

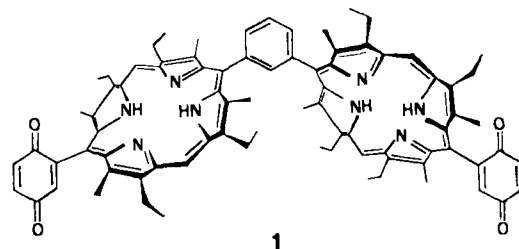
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Synthese von 1,3- und 1,4-phenylenverknüpften bischinonsubstituierten Porphyrin-Dimeren**

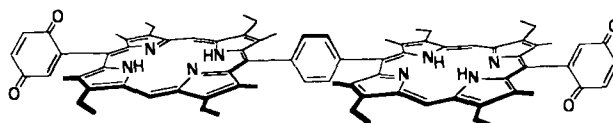
Von Jonathan L. Sessler* und Martin R. Johnson

Ein Schlüsselschritt der bakteriellen und pflanzlichen Photosynthese ist der lichtinduzierte Elektronentransfer von einem dimeren „special pair“-(Bacterio)Chlorophyll-Donor (P) über eine Reihe prosthetischer Gruppen zu einem Chinon-Acceptor (Q). Röntgen-Strukturuntersuchungen am bakteriellen photosynthetischen Reaktionszentrum (RC) von *Rhodospseudomonas viridis* haben eine spezifische Orientierung sechs tetrapyrrolischer Makrocyclen am aktiven Zentrum ergeben: Das dimere Bacteriochlorophyll-„special pair“ (P) wird auf zwei Seiten im Abstand von 13 Å unter einem Interplanarwinkel von 70° von zwei monomeren Bacteriochlorophyll-Molekülen (Bchl) flankiert, die ihrerseits jeweils in Kontakt zu einem Bacteriophäophytin (Bph) stehen. Bchl und Bph sind durch einen Interplanarwinkel von 64° und einen Abstand der Zentren von 11 Å getrennt^[1]. Diese Befunde legen nahe, daß die Donor-Acceptor-Abstände sowie die intermakrocyclischen Orientierungen für den Ablauf des photosynthetischen Ladungstransfers gleichermaßen entscheidend sind. In den letzten Jahren wurde eine Reihe photosynthetischer Modellsysteme synthetisiert und mit dem Ziel untersucht, den erstgenannten dieser Faktoren zu verstehen^[2]. Effekte der intermakrocyclischen Orientierung sind jedoch bisher in Modellsystemen nicht näher berücksichtigt worden^[3]. Wir berichten hier über die Synthese des chinonsubstituierten, 1,3-phenylenverknüpften „giebelartigen“^[4] Porphyrin-Dimers 1 und seines weiter geöffneten 1,4-phenylenverbrückten Analogons 2. System 1 war so geplant, daß es die beiden Porphyrin-Untereinheiten in eine Anordnung zwingen sollte, die annähernd der verdrehten Geometrie zwischen Bchl und Bph im RC von *R. viridis* entspricht^[1].

11 und 13, die Vorläufer der chinonsubstituierten Dimere 1 bzw. 2, wurden durch Kupplung von Dipyrromethanen^[5] nach einer ähnlichen Methode wie früher das „giebelartige“ Porphyrin 3 dargestellt^[6]. Der dipyrrolische Schlüsselbaustein 6 wurde in zwei Stufen synthetisiert: Durch säurekatalysierte Kondensation von Dimethoxybenzaldehyd mit 3-Ethyl-4-methyl-2-pyrrolcarbonsäure-

