

# Phenylenverknüpfte, chinonsubstituierte Porphyrintrimere \*\*

Von Jonathan L. Sessler\* und Vincent L. Capuano

Photoinduzierte Elektronentransfer(ET)-Reaktionen über große Entfernungen haben erhebliche Aufmerksamkeit erlangt, da sie für viele biologische Prozesse und die Entwicklung von Anlagen zur Umwandlung von Sonnenenergie sehr wichtig sind<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse sind die ET-Reaktionen, die nach der Anregung der photosynthetischen Reaktionszentren (RCs) von Bakterien durch Licht ablaufen<sup>[2]</sup>. Allerdings erschwert die Komplexität der Umgebung der reaktiven Teile der RCs das Verständnis der Mechanismen des Ladungstrennungsprozesses sehr.

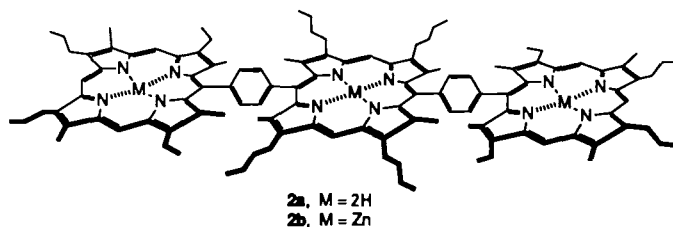
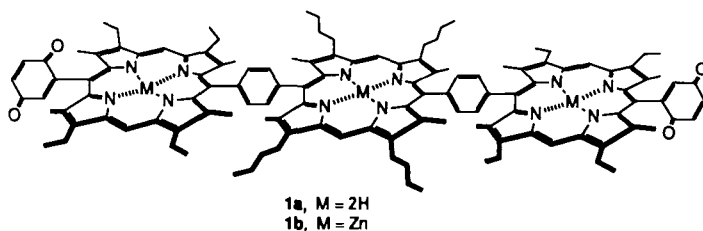
Während Experimente an natürlichen RCs<sup>[2-4]</sup> und Modellsystemen<sup>[5,6]</sup> dazu beigetragen haben, die Bedeutung von Faktoren wie Entfernung, Orientierung, Energie und Umgebung zu klären, hat es sich als schwierig erwiesen, Experiment und Theorie<sup>[7,8]</sup> in Einklang zu bringen. So ist beispielsweise unklar, ob und, wenn ja, wie das intermediäre monomere Bakteriochlorophyll (BChl) zum ersten ET-Schritt, der vom durch Licht angeregten „special-pair“-Donor SP\* zum Bakteriopheophytin(Bph)-Acceptor führt, beiträgt<sup>[7]</sup>. Ein interessanter, bisher allerdings experimentell nicht gesicherter Mechanismus weist der prosthetischen Gruppe BChl die Rolle eines „Superaustausch“-Vermittlers zu, der den Elektronentransfer von SP\* zu Bph (17 Å von Zentrum zu Zentrum) erleichtert<sup>[7-9]</sup>.

Angesichts der Kontroversen um diese Hypothese haben wir in den letzten Jahren intensiv daran gearbeitet, acceptorsubstituierte porphyrinartige Modellsysteme zu entwickeln, die unterschiedliche Chromophore in wohldefinierten starren Anordnungen enthalten. Dabei fanden wir bei der Untersuchung mehrerer komplexer chinonsubstituierter Porphyrindimere Belege für ein „Superaustausch“-vermitteltes ET-Verhalten, das offensichtlich den Porphyrineinheiten zuzuschreiben war<sup>[6]</sup>. Noch anspruchsvollere Systeme jedoch sollten eine weitergehende Untersuchung dieser und ähnlicher mechanistischer Fragen ermöglichen. In jüngster Zeit haben wir uns deshalb der Entwicklung von Modellsystemen mit mehr als zwei Porphyrineinheiten zugewandt.

In diesem Beitrag beschreiben wir die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften des dichinonsubstituierten, phenylenverknüpften trimeren Porphyrins **1**, des unseren Wissens ersten acceptorsubstituierten Porphyrintrimers<sup>[10]</sup>. Zusätzlich berichten wir über die Synthese der chinonfreien Kontrollverbindung **2**<sup>[11]</sup>.

Zur Synthese von **1** und **2** wurde das  $\alpha$ -unsubstituierte Dipyrrylmethan **7** mit den funktionalisierten Porphyrinen **9** bzw. **11** in Abwandlung einer Vorschrift zur Bildung von Porphyrintrimeren<sup>[12]</sup> kondensiert, d. h. die zentrale Porphyrineinheit entstand erst im letzten bindungsbildenden Schritt der Reaktion. Die Startverbindungen **7**, **9** und **11** wiederum erhielten wir mit Methoden, die Modifikationen der von uns und anderen berichteten Verfahren<sup>[5,6]</sup> sind.

