

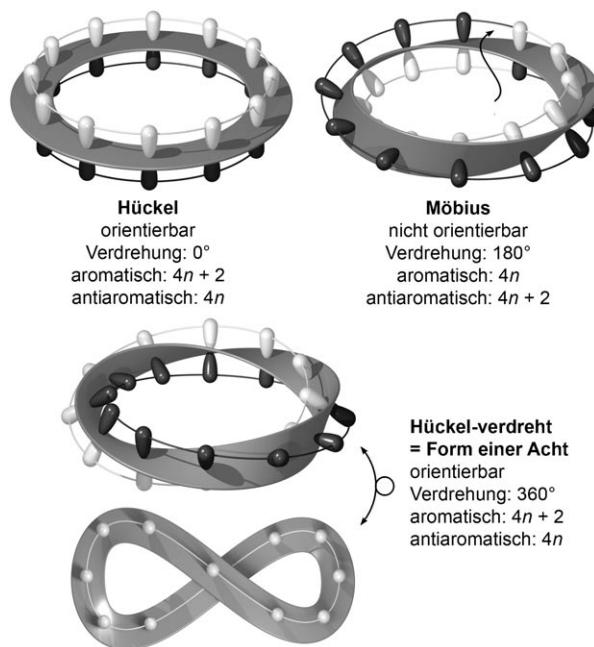
Der Porphyrin-Twist: Hückel- und Möbius-Aromatizität

Norbert Jux*

Professor Emanuel Vogel zum
80. Geburtstag gewidmet

Aromatizität · Expandierte Porphyrine ·
Möbius-Aromatizität · Porphyrinoide

Das Möbiusband ist das klassische Beispiel für eine nicht-orientierbare Fläche mit nur einer Seite. Es entsteht, wenn man ein Papierband einmal um 180° verdreht und es an den beiden Enden zusammenklebt. Eine hervorragende künstlerische Umsetzung dieses Prinzips findet man in der Ameisenwanderung der Graphik „Möbius Strip II“ des genialen niederländischen Künstlers M. C. Escher. Das faszinierende Konzept der Möbius-Aromatizität wurde vor mehr als 40 Jahren von Heilbronner entwickelt,^[1] der vorhersagte, dass Annulene mit $4n \pi$ -Elektronen aromatischen Charakter haben, wenn sie die Form eines Möbiusbandes annehmen (Schema 1).

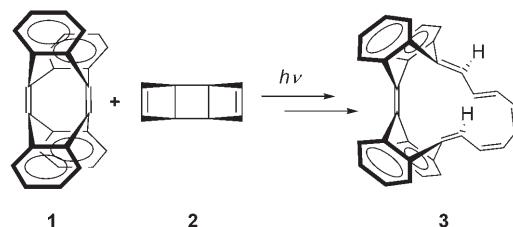


Schema 1. Topologien konjugierter π -Elektronensysteme mit unterschiedlicher Zahl von Halbdrehungen. Die Zahl der π -Elektronen in den aromatischen und antiaromatischen Systemen ist für jeden Fall angegeben (Graphik entnommen aus Lit. [2]).

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Jux

Department für Chemie und Pharmazie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-6864
E-Mail: norbert.jux@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/oc/jux>

Ungeachtet der großen Zahl an Publikationen, die sich mit der Berechnung der Eigenschaften solcher Verbindungen beschäftigen,^[3] wurde erst in jüngerer Zeit über die Synthese eines Möbius-aromatischen Annulens von Herges et al. berichtet.^[4] Die konzeptionell geschickte Kombination eines flexiblen Polyens, das eine *E*-Doppelbindung enthält, mit einer starren Bianthrachinodimethan-Einheit resultiert im Möbius-stabilisierten [16]Annulen **3** (Schema 2). Die Syn-

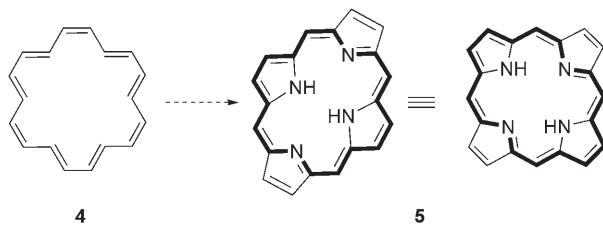


Schema 2. Synthese des Möbius-stabilisierten [16]Annulens **3**.

these gelang durch mehrstufige Belichtung ausgehend von Tetradehydronanthracen (**1**) und *syn*-Tricyclooctadien (**2**). Dieselbe Arbeitsgruppe führte Rechnungen auf hohem Niveau durch, die zeigten, dass Heilbronners Prognosen nur auf dem Niveau der Hückel-Molekülorbitaltheorie gültig sind, welche die durch die Verdrehung erzeugte Spannung nicht berücksichtigt. Diese Spannung ist dominant und übertrumpft die Stabilisierung durch Möbius-Aromatizität. Herges et al. konnten nun durch ihre Synthesen, gestützt von Rechnungen, die energetischen Beiträge von Spannung und Möbius-Aromatizität entkoppeln. Sie konnten zeigen, dass die Benzanellierung in diesen Verbindungen die für das Möbiusband notwendige Verdrillung stabilisiert und dabei den aromatischen Charakter nicht signifikant verringert^[5] – was im Gegensatz zu anderen, rein theoretischen Arbeiten steht.^[6]

