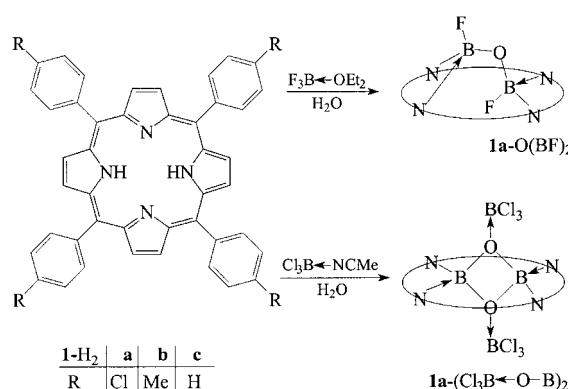


Koordinierte B₂-Brücken in Porphyrinen – unerwartete Bildung eines Diboran(4)- aus einem Diborylporphyrin**

Andre Weiss, Hans Pritzkow, Penelope J. Brothers* und Walter Siebert*

Professor Max Herberhold zum 65. Geburtstag gewidmet

Porphyrin-Derivate reagieren mit Halogenboranen unter rechtwinkliger Verzerrung zu Diborylporphyrinen.^[1] Durch Umsetzung von **1a**-H₂ mit F₃B → OEt₂ entstand aufgrund von Wasserspuren grünes **1a**-O(BF)₂ (Schema 1), in dem die Boratome der FB-O-BF-Brücke an zwei benachbarte Stickstoffatome gebunden sind, während sich **1a**-H₂ mit



Schema 1.

MeCN → BCl₃ im Überschuss zu grünem **1a**-(Cl₃B → O-B)₂ umsetzte.^[2] Im rechtwinklig verzerrten Porphyringerüst von **1a**-(Cl₃B → O-B)₂ betragen die Abstände zwischen benachbarten N-Atomen 2.49 und 3.63 Å ($\Delta = 1.14$ Å). Da diese Verzerrung die Koordination von zwei Boratomen in der N₄-Ebene ermöglicht, haben wir den Ein- und Aufbau von B₂-Brücken untersucht und dabei überraschend gefunden, dass die Bildung einer B-B-Bindung spontan aus einem Diborylporphyrin unter formaler Eliminierung zweier Butyl-Radikale abläuft, worüber wir im Folgenden berichten.

Die Reaktion von **1b**-Li₂^[3] mit B₂Cl₄ führt in 80 % Ausbeute zu dunkelviolettem, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen **1b**-(CIB)₂, dessen ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zum freien Porphyrin **1b**-H₂ einen doppelten Satz an Signalen zeigt: Zwei Singulets für die Methylgruppen der *para*-Tolytringe, jeweils zwei Dubletts für die *ortho*- und *meta*-

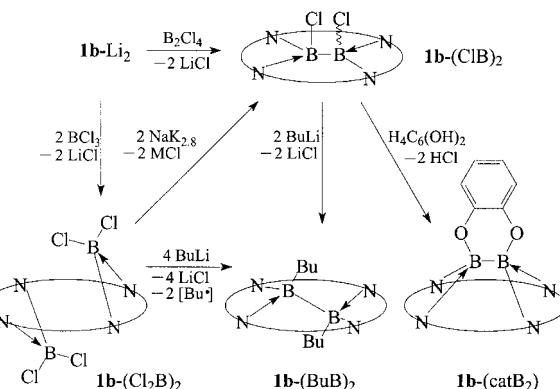
[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. A. Weiss, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-5609
E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

Dr. P. J. Brothers
Department of Chemistry
University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Fax: (+64) 9-373-7422
E-mail: p.brothers@auckland.ac.nz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt.

Protonen sowie ein typisches AB-Signalmuster für die Pyrrol-Protonen deuten auf eine rechtwinklige Verzerrung des Porphyringerüsts und eine damit verbundene Erniedrigung der Symmetrie hin.^[2] Das ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = -12$ belegt eine Vierfach-Koordination der Boratome.

