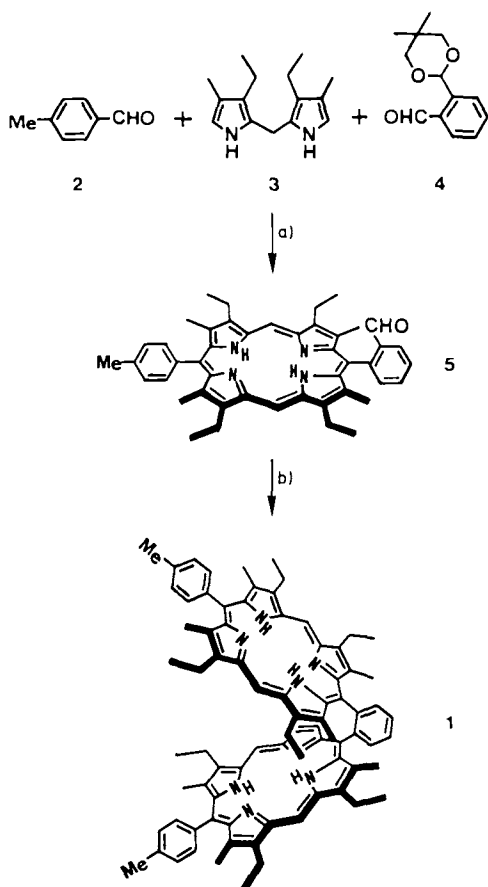


Ein 1,2-Phenylen-verbrücktes Porphyrindimer – Synthese, Eigenschaften und Molekülstruktur**

Von Atsuhiko Osuka*, Satoshi Nakajima, Toshi Nagata,
Kazuhiro Maruyama* und Koshiro Toriumi

Die Röntgenstrukturanalysen photosynthetischer Reaktionszentren von Bakterien regten zur intensiven Untersuchung von Modellverbindungen an^[1]. Hierzu gehören gekoppelte Diporphyrine, deren Studium die Rolle des „Special Pairs“ (SPs), das als primärer Elektronendonator im Reaktionszentrum wirkt, klären soll. Zwei wesentliche Kriterien, die ein synthetisches SP-Analogon erfüllen muß, sind 1) ein energetisch niedriger S_1 -Zustand und 2) ein niedriges Eielektronen-Oxidationspotential^[2]. Eine wichtige und noch zu klärende Frage ist: Wie beeinflussen Porphyrin-Porphyrin-Wechselwirkungen die elektronischen Eigenschaften des Dimers. Hier beschreiben wir das neuartige 1,2-Phenylen-verbrückte Porphyrindimer **1**-Zn₂^[3], das den erwähnten Kriterien entspricht^[4]. Den Syntheseweg zeigt Schema 1. Durch gekreuzte Kondensation von *p*-Tolylaldehyd **2**, dem Dipyrromethan **3** und dem Phthalaldehyd **4**



Schema 1. a) 1. $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, CH_3CN , Raumtemperatur, 16 h; 2. *p*-Chloranil, THF, Raumtemperatur, 5 h; 3. $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$, 10% H_2SO_4 , Rückfluß, 1 h (35% Ausbeute). b) 1. **3** + **4**, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, CH_3CN , Raumtemperatur, 10 h; 2. *p*-Chloranil, THF, 3 h (48% Ausbeute).

[*] Prof. A. Osuka, Prof. K. Maruyama, S. Nakajima, T. Nagata
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyoto University
Kyoto 606 (Japan)

Prof. K. Toriumi
Institute for Molecular Science
Okazaki 444 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Förder-Nr. 02102005) und von der Nissan Science Foundation gefördert.

wurde nach Schutzgruppenabspaltung das Formyl-substituierte Porphyrin **5** erhalten, das erneut mit **2** und **3** umgesetzt wurde, wobei das Dimer **1** in 48% Ausbeute entstand.

