

4 Reaktivitätsstudien

4.1 Allgemeines

Bevor die Reaktivität der Porphyrine mit lithiumorganischen Reagenzien diskutiert wird, soll ein Überblick über ihre allgemeine Reaktivität gegeben werden. Bedingt durch die außerordentliche Vielfalt an Möglichkeiten die Reaktivität von Porphyrinen zu beeinflussen, kann der folgende Abschnitt nur einen kleinen Überblick geben.

Aufgrund ihrer Aromatizität gehen Porphyrine viele für klassische Aromaten wie Benzol typische Reaktionen ein. Beispiele sind u. a. die VILSMEIER-Formylierung, Halogenierung, Nitrierung, BIRCH-Reduktion und DIELS-ALDER-Reaktion. Andererseits weisen sie aufgrund des makroheterozyklischen Ringsystemes auch besondere chemische Eigenschaften auf. Hier sind insbesondere die unterschiedliche chemische Reaktivität der *meso*- und β -Positionen, die Befähigung zur Chelatisierung von Metallen und ihre photochemische Aktivität zu nennen.⁸⁸

Ein zentrales Thema der Reaktivität von Porphyrinen ist die vergleichende Untersuchung der Reaktivität der *meso*- und β -Positionen. Hierfür wurde bereits von WOODWARD ein anschauliches Modell vorgeschlagen (Abb. 4.1).^{84c}

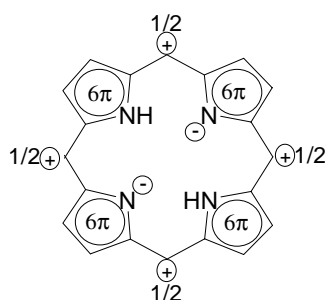


Abb. 4.1. Elektronenverteilung an den *meso*- und β -Positionen in Porphyringerüst nach WOODWARD.^{84c}

Setzt man voraus, daß auch im makrozyklischen Konjugationssystem der Metalloporphyrine die Pyrrolringe noch in der Weise ein „Eigenleben“ führen, daß jeder von ihnen ein stabiles Elektronensextett anstrebt, dann werden im neutralen Porphyrinliganden, d. h. formal, wenn keine Elektronen vom Metall auf den Porphyrinliganden übertragen werden und auch keine Redoxreaktion am Porphyrin stattgefunden hat, die Methinbrücken positiviert sein, und nukleophile Additionen leicht möglich sein. Werden dagegen Elektronen vom Zentralmetallion oder durch Reduktion der Liganden eingeführt, so wird das aromatische

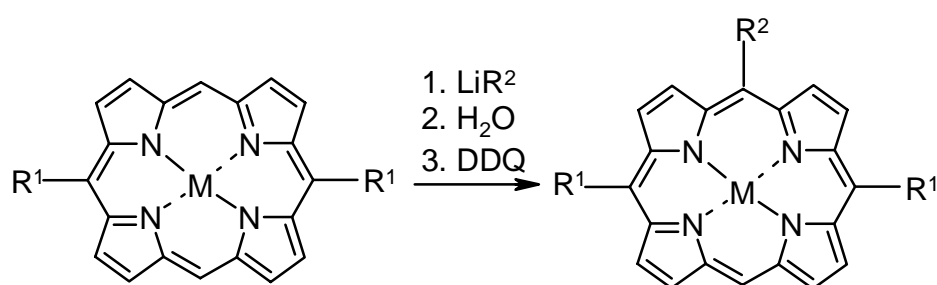
System der Pyrrolringe davon kaum berührt, aber die Elektronendichte an den Methinbrücken sollte stark verändert werden. Zieht man die in Abb. 4.1 gezeigte Elektronenverteilung in Betracht, sollten die Porphyrinpyrrolkohlenstoffatome eine ähnliche Reaktivität wie im Pyrrol haben, d. h. vor allem elektrophilen Substitutionen zugänglich sein. Durch theoretische Berechnung mit verschiedenen Verfahren z. B. *ab initio self-consistent field-molecular orbital* (SCF-MO), *local density functional theory* (DFT), *Hartree-Fock* und *second-order perturbation* (MP2) wurden die Koeffizienten der Atomorbitale der peripheren Kohlenstoffe im HOMO und LUMO des Porphyrinsystems berechnet⁸⁹⁻⁹¹ und wurde es nachgewiesen, daß die *meso*-Positionen in den meisten Fällen bevorzugt nukleophil, elektrophil und radikalisch angegriffen werden. Die Reaktivität der Methinbrücken in Porphyrin-Komplexen mit verschiedenartigen Metallen sollte dagegen die Vielfältigkeit widerspiegeln, die man bei diesen Komplexen aufgrund ihres variablen Redoxverhaltens erwarten kann. Theorie und Experiment ergeben qualitativ übereinstimmend, daß nukleophile, elektrophile und radikalische Additionsreaktionen am Porphyrinliganden durchweg an den Methinbrücken beginnen.⁸⁸ Andererseits, sind die *meso*-Positionen im Vergleich zu den β -Positionen aber sterisch abgeschirmt und schlechter zugänglich, besonders wenn ein oder zwei der benachbarten β -Positionen substituiert sind (wie im OEP **50**).

Die chemische Reaktivität von Porphyrinen wird von den elektronischen und sterischen Effekten, die durch Substituenten und metallischen Ionen ausgeübt werden, beeinflusst. Andere Faktoren wie Lösungsmittel, makrocyclische Konformation, Koordinationsgeometrie der Metallkomplexen, axiale Liganden, oder Selbstassoziation-Wechselwirkung, spielen in vielen Fällen ebenfalls eine wichtige Rolle.⁸⁸

4.2 Regioselektivität

Nach der bisherigen Erkenntnissen können lithiumorganische Reagenzien sowohl an den *meso*- als auch an den β -Positionen von Porphyrinen angreifen.⁶⁴⁻⁶⁵ Wie in Kapitel 1.4 kurz erwähnt, zeigten KALISCH und SENGE, daß die Reaktion von Ni^{II}OEP **30** oder (5,10,15,20-Tetra-butylporphyrinato)nickel(II) **38** mit Alkyl- und Aryllithiumverbindungen *meso*-substituierte Porphyrine liefert. Dabei wurde keine β -Substitution der untersuchten Porphyrine beobachtet, während Chlorine des Typs **48** und **41** als β -substituierte Produkte bei der Umsetzung von (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)zink(II) **47** oder der entsprechenden freien Base **46** erhalten wurden (Kapitel 1.3.3).