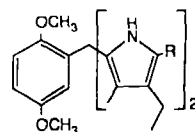


1

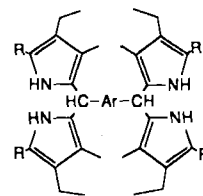


2

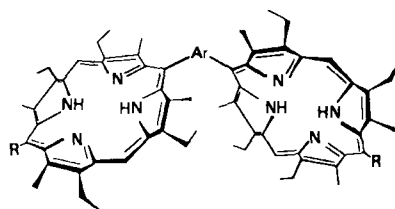
ethylester^[7] in warmem Ethanol sowie anschließende Verseifung und Decarboxylierung in siedendem basischem Ethylenglycol erhielt man 5 als gelbes Pulver (Fp=128–130°C, Ausbeute 97%)^[8]. Nachfolgende Vilsmeier-Formylierung^[9] lieferte 6 in 68% Ausbeute als fast farblose Kristalle (Fp=208–209°C). Das *para*-phenylenverknüpfte, α -unsubstituierte Bis(dipyrromethan) 10 (Fp=162–163°C, Ausbeute 90%) wurde via 9 (Fp=237°C) aus Terephthalaldehyd und 3-Ethyl-4-methyl-2-pyrrolcarbonsäureethylester^[7] nach derselben Methode wie 8 (via 7) synthetisiert^[6]. Säurekatalysierte Kondensation von 6 und 8 bzw. 6 und 10 (Molverhältnis jeweils 2:1, 12 h, Raumtemperatur, entgastes Methanol mit 1% HClO₄), anschließende Zugabe von Ammoniak und Oxidation mit *o*-Chloranil ergaben 11 bzw. 13 zusammen mit polymeren Nebenprodukten. Durch chromatographische Reinigung der Kupferkomplexe^[5d] (Silicagel, Elutionsmittel CHCl₃/CCl₄ 1:1), Dekomplexierung und Umkristallisation aus CHCl₃/Hexan erhielt man 11 (λ_{max} (CHCl₃)=419, 512, 545, 579, 630 nm) und 13 (λ_{max} (CHCl₃)=418, 510, 543, 576, 626 nm) in Aus-



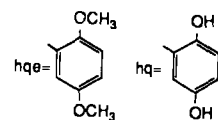
5: R=H
6: R=CHO



7: Ar=A, R=CO₂Et
8: Ar=A, R=H
9: Ar=B, R=CO₂Et
10: Ar=B, R=H



3: Ar=A, R=H
4: Ar=B, R=H
11: Ar=A, R=hq
12: Ar=A, R=hq
13: Ar=B, R=hq
14: Ar=B, R=hq



[*] Prof. Dr. J. L. Sessler, M. R. Johnson
Department of Chemistry, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation, der Camille and Henry Dreyfus Foundation (Distinguished New Faculty Grant 1984) und durch einen National Science Foundation (USA) Presidential Young Investigator Award gefördert.

beuten von 8 bzw. 12%^[8]. **10** wurde auf dem gleichen Weg auch mit Bis(4-ethyl-5-formyl-3-methyl-2-pyrryl)methan gekuppelt^[8]; man erhielt so – zum Vergleich – das unsubstituierte, *para*-phenylenverknüpfte Dimer **4** (12%; $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 410, 507, 540, 576, 627 \text{ nm}$)^[3c,8].

Umsetzung von **11** mit BBr_3 im Überschuß in wasserfreiem CH_2Cl_2 und Neutralisation mit NaHCO_3 -Lösung lieferte nach Chromatographie an Silicagel ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 99:1) und Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ **12** ($\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 415, 511, 545, 578, 628 \text{ nm}$) in 67% Ausbeute^[8]. Das Bishydrochinon **12** wurde in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10:1) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) (leichter Überschuß) zu **1** oxidiert. Durch chromatographische Reinigung (Silicagel, Elutionsmittel $\text{CHCl}_3/\text{Triethylamin}$ 999:1) und Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ erhielt man **1** ($\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 417, 510, 543, 578, 628 \text{ nm}$) in 93% Ausbeute als blauviolette Kristalle^[8]. Bei der Reaktion von **13** mit BBr_3 entstand ein unlöslicher Niederschlag, wahrscheinlich **14**^[8]; anschließende Behandlung mit DDQ (als Suspension in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Pyridin}$ 3:1:1), chromatographische Reinigung des Rohprodukts (Silicagel, Elutionsmittel $\text{CHCl}_3/\text{Triethylamin}$ 999:1) und Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ ergab das Bischinon **2** ($\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 416, 508, 541, 575, 626 \text{ nm}$) als blauviolette Kristalle in 72% Ausbeute (bezogen auf **13**)^[8]. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen neben den erwarteten Signalen im Alkyl- und Arylbereich zwei Signalaare bei $\delta = 187.0$ und 188.8 bzw. 187.3 und 188.9 , die den Kohlenstoffatomen 1 und 4 des Chinonrings zuzuordnen sind.