Durch langsames Verdampfen einer Dichlormethan Hexan-Lösung konnten kleine rote Kristalle der Verbindung **1**-Zn₂ isoliert werden. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**-Zn₂^[5, 6]. Die beiden Porphyrinringe beeinflussen

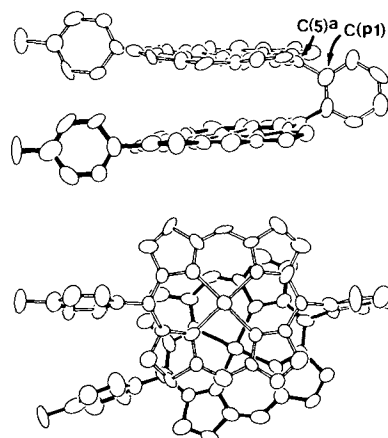


Abb. 1. Struktur von **1**-Zn₂ im Kristall. Oben: Seitenansicht; unten: Aufsicht. Periphere Alkylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

sich gegenseitig: sie sind nahezu parallel (Diederwinkel 6.6°). Diese Konformation scheint die van-der Waals-Wechselwirkung der beiden Porphyrinringe zu verstärken. Der mittlere Abstand zwischen den beiden Ringen beträgt 3.43 Å. Dieser Wert ähnelt den Abständen in einem Biphenylen-verbrückten Cu₂-Diporphyrin (3.45 Å)^[6b] und in Cu₂-„Hexyldiporphyrin-7“ (3.52 Å)^[6c]. Die Abstände zwischen den Ebenen benachbarter Moleküle (3.61 Å und 4.92 Å) sind größer als die intramolekulare Entfernungen. Das weist darauf hin, daß die parallele Konformation durch intramolekulare Anziehungskräfte zwischen den beiden Porphyrinringen hervorgerufen wird. Diese „aufgezwungene“ parallele Struktur ist Ursache für die starke Verzerrung der C(5)a-C(p1)-Bindung, welche sich jedoch über den gesamten Porphyrinring verteilt. Ein weiteres Merkmal ist die Drehung der beiden Porphyrinringe um die Phenylenbrücke (um 22.7°). Diese von der exakt „gestapelten“ Konformation abweichende Struktur könnte das Resultat elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den beiden Porphyrinringen sein^[7]. Informationen zur Struktur von **1** und **1**-Zn₂ in Lösung lieferten die ¹H-NMR-Spektren. Die Hochfeldverschiebungen der Signale der NH- und *meso*-Protonen zeigen, daß auch in Lösung eine parallele Konformation vorliegt. Die ¹H-NMR-Spektren von **1** und **1**-Zn₂ enthalten jedoch nur die Hälfte der aufgrund der Kristallstruktur von **1**-Zn₂ zu erwartenden Signale, d. h., es muß ein sehr schneller Wechsel zwischen den beiden Konformationen stattfinden.

In Tabelle 1 sind Daten zu den Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von **1** und **1**-Zn₂ sowie – zum Vergleich – von den Monomeren **6** und **6**-Zn aufgeführt. Für die Diporphyrine **1** und **1**-Zn₂ werden starke excitonische Wechselwirkungen beobachtet, d. h. blauverschobene Soret-Banden, rotverschobene Q-Banden und eine breite, rotverschobene Fluoreszenz^[8]. **1** und **1**-Zn₂ zeigen relativ große Stokes-Verschiebungen (760 bzw. 1060 cm⁻¹), was Veränderungen der Kerneometrie in angeregten Zuständen nahelegt. Die charakteristische Schwingungsstruktur der Fluoreszenz des Zn-Porphyrins wird in der relativ breiten Fluoreszenzbande von **1**-Zn₂ nicht mehr beobachtet, die an die Emission eines

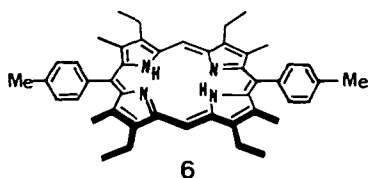
Tabelle 1. Physikalische Daten von **1** und **1-Zn₂**.