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, daß in Abhängigkeit vom Porphyrintyp unterschiedliche Regioselektivitäten auftreten. Aus diesem Grunde war es für die weitere synthetische Anwendbarkeit der Methode von Bedeutung, die Regioselektivität bei solchen Porphyrinen zu untersuchen, die sowohl freie *meso*- wie auch freie β -Positionen besitzen. Dies war einer der Gründe, warum 5,15-disubstituierte Porphyrine als Hauptuntersuchungsobjekt dieser Arbeit gewählt wurden. Erfolgt der Angriff von LiR bevorzugt an den *meso*-Positionen der Porphyrine, dann sollten unsymmetrische 5,15,10-tri-(A₂B-Typ) und 5,10,15,20-tetrasubstituierte Porphyrine (A₂BC-Typ) erhalten werden, die wichtige Zielverbindungen des synthetisch-präparativen Teils dieser Arbeit darstellen.



	R ¹	M		R ¹	R ²	M	Ausbeute	Edukte
15	Ph	2H	53	Ph	Bu	Ni	95 %	16
16	Ph	Ni	57	Ph	Bu	2H	94 %	15
54	Bu	Ni	56	Bu	Bu	Ni	79 %	54
76	Bu	2H	77	Bu	Ph	2H	74 %	76
			78	Ph	Ph	2H	89 %	15
			79	Ph	Ph	Ni	92 %	16
			80	Ph	Pr ⁱ	2H	30 %	15
			81	Ph	Pr ⁱ	Ni	62 %	16
			82	Ph	Bu ^s	2H	15 %	15
			83	Ph	Bu ^s	Ni	65 %	16
			84	Ph	Bu ^t	Ni	53 %	16

Schema 4.1. Umsetzung von 5,15-disubstituierten Porphyrinen mit LiR-Reagenzien verschiedenen sterischen Anspruches.

Zuerst wurde die Addition von sterisch ungehinderten lithiumorganischen Reagenzien wie LiBu oder LiPh an 5,15-Diphenylporphyrin **15** und den entsprechenden Ni^{II}-Komplex **16** untersucht. Hierbei wurden die *meso*-alkylierten bzw. -arylierten Porphyrine **53**, **55**, **78**, **79** in

fast quantitativer Ausbeute erhalten. In gleicher Weise lieferte die Umsetzung von 5,15-Dibutylporphyrin **76** mit LiPh die Verbindung **77** (74 %). Es wurde keine β -Substitution beobachtet und alle eingesetzten LiR reagierten nur mit der freien *meso*-Position der Porphyrine (s. Schema 4.1).

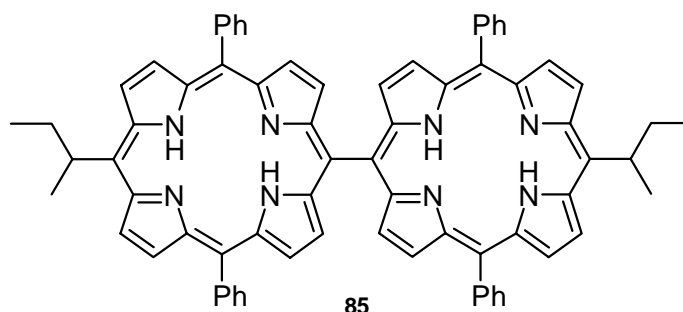
Die bevorzugte nukleophile Substitution an den freien *meso*-Positionen der 5,15-substituierten Porphyrine **15**, **16**, **54**, **76** stimmt mit der in Kapitel 4.1 diskutierten allgemeinen Reaktivität von Porphyrinen gegenüber Nucleophilen überein. Der Typ des Porphyrinsubstituenten (Phenyl oder Butyl) der untersuchten Porphyrine scheint nach ersten Erkenntnissen keinen Einfluß auf die Regioselektivität zu haben. Allerdings stehen noch genauere Untersuchungen des elektronischen und sterischen Einflusses der Substituenten (z. B. CF₃- oder Bu^t-) aus.

Unterschiedliche Reaktivitäten wurden bei Umsetzungen der 5,15-Diphenylporphyrine (**15**, **16**) mit sterisch anspruchsvolleren Nucleophilen (LiR; R= Prⁱ, Bu^s, Bu^t) gefunden. Hierbei wurde im DC die Bildung mehrerer Nebenprodukte beobachtet. Die Zahl und Menge dieser Nebenprodukte stieg mit dem sterischen Anspruch der Alkylreste im LiR an. Bei Umsetzungen des Ni^{II}-Komplexes **16** wurden die erwarteten *meso*-substituierten Porphyrine in zufriedenstellenden Ausbeuten von 50 bis 65 % zu erhalten (**81**, **83**, **84**), während grüne, braune und blaue Banden im DC als Nebenprodukte beobachtet wurden. Die freie Base **15** zeigte eine noch höhere Reaktivität mit sterisch gehinderten lithiumorganischen Reagenzien. So lieferte die Reaktion mit LiBu^t mehr als 20 verschiedene rote, grüne und blaue Fraktionen, die bei der chromatographischen Trennung auf Aluminiumoxid weiter zu anderen Fraktionen zersetzt wurden. Eine Isolierung der Produkte gelang nicht; auch nicht bei einer Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration von LiBu^t). Massenspektrometrische Untersuchung weisen u.a. auf eine Disubstitution mit Bu^t-Gruppen hin. Die erwarteten Porphyrine **80** und **82** konnten bei Reaktion mit PrⁱLi bzw. Bu^sLi jeweils in Ausbeuten von nur 30 und 15 % isoliert werden.

In Abhängigkeit von den Porphyrinsubstituenten und dem sterischen Anspruch der LiR-Reagenzien können nach den Untersuchungsergebnissen von SENGE⁶⁴ und CALLOT⁶⁵ Phlorine, Chlorine, 5,10- und 5,15-Dihydroporphyrine als weitere mögliche Produkte erhalten werden. Bei den hier im DC beobachteten blauen Banden handelt es sich anhand der UV/vis-Spektren und ihren Polaritäten wahrscheinlich um die Produkte irreversibler Ringöffnungsreaktionen, d. h. um lineare Tetrapyrrole.

