

Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum: Synthese und Struktur von *cis*- und *trans*-Ethenverbrückten sowie gewinkelten Hydroxymethylenverbrückten Porphyrindimeren**

Von Mathias O. Senge, Kevin R. Gerzevske, M. Graça H. Vicente, Timothy P. Forsyth und Kevin M. Smith*

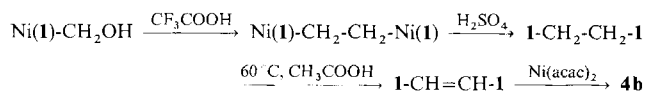
Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Kovalent verbundene Porphyrindimere sind von großem Interesse als biomimetische Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum^[1]. Sie dienen als Modelle für Untersuchungen der Ladungstrennung, des Excitonentransfers und weiterer spektroskopischer Charakteristika des „Special Pairs“ im bakteriellen Reaktionszentrum^[2]. Um solche Untersuchungen zu ermöglichen, muß die relative Geometrie der Untereinheiten eines Dimers bekannt sein. Es sollte insbesondere möglich sein, die relative Anordnung der Untereinheiten zu variieren, was eine Untersuchung von Einflüssen wie Ringabstand und räumlicher Anordnung auf die photophysikalischen Parameter erlaubt. Wir berichten hier über die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von drei Bisporphyrinen mit unterschiedlichen Ringanordnungen: parallel gestapelt (cofacial, face to face) ausgedehnt-linear und gewinkelt („Giebeltyp“).

Von besonderem Interesse sind Porphyrindimere mit parallel gestapelten Ringen, welche eine erhebliche Überlappung der π -Elektronensysteme aufweisen und so die Situation in vivo besser wiedergeben als ausgedehnte, lineare Systeme. Die Synthese derartiger Verbindungen ist jedoch sehr aufwendig, und die Ausbeuten sind gering^[3–5]; in der Regel gelingt die Darstellung nur, indem man entweder zwei Porphyrine über zwei oder mehr Brückeneinheiten verbindet (strapping)^[4] oder starre Brückeneinheiten wie Biphenyldiyl, Anthracendiyl^[5], oder 1,2-Phenyl^[6] verwendet, welche die Untereinheiten in eine parallele Anordnung zwingen. Verbindet man Tetrapyrrole über flexible Brückeneinheiten wie $\text{CH}_2\text{--CH}_2$, so führt dies unweigerlich zu Dimeren mit ausgedehnten Strukturen^[7].

Kürzlich wurde gezeigt, daß die Titan-induzierte, reduktive Kupplung (McMurry-Reaktion)^[8] von 5-Formylporphyrinen **2**, welche leicht aus Octaethylporphyrin (OEP) **1** zugänglich sind, ein bequemer Weg zu CH=CH -verbrückten Bisporphyrinen ist^[9]. Aus thermodynamischen Gründen sollte diese Reaktion zum *trans*-Isomer **4** führen, die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen zeigten jedoch bei Verwendung des Ni-Formylporphyrins **2b** die Bildung eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-Isomer^[9].

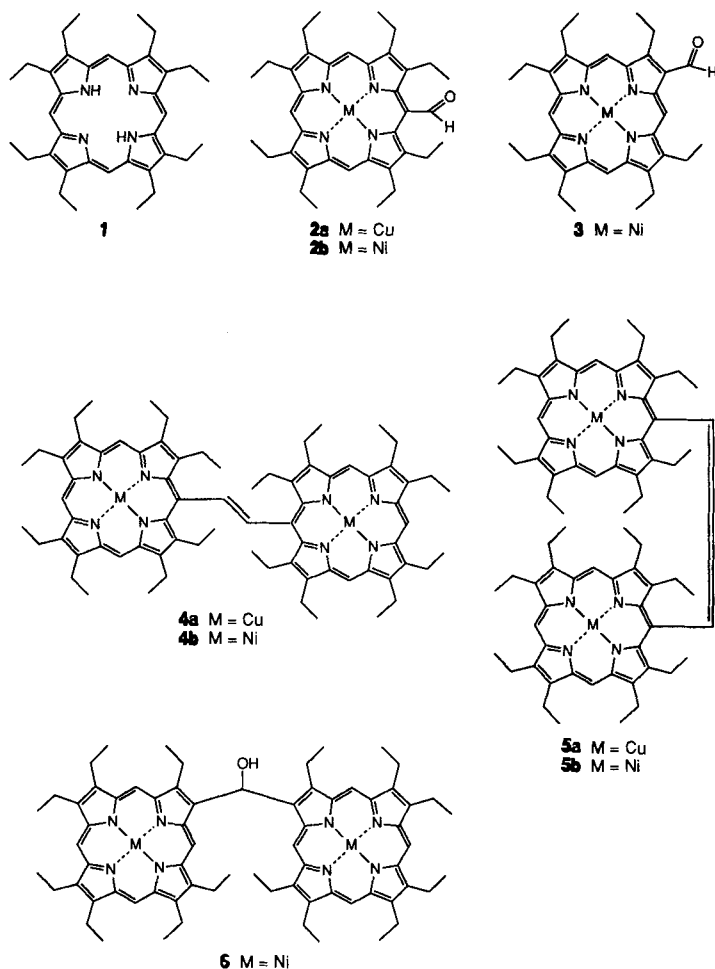
Die McMurry-Reaktion von **2b** ergibt in etwa 50 % Ausbeute den Ethen-verbrückten Bis(porphyrinato)nickel(II)-Komplex. Nach 1 h Reaktion waren im ¹H-NMR-Spektrum mehrere Signale für die *meso*-Protonen zu erkennen (Abb. 1 b), das UV/VIS-Spektrum deutete auf die Anwesen-