Verbindung	Absorption [a]			Fluoreszenz [a]		Stokes-Verschiebung [cm ⁻¹]	E (S ₁) [b] [cm ⁻¹]	E _{1/2} [c] [V]	
	Soret-Bande	Q-Banden	λ _{max} [nm]	λ _{max} [nm]					
1	381	518.5 591.5 638.5		671 727		760	15 300	0.15 [d] 0.49 [d]	0.38 [d] 0.65 [d]
6	407	505.5 540.0 573.5 624.5		628 693		90	16 000	0.21 0.54	
1-Zn₂	395	545.0 560.5 610.0		652		1060	15 900	0.01 0.21	0.41 0.54
6-Zn	407	537.5 572		578 630		180	17 400	0.17 0.37	

[a] In CH₂Cl₂. [b] Energie des niedrigsten angeregten Singulettzustandes. [c] Oxidationspotentiale (gegen Ferrocen/Ferrocenium) an einer Pt-Elektrode in CH₂Cl₂ mit 0.1 M nBu₄NClO₄ bei 20 °C. [d] Peak-Potentiale.

Excimers von kondensierten Arenen erinnert. Die relativen Quantenausbeuten der Fluoreszenz von **1** und **1-Zn₂** betragen das 0.25- bzw. 0.087fache derjenigen der entsprechenden Monomere. Auf Basis der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden die Energieniveaus der S₁-Zustände von **1** und **1-Zn₂** bestimmt. Sie liegen ca. 700 bzw. 1500 cm⁻¹ niedriger als die der entsprechenden Monomere. Die geringe Fluoreszenz-Quantenausbeute von **1-Zn₂** deutet auf einen zusätzlichen strahlungslosen Übergang im S₁-Zustand hin. Form und Intensität der Fluoreszenz von **1-Zn₂** werden jedoch kaum durch polare Lösungsmittel (von C₆H₆ bis CH₃CN) beeinflusst. Im S₁-Zustand von **1-Zn₂** sind demnach Excimer-Wechselwirkungen wichtiger als Charge-Transfer-Wechselwirkungen.

Die Cyclovoltammetrie von **1-Zn₂** in CH₂Cl₂ ergab vier reversible Oxidationspotentiale (Tabelle 1). Die Stufe bei 0.01 V kann man der Einelektronen-Oxidation des neutralen Zn-Porphyrins zuordnen (E_{1/2}⁺ (ZnP-ZnP^{•+}/ZnP-ZnP)). Die reversible Einelektronen-Oxidation findet also bei **1-Zn₂** leichter als bei **6-Zn** statt (160 mV).



Die starken Wechselwirkungen in **1-Zn₂** führen sowohl zur Energieerniedrigung des S₁-Zustandes als auch zu einem niedrigeren Einelektronen-Oxidationspotential. **1-Zn₂** ist demnach ein vielversprechender Elektronendonator für ein künstliches photosynthetisches Reaktionszentrum.

Experimentelles

1: Formyl-substituiertes Porphyrin **5** (249 mg, 0.37 mmol) und *p*-Tolylaldehyd **2** (175 mg, 1.455 mmol) wurden in 20 mL CH₃CN gelöst, das Trichloressigsäure (131 mg, 0.8 mmol) enthält. Anschließend wurde das Dipyrromethan **3** (422 g, 1.83 mmol) in 3 mL CH₃CN zugegeben und 19 h gerührt (unter Stickstoff und Lichtausschluss). Nach Zugabe von *p*-Chloranil (662 mg, 2.69 mmol) in 30 mL THF wurde weitere 3 h gerührt und auf übliche Weise aufgearbeitet. **1** wurde durch Flash-Säulenchromatographie abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 48% (215 mg) bezogen auf umgesetztes Porphyrin **5** (215 mg). ¹H-NMR (400 Hz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 6.31 (br., NH, 2H), 5.77 (br., NH, 2H), 1.32 (t, 12H), 1.53 (t, 12H), 3.3–3.6 (m, 16H), 2.35 (s, Me, 12H), 2.81 (s, Ar-Me, 6H), 2.91 (s, Me, 12H), 7.28 (dd, *J* = 2 und 7.8 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 8.17 (dd, *J* = 3.8 und 5.8 Hz, 2H), 8.26 (dd, *J* = 7.3 und 3 Hz, 2H), 8.39 (s, meso-H, 4H), und 9.00 (dd, *J* = 3.4 und 5.4 Hz, 2H); FAB-MS: *m/z* 1211 (*M*^{•+} + 1).