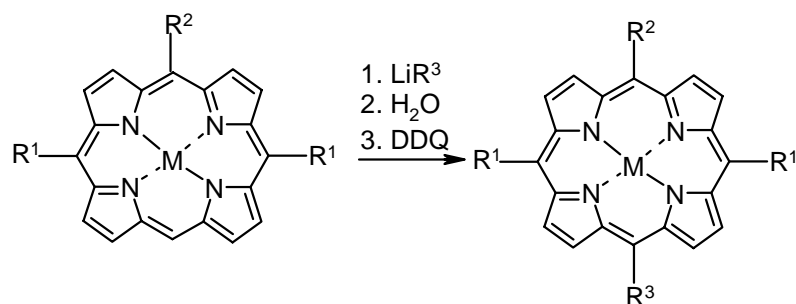
Ein interessantes Produkt der Reaktion des 5,15-Diphenylporphyrins mit LiBu^s ist das direkt-verknüpfte *meso-meso*-Bisporphyrin **85**, das in einer Ausbeute von 30 % isoliert wurde. DC und spektroskopische Analysen zeigen, daß das Bisporphyrin **85** bereits vor dem Hydrolyse-

und Oxidationsschritt gebildet wurde. Damit unterscheidet sich die Bildung dieses Produktes mechanistisch von der Synthese analoger Bisporphyrine **64**, die durch Oxidation mit DDQ unter wasserfreien Bedingungen erhalten wurden (Kapitel 3.3 und 5.3.3).



Die bei den geschilderten Untersuchungen erhaltenen 5,10,15-trisubstituierten Porphyrine **53**, **55**, **78** und **79** wurden als Edukte zur weiteren Untersuchung der Regioselektivität unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Durch die Umsetzung mit sterisch ungehinderten lithiumorganischen Verbindungen wie LiBu oder LiPh wurden die erwarteten 5,10,15,20-tetrasubstituierten Porphyrine vom A₂B₂- oder A₂BC-Typ in guten Ausbeuten erhalten. Z. B. wurde das Porphyrin **86** durch die Umsetzung des Porphyrins **55** mit LiBu in 88 % Ausbeute synthetisiert, während das Porphyrin **79** mit LiBu die Verbindung **87** in 93 % lieferte. Ähnliche Ausbeuten wie für **86** (82 %) oder **87** (89 %) durch die Umsetzungen von **78** bzw. **53** wurden mit LiPh erhalten (Schema 4.2). Ein Einfluß der Reihenfolge, in der die beiden zur Synthese von **86**, **87** notwendigen Reagenzien LiBu und LiPh umgesetzt wurden, auf die Gesamtausbeute wurde nicht festgestellt. Auch bei der Substitution der letzten freien *meso*-Position wurde eine vollständige Regioselektivität gefunden.

Zur Untersuchung der Regioselektivität sterisch gehinderter lithiumorganischer Reagenzien bei Reaktion mit 5,10,15-trisubstituierten Porphyrinen wurde 5,15-Diphenyl-10-*iso*-propylporphyrin **80** mit LiPr¹ umgesetzt. Es wurde ein ähnliches komplexes Produktgemisch wie bei der Reaktion von 5,15-Diphenylporphyrin **15** mit LiBu¹ erhalten. Im Gegensatz zu den freien Porphyrinbasen eignen sich die Ni^{II}-Komplexe besser für die Umsetzung mit sterisch gehinderten lithiumorganischen Verbindungen. So lieferte die Reaktion des Porphyrins **88** mit LiBu⁵ das entsprechende tetrasubstituierte Ni^{II}-Porphyrin **84** in einer Ausbeute von 55 %.



	R ¹	R ²	M
55	Ph	Bu	2H
79	Ph	Ph	Ni
84	Ph	Bu ^t	Ni

	R ¹	R ²	R ³	M	Ausbeute
86	Ph	Bu	Ph	2H	88 %
87	Ph	Ph	Bu	Ni	93 %
88	Ph	Bu ^t	Bu ^s	Ni	55 %

Schema 4.2. Reaktion von 5,10,15-trisubstituierten Porphyrinen mit LiR.

Diese unterschiedliche Reaktivität der freien Base und ihres Ni^{II}-Komplexes ist möglicherweise eine Folge der unterschiedlichen Intermediate, die als primäre Produkte des Angriffs von LiR entstehen. Die höheren Ausbeuten bei der Umsetzung der Ni^{II}-Komplexe mit sterisch gehinderten LiR-Reagenzien können durch die geringere sterische Spannung in den dachförmigen Intermediaten erklärt werden (s. Seite 38). In den dachförmig konfigurierten Ni^{II}-Porphodimethenen können sich die großen Substituenten an den sp³-hybridisierten *meso*-Kohlenstoffatomen außerhalb des makrocyclischen Ringes anordnen; dadurch wird die Ringspannung in den Intermediaten reduziert. Die möglichen Konfigurationen derartiger Metalloporphodimethene haben BUCHLER und PUPPE in ihrer Untersuchung über die reduzierende Methylierung der Metallkomplexe von OEP **50** bereits ausführlich diskutiert.^{67,68a}

Die sehr gute Selektivität für die *meso*-Positionen der freien Basen als auch der Ni^{II}-Komplexe ermöglicht damit die Entwicklung einer neuen synthetischen Strategie zur Darstellung funktionalisierter, unsymmetrisch *meso*-substituierter Porphyrine des A₂BC-Typs. Entsprechende Untersuchungen werden in Kapitel 5 beschrieben.