Der Weg zu **9** und **11** führte über das Dipyrrylmethan **3**, das durch säurekatalysierte Kondensation von 4-(Hydroxymethyl)benzaldehyd (in Form seines Diethylacetals)<sup>[13]</sup> mit Ethyl-3-ethyl-4-methyl-2-pyrrolcarboxylat hergestellt wurde (Ausbeute 75%). Verseifung und Decarboxylierung von **3** in siedendem Ethylenglycol ergab **4** als hellbraunen Feststoff



(Fp = 149–151 °C, Ausbeute 95 %)<sup>[14]</sup>. Verbindung **4** wurde anschließend mit den bekannten Di(formylpyrryl)methanen **5** und **6** unter Säurekatalyse in THF/MeOH(2/1) kondensiert. Nach Oxidation mit *o*-Chloranil und chromatographischer Reinigung (Kieselgel, 2% MeOH in CHCl<sub>3</sub>) wurden die (hydroxymethylphenyl)substituierten Porphyrinmonomere **8** ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 410, 507, 540, 574, 625 \text{ nm}$ )<sup>[14]</sup> bzw. **10** ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 404, 502, 537, 571, 623 \text{ nm}$ )<sup>[14]</sup> (die direkten Vorstufen zu **9** bzw. **11**) in 50 bzw. 55% Ausbeute erhalten.

Die (formylphenyl)substituierten Schlüsselmonomere **9** ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 410, 507, 538, 572, 624 \text{ nm}$ )<sup>[14]</sup> und **11** ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 407, 504, 539, 572, 624 \text{ nm}$ )<sup>[14]</sup> wurden aus **8** bzw. **10** durch Oxidation mit Pyridiniumdichromat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Hexan nahezu quantitativ als leuchtend violette Kristalle erhalten.

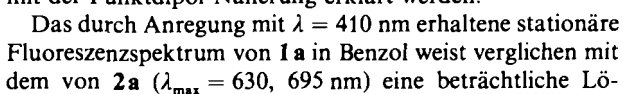
Die säurekatalysierte trimerisierende Kondensation von **11** und **7**, die nach Oxidation mit *o*-Chloranil die Kontrollverbindung **2a** ergab, ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen, besonders der Wahl des Katalysators und der Reaktantenkonzentrationen, abhängig. Die besten Ausbeuten, ungefähr 50 %, wurden bei Reaktantenkonzentrationen von genau  $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und mit Trifluoressigsäure ( $10^{-3} \text{ M}$ ) als Katalysator erreicht. Diese Bedingungen sind ganz ähnlich denjenigen, die vor kurzem Lindsey et al. für eine optimierte Synthese von Tetraphenylporphyrin über Porphyrinogen beschrieben haben<sup>[15]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß auch in unserem Fall im kritischen, die Ausbeute bestimmenden Schritt intermediär eine Porphyrinogen-ähnliche Spezies gebildet wird. Da wir von Dipyrrylmethanen und Arylaldehyden ausgehen, erfordert unsere Synthese die Bildung nur halb so vieler C-C-Bindungen wie das Lindsey-Verfahren, das monomere Pyrrole verwendet.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **2a** wurde aus **9** und **7** das Bis(hydrochinonmethylether)-Trimer **12** ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 409, 507, 541, 573, 625 \text{ nm}$ )<sup>[14]</sup> erhalten; die Ausbeute nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, 2% MeOH in CHCl<sub>3</sub>) und Umkristallisation (CHCl<sub>3</sub>/Hexan) betrug mehr als 60 %. Aus **12** wurde schließlich das Dichinon-Trimer **1a** als hellburgunderroter Feststoff<sup>[14]</sup> in einer Ausbeute von ungefähr 40% durch Entfernung der Methylether-Schutzgruppen mit BI<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[16]</sup> zu **13**<sup>[14]</sup> und dessen Oxidation mit Dichlordicyan-*p*-benzoquinon in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.