Schema 1. Synthese von **4b**.

[*] Prof. Dr. K. M. Smith, Dr. M. O. Senge, K. R. Gerzevske, Dr. M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth
Department of Chemistry
University of California, Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-90-01381) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Se543/1-1) gefördert. Wir danken Professor G. V. Ponomarev (Moskau) für anregende Diskussionen.



heit zweier Verbindungen hin. Zwei der NMR-Signale der *meso*-Protonen waren identisch mit denen von **4b**, welches nach der in Schema 1 zusammengefaßten Reaktionssequenz dargestellt wurde^[10].

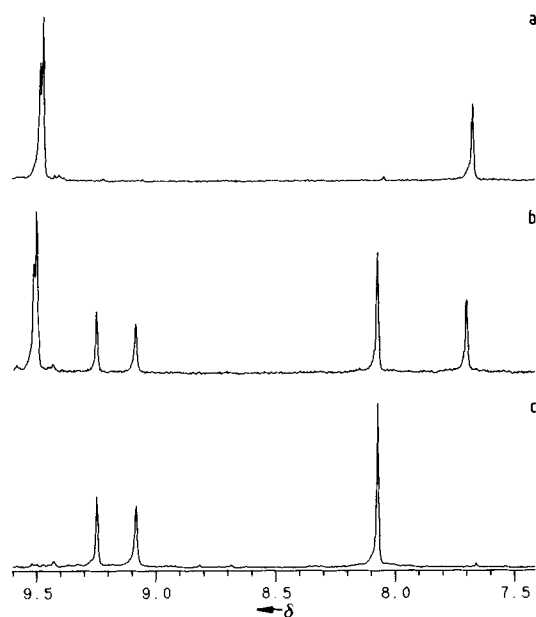


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren der Ni^{II}-Porphyrindimere in [D₂]1,1,2,2-Tetrachlorethan, Signalfeld der *meso*-Protonen. a) Spektrum von **4b**, identisch mit dem Spektrum, das nach 1 h Erhitzen der Probe mit dem Spektrum b) auf 120 °C erhalten wird. b) Das Spektrum des Produktgemisches der Kupplung von **2b** nach 1 h Reaktionszeit. c) Spektrum von **5b**. Zuordnung der Signale siehe Lit. [12].

Eine Untersuchung mit temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie in $[D_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan zeigte zuerst eine Verbreiterung und dann das Verschwinden von zwei der Signale der *meso*-Protonen (oberhalb von 120°C). Die verbleibenden NMR-Signale (Abb. 1a) waren identisch mit denen, die für das nach der Methode von Ponomarev und Shul'ya^[10] dargestellte Produkt erhalten wurden, d. h. das *trans*-Isomer **4b**.

Die NMR-spektroskopischen Befunde können daher als Umwandlung der *cis*-Verbindung **5b** in die *trans*-Verbindung **4b** interpretiert werden. Dieser Prozeß ist irreversibel und möglicherweise auf das leicht azide Lösungsmittel zurückzuführen, welches zur säurekatalysierten Bildung des thermodynamisch stabileren *trans*-Produktes führt. Erhitzt man **5b** in $[D_2]1,1,2,2$ -Tetrachloroethan ca. 12 h auf 120°C , so wandelt es sich ebenfalls vollständig in **4b** um. Eine ähnliche Reaktion wurde bei längerer Belichtung beobachtet. Behandlung mit Säure bei Raumtemperatur führte dagegen zu keinen Veränderungen. Eine Untersuchung des reinen *trans*-Dimers **4b** mit temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie zeigte nur eine Verbreiterung der Signale der *meso*-Protonen.