Im Rahmen der hier geschilderten Untersuchung wurden auch die Kristall- und Molekülstrukturen zweier trisubstituierter Produkte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Da es bisher kaum Synthesen für 5,10,15-substituierter Porphyrine gab, wurden auch ihre molekulare Strukturen und Konformationen bis jetzt kaum untersucht.⁹²

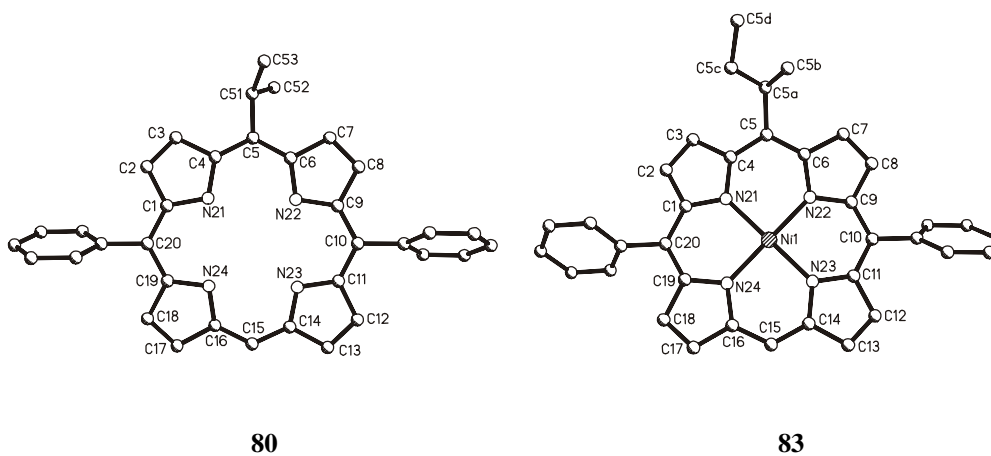


Abb. 4.2. Aufsicht der Molekülstrukturen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

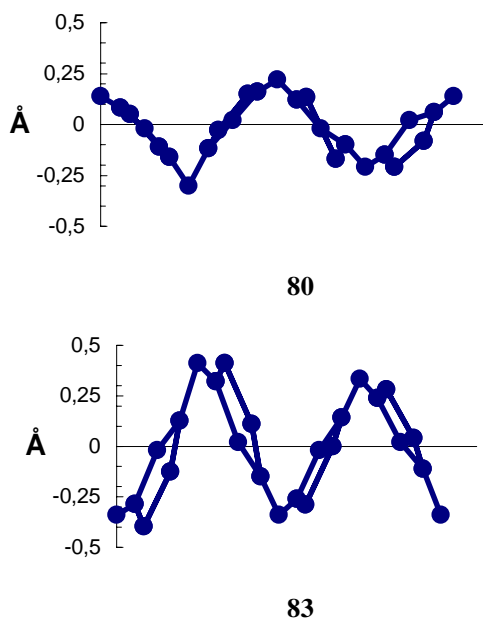


Abb. 4.3. Lineardarstellungen der Makrozykluskonformationen von **80** (oben) und **83** (unten). Die Auslenkungen nach oben und unten sind relativ zur Ebene der vier Stickstoffatome (N_4 - Ebene) angegeben.

Literaturbekannte Beispiele waren die Strukturanalyse von 5-Nitro-10,20-diphenylporphyrin und (5-Bromo-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II), wobei die freie Base eine *ruf*-Konformation und der Ni^{II} -Komplex ein planares Ringsystem aufwies.⁹³ Im Rahmen der

vorliegenden Untersuchung wurden Einkristalle der 5,10,15-trisubstituierten Porphyrine **80** und **83** gezüchtet und röntgenographisch untersucht (Abb. 4.2 und 4.3). Die Konformationsanalyse zeigt, daß beide Porphyrine einen *ruf*-deformierten Makrozyklus aufweisen. Dies zeigt sich in der Rotation der Pyrrolringe gegenüber dem C_b - C_b -Vektor und der Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome (C_m) aus der Ebene des Porphyrinringes.⁹² Mit einer durchschnittlichen Auslenkung der C_m -Position von 0.22 Å in Porphyrin **80** und 0.35 Å in Porphyrin **83** zeigen die Porphyrine eine moderate *ruf*-Verzerrung.

Die Konformationen sind asymmetrisch und weisen zusätzlich noch eine anteilige Deformation des *sad*-Typs auf, wofür das „*out-of-plane tilting*“ der Pyrrolringe in beiden Strukturen ein Hinweis ist. Der Anteil an Satteldeformation ist im Ni^{II} -Komplex **83** größer als in der freien Base **80**. Der durchschnittliche Verbiegungsgrad ($\Delta 24 = 0.11$ zu 0.2 Å) in beiden Strukturen ist viel kleiner als bei sog. hochsubstituierten Porphyrinen.^{15,94} Der lokale sterische Einfluß der *meso*-Substituenten zeigt sich in unterschiedlichen C_a - C_m - C_a -Winkeln (Tab. 4.1), wobei die substituierten *meso*-Positionen generell erweiterte C_a - C_m - C_a -Winkel aufweisen.¹⁵ Die durchschnittliche Ni-N-Bindungslänge in Porphyrin **83** ist 1.951(5) Å und damit nur wenig kürzer als in der triklinischen A-Form von Ni(II)OEP (**30**) [1.958(2) Å],⁹⁵ aber eindeutig länger als in der *ruf*-Form von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen.⁹⁶ Dies deutet an, daß die beobachtete, leicht verzerrte Konformation durch sterische Effekte und nicht durch einen einfachen Metalleffekt hervorgerufen wird. Allerdings ist ein Einfluß von Packungskräften auf die diskutierten Konformationen nicht komplett auszuschließen. Hinweise auf eine „*in-plane*“ Verzerrung wurden nicht gefunden; die experimentellen Kernelongationsfaktoren Ξ ⁹⁷ sind vernachlässigbar klein. Insgesamt stimmen die in Tab. 4.1 aufgelisteten strukturellen Daten mit den bisherigen Erkenntnissen über sterisch gehinderte Porphyrine überein.⁹² Zusätzlich zeigten ihre UV/vis-Spektren die erwartete bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden. Eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden ist ein guter Indikator für eine Verzerrung der Porphyrinmakrozyklus in Lösung.^{98,99} So liegt die Q-Bande für 5,10,15-trisubstituierte Ni^{II} -Komplexe mit sterisch zunehmend anspruchsvollen Substituenten (R= Bu, Prⁱ, Bu^s, Bu^t) entsprechend bei 556, 558, 560 und 581 nm.

