungen ( $\text{pH} > 11$ ) kann es zu **69** deprotoniert werden und anschließend erneut mit MeI reagieren. Durch die weitere Deprotonierung des Porphodimethens **70** und nachfolgende Methylierung entsteht das trimethylierte Produkt **67** (zur Strukturbestimmung siehe Kapitel 5.5.3). Dies weist wieder darauf hin, daß das



Porphodimethen **67** aus den Intermediaten **68-70** über einen Alkylierungs-Deprotonierungs-Mechanismus gebildet wird.

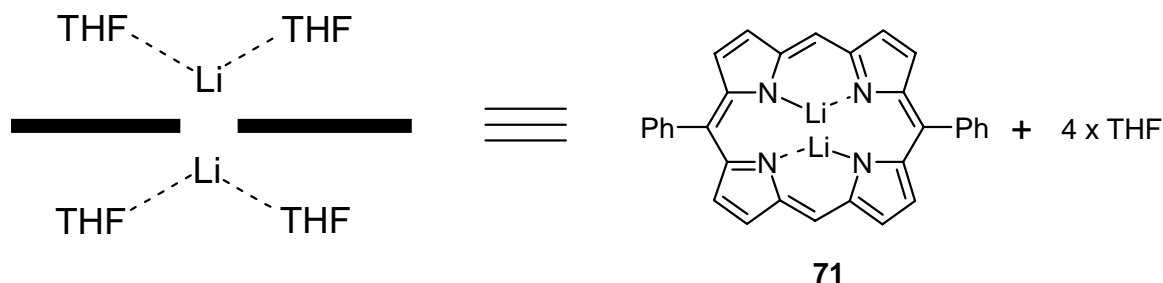


**Schema 3.9.** Postulierter Mechanismus der Umsetzung von **51** mit MeI.

### 3.3.2 Die freie Base

Nach den im letzten Kapitel beschriebenen Untersuchungen weisen die Intermediate der Reaktion der freien Base **15** mit LiR andere chemische und spektroskopische Eigenschaften auf als die Intermediate der Reaktion des entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Komplexes **16**. Auf der Basis der Reaktivität mit Alkyljodiden, den UV/vis-Spektren bei niedrigen pH-Werten, und der Deuterierungsergebnisse wird daher der in Schema 3.10 gezeigte Reaktionsmechanismus formuliert.

Nach Zugabe von LiBu werden zuerst die zwei NH-Protonen des 5,15-Diphenylporphyrins **15** deprotoniert und der entsprechende Li<sup>I</sup>-Komplex **71** (Abb. 3.5) gebildet, in dem an den ober- und unterhalb der Porphyrinebene situierten Lithiumionen zusätzlich zwei Paare von THF-Molekülen als axiale Liganden gebunden sein sollten.<sup>82</sup> Anschließend greift das dritte Äquivalent LiBu an der *meso*-Position des Li<sup>I</sup>-Komplexes **71** an und es wird das Phlorinmonoanion **72** gebildet.



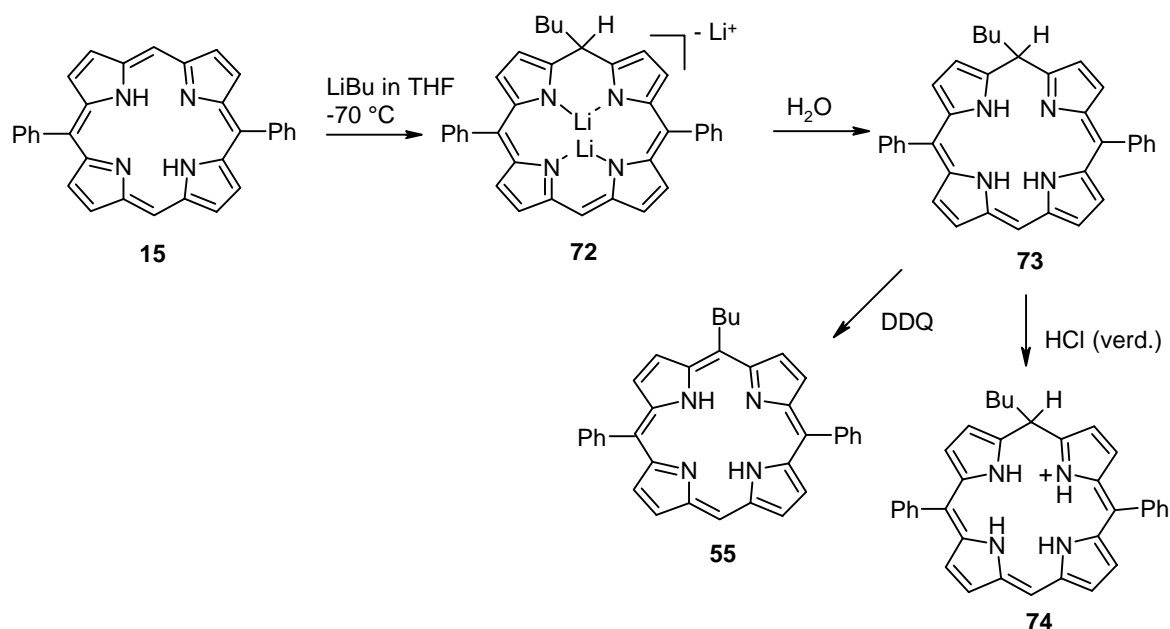
**Abb. 3.5.** Postulierte strukturelle Darstellung der  $\text{Li}^{\text{I}}$ -Komplex **71** mit koordinierten THF Liganden nach den Untersuchungsergebnissen von ARNOLD.<sup>82</sup>

