

II Allgemeiner Teil

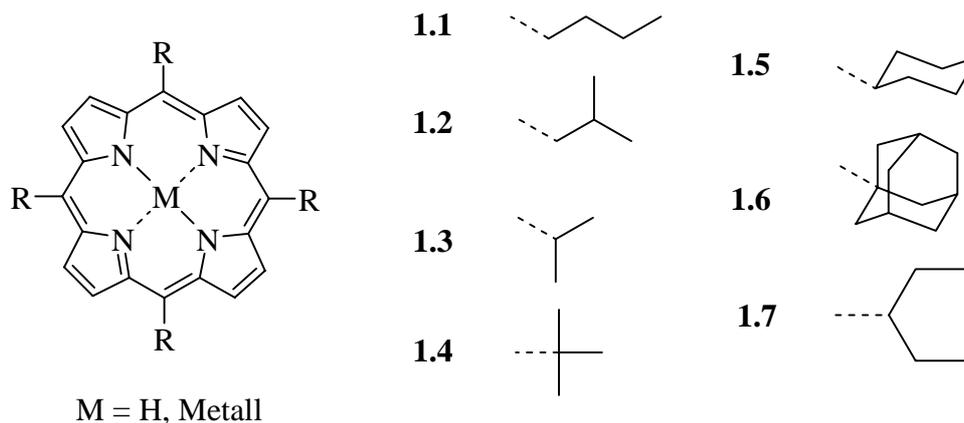
1 Synthese und Eigenschaften von Tetraalkylporphyrinen und ihren Metallkomplexen

1.1 Einleitung

Seitdem bekannt ist, dass verschiedene Konformationen von Tetrapyrrolmakrozyklen unterschiedliche physikochemische Eigenschaften der Porphyrincofaktoren *in vivo* zur Folge haben, ist das Interesse an Porphyrinen mit wechselndem sterischem Anspruch gewachsen.¹ Dabei sind bisher 5,10,15,20-Tetraalkyl/arylporphyrine mit einer gewellten Konformation und 2,3,7,8,12,13,17,18-Octa(alkyl/aryl)-5,10,15,20-tetraarylporphyrine mit einer Sattelkonformation untersucht worden.² Für Untersuchungen des genauen Einflusses der Konformation auf die physikochemischen Eigenschaften ist die Synthese einer Reihe von Verbindungen mit steigendem Verbiegungsgrad notwendig.³ Im Rahmen der vorangegangenen Untersuchungen wurde den 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt, obwohl sie sich mit geringem Syntheseaufwand herstellen lassen und eine bessere Löslichkeit als die Tetraarylporphyrine besitzen. Dabei ist ihre Synthese seit mehr als fünfzig Jahren bekannt. Bereits Rothemund beschrieb die Präparation einfacher Tetraalkylporphyrine bei seinen Arbeiten zur Synthese symmetrischer Porphyrine.⁴ Eine Verbiegung des Makrozyklus lässt sich leicht durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten induzieren, und der Grad der Verbiegung kann durch eine geeignete Auswahl des Substitutionsmusters variiert werden.¹ Das macht diese Klasse der Porphyrine für Untersuchungen zu Struktur-Wirkungsbeziehungen besonders interessant. Die Alkylsubstituenten beeinflussen durch ihre elektronischen Effekte die Reaktivität des Molekülsystems und ermöglichen so eine Vielzahl von Reaktionen. Diese Eigenschaft, der gute Zugang zu den Metallkomplexen und die effiziente Synthese stellen die Voraussetzungen dar, um die Tetraalkylporphyrine als Grundbaustein zum Aufbau komplexer Molekülsysteme zu verwenden. Gleichzeitig sind sie damit ein geeignetes Untersuchungsobjekt bei allen porphyrinrelevanten Forschungsvorhaben.