Wie die 1,4-phenylenverknüpften Dimere **16** und **17**<sup>[6]</sup> zeigen die phenylenverknüpften Trimere **1** und **2** in den Grundzustandsabsorptionsspektren Anhaltspunkte für Excitonen-

[\*] Prof. J. L. Sessler, V. L. Capuano  
Department of Chemistry, University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation, der Camille und Henry Dreyfus Foundation (Teacher-Scholar Award für J. L. S.) und den National Institutes of Health (GM41657 für J. L. S.) gefördert.



trocknet. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (2% MeOH/CHCl<sub>3</sub>) wurden 18 mg (0.0095 mmol, 43.2%) **1a** erhalten. UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 415 (60.1000), 510 (41700), 535 (13000), 572 (16800), 627 (5910) nm. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.99 (2H, s, NH), –1.88 (2H, s, NH), –1.46 (2H, s, NH), 1.28 (12H, t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88–1.97 (32H, m, 2,8,12,18-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.39 (8H, q, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.09 (24H, s, 3,7,13,17-CH<sub>3</sub>), 3.77 (CH<sub>3</sub>), 3.17 (12H, s, 13",17"-CH<sub>3</sub>), 4.14–4.23 (24H, m, 2",8",12",18"-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,8,12,18-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.34 (8H, dd, H<sub>phenyl</sub>), 8.42 (6H, m, H<sub>cinchon</sub>), 10.39 (4H, s, 10",20"-H), 10.49 (2H, 10,20-H). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.39, 16.37, 17.33, 17.49, 17.71, 20.04, 20.11, 23.60, 26.82, 29.70, 35.71, 97.23, 97.39, 110.23, 117.94, 119.28, 133.31, 133.38, 133.50, 135.92, 136.13, 137.17, 137.93, 139.53, 141.17, 141.24, 141.33, 141.96, 142.26, 143.46, 144.67, 144.90, 145.71, 146.05, 187.34, 189.00. MS (FAB, 70 eV):  $m/z$  1913 ( $M^+ + 3$ ), 1912 ( $M^+ + 2$ ), 1911 ( $M^+ + 1$ ).

Eingegangen am 17. April,  
ergänzte Fassung am 5. Juli 1990 [Z 3918]

- [1] M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [2] a) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **810** (1985) 265; b) M. W. Windsor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 2237; c) C. Kirmaier, D. Holten, *Photosynth. Res.* **13** (1987) 225; d) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *Nature (London)* **339** (1989) 111; e) R. Huber, *Angew. Chem.* **101** (1989) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 848.
- [3] a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **180** (1984) 385; b) *Nature (London)* **318** (1985) 618; c) C.-H. Chang, M. Schiffer, D. Tiede, U. Smith, J. Norris, *J. Mol. Biol.* **186** (1985) 201; d) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84** (1987) 5730, 6162.
- [4] a) N. W. Woodbury, M. Becker, D. Middendorf, W. W. Parsons, *Biochemistry* **24** (1985) 7516; b) J. Breton, J.-L. Martin, G. R. Fleming, J.-C. Lambry, *ibid.* **27** (1988) 8276; c) R. A. Goldstein, L. Takiff, S. G. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* **934** (1988) 253; d) M. R. Gunner, P. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3400.
- [5] a) J. R. Miller, T. L. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3047; b) Y. Sakata, S. Nishitani, N. Nishimizu, S. Misumi, A. R. McIntosh, J. R. Bolton, Y. Kanda, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5207; c) A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature (London)* **327** (1987) 508; d) M. R. Wasielewski, *Photochem. Photobiol.* **47** (1988) 923; e) H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, E. Costaris, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* **143** (1988) 488; f) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Barrett, L. O. Bensasson, M. Rougee, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 321; g) D. Mauzerall, J. Weiser, H. A. Staab, *Tetrahedron* **45** (1989) 4807; h) M. D. Johnson, J. R. Miller, N. S. Green, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 1173; i) A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.* **165** (1990) 392; j) H. Meier, Y. Kobuke, S.-i. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 923; k) J. von Gersdorff, M. Huber, H. Schubert, D. Niethammer, B. Kirste, M. Plato, K. Möbius, H. Kurreck, R. Eichberger, R. Kietzmann, F. Willig, *Angew. Chem.* **102** (1990) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 670.
- [6] a) J. L. Sessler, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **99** (1987) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 678; b) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Lin, S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3659; c) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Lin, *Tetrahedron* **45** (1989) 4767; d) J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. Fettingner, J. A. Ibers, J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten in E. Riklis (Hrsg.): *Photobiology: The Science and its Applications*, Plenum, New York, im Druck.
- [7] a) Y. Won, R. A. Friesner, *Biochim. Biophys. Acta* **975** (1988) 9; b) *ibid.* **977** (1989) 99.
- [8] a) R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 471; b) S. F. Fischer, P. O. Scherer, *J. Chem. Phys.* **115** (1987) 151; c) S. Creughton, J. K. Hwang, A. Warshel, W. W. Parson, J. Norris, *Biochemistry* **27** (1988) 774.
- [9] a) M. Bixon, J. Jortner, M. E. Michel-Beyerle, A. Ogrodnik, W. Lersch, *Chem. Phys. Lett.* **140** (1987) 626; b) M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **115** (1988) 188; c) M. Plato, K. Möbius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7279; d) M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **159** (1989) 17; e) S. G. Boxer, R. A. Goldstein, D. J. Lockhart, T. R. Middendorf, L. Takiff, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 8280.
- [10] Vorgestellt auf der 4th Int. Conf. Bioinorg. Chem. (Boston, MA, USA 1989).
- [11] Nach Einreichen dieser Arbeit wurde über die Synthese eines zu **2** analogen acceptorfreien Trimers berichtet: T. Nataga, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3054. Für weitere Berichte über acceptorfreie oligomere Tetrapyrrolysysteme siehe: A. Osuka, K. Maruyama, H. Tomita, *Chem. Lett.* **1988**, 1243; A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4454; S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, P. Mathis, *Angew. Chem.* **101** (1989) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 583; G. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 293; *ibid.* **1986**, 665, 1391; L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 2535.