Ein typisches UV/vis-Spektrum für eine freie Phlorinbase wurde in Abb 3.2 gezeigt,<sup>73</sup> wobei dieses Intermediat nicht die dachförmige Konformation des oben beschriebenen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes (s. Abb. 3.4 ) aufweisen sollte.

Neben den nicht überdehnten Li-N-Bindungen können die drei Lithium<sup>I</sup>-Ionen mit den THF-Liganden nur außerhalb der Tetrapyrrolebene koordinieren, was die Ausbildung einer dachförmigen Konformation erschwert. Dadurch hat das *meso*-Kohlenstoffatom nicht mehr Brückenkopfdoppelbindungscharakter und sollte weniger nukleophil sein. Daher konnte das Monoanion der freien Base **72** nicht mit Alkyljodiden reagieren. Durch die Zugabe von Wasser wird das  $\text{Li}^{\text{I}}$ -Phlorinanion **72** zur freien Phlorinbase **73** hydrolysiert und demetalliert. Bei einer weiteren Zugabe von Säure wird das Phlorin zum Phlorinkation **74** protoniert, was ebenfalls durch die UV/vis-spektroskopischen Daten belegt wird (Abb. 3.2). Die Formulierung des Phlorinintermediates **72** erklärt auch die 100 %ige Deuterierung in der *meso*-Position gegenüber dem gesättigten *meso*-Kohlenstoff bei der freien Base **58** unter sauren Bedingungen ( $\text{pH} < 2$ ), da bei einem Überschuß von  $\text{D}^+$  ein vollständiger H/D-Austausch in dieser elektronenreichen *meso*-Position von Phlorin leicht ablaufen kann (Schema 3.4).<sup>83</sup>

Bei dieser Reaktion wurde auch ein chloriertes Produkt **61** isoliert. Diese *meso*-Chlorierung an der dem LiR-Angriff gegenüberliegenden *meso*-Position könnte auf ein Zusammenwirken von HCl und DDQ unter Bildung von Cl-Radikalen zurückgeführt werden. Eine ähnliche *meso*-Chlorierung von Chlorinen bei einer Umsetzung mit HCl/ROOH wurde an der dem gesättigten Pyrrolring benachbarten *meso*-Position (elektronenreicher) beschrieben,<sup>84a</sup> während die *meso*-Chlorierung in den Umsetzungen von Porphyrin mit HCl und  $\text{H}_2\text{O}_2$

ebenfalls beschrieben wurde.<sup>84b,84c</sup> Die  $\beta$ -Deuterierung wie bei **62** wurde bei der freien Phlorinbase **73**, deren Konformation wenig dachförmigen Charakter haben sollte, nicht beobachtet. Der Einfluß der Konformation der Intermediate auf ihre chemische Reaktivität