1.2 Synthese von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen

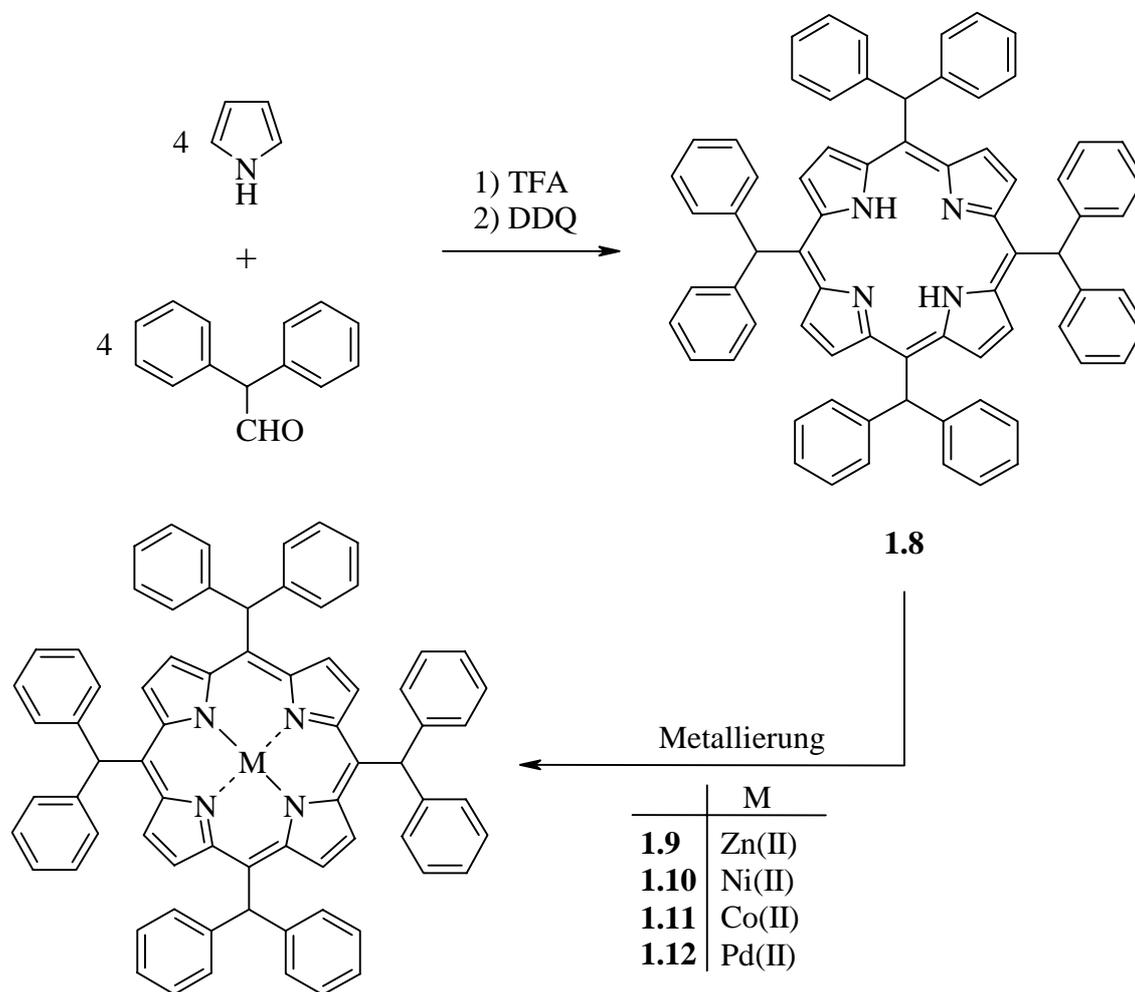
Die Darstellung eines der ersten Tetraalkylporphyrine mit einem sehr hohen Verbiegungsgrad gelang 1994 Smith und Mitarbeitern mit der Präparation des 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrins **1.4**.^{2a} Die Reaktion verlief unter modifizierten Lindsey-Bedingungen,⁵ dass heisst bei einer höheren Konzentrationen. Es wurde eine Anzahl verschiedener Porphyrine mit unterschiedlichem Verbiegungsgrad synthetisiert und hinsichtlich ihrer Konformation untersucht (*Schema 1.1*).^{2b, 6}



Schema 1.1: Ausgewählte literaturbekannte 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine.