Nach Verdampfen der NMR-Probe von **4b** konnten braune Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ erhalten werden. Erste Röntgendaten zeigen klar die *trans*-Konfiguration der verbrückenden $\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit und die ausgehnte, lineare Anordnung der Porphyrine mit parallel angeordneten Ringebenen^[11]. Die Struktur ähnelt stark der eines $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -verbrückten $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP})_2$ -Komplexes^[7a]. Dieses Ergebnis erlaubte eine korrekte Zuordnung der NMR- und UV/VIS-Daten der *trans*-Verbindung **4b**^[12]. Wesentlich einfacher ist die Situation bei Verwendung der entsprechenden Kupfer(II)-Verbindung. Die McMurry-Reaktion von **2a** führte zur Bildung des Dimers in etwa 70% Ausbeute. Nach Säulenchromatographie und Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ wurde eine einzige Verbindung (**5a**) erhalten, die scharfe UV/VIS-Absorptionsbanden bei 393 und 568 nm zeigte. Eine Kristallstrukturanalyse^[13, 14] (Abb. 2) beweist die hauptsächliche Bildung des *cis*-Ethen-verbrückten Bisporphyrins **5a**. Somit sind derartige Porphyrinsysteme einfach zugänglich.

Das *trans*-Dimer **4a** ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und wurde vom *cis*-Dimer **5a** durch Säulenchromatographie abgetrennt; das unlösliche *trans*-Dimer verblieb auf der Säule, das *cis*-Dimer **5a** konnte leicht eluiert werden. In Analogie dazu tritt eine ähnliche Situation bei der Dimerisierung von **2b** auf, was zu zwei Signalgruppen für die *meso*-Protonen führt. Die unerwartete Bildung eines *cis*-Bisporphyrins aus **2b** und dessen vorherrschende Bildung aus **2a** deuten auf eine starke π - π -Stapelung der zwei Hälften des Dimers vor der Bildung der Alkenbindung hin.

Die starke Überlappung der π -Elektronensysteme, wie sie in der Kristallstruktur beobachtet wird, zeigt, daß Porphyrin-Porphyrin-Aggregation eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung der cofacialen Ringanordnung spielt. Die zwei Makrocyclen sind nahezu parallel angeordnet; der Winkel zwischen den beiden Ebenen der vier Stickstoffatome beträgt 1.9° . Wäre die verbrückende Doppelbindung allein für die Geometrie des Dimers verantwortlich, so wäre eine aufgeweitete Anordnung mit größerem Winkel zwischen den Ringebenen zu erwarten. Der kurze Abstand von 3.36 \AA zwischen den Ringebenen kann daher nur durch Aggregationskräfte erklärt werden, die die beiden Makrocyclen in die beobachtete coplanare Anordnung bringen. Der Ring-Ring-Abstand ähnelt den entsprechenden Abständen anderer cofacialer Dimere, z. B. 3.43 \AA in einem 1,2-Phenylen-verbrückten^[6b] und 3.45 \AA in einem Biphenylendiyl-verbrückten Bisporphyrin^[5a] sowie 3.52 \AA in „ Cu_2 -Hexyldiporphyrin-7“^[4a]. Der Cu-Cu-Abstand in **4a** beträgt 4.63 \AA und führt, zusammen

mit einem Verschiebungswinkel (= Winkel zwischen Metall-Metall-Achse und Ringebene) von 43.9° , zu einer seitlichen Verschiebung der Metallzentren um 3.21 \AA . Diese Größen wurden von Scheidt und Lee^[15] dazu verwendet, die Porphyrin-Aggregation zu klassifizieren. Entsprechend diesem System fällt das vorliegende Dimer in den mittleren Bereich derartiger Wechselwirkungen. Die Geometrie des Bispor-