Tab. 4.1. Gemessene Bindungslängen, -winkel und Konformationsparameter der untersuchten Porphyrine. Verbindung **83** kristallisierte mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Einheitszelle.

Verbindung	80	83	
		Molekül 1	Molekül 2
Bindungslänge/Å			
Ni-N21	—	1.951(5)	1.951(5)
Ni-N22	—	1.940(5)	1.937(5)
Ni-N23	—	1.949(5)	1.951(5)
Ni-N24	—	1.953(5)	1.957(5)
Bindungswinkel/Grad			
C4-C5-C6	123.9(2)	120.8(6)	121.8(6)
C9-C10-C11	125.0(2)	121.8(6)	122.4(6)
C14-C15-C16	127.5(2)	124.4(6)	124.2(6)
C19-C20-C1	124.9(2)	122.3(6)	122.6(6)
Konformationsparameter/Å			
Kerngröße \otimes^a	2.058	1.948	1.949
Kernelongation Ξ^b	0.007	-0.004	-0.008
$\Delta 24^c$	0.11	0.20	0.18
$\delta C 5^d$	0.30	0.41	0.44
$\delta C 10^d$	0.22	0.34	0.28
$\delta C 15^d$	0.21	0.33	0.34
$\delta C 20^d$	0.14	0.34	0.27
δC_m^e	0.22	0.36	0.33
δC_b^e	0.08	0.21	0.17
δNi^d	—	0.007	0

^a Die Kerngröße ist als das geometrische Zentrum der vier Stickstoffatome definiert. ^b Der Kernelongationsparameter ist als die Differenz zwischen den Vektorlängen $(|N21 - N22| + |N23 - N24|)/2 - (|N22 - N23| + |N21 - N24|)/2$ definiert. ^c Abweichung von der 4N-Ebene. ^d Durchschnittliche Abweichung von der 4N-Ebene.

4.3 Einfluß des lithiumorganischen Reagenzes

Aufgrund ihrer ausgezeichneten nukleophilen Reaktivität gehören lithiumorganische Verbindungen zu den Standardreagenzien der modernen organischen Synthese.¹⁰⁰ Lithium-Kohlenstoff-Bindungen sind aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Lithium weitgehend polarisiert. Die Bildungstendenz und Reaktivität lithiumorganischer Verbindungen hängt daher wesentlich von der Stabilität der jeweiligen organischen Reste als negative Ionen (Carbanionen) ab. Das wichtigste Stabilitätsmaß für LiR

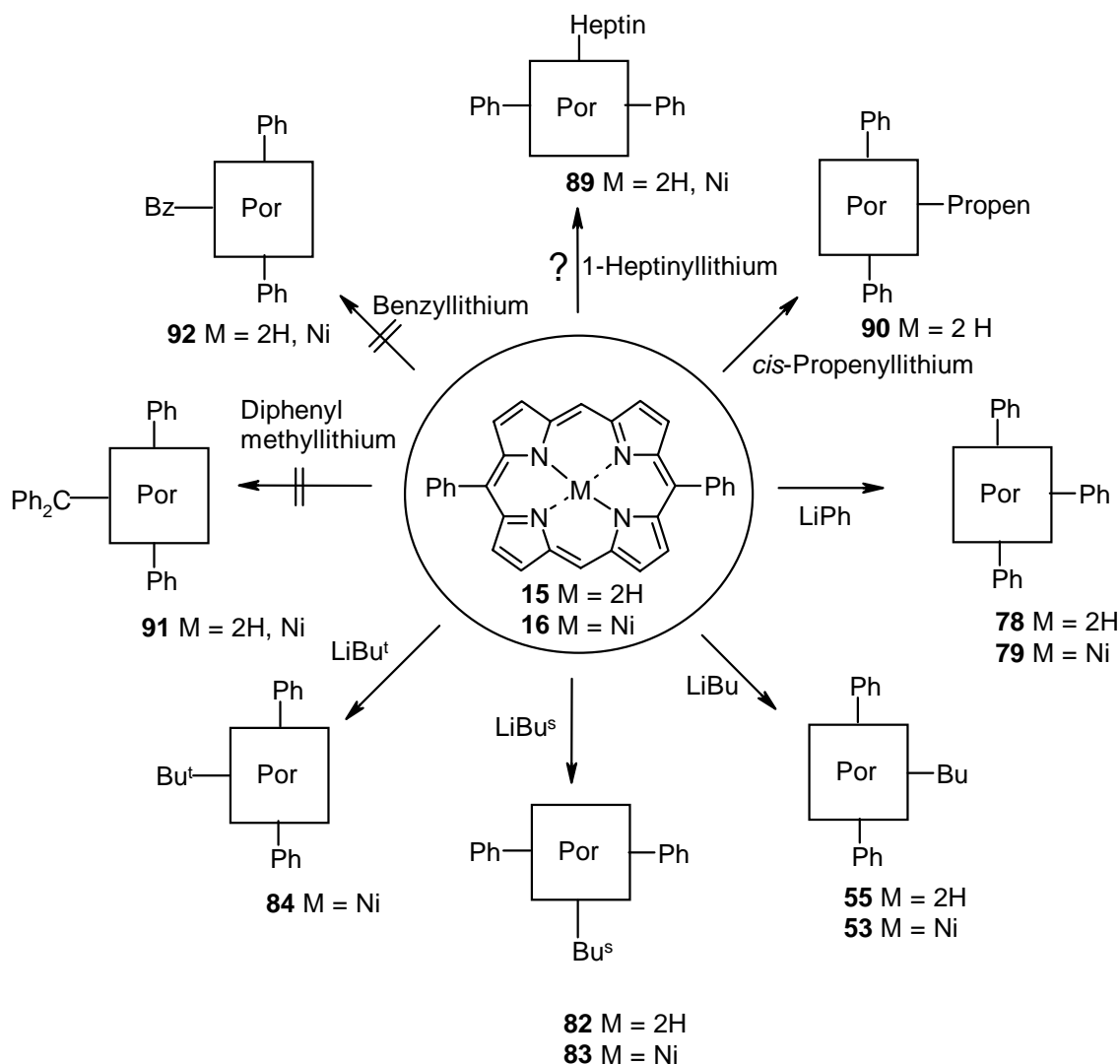
ist die Basizität der zugehörigen C-Li-Bindungen, die von zentraler Bedeutung für das Verständnis zahlreicher lithiumorganischen Reaktionen ist. Eine quantitative Bestimmung ihrer Basizität bzw. Reaktivität ist durch die Ermittlung der entsprechenden Gasphasenstandardbildungsenthalpien möglich.¹⁰¹

Um die Anwendungsbreite der Reaktion zu untersuchen, sollten vergleichende Umsetzungen mit lithiumorganischen Reagenzien verschiedener Nucleophilie durchgeführt werden. Daher wurden gezielt lithiumorganische Verbindungen unterschiedlicher Nucleophilie dargestellt und mit 5,15-Diphenylporphyrin **15** bzw. (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** als Modellverbindungen umgesetzt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Schema. 4.3 zusammenfaßt.