Die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 5 – 10 %. Durch weitere Optimierung der Synthese konnten bei eigenen Versuchen die Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen **1.1 - 1.4** und **1.7** auf über 20 % gesteigert werden (siehe *Exp. Teil*). Für die Synthese des 5,10,15,20-Tetracyclohexylporphyrins unter Einsatz von Montmorillonit K10 beschrieb Onaka eine Erhöhung der Ausbeute auf 24 – 46 %.⁷ Dieser ausbeutesteigernde Effekt durch Verwendung von K10 als Säurekatalysator konnte durch eigene Arbeiten nicht nachvollzogen werden. Für die Synthese von Tetraalkylporphyrinen mit elektronenziehenden Gruppen kommen die entsprechenden perfluorierten Substituenten zum Einsatz.⁸ Mit Ausnahme des 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrins **1.4** weisen alle bisher genannten freien Porphyrinbasen keinen oder nur einen geringen Verbiegungsgrad auf.⁶ Das Tetra(*tert*-butyl)porphyrin neigt auf Grund seiner Verbiegung unter nukleophiler Bedingungen zu Nebenreaktionen (*Kapitel 5*).^{2b} Die einzigen bisher bekannten Porphyrine mit einem mittleren gewellten Verbiegungsgrad sind das 5,10,15,20-Tetracyclohexylporphyrin **1.5**⁹ und die sogenannten Chiroporphyrine.¹⁰ Bei diesen Verbindungen kommt es aber auf Grund der Substituentenstruktur zu Atropisomerieproblemen. Es musste also ein Porphyrin synthetisiert werden, das einen Verbiegungsgrad aufweist, der zwischen dem von **1.4** und **1.5** liegt. 5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin sollte diese Bedingungen erfüllen.

Wird Diphenylacetaldehyd mit Pyrrol und Trifluoressigsäure unter Lindsey-Bedingungen⁵ zur Reaktion gebracht, erhält man die gewünschte Verbindung **1.8** in Ausbeuten bis zu 16 % (*Schema 1.2*).



Schema 1.2: Synthese des 5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrins und der entsprechenden Metallkomplexe.

Dabei wurde nach einer ersten chromatografischen Reinigung durch das Auftreten mehrerer Porphyrinbanden die Bildung von Atropisomeren beobachtet, wie sie auch bei der Synthese von Verbindung **1.5** auftritt.⁹ Nach einem weiteren Reinigungsschritt über neutrales Aluminiumoxid wurde nur noch ein Produkt gefunden. Wahrscheinlich kommt es im Verlaufe des Reinigungsverfahrens zu einer thermodynamischen Equilibrierung des Molekülsystems, die zu einem stabilen Isomer führt. Durch Standardmetallierungsreaktionen konnten verschiedene Metallkomplexe **1.9** – **1.12** erhalten werden (*Schema 1.2*).

Dabei ist auffällig, das beim Einsatz der DMF-Methode (siehe *Exp. Teil*) wieder ein Atropisomerengemisch entsteht und somit für die Verbindungen **1.10** und **1.12** kein aussagekräftiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden konnte. Ansonsten zeichnen sich alle Verbindungen durch ihre hohe Stabilität aus. Bei den durchgeführten Synthesen wurde keine der beim Tetra(*tert*-butyl)porphyrin **1.4** beschriebenen Nebenreaktionen beobachtet.

1.3 Strukturanalytische Untersuchungen

Die UV/Vis-Spektren der freie Base **1.8** und der entsprechenden Metallkomplexe **1.9** – **1.12** zeigen eine bathochrome Verschiebung der Soretbande im Vergleich zu den moderat bis nicht verzerrten Porphyrinen **1.1** – **1.3** (*Abb. 1.1*).