Durch Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektren (Glycerin/Oxalsäure-Matrix; Beschleunigungsspannung 8 keV) konnte die dimere Struktur der Porphyrine **1**, **2**, **11**, **12** und **13** nachgewiesen werden: Es wurden ausschließlich Peaks der erwarteten Ionen $M^+ + n\text{H}$ ($n = 1-5$) beobachtet. Auch die ^1H -NMR-Spektren sind strukturbeweisend: Wie für ein in 5- und 15-Position substituiertes Porphyrin zu erwarten ist, zeigen die Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **11**, **12** und **13** in CDCl_3 nur ein Signal bei $\delta \approx 10$, das von den vier *meso*-Protonen herrührt. Im 360MHz- ^1H -NMR-Spektrum konnten Signale aufgelöst werden, die den vier bzw. sechs Protonen der Hydrochinon-/Chinon-Reste bzw. den Phenylenbrücken zuzuordnen sind. Bei den *m*-phenylenverknüpften Dimeren **1**, **11** und **12** beobachtet man drei Signale der aromatischen Brücke, bei den *p*-phenylenverknüpften Dimeren **2** und **13** erscheinen die entsprechenden Signale als Dublett von Dubletts mit einem Zentrum bei $\delta \approx 8.6$. Diese Aufspaltung weist darauf hin, daß anscheinend auch bei den *p*-substituierten Verbindungen die beiden Porphyrinringe nicht völlig coplanar sind.

Die freien *p*- und *m*-phenylenverknüpften Porphyrin-Dimere weisen im Vergleich zum Bezugsmonomer 2,8,13,17-Tetraethyl-3,7,12,18-tetramethyl-5-phenylporphyrin ($\lambda_{\text{max}} = 402, 501, 534, 559, 626 \text{ nm}$)^[10] alle verbreiterte, rotverschobene Absorptionsbanden auf, wobei die Verbreiterung (nicht aber die Verschiebung) in der *m*-Reihe größer ist. Es überrascht nicht, daß die substituierten Dimere **1**, **2**, **10**, **11** und **13** alle stärkere bathochrome Verschiebungen als die unsubstituierten Dimere **3** und **4** zeigen; ähnliche Beobachtungen waren früher an einfach chinonsubstituierten monomeren Porphyrinen gemacht worden^[11]. Drastische Unterschiede zwischen den beiden isomeren Reihen der phenylenverknüpften Dimere ergeben sich beim Vergleich der Bis-zink(II)-Komplexe. Die Bis-zink-Komplexe der *p*-phenylenverknüpften Dimere **2**, **13** und **14** haben eine starke Soret-Bande bei ca. 420–425 nm mit einer angedeuteten Schulter auf der kurzwelligen Seite. Die Bis-zink-Komplexe der „Giebel“-Porphyrine **1**, **11** und **12** zeigen dagegen alle eine Soret-Bande, die in zwei Peaks na-

hezu gleicher Intensität aufgespalten ist (bei ca. 412 und 428 nm). Diese Aufspaltung, die durch Dipol-Dipol-Kopplung bewirkt wird, beweist Wechselwirkungen zwischen den beiden Porphyrinchromophoren^[4]. Ferner bekräftigt die Beobachtung, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten der *meta*-verknüpften Dimere **3** und **11** um etwa 25% niedriger sind als die der entsprechenden *para*-Analoga **4** und **13**, daß in den „Giebel“-Dimeren die excitonischen Wechselwirkungen stärker sind.