Alternativ lässt sich **1b**-(CIB)₂ durch Umsetzung von **1b**-Li₂ mit zwei Äquivalenten BCl₃ und anschließende reduktive Verknüpfung der Boratome herstellen (Schema 2). Im ersten



Schema 2.

Schritt entsteht feuchtigkeitsempfindliches, grünes **1b**-(Cl₂B)₂ ($\delta(^{11}\text{B}) = 5.6$), in dem die Cl₂B-Gruppen aus sterischen Gründen vermutlich *anti* bezüglich der Ringebene koordiniert sind.^[4] Durch Reduktion mit NaK_{2.8}-Legierung bildet sich **1b**-(CIB)₂ in 30 % Ausbeute. Anhand der spektroskopischen Daten ließ sich die Frage nach der Stellung der Chloratome (*syn* oder *anti*) nicht klären.

Die Umsetzung von **1b**-(CIB)₂ mit Brenzcatechin (H₂cat) und **1b**-H₂ als Hilfsbase liefert **1b**-H₂·2HCl und die *syn*-Verbindung^[5] **1b**-(catB₂), deren ¹H-NMR-Spektrum für die Catecholprotonen deutlich hochfeldverschobene Multiplettsignale bei 5.3 (*meta*-) und 4.1 ppm (*ortho*-Protonen) zeigt. Ursache für die Hochfeldverschiebung ist der diamagnetische Ringstrom des Porphyrinrings. Die Bildung von **1b**-(catB₂) zeigt, dass bei der Reaktion von **1b**-(CIB)₂ mit *anti*-ständiger Anordnung (siehe unten) der Cl-Atome eine Inversion der Konfiguration stattfindet.

Die Umsetzung von **1b**-(CIB)₂ mit zwei Äquivalenten Butyllithium liefert hingegen das kristalline, olivgrüne *anti*-Dibutyl-Derivat **1b**-(BuB)₂. Die ¹H-NMR-Signale der Porphyrinprotonen sind im Vergleich zu denen von **1b**-(CIB)₂ leicht verschoben und weisen die gleiche Multiplizität auf. Durch den Einfluss des diamagnetischen Ringstroms des Porphyrin- π -Systems erfahren die Protonen der Butylgruppen eine starke Hochfeldverschiebung: Die Protonen der Methylgruppe erscheinen als Triplet bei $\delta = -0.63$, die Methylenprotonen mit zunehmender Entfernung zum Molekülzentrum als Multipletts bei $\delta = -5.64$, -3.54 und -1.22. Diese Daten stimmen mit den Ergebnissen der Butylmetallporphyrinkomplexe **1c**-(BuAl)^[6a] und **1c**-(BuGa)^[6b] gut überein.

Überraschenderweise bildete sich **1b**-(BuB)₂ (zu 20 % Ausbeute im Produktgemisch) auch durch Umsetzung von **1b**-(Cl₂B)₂ mit vier Äquivalenten Butyllithium anstelle des

erwarteten **1b**-(Bu₂B)₂. Wir vermuten, dass intermediär **1b**-(Bu₂B)₂ entsteht, aus dem wegen der sterischen Überlastung zwei Butylradikale unter Knüpfung der B-B-Bindung eliminiert werden. Nichtidentifizierte Produkte (NMR-Hinweise) könnten durch Reaktion der postulierten Butylradikale mit **1b**-(Cl₂B)₂ und **1b**-(BuB)₂ entstanden sein. Umsetzungen von **1b**-Li₂ mit Bu₂BCl führen weder zu **1b**-(Bu₂B)₂ noch zu **1b**-(BuB)₂.