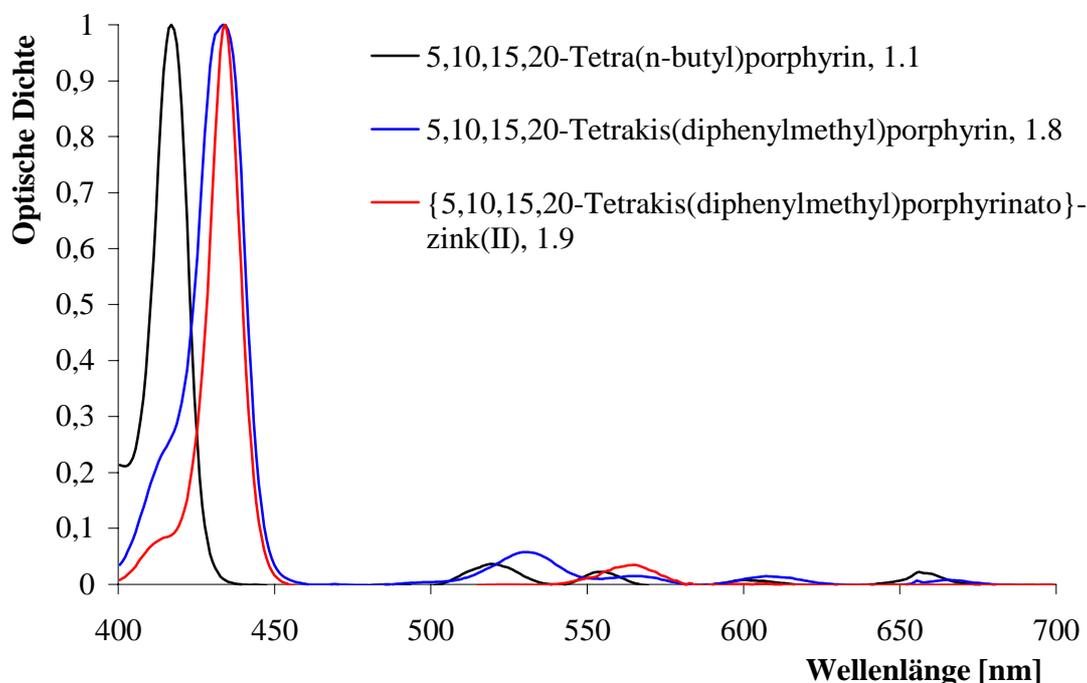


Abb. 1.1: UV/Vis-Spektren von 5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin **1.8** und dem Zinkkomplex **1.9** im Vergleich mit 5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)porphyrin **1.1** (normiert auf $A_{\max} = 1$).

Im Gegensatz zu anderen verzerrten Tetraalkylporphyrinen liegt die Soretbande von **1.8** genau zwischen der von Tetracyclohexylporphyrin **1.5** und Tetra(*tert*-butyl)porphyrin **1.4** (*Tabelle 1.1*). Da die bathochrome Verschiebung der Soretbande nach Barkigia et al. direkt mit dem Grad der konformellen Verbiegung korreliert,^{2c} kann davon ausgegangen werden, dass auch der Grad der Verbiegung von **1.8** zwischen dem von **1.5** und **1.4** liegt. Dieser Zusammenhang ist bei den entsprechenden Metallkomplexen nicht so eindeutig.

Sowohl der Nickel(II)komplex **1.10** als auch der Kobalt(II)komplex **1.11** zeigen eine kleine hypsochrome Verschiebung der Soretbande im Vergleich zu den Metallkomplexen des Tetracyclohexylderivats. Diese Tendenz ist bereits an den Nickelkomplexen stark verzerrter Porphyrinsysteme beobachtet worden.^{2d,11} Möglicherweise besitzen die Metallkomplexe ein höheres Maß an konformeller Flexibilität als die entsprechende freie Base.

Tabelle 1.1: Vergleich der Absorptionsmaxima der Soretbanden ausgewählter 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine und deren Metallkomplexe.

Freie Porphyrinbasen	Soretbande (nm)	Metallkomplexe	Soretbande (nm)
H ₂ (TnBP), 1.1	416 ¹²	Zn(II)(T(DPM)P), 1.9	434
H ₂ (TiBP), 1.2	417 ^{2b}	Zn(II)(TtBP)	458 ^{2b}
H ₂ (TEtPP), 1.7	419 ^{2b}	Ni(II)(T(DPM)P), 1.10	423
H ₂ (TiPrP), 1.3	420 ^{2a}	Ni(II)(TCHP)	437 ⁹
H ₂ (TCHP), 1.5	422 ⁹	Ni(II)(TtBP)	453 ^{2b}
H ₂ (T(DPM)P), 1.8	433	Co(II)(T(DPM)P), 1.11	422
H ₂ (TtBP), 1.4	446 ^{2a}	Pd(II)(T(DPM)P), 1.12	419

Diese Vermutung konnte durch die Analyse der Kristallstruktur von **1.11** bestätigt werden. Der Kobalt(II)komplex kristallisiert als pentakoordinierter Komplex mit Methanol als Axialligand am Zentralatom (*Abb. 1.2*).