Die Modellverbindungen ließen sich nicht mit benzyllischen lithiumorganischen Verbindungen wie Benzyllithium oder Diphenylmethyllithium umsetzen. Hierbei wurde keine Farbänderung nach der Zugabe von LiR beobachtet und es wurden nur die eingesetzten Edukte isoliert. Offensichtlich beruht dies auf der relativ schwachen nucleophilen Reaktivität der entsprechenden lithiumorganischen Reagenzien, in der die negative Ladung durch Delokalisierung stabilisiert werden kann.

Die nucleophile Reaktivität von Alkinyllithium ist grundsätzlich geringer als die von benzyllischen lithiumorganischen Reagenzien.¹⁰² Allerdings lieferte die Umsetzung des 5,15-Diphenylporphyrins **15**, **16** mit 1-Heptyllithium kein eindeutiges Ergebnis. Die Umsetzung wurde bei verschiedenen Temperaturen (-70 °C bis 50 °C) durchgeführt und es wurde eine Serie von Farbänderungen beobachtet.*

* Nach Zugabe von 1-Heptyllithium bei -70 °C änderte sich die Farbe der Porphyrinlösung von rot zu grün, bei der anschließenden Hydrolyse trat eine Farbänderung nach rosa auf, während eine DC-Kontrolle mehrere nichtfluoreszierende (366 nm), rote und leicht rosa Fraktionen zeigte. Nach Oxidation mit DDQ zeigte die DC-Kontrolle drei rosarote nichtfluoreszierende Fraktionen. Bei der weiteren säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Aluminiumoxid wechselte die Farbe des Gemisches zu grün. Die grünen Fraktionen liefen eng zusammen und fluoreszierten unter UV-Licht (366 nm). Am Ausgang der Säule (52 cm x 3.2 cm) veränderten sich diese grünen Fraktionen zu drei dicht beieinander liegenden rot fluoreszierenden Fraktionen. Die zweite Fraktion als Hauptfraktion war das Edukt, während die erste und dritte Fraktion nicht einheitlich waren und die nicht mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten, Massenspektrometrie (FAB+) zeigte allerdings neben Peaks bei höheren m/z-Werten den Peak des erwarteten Produktes **89** mit einer Molmasse von 556.



Schema 4.3. Schematische Darstellung der Umsetzungen von **15** und **16** mit verschiedenen lithiumorganischen Reagenzien.

Die Umsetzung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** mit *cis*-Propenyllithium lieferte als Produkte die *cis*- und *trans*- Stereoisomere **90** in niedriger Ausbeute (ca. 10 %). Ein Versuch, die Stereoisomere mittels Säulenchromatographie zu trennen, gelang nicht. Lithiierte Alkene eignen sich somit nicht für eine Funktionalisierung von Porphyrinen.

Umsetzungen mit Phenyllithium zwischen 0 °C bis 50 °C verliefen glatt zu den trisubstituierten Produkten **78** und **79** in fast quantitativen Ausbeuten. Bei tieferen Temperaturen (-70 °C bis -50 °C) wurde keine Reaktion beobachtet. Die Reaktivität der Aryllithiumverbindungen mit dem Porphyrin wird von der Art und Position der Substituenten am Phenylring beeinflusst. So reagieren z. B. *p*-Aminophenyllithium, und *p*-

Hydroxyphenyllithium hervorragend mit 5,15-Diphenylporphyrin **15** zu den trisubstituierten Produkten, während die entsprechenden *o*-substituierten Derivate fast keine Umsetzung lieferten (Kapitel 5.2.1). Einige Derivate von Phenyllithium mit hochreaktiven funktionellen Gruppen wie *p*-Carboxyl-, Iod- und Formylphenyllithium, die nur bei tiefen Temperaturen (< -50 °C) stabil sind,^{103,104} konnten ebenfalls nicht zur Reaktion mit Porphyrinen eingesetzt werden, da bei Temperaturen < -50 °C solche Aryllithiumreagenzien nicht mit Porphyrinen reagieren.

Die Reaktivität mit Alkylolithiumverbindungen wurde durch die Umsetzungen der 5,15-Diphenylporphyrine **15** bzw. **16** mit LiBu, LiBu^s und LiBu^t untersucht. Mit Zunahme der nukleophilen Reaktivität und der Volumen der organischen Reste in LiR (R: Bu $<$ Bu^s $<$ Bu^t) lieferten die Umsetzungen unterschiedliche Produkte, die schon im letzten Kapitel über die Regioselektivität der Reaktion ausführlich beschrieben wurden.

Zusammenfassend scheinen Phenyl- und Alkylolithiumreagenzien für die Darstellung von funktionalisierten unsymmetrischen Porphyrinen am besten geeignet zu sein. Daneben spielen der sterische Anspruch und die Art der funktionellen Gruppe eine wesentliche Rolle.