Die Röntgenstrukturanalysen^[7] der Einkristalle von **1b**-(BuB)₂ und **1b**-(BuB)₂·CH₂Cl₂ ergaben, dass die Butylgruppen *anti* bezüglich der Porphyrinebene angeordnet sind (Abbildung 1). Die Boratome liegen jeweils 0.44 Å oberhalb und unterhalb der N₄-Ebene, wodurch eine tetraedrische

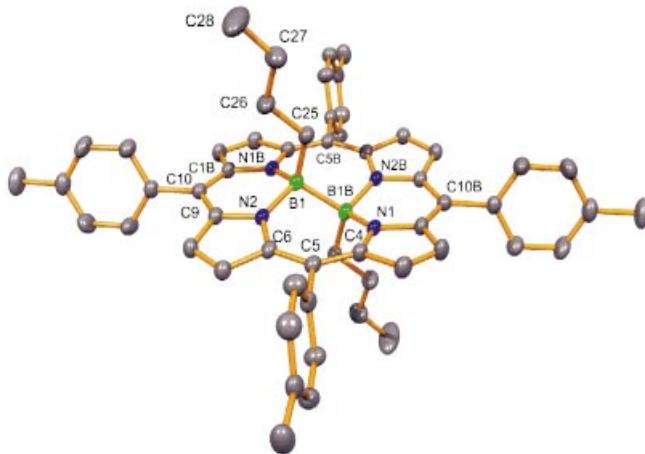


Abbildung 1. Struktur von **1b**-(BuB)₂·CH₂Cl₂ im Kristall. Die Wasserstoffatome und das CH₂Cl₂-Molekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: B1-B1B 1.769(7), B1-N2 1.584(5), B1-N1B 1.577(4), B1-C25 1.622(5); N1B-B1-N2 104.0(3), C25-B1-B1B 111.9(3), C9-C10-C1B 119.0(3), C4-C5-C6 130.9(3).

Koordinationsgeometrie entsteht (Bindungswinkel an B1 und an B1B: 104.0–111.9°). Das Molekül weist ein Inversionszentrum auf, die *p*-Tolytringe stehen nahezu senkrecht zur Porphyrinebene. Der B-B-Abstand liegt mit 1.77 Å im Bereich für Addukte von Diboran(4)-Verbindungen.^[8] Erwartungsgemäß ist das Porphyringerüst weniger stark verzerrt (Abstände zwischen benachbarten N-Atomen: 3.28 und 2.49 Å, $\Delta = 0.8$ Å) als in **1a**-(Cl₃B → O-B)₂.

Unsere Ergebnisse demonstrieren den glatten Einbau der (BCl)₂-Brücke in Porphyrrine und ihren reduktiven Aufbau durch Enthalogenierung eines Bis(dichlorboryl)porphyrins. Faszinierend ist die Bildung des Diboran(4)-Derivats **1b**-(BuB)₂ aus dem Diborylporphyrin **1b**-(Cl₂B)₂, was hinsichtlich einer präparativen Anwendung untersucht wird.

Experimentelles

1b-(ClB)₂: Zu einer Suspension von 940 mg **1b**-Li₂ (1.38 mmol) in 80 mL Hexan werden bei –100 °C 290 mg B₂Cl₄ (1.77 mmol) kondensiert. Nach dem Auftauen (3 h) wird 12 h bei RT gerührt, danach der Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert: 940 mg (80%) dunkelviolette **1b**-(ClB)₂·*n*Tol (*n* = 0.5–1). LT-FAB-MS (Toluol; LT = Tieftemperatur, FAB = Fast-Atom-Bombardment): *m/z* (%): 760 (1) [M⁺], 725 (7) [M⁺ – Cl], 690 (3) [M⁺ – 2Cl]; ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.71 (s, 6H; CH₃), 2.76 (s, 6H; CH₃), 7.62 (d, ³J =

7.9 Hz, 4H; *meta*), 7.71 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; *meta*), 8.14 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; *ortho*), 8.22 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; *ortho*), 9.16 (AB-q, 8H, β-Pyrrol-H); ¹¹B-NMR (64 MHz, CD₂Cl₂): δ = –12 (br.); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lgε) = 370 (3.78), 425 (4.86), 559 (3.60), 605 nm (3.70).

1b-(ClB)₂ entsteht auch durch Umsetzung von 140 mg **1b**-(Cl₂B)₂ (0.17 mmol) in 20 mL Toluol mit 0.5 mL NaK₂ bei –78 °C. Nach dem Auftauen (3 h) wird 1 h bei RT gerührt, filtriert und das Filtrat eingeengt: 39 mg (30%) **1b**-(ClB)₂·*n*Tol (*n* = 0.5–1).