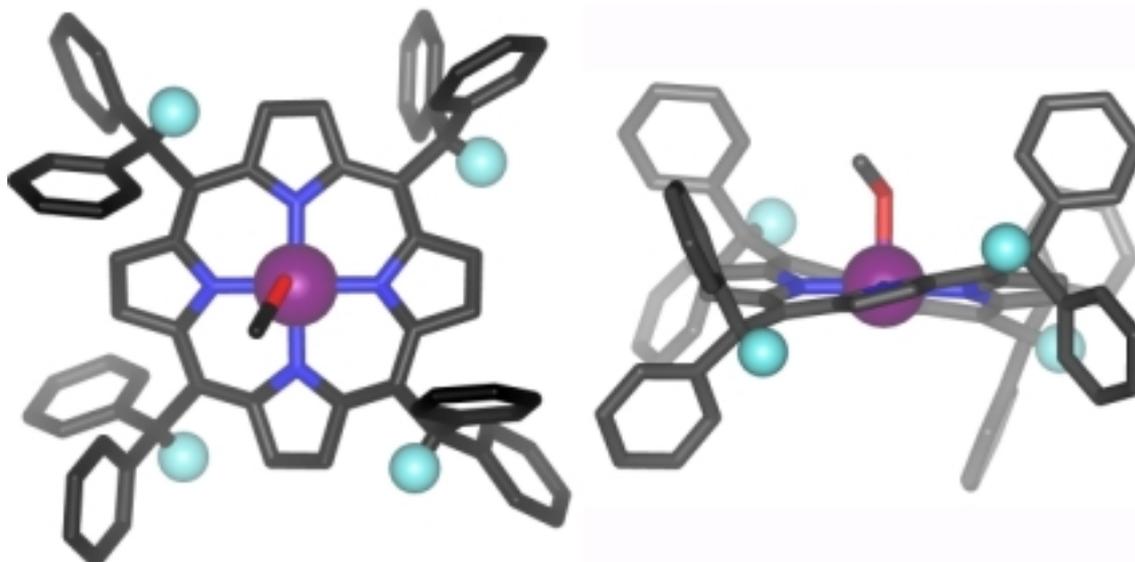


Abb. 1.2: Molekülstruktur von **1.10**. Die H-Atome wurden bis auf die vier Methylwasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Konformation des Makrozyklus ist durch eine charakteristisch gewellte Verzerrung gekennzeichnet. Die Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome aus der Ebene beträgt 0,55 Å. Der Grad der Verbiegung ist identisch mit dem, der beim {5,10,15,20-Tetra-phenylporphyrinato}kobalt(II) gefunden wurde.¹³ Dies steht im Gegensatz zu den Daten, die für die freie Base gewonnen werden konnten und lässt keinen Rückschluss auf den sterischen Anspruch der Substituenten in dieser Verbindung zu. Da es bisher keine Untersuchungen an ähnlichen {Tetraalkylporphyrinato}kobalt(II)-Strukturen gibt, kann nur vermutet werden, dass Verbindung **1.11** ein hohes Maß an konformeller Flexibilität besitzt, die durch andere Faktoren wie z.B. Packungskräfte unterstützt wird. Die vorliegende Struktur weist einige kurze intermolekulare Kontaktstellen auf. So beträgt der Abstand zwischen den Arylprotonen und dem Zentralmetall nur 2,7 – 3,0 Å. Alle weiteren Strukturparameter sind mit denen anderer Porphyrinatokobaltkomplexe vergleichbar.¹⁴

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **1.8** wird in *Abb. 1.3* wiedergegeben. Der Ringstrom des aromatischen Systems ist durch die Verformung des Makrozyklus abgeschwächt und das Signal der NH-Protonen ist mit –1,60 ppm stark tieffeldverschoben. (Üblicherweise liegt das Signal NH-Protonen in Porphyrinen bei –3 ppm.) Damit ist es vergleichbar mit H₂(TtBP) **1.4** (NH-Signal bei –1,58 ppm) und bestätigt die These, dass der Grad der Verbiegung nur einen geringen Einfluss auf den Ringstrom hat.¹⁵