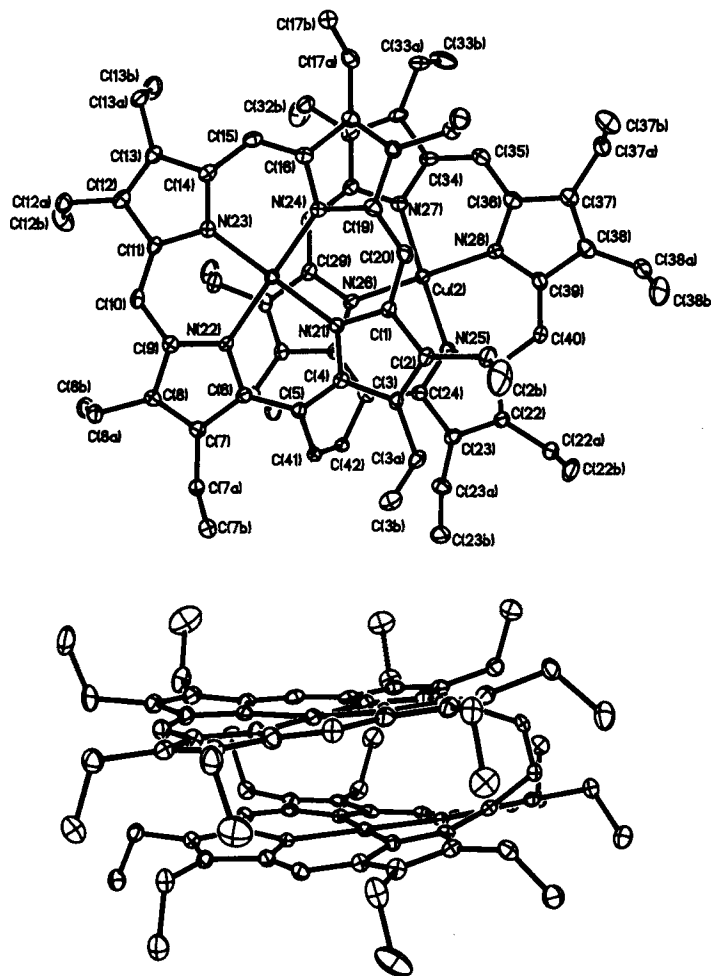


Abb. 2. Struktur von **5a** im Kristall. Die Ellipsoide geben 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C(5)-C(41) $1.489(7)$, C(41)-C(42) $1.327(7)$, C(42)-C(25) $1.489(6)$; C(5)-C(41)-C(42) $121.9(4)$, C(25)-C(42)-C(41) $123.8(4)$.

phyrins mit seiner seitlichen Verschiebung der zwei Ringssysteme ähnelt stark der Anordnung, die Abraham et al.^[16] für die Aggregation von Metalloporphyrinen auf der Basis von NMR-Studien vorschlugen. Die gegenseitige Verschiebung der Ringe ist eindeutig das Ergebnis elektrostatischer Wechselwirkungen der Metallzentren und des aromatischen Ringsystems. Die Signale der *meso*-Protonen des *cis*-Dimers **5b** sind gegenüber denen des *trans*-Dimers um bis zu $\Delta\delta = 1.5$ nach höherem Feld verschoben, was auf den Abschirmeffekt in der gestapelten Porphyrinanordnung hinweist. Somit müssen die Strukturen in Lösung und im Kristall ähnlich sein. Das UV/VIS-Spektrum des *cis*-Dimers zeigt eine gegenüber dem *trans*-Dimer blauverschobene Soret-Bande (393 vs. 414 nm) was auf excitonische Wechselwirkungen hindeutet. Ähnliche Ergebnisse wurden für ein von Osuka et al. beschriebenes 1,2-Phenylen-verbrücktes Dimer erhalten^[6b]. Eine Tieftemperatur-NMR-Untersuchung bis zu -80°C er-

gab keine Änderungen in den Spektren. Dies zeigt, daß die beiden Untereinheiten gegeneinander oszillieren und daß auf der NMR-Zeitskala nur eine gemittelte Struktur beobachtet wird.

Unter Ausnutzung der McMurry-Reaktion kann die Geometrie des Dimers weiter variiert werden. Verwendet man anstelle eines *meso*-formylsubstituierten ein β -formylsubstituiertes Porphyrin (**3**), so verläuft die Reaktion nicht unter Bildung einer verbrückenden HC=CH-Einheit, sondern liefert vielmehr nach Abspaltung einer Formylgruppe ein Hydroxymethylen-verbrücktes Dimer **6**. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** (Abb. 3) zeigt, daß dieser Dimertyp eine gewinkelte Anordnung der beiden Porphyrinsysteme hat^[14, 17].