1b-(Cl₂B)₂: Zu einer Suspension von 280 mg **1b**-Li₂ (0.41 mmol) in 80 mL Hexan werden bei –78 °C 1.00 g BCl₃ (8.53 mmol) gegeben. Nach dem Auftauen wird 14 h bei RT gerührt, vom Lösungsmittel und überschüssigem BCl₃ abfiltriert und der erhaltene Feststoff mit Hexan gewaschen: 324 mg **1b**-(Cl₂B)₂ (95%). ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.68 (s, 6H; CH₃), 2.77 (s, 6H; CH₃), 7.72 (d, br., ³J = 7.4 Hz, 8H; *meta*), 8.14 (d, br., ³J = 7.4 Hz, 8H; *ortho*), 9.34 (m, br., 8H; β-Pyrrol-H); ¹¹B-NMR: 5.6 (s); UV/Vis (CH₂Cl₂): – (bei entsprechender Verdünnung sind nur Zersetzungsprodukte detektierbar).

1b-(BuB)₂: Zu einer Suspension von 300 mg **1b**-(ClB)₂·*n*Tol (0.35 mmol) in 20 mL Hexan werden bei –78 °C 0.3 mL (0.75 mmol) einer 2.5 M *n*BuLi-Lösung gegeben. Nach dem Auftauen und 16 h Röhren bei RT wird filtriert, mit Pentan gewaschen und der erhaltene Feststoff mit CH₂Cl₂ extrahiert: 200 mg (71%) olivgrünes **1b**-(BuB)₂. LT-FAB-MS (Toluol): *m/z* (%): 804 (3) [M⁺], 747 (7) [M⁺ – C₄H₆], 690 (15) [M⁺ – 2C₄H₆]; ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = –5.7 (m, 4H; CH₂), –3.47 (m, 4H; CH₂), –1.13 (m, 4H; CH₂), –0.56 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H; CH₃), 2.63 (s, 6H; CH₃), 2.67 (s, 6H; CH₃), 7.47 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H; *meta*), 7.58 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; *meta*), 7.93 (d, ³J = 7.4 Hz, 4H; *ortho*), 7.99 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H; *ortho*), 8.34 (AB-q, 8H; β-Pyrrol-H); ¹¹B-NMR (64 MHz, CD₂Cl₂): δ = –6 (br.); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lgε) = 419 (5.28), 443 (4.92), 517 (4.12), 553 nm (4.00).

1b-(BuB)₂ entsteht im Gemisch mit nicht identifizierten Produkten auch durch die Umsetzung von **1b**-(Cl₂B)₂ mit 4 Äquiv. *n*BuLi, wie ¹H-NMR-Daten (ca. 20% Ausbeute) und eine Röntgenstrukturanalyse belegen.^[7]

1b-(catB₂): Eine Mischung aus 260 mg **1b**-(ClB)₂·Tol (0.31 mmol) und 208 mg **1b**-H₂ (0.31 mmol) in 30 mL Toluol wird bei –78 °C mit 34 mg Brenzcatechin versetzt. Nach dem Auftauen wird **1b**-H₂·2HCl abfiltriert, aus dem Filtrat werden 98 mg **1b**-(catB₂) (40%) isoliert. FAB-MS (2-Nitrophenyloctylether): *m/z* (%): 798 (10) [M⁺], 690 (18) [M⁺ – cat]; ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.68 (s, 6H; CH₃), 2.69 (s, 6H; CH₃), 4.15 (m, 2H; *ortho*_{cat}), 5.43 (m, 2H; *meta*_{cat}), 7.48 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H; *meta*), 7.58 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H; *meta*), 8.10 (d, br., ³J = 7.9 Hz, 8H; *ortho*), 9.10 (AB-q, 8H; β-Pyrrol-H); ¹¹B-NMR (64 MHz, CD₂Cl₂): δ = –15 (br.); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lgε) = 370 (3.71), 419 (5.12), 516 nm (4.23).