1-Zn₂: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.28 (t, Et, 12H), 1.53 (t, Et, 12H), 2.30 (s, Me, 12H), 2.79 (s, Ar-Me, 6H), 2.90 (s, Me, 12H), 3.4–3.6 (m, Et, 16H), 7.10 (dd, *J* = 2 und 7.5 Hz, 2H), 7.29 (dd, *J* = 2 und 7.5 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 2 und 7.5 Hz, 2H), 8.11 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 8.33 (s, meso-H, 4H), 8.35 (dd, *J* = 2 und 7.5 Hz, 2H), 8.93 (dd, *J* = 3.8 und 6 Hz, 2H); FAB-MS: *m/z* 1341 (*M*^{•+} + 1).

Eingegangen am 12. November 1990,
ergänzte Fassung am 1. Februar 1991 [Z 4274]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132911-80-9; **1-Zn₂**, 132938-18-2; **2**, 104-89-0; **3**, 92415-30-0; **4**, 106456-88-6; **5**, 132938-17-1.

[1] M. R. Wasielewski in M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988, Teil A, S. 161.

[2] J. Breton, A. Vermeglio, (Hrsg.): *The Photosynthetic Bacterial Reaction Centers, Structure and Dynamics*, Plenum Press, New York 1988.

[3] Kürzlich wurde über die Synthese eines 1,2-Phenylen-verbrückten Tetraphenylporphyrindimers berichtet. H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 923.

[4] a) J. A. Cowan, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 2395; b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. J. Stone, *Chem. Phys.* 133 (1989) 395.

[5] Kristallstrukturdaten von **1-Zn₂**: triklin, Raumgruppe *P*₁, *a* = 19.44(1), *b* = 19.53(1), *c* = 15.023(5) Å, α = 100.95(5), β = 104.38(4), γ = 129.54(3), *V* = 3769(5) Å³, *Z* = 2; ρ_{calc} = 1.31 g cm⁻³; μ(MoKα) = 0.832 mm⁻¹. Datensammlung auf CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), MoKα-Stahlung mit Graphitmonochromator (λ = 0.71073 Å), Kristallgröße: 0.40 × 0.12 × 0.03 mm. Schweratomverfahren, Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren, *R* = 0.079, *R*_w = 0.082 und *S* = 1.56, 2842 unabhängige Reflexe, 2θ < 40°, |*F*_o| > 3σ(*F*_o); Gewichte *w* = [σ_o² + (0.04 × |*F*_o|)²]⁻¹. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[6] Bislang wurden fünf Röntgenstrukturanalysen von Porphyrindimeren durchgeführt: a) J. P. Collman, A. O. Chong, G. B. Jameson, R. T. Oakley, E. Rose, E. R. Schmittou, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 516; b) J. P. Fillers, K. G. Ravichandran, I. Abdalmuhdi, A. Tulinsky, C. K. Chang, *ibid.* 108 (1986) 417; c) M. H. Hatada, A. Tulinsky, C. K. Chang, *ibid.* 102 (1980) 7115; d) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Liu, *Tetrahedron Lett.* 45 (1989) 4767.

[7] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525, zit. Lit.

[8] Kürzlich wurde über monomere nicht-ebene Porphyrine berichtet, die ähnliche rotverschobene Q-Banden und niedrige Oxidationspotentiale aufweisen: a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7566; b) C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Smith, J. A. Shellnutt, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3719. Der Porphyrinring in **1-Zn₂** ist allerdings fast eben, was darauf hindeutet, daß dessen ungewöhnlichen Eigenschaften nicht durch Ringtorsion, sondern durch die starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen zustande kommen.

Ein cyclisches Methylenboran mit Trapez-Geometrie**

Von Andrea Höfner, Bernd Ziegler, Ralf Hunold,
Peter Willershausen, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Beim Versuch, die 1,2-Dichlordiborane(4) **1a**, **b**^[1] nach dem Verfahren von Kaufmann et al.^[2] mit Lithiumfluorid in die entsprechenden 1,2-Difluorverbindungen umzuwandeln, erhielten wir die 1,1-Difluordiborane(4) **2a**, **b**^[3]. Die Umset-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, A. Höfner, Dr. B. Ziegler, Dr. R. Hunold, P. Willershausen, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.