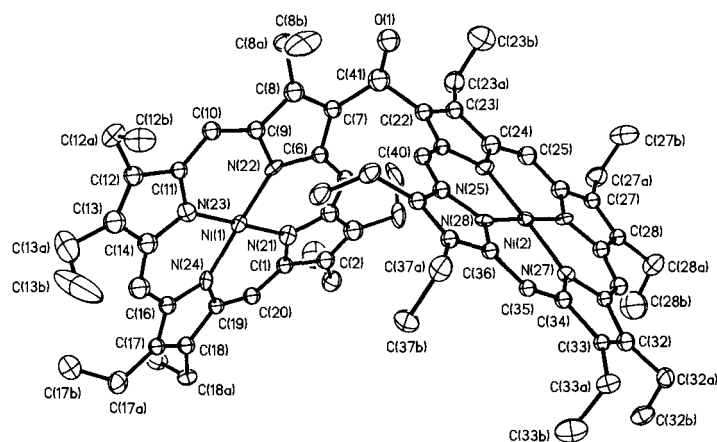


Abb. 3. Struktur von **6** im Kristall. Die Ellipsoide geben 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(7)–C(41) 1.54(2), C(22)–C(41) 1.55(2), C(41)–O(1) 1.32(2); C(7)–C(41)–C(22) 113(1), C(7)–C(41)–O(1) 116(1), C(22)–C(41)–O(1) 110(1).

Die beiden Ebenen durch die Stickstoffatome der beiden Porphyrine schließen einen Winkel von 77.3° ein. Die Konformationen der Makrocyclen in beiden Einheiten unterscheiden sich sehr. Während die *meso*-Kohlenstoffatome des Rings Ni(1) um durchschnittlich 0.35 Å aus ihrer besten Ebene abweichen, zeigt der Ring an Ni(2) lediglich Abweichungen von 0.1 Å. Eine ähnliche Situation liegt in Kristallen von **5a** vor. In einem Ring betragen die Abweichungen der *meso*-Kohlenstoffatome aus ihrer besten Ebene durchschnittlich 0.05 Å, während im anderen Ring Abweichungen von 0.36 Å beobachtet werden. Diese Ergebnisse könnten von Bedeutung für die Beeinflussung der konformellen Flexibilität^[18] in eng gepackten Porphyrinanordnungen sein.

Eine einfache Variation der Position der Formylgruppe im Ausgangsmaterial ermöglicht somit die Bildung von zwei Dimertypen mit sehr unterschiedlicher Geometrie; darüber hinaus sind in Abhängigkeit vom Zentralmetall im Edukt **2** gestapelte Bisporphyrine **5** mit *cis*-Doppelbindung zugänglich, welche leicht in die entsprechenden *trans*-Verbindungen **4** umgewandelt werden können. Dies bietet die Möglichkeit für weitergehende Studien über die Abhängigkeit photo-physikalischer Parameter und katalytischer Eigenschaften von der relativen Anordnung der Porphyrin-Untereinheiten.

Eingegangen am 9. Dezember 1992 [Z 5738]

[1] Übersichtsartikel: M. R. Wasilewski in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1991**, S. 269; D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 103.