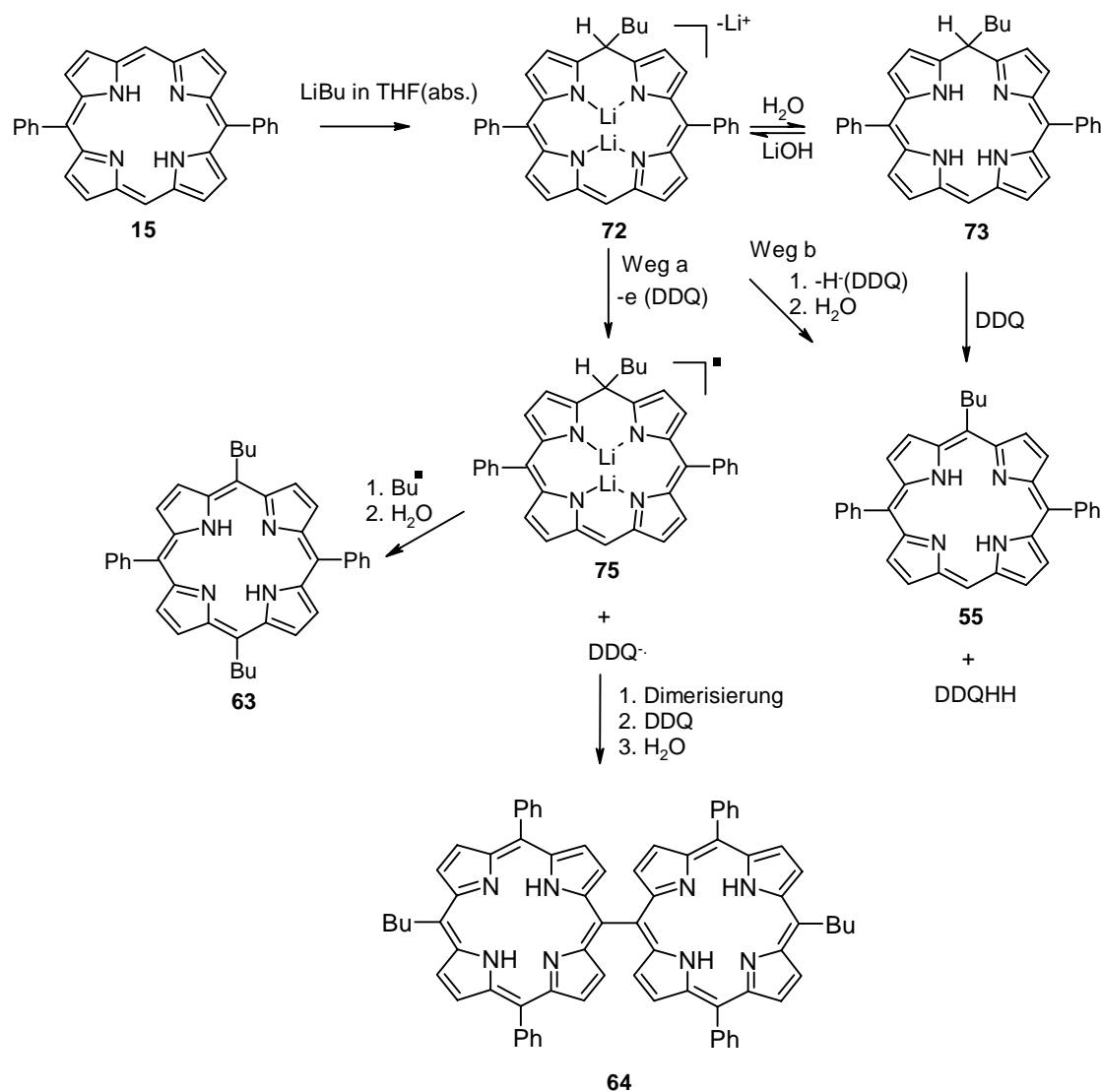
wird in Kapitel 4 näher diskutiert.

**Schema 3.10.** Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion der freien Base **15** mit LiBu.

Als weiteres Phänomen bei der Reaktion der freien Porphyrinbase **15** mit LiBu wurde die Bildung des Bisporphyrins **64** durch Oxidation mit DDQ unter wasserfreien Bedingungen beobachtet (Kapitel 3.2). Der postulierte Mechanismus der Dimerisierung ist in Schema 3.11 angegeben.

Nach der Zugabe von LiR wird zuerst ein  $\text{Li}^1$ -Phlorin **72** gebildet. In Abwesenheit von Wasser kann das Phlorin **72** durch DDQ direkt unter Abgabe eines Elektrons zu einem stabilen Porphyrin- $\pi$ -radikal **75** oxidiert werden (Weg a in Schema 3.11), während DDQ zum Radikalanion reduziert wird. Danach können zwei  $\pi$ -Radikale (**75**) an der freien *meso*-Position dimerisieren und dann durch DDQ zum Bisporphyrin **64** oxidiert werden. Eine ähnliche mechanistische Formulierung für DDQ-induzierte Radikaldimerisierungen wurde in der Literatur für 1,3-Dioxo-2-(4-methoxy-phenyl)-indan angegeben.<sup>85</sup> Neben dem Bisporphyrin **64** wurden noch zwei Nebenprodukte **55** und **63** isoliert. Das Porphyrin **55** ist wahrscheinlich durch eine direkte Dehydrierung mit DDQ entstanden (Weg b in Schema

3.11), während Porphyrin **63** durch eine Addition vom Butylradikal, das aus der Reaktion von BuLi und DDQ gebildet werden kann, mit **75** erhalten werden sollte. Der Reaktionsverlauf wurde ebenfalls mittels EPR untersucht, wobei nach der Zugabe von DDQ ein neues Signal ( $g$



= 26) neben dem Anionradikal von DDQ<sup>-</sup> ( $g = 23$ ) detektiert wurde. Dies weist auf eine Beteiligung von Radikalen am Reaktionsmechanismus hin.