Eingegangen am 26. Juli 2001 [Z17606]

- [1] W. J. Belcher, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, M. J. Liddell, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8416–8417.
- [2] W. J. Belcher, M. Breede, P. J. Brothers, C. E. F. Rickard, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1133–1135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1112–1114.
- [3] H. Brand, J. A. Capriotti, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4334–4337.
- [4] Vorangegangene Rechnungen zufolge ist ein Porphyrring mit durch je zwei Stickstoffatome koordinierte X₂B-Gruppen auf gegenüberliegenden Seiten ein energetisches Minimum. W. J. Belcher, Dissertation, The University of Auckland, **1995**.
- [5] Kürzlich wurde mit 1,2-(Me₂NB)₂O₂C₆H₄ die erste Verbindung mit einem aus Brenzcatecholat und einem Diboran(4) gebildeten Sechsring beschrieben, während üblicherweise die Bildung von Fünfringen durch 1,1-Verknüpfung bevorzugt ist.^[9]
- [6] a) R. Guillard, A. Zrineh, A. Tabard, A. Endo, B. C. Han, C. Lecomte, M. Souhassou, A. Habbou, M. Ferhat, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4476–4482; b) K. M. Kadish, B. Boisselier-Cocolios, A. Coutsolelos, P. Mitaine, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4521–4528.
- [7] Strukturdaten von **1b**-(BuB)₂·CH₂Cl₂: Monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 25.757(2), *b* = 8.9382(9), *c* = 23.314(2) Å, *β* = 114.830(2)°, *V* = 4871.3(8) Å³, *Z* = 4. 14615 unabhängige Reflexe (4291 beobachtet, *I* > 2σ(*I*)), die Messung wurde an einem Bruker-AXS-Flächenzähler SMART 1000 (MoK_α-Strahlung, ω-scan, *T* = 190(2) K) durchgeführt,

- $R_1 = 0.066$, $wR_2 = 0.215$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst und mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 (SHELXL97) verfeinert.^[10] Die Struktur des aus **1b**-(Cl₂B)₂ erhaltenen **1b**-(BuB)₂ wurde ebenfalls bestimmt und wies eine gute Übereinstimmung auf. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-167513 (**1b**-(BuB)₂, CH₂Cl₂) und -167514 (**1b**-(BuB)₂) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5289–5293.
- [9] M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 115–117 zit. Lit.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Universität Göttingen, **1997**.

Fluoreszenzlösung über stufenweisen Wasserstoff-, Elektronen- und Protonentransfer in der Nähe einer konischen Durchdringung**

Adalgisa Sinicropi, Rebecca Pogni,* Riccardo Basosi, Michael A. Robb, Gabriela Gramlich, Werner M. Nau* und Massimo Olivucci*

Die Formulierung einer allgemeinen Theorie für die Kontrolle photochemischer Anregungsenergie über die Wechselwirkung mit Additiven ist die Voraussetzung für die Entwicklung von neuartigen Fluoreszenzsonden und weiteren photoaktiven Materialien. Wir haben gezeigt, dass die Fluoreszenzlösung n,π^* -angeregter Zustände ($X=Y^*$), z.B. aliphatischer Azoalkane und Ketone, durch eine Wasserstoffabstraktion vom Löscher (R-H) induziert wird.^[1–3] Diese Abstraktion wird jedoch nicht auf der Hyperfläche des angeregten Zustandes abgeschlossen, sondern sie wird ab-

gebrochen, und zwar im Bereich einer konischen Durchdringung („conical intersection“, CI).^[4] Diese bewirkt eine sofortige Rückkehr zum Grundzustand. Dieser Mechanismus wurde vor kurzem auch durch die Ergebnisse Femtosekunden-zeitaufgelöster Experimente in der Gasphase gestützt.^[5]