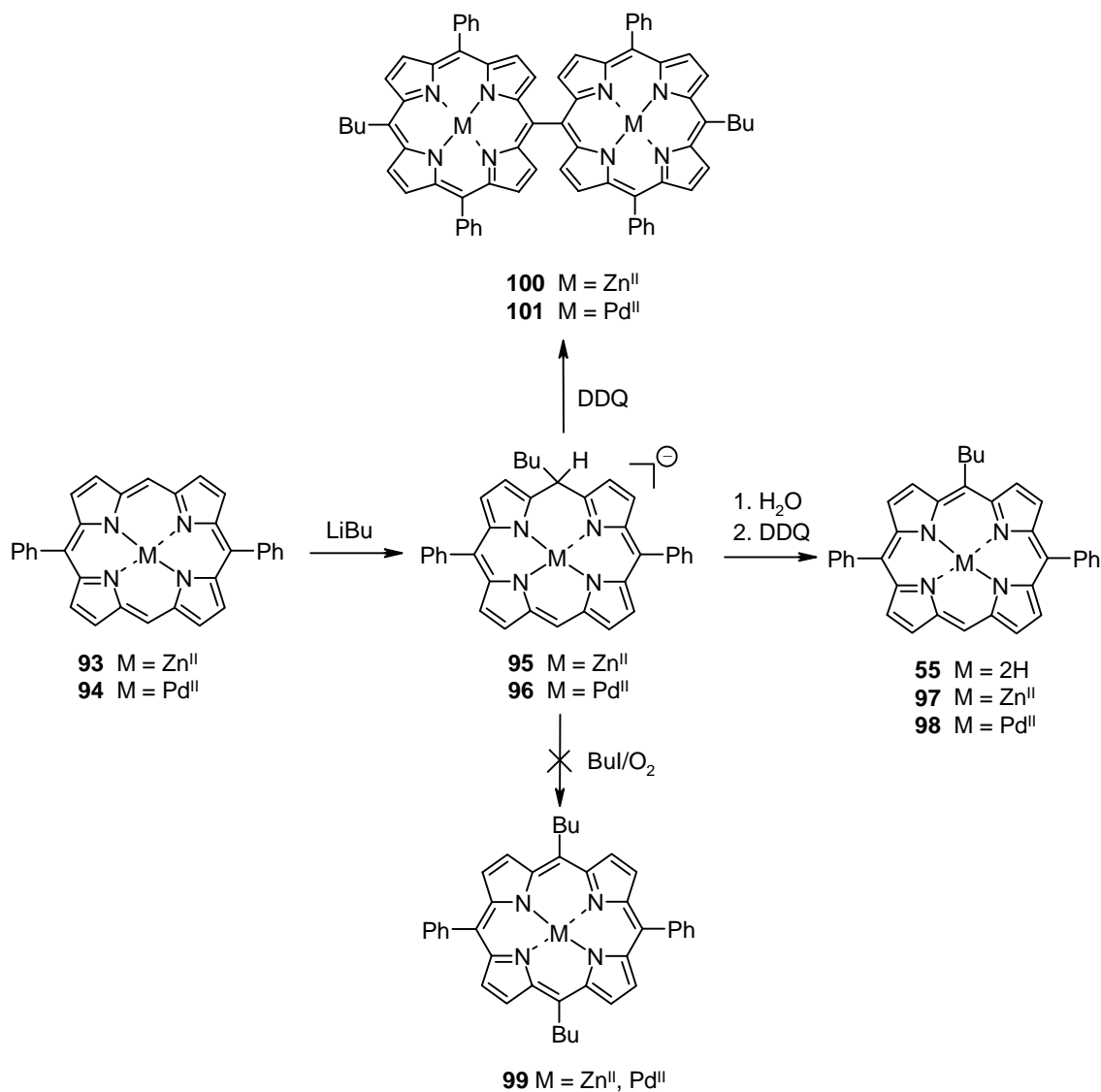
4.4 Reaktivität verschiedener Metalloporphyrine

Porphyrine können als Liganden zahlreiche metallische Ionen ausgezeichnet komplexieren. Die zentralen Ionen üben einen großen induktiven Effekt auf das π -Elektronensystem des Porphyrins aus, dessen Oxidationspotential sowie Reaktivität dadurch stark beeinflusst werden. Für (d^6 - d^9) metallische Ionen in niedrigen Oxidationsstufen ist z. B. eine lineare Beziehung zwischen den Oxidationspotentialen (I, II) der Porphyrine und den Elektronegativitäten der metallischen Ionen zu beobachten.¹⁰⁵

Was die Reaktion von Metalloporphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien in Bezug auf den Einfluß der Metallionen angeht, so wurden bisher zweiwertige Metallkomplexe (Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Co^{II}) von OEP **50** untersucht. Dabei wurde eine unterschiedliche Reaktivität gefunden; Ni^{II}-Komplexe erwiesen sich als am geeignetsten.⁶⁴ Da bereits für die freie Base **15** und den Ni^{II}-Komplex **16** unterschiedliche Reaktivitäten gefunden wurden (Kapitel 3), lag es nahe, auch die Reaktivität anderer Metallkomplexe zu untersuchen.

Das Pd^{II}-Ion besitzt einen viel größeren Ionenradius (0.80 Å) als das Ni^{II}-Ion (0.69 Å), während das durch den Porphyrinliganden komplexierte Zn^{II}-Ion (0.74 Å) zusätzlich durch axiale Liganden koordiniert werden kann.⁶⁷ Durch den Einfluß des großen Ionenradius und des zusätzlichen axialen Ligandes ist offensichtlich der „Dachdeformationseffekt“, der im Kapitel 3 für die Konformation des Intermediates **65** diskutiert wurde, nicht mehr so

begünstigt wie beim Ni^{II}-Komplex.⁶⁷ Daher erwartet man hier eine unterschiedliche Reaktivität der Pd^{II}- bzw. Zn^{II}-Komplexe im Vergleich zu den entsprechenden Ni^{II}-Komplexen.



Schema 4.4. Reaktionen der Pd^{II}- (**94**) und Zn^{II}-Komplexe (**93**) mit LiBu und BuI.

Um mehr Verständnis über die Reaktivität der Intermediate der freien Porphyrinbase und ihrer verschiedenen Metallkomplexe, insbesondere über den Einfluß der dachförmigen Konformation der Intermediate auf ihre chemische Reaktivität, zu gewinnen, wurden die Reaktionen der freien Base **15** und die der entsprechenden Zn^{II}- und Pd^{II}-Komplexe **93** und **94** mit LiBu und die Folgereaktionen mit BuI bzw. bei der Oxidation mit DDQ unter wasserfreien Bedingungen untersucht (Schema 4.4).