**Schema 3.11.** Postulierter Mechanismus für die Bildung des Bisporphyrin **64**.

Andere Ergebnisse aus der Literatur stehen im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Der gleiche Mechanismus tritt z. B. bei der oxidativen Radikaldimerisierung vieler organischer Anionen mit elementarem Jod auf.<sup>86</sup> In Übereinstimmung hiermit konnte das Bisporphyrin **64** durch Umsetzung von **15** (S. Kapitel 5.3.2) mit LiPh und anschließende Oxidation mit 8-fachem Überschuß an elementarem Jod (relativ zum eingesetzten 5,15-

Porphyrin **15**) in einer Ausbeute von ca. 80 % erhalten werden. Weiterhin sollten radikalische Reaktionen durch UV-Strahlung begünstigt werden. Eine Durchführung der Dimerisierung unter UV-Licht führte zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit (DC-Kontrolle); allerdings wurde dadurch die Bildung anderer Nebenprodukte ebenfalls begünstigt.

### 3.4 Zusammenfassung<sup>87a</sup>

Die Untersuchung des Mechanismus der Reaktion von 5,15-disubstituierten Porphyrinen mit LiBu lieferte folgende Ergebnisse:

Eine unterschiedliche Reaktivität der Intermediate des Ni<sup>II</sup>-Komplexes und der freien Base wurde festgestellt. Hierbei hat die dem Angriffsort des LiBu gegenüberliegende *meso*-Position beim Ni<sup>II</sup>-Komplex eine höhere nukleophile Reaktivität als bei der freien Base. Dies ermöglicht eine weitere Reaktion des gebildeten Ni<sup>II</sup>-Intermediates mit Alkyljodiden an der *meso*-Position.

Das monoanionische Intermediat der Reaktion des Ni<sup>II</sup>-Komplexes ist in Anwesenheit von Wasser stabil. Die früher angenommene Protonierung an der dem Angriffsort des LiR gegenüberliegenden *meso*-Position findet nicht statt. Dies wurde durch Reaktion mit Alkyljodiden in Anwesenheit von Wasser, ähnliche UV/vis-Spektren vor und nach der Hydrolyse sowie eine nicht stattfindende Deuteriuminkorporation bei Behandlung mit D<sub>2</sub>O bestätigt.

Es existiert ein reversibles Protonierung-Deprotonierungsgleichgewicht im Hydrolyseschritt des Ni<sup>II</sup>-Komplexes. Dies führt zum mehrfach deuterierten Porphyrin **62** und zu 5,5',15,15'-tetraalkylierten Porphodimethenen wie **67**. Eine reversible Umwandlung der monoanionischen und protonierten Intermediate durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und starker Base (DBU) konnte mittels UV/vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.

In Abwesenheit von Wasser zeigte das Intermediat der freien Base **72** gegen Oxidation mit DDQ andere Reaktivitäten, wobei ein *meso-meso* direkt verknüpftes Bisporphyrin erhalten wurde.

Grundsätzlich verläuft die nukleophile Reaktion von Porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien über einen Additions-Oxidations-Mechanismus, der in dieser Arbeit für 5,15-disubstituierte Porphyrine nachgewiesen wurde. Die dabei gebildeten, monoanionischen Intermediate besitzen eher die Struktur eines Phlorins. Die anschließende Hydrolyse und Oxidation mit DDQ führte zu den entsprechenden alkylierten und arylierten Porphyrinen. Ob eine Verallgemeinerung dieses Mechanismus für andere Porphyrinsysteme möglich ist, bleibt noch zu überprüfen. Sicherlich wird die Stabilität und Reaktivität der Intermediate von vielen

Faktoren beeinflusst, wie z.B. von Metallionen, Substituenten, sowie dem Typ der eingesetzten lithiumorganischen Verbindungen. Analoge mechanistische Untersuchungen der Reaktion von Oktaethylporphyrin **50** und des entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Komplexes **30** von BISCHOFF<sup>87b</sup> zeigen eine grundsätzliche Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen in der vorliegenden Arbeit.