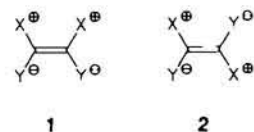
- [12] I. Abdalmuhdi, C. K. Chang, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 411.
- [13] Hergestellt durch Reduktion von Terephthalaldehydmono(diethylacetal) mit LiAlH<sub>4</sub> in THF.
- [14] Alle neuen Verbindungen ergaben <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und massenspektrometrische Daten, die mit den vorgeschlagenen Strukturen übereinstimmen.
- [15] a) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 828; b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 827.
- [16] J. M. Lansinger, R. C. Ronald, *Synth. Commun.* **9** (1979) 341.
- [17] Die Diphenylporphyrin-Kontrollverbindung 2,8,12,18-Tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-diphenylporphyrin wurde durch Kondensation von **7** mit Benzaldehyd hergestellt [14].
- [18] a) Y. Won, R. A. Friesner, M. R. Johnson, J. L. Sessler, *Photosynth. Res.* **22** (1989) 201; b) J. Ha, R. A. Friesner, J. L. Sessler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Wichtig: Wie aufgrund früherer Studien [1] erwartet, beobachtet man in einer 1:1-Mischung aus **2** und Benzochinon bei den verwendeten Konzentrationen (ca. 10<sup>-5</sup> M) keine signifikante Löschung der Porphyrinfluoreszenz.
- [20] Berechnet relativ zu Tetraphenylporphyrin ( $\Phi_f = 0.11$ ).
- [21] Dieses Ergebnis wird gestützt durch die direkte Untersuchung der Absorption von angeregten Zuständen im Picosekundenbereich: Die Lebensdauer des angeregten Singulettzustandes von **1a** muß  $\leq 75$  ps, die Grenze der zeitlichen Auflösung der uns zur Verfügung stehenden Geräte, sein. Wir danken Stefan Hubig und Anthony Harriman am Center for Fast Kinetics Research (eine von mehreren Stellen genutzte NIH-Einrichtung an der University of Texas) für die Unterstützung bei der Aufnahme der statischen und dynamischen Spektren.

## Elektrostatische Kontrolle der Molekül- und der Kristallstruktur eines olefinischen Doppelbetains\*\*

Von Robert Weiss\*, Reinhardt Roth, Rainer H. Lowack und Matthias Bremer

Professor Hans Jürgen Bestmann  
zum 65. Geburtstag gewidmet

E/Z-isomere olefinische Doppelbetaine des Typs **1/2** sind bislang unbekannt. Das Quadrupolsystem **2** mit seinem alternierenden Ladungsmuster sollte aufgrund der günstigeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Substituenten deutlich stabiler sein als das System **1**. Modellrechnungen zeigen, daß dieser Stabilitätsunterschied in Abhängigkeit von den Substituenten bis zu 40 kcal mol<sup>-1</sup> betragen kann<sup>[1]</sup>. Nachfolgend berichten wir über die erste Synthese einer stabilen Verbindung vom Typ **1** sowie über dessen ungewöhnliche Molekül- und Kristallstruktur.



Ausgangspunkt der Synthese war unsere Beobachtung, daß sich Dichlormaleinsäureanhydrid **3** in strukturell bedingter Analogie zu *p*-Chloranil<sup>[2]</sup> durch 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) **6** bis-oniosubstituieren läßt. Das gelbe Dikationsalz **4**, das in guten Ausbeuten als analysenreines CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Addukt anfällt, wurde vollständig charakterisiert<sup>[3]</sup>.

\* Prof. Dr. R. Weiss, Dr. R. Roth, Dipl.-Chem. R. H. Lowack, Dr. M. Bremer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. H. L. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.