Wie erwartet wurde, reagiert das bei in der Umsetzung von (5,15-Diphenylporphyrinato)-palladium(II) **94** mit LiBu gebildete mononanionische Intermediat **96** wie die freie Base **15** ebenfalls nicht mit Alkyljodid. Die Bisporphyrinbildung durch die Oxidation des monoanionischen Intermediates des Pd^{II}-Komplexes **96** mit DDQ gelingt in Vergleich zu **72** nur in deutlich geringerer Ausbeute (ca. 5 %). Diese Ergebnisse stehen mit der in Kapitel 3.3 gegebenen Begründung durch eine „Konformationsanalyse“ der Intermediate **65** und **72** im Einklang. Aufgrund dieser Versuche scheint die Dimerisierung durch eine relativ planare Konformation der monoanionischen Intermediate **72**, **95**, **96** begünstigt zu sein, während aufgrund der dachförmigen Konformation des Ni^{II}-Intermediates **65** das entsprechende Dimer nicht gebildet werden kann. Die niedrige Ausbeute für die Bildung des Bisporphyrins **101** könnte auf das höhere Oxidationspotential des Pd^{II}-Komplexes **96** zurückzuführen sein,

Bei der Umsetzung von (5,15-Diphenylporphyrinato)zink(II) **93** mit LiBu wurde eine partielle Demetallierung beobachtet und es wurden die Porphyrine **97** und **55** als Produkte erhalten. Eine einfache Erklärung hierfür ist nicht möglich. Möglicherweise läßt sich die Demetallierung auf eine Abschwächung der Zn-N-Bindung durch einen Angriff von LiR am Zn^{II}-Ion in der axialen Position unter Bildung einer Zn-C-Bindung zurückführen. Allerdings wurde keine Demetallierung des dianionischen Zn^{II}-Intermediates in der „reduzierenden Methylierung“ von BUCHLER beschrieben,^{67,106} wobei das Intermediat durch Reduktion des Zn^{II}-Komplexes von OEP **50** mit Natriumanthracenid in THF (abs.) erhalten wurde.* Aufgrund der Demetallierung konnte die bei der freien Base beobachtete Dimerisierung nicht eindeutig festgestellt werden, da das ummetallierte Intermediat (Zn wurde ausgebaut und Li^I sollte eingebaut werden) durch die Oxidation mit DDQ das Dimer **64** bilden kann und danach die ausgebauten Zinkionen wieder in das gebildete Dimer eingebaut werden können. Das entsprechende monoanionische Intermediat aus **95** lieferte mit BuI ebenfalls nicht die alkylierten Produkte, obwohl überschüssiges Zink(II)acetat dem Reaktionsgemisch zugegeben wurde. Diese Ergebnisse sind wie beim Fall des Palladium^{II}-Komplexes unter der Annahme der bevorzugten Bildung der möglichst wenig deformierten Konformation des Intermediates **96** erklärbar. Der axiale Ligand sollte die Knickung des Zn^{II}-Intermediates **95** und den Angriff von BuI behindern.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Zentralions auf die Reaktivität des monoanionischen Intermediates wurde beobachtet, daß die chemische Reaktivität der untersuchten Intermediate durch sterische Effekte (unterschiedliche Konformationen) stark beeinflusst werden kann,

* Allerdings waren in diesem Fall in der Reaktionsmischung keine Nukleophile vorhanden.

wobei aufgrund der möglichst planaren Konformation des Li^{I} -, Pd^{II} - und Zn^{II} -Komplexes eine ähnliche Reaktivität für die Dimerisierungen und die Reaktion mit Alkyljodiden gefunden wurde.

4.5 Zusammenfassung^{87a,107}

Die Verwendung der disubstituierten Porphyrine (**15** und **16**) als Modellverbindungen zur Untersuchung der Reaktivität mit LiR zeigte, daß sterisch nicht gehinderte lithiumorganische Reagenzien wie LiBu und LiPh sehr gute, häufig quantitative Ausbeuten liefern. Sterisch anspruchsvolle Alkylolithiumverbindungen z.B. mit Bu^{s} - Pr^{i} - oder Bu^{t} -Resten zeigten eine erhöhte Tendenz zu Nebenreaktionen, wobei die Ni^{II} -Porphyrine generell höhere Ausbeuten als die entsprechende freie Base lieferten. Mit Ausnahme der Reaktion mit sterisch gehinderten Reagenzien wurde eine 100 %ige Regioselektivität für die *meso*-Position gefunden. Es wurde immer nur die *meso*-Position durch LiR angegriffen, solange noch eine freie *meso*-Position im Porphyrin vorhanden war.

Die Untersuchung der Reaktivität verschiedener lithiumorganischer Reagenzien gegenüber den Modellporphyrinen zeigte, daß sich Aryl- und *n*-Alkylolithium-Reagenzien für die Reaktion am besten eignen. Umsetzungen mit Alkenyl- und Alkynyllithium-Reagenzien lieferten komplexe Gemische, während benzyliche lithiumorganische Reagenzien nicht mit den eingesetzten Porphyrinen reagierten.

Porphyrinzentralionen beeinflussten die Ligandreaktivität durch elektronische und sterische Effekte und übten einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität der monoanionischen Intermediate (Zn^{II} , Ni^{II} und Pd^{II}) aus. Das Ni^{II} -Ion begünstigt eine dachförmige Konformation des monoanionischen Intermediates; dies erleichtert die Lokalisierung der negativen Ladung an der dem nukleophilen Angriff gegenüberliegenden *meso*-Position und erlaubt dort eine regioselektive Reaktion mit Elektrophilen wie Alkyljodiden. Dieses Konzept erklärt die schwächere nukleophile Reaktivität des monoanionischen Intermediates von Li^{I} -, Pd^{II} - und Zn^{II} -Komplexen, die größere Zentralionen bzw. zusätzliche axiale Ligande besitzen. Dies begünstigt eine eher planare Konformationen der Intermediate, so daß ebenfalls keine Reaktion mit Alkyljodiden eintritt, während eine Dimerisierung des untersuchten Pd^{II} -Komplexes in Analogie zur Reaktion der freien Base zum *meso-meso*-verknüpften Metallobisporphyrin ebenfalls beobachtet wurde.