- [2] H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer, *EMBO J.* **1986**, 5, 2445; T. O. Yeates, H. Komiya, A. Chirino, D. C. Rees, J. P. Allen, G. Feher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, 85, 7993.
- [3] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5665; J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guillard, *ibid.* **1992**, 114, 8066.
- [4] a) M. H. Hatada, A. Tulinsky, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7116; b) R. Karaman, T. C. Bruice, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3470; T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, P. Maillard, M. Mometeau, J.-M. Lopez-Castillo, J.-P. Jay-Gerin, *J. Phys. Chem.* **1992**, 62, 1073; c) J. P. Collman, A. O. Chong, G. B. Jameson, R. T. Oakley, E. Rose, E. R. Schmittou, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 516.
- [5] a) J. P. Fillers, K. G. Ravichandran, I. Abdalmuhdi, A. Tulinsky, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 417; b) A. Osuka, T. Nagata, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1991**, 481.
- [6] a) H. Meier, Y. Kobuke, S.-i. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 923; b) A. Osuka, S. Nakajima, T. Nagata, K. Maruyama, K. Toriumi, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 582; c) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
- [7] a) P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2127; b) M. O. Senge, H. Hope, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 11.
- [8] J. E. McMurry, T. Leetka, J. G. Rico, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3748; J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- [9] M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *Synlett* **1990**, 579; *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4407.
- [10] G. V. Ponomarev, A. M. Shul'ya, *Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.)* **1986**, 22, 228; *ibid.* **1988**, 24, 276.
- [11] Röntgenographische Untersuchungen des *trans*-Dimers erwiesen sich als schwierig. Aufgrund der Unlöslichkeit von **4a** und **4c** konnten keine Kristalle der Cu- oder Zn-Komplexe erhalten werden; von **4d** konnten wir bisher ebenfalls keine Kristalle erhalten. Braune Würfel von **4b** wurde aus CHCl₃/CH₃OH erhalten. C₄₄H₃₈N₈Ni₂ · 2CHCl₃, triklin, Raumgruppe *P*₁[̄], *a* = 10.286(1), *b* = 12.812(2), *c* = 14.775(2) Å, α = 104.64(1), β = 108.46(1), γ = 95.66(1)°, *V* = 1752.8(7) Å³, Datensammlung bei 126 K mit Cu_K α -Strahlung. Die Strukturlösung lieferte alle Atome einschließlich zweier CHCl₃-Lösungsmoleküle und zeigte deutlich den *trans*-Charakter der verbindenden Doppelbindung. Aufgrund eines systematischen Zwillingsproblems war jedoch eine Verfeinerung bis unterhalb *R* = 0.19 nicht möglich.
- [12] Charakterisierung der Ni^{II}-*cis*- und -*trans*-Dimere: **4b**: Fp > 300 °C; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm](ϵ) = 414 (1.599 × 10⁵), 488 (30400), 530 (20740), 566 (22760). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.50 (s, 2 H, *meso*), 9.48 (s, 4 H, *meso*), 7.66 (s, 2 H, CH=CH), 3.88 (m, 16 H, CH₂), 3.76 (q, 8 H, CH₂), 3.37 (m, br, 8 H, CH₂), 1.83, 1.82 (t, je 12 H, CH₃), 1.75 (t, 12 H, CH₃), 1.02 (t, 12 H, CH₃). **5b**: Fp > 300 °C; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm](ϵ) = 393 (1.682 × 10⁵), 435 (12190), 568 (14650). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.30, 9.05 (s, je 2 H, *meso* und CH=CH), 8.06 (s, 4 H, *meso*), 4.03, 3.84, 3.75, 3.57, 3.47, 2.89 (m, je 4 H, CH₂), 2.60 (s, 8 H, CH₂), 1.83 (m, 12 H, CH₃), 1.43–1.53 (m, 24 H, CH₃), 0.67 (t, 12 H, CH₃). Die *cis*- und *trans*-Isomere lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten leicht voneinander trennen.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **5a** (kristallisiert aus CH₂Cl₂/CH₃OH): C₄₄H₃₈N₈Cu₂, *M*_r = 1216.6, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n*, *a* = 19.208(7), *b* = 14.672(5), *c* = 24.170(7) Å, β = 111.15(3)°, *V* = 6352(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.271 Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.718 mm⁻¹. Datensammlung mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer bei 130 K mit Graphit monochromatisierter Mo_K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), Kristalldimensionen: 0.52 × 0.32 × 0.21 mm. Patterson-Synthese, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf |*F*|, alle Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, *H* berechnet, *R* = 0.056, *wR* = 0.064, *S* = 1.22; 8040 Reflexe beobachtet mit *F* > 5.0 σ (*F*), $2\theta_{\text{max}}$ = 55° [14].
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 (FRG), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57206, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 64, 1.
- [16] R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 698; *ibid.* **1976**, 699.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **6** (kristallisiert aus CH₂Cl₂/CH₃OH): C₆₉H₈₀N₈O · CH₂Cl₂, *M*_r = 1255.7, monoklin, Raumgruppe *C*2/*c*, *a* = 40.31(2), *b* = 14.997(7), *c* = 21.954(1) Å, β = 108.60(4)°, *V* = 12579(10) Å³, *Z* = 8; ρ_{ber} = 1.305 Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.735 mm⁻¹. Datensammlung auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer bei 130 K mit Graphit-monochromatisierter Mo_K α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), Kristalldimensionen: 0.35 × 0.22 × 0.11 mm. Patterson-Synthese, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf |*F*|; nur die Metall-, Stickstoff- und Seitenkettenatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, *H* berechnet, eine Ethylgruppe und die Hydroxygruppe waren fehlgeordnet, *R* = 0.122, *wR* = 0.120, *S* = 1.45, 5146 beobachtete Reflexe mit *F* > 2.0 σ (*F*), $2\theta_{\text{max}}$ = 48° [14].
- [18] K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7566; M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol.* **1992**, 16, 3.