In dieser Arbeit ziehen wir quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau^[6–8] und spektroskopische Studien photochemischer Intermediate heran, um zu zeigen, dass die gleiche CI einen Bereich der Energiehyperfläche mit bemerkenswerten elektronischen Eigenschaften bestimmt, in dem Wasserstoff-, Elektronen- und Protonentransfer in ungewöhnlicher Weise miteinander in Verbindung stehen. In Salems Korrelationsdiagramm^[9] für die Wasserstoffabstraktion korreliert der n,π^* -angeregte Zustand (ES) mit dem aus einer H-Atom-Abstraktion abgeleiteten Radikalpaar (RP), und der Grundzustand (GS) korreliert mit einem von einer Protonen-Abstraktion abgeleiteten Ionenpaar (IP). Wenn man zusätzlich noch unser früheres Ergebnis berücksichtigt,^[1] dass die ursprünglich implizierte verbotene Kreuzung durch eine CI ersetzt werden sollte, erhält man das Zustandskorrelationsdiagramm in Abbildung 1. Dieses Diagramm zeigt, dass eine

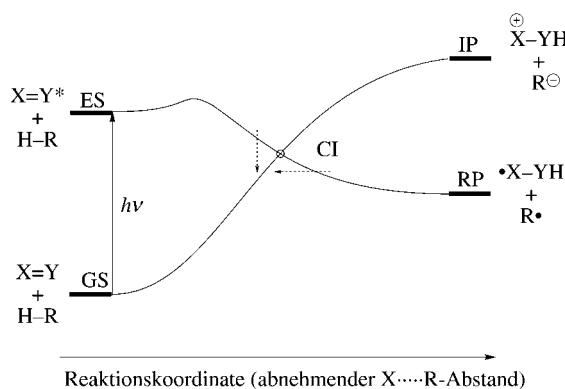


Abbildung 1. Modifiziertes Zustandskorrelationsdiagramm für n,π^* -angeregte Zustände (ES). Der angeregte Zustand (ES) korreliert mit dem von einer H-Atom-Abstraktion abgeleiteten Radikalpaar (RP), und der Grundzustand (GS) korreliert mit dem von einer Protonenabstraktion abgeleiteten Ionenpaar (IP). Zu beachten ist dabei die Rolle der konischen Durchdringung (CI).

Mischung der elektronischen Konfigurationen von ES und GS in der Nähe der CI erfolgt, wo nichtadiabatische Sprünge von der ES- zur GS-Energiehyperfläche (vertikaler gestrichelter Pfeil in Abbildung 1) oder auch kleinste atomare Bewegungen auf der GS- (bzw. ES-) Energiehyperfläche (horizontaler gestrichelter Pfeil) mit einer sprunghaften Änderung der elektronischen Konfiguration von einer ES/RP-radikalartigen zu einer GS/IP-kovalent/ionischen Wellenfunktion einhergehen.

Die vorliegende Arbeit wurde nochmals für n,π^* -singulett-angeregte Azoalkane durchgeführt, die durch Wasserstoffdonoren wie chlorierte Kohlenwasserstoffe und Alkohole gelöscht werden.^[1, 3] Der Vorteil der Verwendung von Azoalkanen ist vorwiegend ein experimenteller, da diese Chromophore, im Unterschied zu Ketonen, kein spontanes Intersystem-Crossing eingehen.^[10] Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der Photoreaktivität und Photoprodukte zum

[*] Prof. Dr. R. Pogni, Prof. Dr. M. Olivucci, A. Sinicropi,

Prof. Dr. R. Basosi

Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena
Gruppo di Chimica e Fotochimica Computazionale
Via Aldo Moro, Siena (Italien)
Fax: (+39) 0577-234278

E-mail: pogni@unisi.it, olivucci@unisi.it

Prof. Dr. W. M. Nau, Dipl.-Chem. G. Gramlich
Departement Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855

E-mail: Werner.Nau@unibas.ch

Prof. Dr. M. A. Robb
Chemistry Department, Kings College London
Strand London WC2R 2LS (GB)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekte 620-58000.99 für W.M.N. und 2134-62567.00 für G.G.), die Università di Siena (Progetto di Ateneo A.A. 00/02), NATO (CRG 950748) und HFSP (RG 0229/2000-M) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. D. Donati, der uns einen Monochromator zur Verfügung stellte.