Wie aufgrund früherer Arbeiten über chinonsubstituierte monomere Porphyrine zu erwarten war^[11], zeigten weder **1** noch **2** als ca. 10^{-6} M Lösungen in Toluol bei Bestrahlung ($\lambda = 418 \text{ nm}$) eine nachweisbare Fluoreszenz ($\phi_f < 10^{-5}$). Dies legt nahe, daß der photoinduzierte intermolekulare Elektronentransfer von den Porphyrinen zu den Chinonacceptoren rasch verläuft. Die Verbindungen **1** und **2** erscheinen daher geeignet, um primäre Prozesse der photosynthetischen Ladungstrennung zu untersuchen.

Eingegangen am 22. Januar 1987 [Z 2063]

- [1] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **180** (1984) 385.
- [2] J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **96** (1984) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 623; B. Morgan, D. Dolphin, *ibid.* **97** (1985) 1000 bzw. **24** (1985) 1003, zit. Lit.; P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 24; J. R. Bolton, T.-F. Ho, S. Liauw, A. Siemiarz, C. S. K. Wan, A. C. Weedon, *ibid.* **1985**, 559; M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1080, 5562; J. A. Schmidt, A. Siemiarz, A. C. Geedon, J. R. Bolton, *ibid.* **107** (1985) 6112; B. A. Leland, A. D. Joran, P. M. Felker, J. J. Hopfield, A. H. Zewail, P. B. Dervan, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5571; C. Krieger, J. Weiser, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6055; J. Weiser, H. A. Staab, *ibid.* **1985**, 6059; A. Osuka, H. Furuta, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1986**, 479; D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4321; D. Gust, T. A. Moore, L. R. Makings, P. A. Liddell, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *ibid.* **108** (1986) 8028.
- [3] a) Bisher ist lediglich ein Bericht über ein chinonsubstituiertes Porphyrin-Dimer erschienen: Y. Sakata, S. Nishitani, N. Nishimizu, S. Misumi, A. R. McIntosh, J. R. Bolton, Y. Kanda, A. Karen, T. Okada, N. Mataka, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5207; b) Modellverbindungen für das photosynthetische Reaktionszentrum mit zwei oder mehr porphyrinartigen Makrocyclen (jedoch ohne Chinone): S. G. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* **726** (1983) 265, zit. Lit.; M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3215; J. C. Mialocq, C. Giannotti, P. Maillard, M. Momentau, *Chem. Phys. Lett.* **112** (1984) 87; G. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 665, 1391; R. L. Brookfield, H. Ellul, A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 219. c) Nach Einreichung dieser Arbeit wurde über die Synthese eines Analogons der unsubstituierten photosynthetischen Modellverbindung **4** berichtet: D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalsky, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 604.
- [4] I. Tabushi, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1913; I. Tabushi, S.-I. Kugimiya, M. G. Kinnaird, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4192.
- [5] a) G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4384; b) C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 164; c) I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 411; d) S. S. Eaton, G. R. Eaton, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3177.
- [6] J. L. Sessler, J. Hugdahl, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2838.
- [7] J. L. Archibald, D. M. Walker, K. B. Shaw, A. Markovac, S. F. MacDonald, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 345; D. H. R. Barton, S. Z. Zard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1098.
- [8] Mit Ausnahme von **14** (zu schwer löslich zum Reinigen) und **12** (Charakterisierung nur spektroskopisch) lieferten alle neuen Porphyrine befriedigende spektroskopische, analytische und massenspektrometrische Daten: dipyrroliche Zwischenstufen wurden durch ^1H -NMR-Spektren und hochaufgelöste Massenspektren charakterisiert.
- [9] R. Chong, P. S. Clezy, A. J. Liepa, A. W. Nichol, *Austr. J. Chem.* **22** (1969) 229.
- [10] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 5388.
- [11] J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 609; A. Harriman, R. J. Hosie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, 1695; M. A. Bergkamp, J. Dalton, T. L. Netzel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 253; A. C. Chan, J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 707.