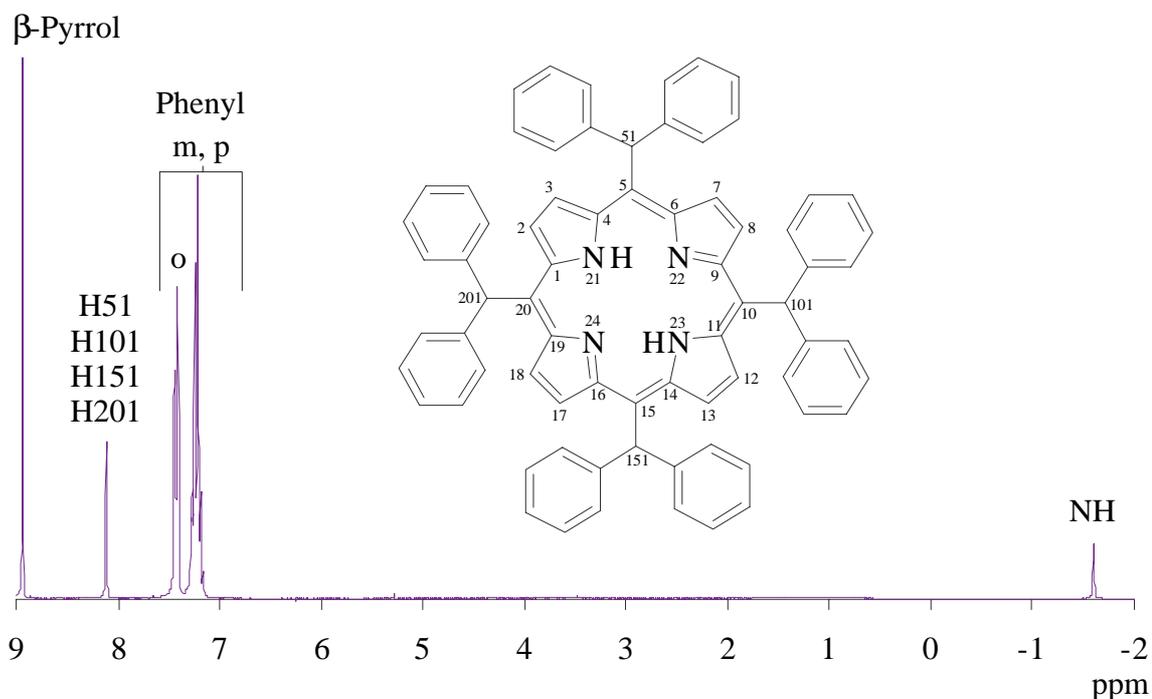


Abb. 1.3: ¹H-NMR-Spektrum des 5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrins **1.8**.

Durch den Einfluss der drei aromatischen Systeme sind die Protonen der tertiären Kohlenstoffatome H51, H101, H151, H201 mit 8,11 ppm sehr weit zu tiefem Feld verschoben und bestätigen somit die Aussage der Kristallstrukturuntersuchung, dass diese Protonen in der Ebene der aromatischen Systeme liegen und somit gut entschirmt werden.

1.4 Zusammenfassung

Mit der Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin ist es gelungen, ein Tetraalkylporphyrin zu erhalten, dessen Verbiegungsgrad zwischen dem von 5,10,15,20-Tetracyclohexylporphyrin und 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrin liegt. Damit konnte eine stabile Referenzverbindung für Untersuchungen an nichtplanaren Tetrapyrrolverbindungen erhalten werden. Die entsprechenden Metallkomplexe sind über Standardmetallierungsreaktionen leicht zugänglich und in guten Ausbeuten (5–57 %) zu synthetisieren. Eine Kristallstrukturanalyse des {5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}kobalt(II)-Komplexes zeigt eine gewellte Konformation des Makrozyklus. Damit konnte die auf Grund der gewonnenen spektroskopischen Daten aufgestellte Aussage, dass die freie Base ebenfalls eine nichtplanare Struktur besitzen muss, bestätigt werden.¹⁶

1.5 Literaturverzeichnis

- ¹ a) R. Huber, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *187*, 283. b) M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *16*, 3. c) M. Momenteau, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 659. d) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, *82*, 105. e) M. O. Senge in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Giulard), Academic Press, San Diego, **1999**, *Volume 1*, pp 240.
- ² a) T. Ema, M. O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1879; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1951 b) W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, M. Mazzanti, R. Ramasseul, J.-C. Marchon, T. Takeuchi, W. A. Goddard, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085. c) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566. d) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859.
- ³ M. O. Senge, W. W. Kalisch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103.

- 4 P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625.
- 5 J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
- 6 M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 99.
- 7 M. Onaka, T. Shinoda, Y. Izumi, E. Nolen, *Chem. Lett.* **1993**, 117.
- 8 a) S. G. DiMagno, R. A. Williams, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6943. b) T. P. Wijesker, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1868. c) J. G. Goll, K. T. Moore, A. Ghosh, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8344.
- 9 M. Veyrat, R. Ramasseul, J. C. Marchon, I. Turowska-Tyrk, W. R. Scheidt, *New. J. Chem.* **1995**, 19, 1199.
- 10 M. Mazzanti, J.-C. Marchon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12400.
- 11 J. A. Shelnut, C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Barkigia, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4077.
- 12 M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 733.
- 13 P. Madura, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3182.
- 14 Y. L. Lee, W. R. Scheidt, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 64, 1.
- 15 C. J. Medforth, C. M. Muzzi, K. M. Shea, K. M. Smith, R. J. Abraham, S. Jia, J. A. Shelnut, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 833.
- 16 S. Runge, M. O. Senge, K. Ruhlandt-Senge *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 662.