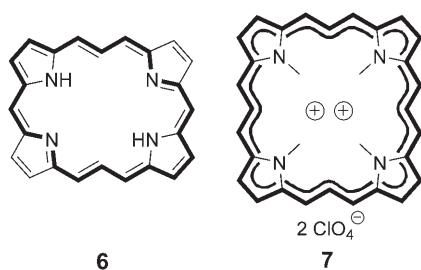
Interessanterweise präsentierte Herges in einem 2006 erschienenen Übersichtsartikel im Zusammenhang mit der Entwicklung von Möbius-Molekülen eine detaillierte Analyse von expandierten Porphyrinen, die die Gestalt einer Acht annehmen können.^[3b] Berücksichtigt man die Flexibilität und die Zugänglichkeit verschiedener Redoxzustände von expandierten Porphyrinen, so ist es nicht überraschend, dass diese Porphyrine auch entscheidend zum Thema Möbius-Aromatizität beitragen.

Seit der Aufstellung der Hückel-Regel haben Porphyrine besondere Aufmerksamkeit in Bezug auf Aromatizität erfahren. Porphyrin **5** wird häufig als verbrücktes [18]Annulen (**4**) beschrieben, das einen der Hückel-Regel folgenden 18π -Hauptkonjugationsweg aufweist (Schema 3).^[7] Das Konzept



Schema 3. Konzeptionelle Überführung von [18]Annulen (**4**) in [18]Porphyrin(1.1.1.1) (**5**); der Hauptkonjugationsweg ist fett eingezzeichnet.

des Hauptkonjugationsweges wurde zwar für monocyclische Verbindungen definiert, hilft aber auch bei der schnellen und zuverlässigen Einschätzung der elektronischen Natur eines Porphyrins. Dies trifft auch und vor allem auf expandierte Porphyrine zu, so etwa auf [22]Porphyrin(1.3.1.3) (**6**)^[8] oder auf das [26]Porphyrin(3.3.3.3)-Dikation (**7**),^[9] die beide außergewöhnliche aromatische Eigenschaften haben (Schema 4). Man hat solche Porphyrine daher auch als „Super-

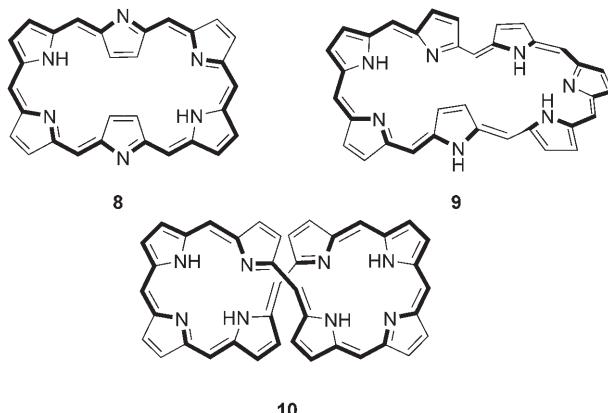


Schema 4. Expandierte Porphyrine: [22]Porphyrin(1.3.1.3) (**6**), Tetrakis-N-methyl[26]porphyrin(3.3.3.3)-Dikation als Bisperchlorat (**7**); ohne Substituenten.

arene“ bezeichnet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hat sich als ausgesprochen nützliches Werkzeug für die experimentelle Überprüfung der Aromatizität von Porphyrinen erwiesen.^[10]

Auch wenn mehr als die gewohnten vier Ringe Teil des Porphyrins sind, kann die Hückel-Regel zur Anwendung kommen. Interessanterweise steigt die Zahl der zugänglichen Redoxzustände eines expandierten Porphyrins mit der Zahl der Heterocyclen, bei denen es sich meist, aber nicht notwendigerweise,^[11] um Pyrrole handelt.^[12] Damit können in einem Porphyrin-Gerüst sowohl aromatische als auch anti-aromatische Systeme beobachtet werden; allerdings müssen die hohe Flexibilität der Konformationen aufgeweiteter Porphyrine sowie die Natur und die Position der Substituenten bei der Beurteilung eines möglichen aromatischen Verhaltens in Betracht gezogen werden. Zudem kann die Zahl der Kohlenstoffatome in den Brücken stark variieren und sogar in einem Porphyrin von Brücke zu Brücke unterschiedlich sein.^[12]

Während [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**8**)^[13] durch Invertierung einzelner Pyrrol-Untereinheiten eine planare Konformation einnehmen kann, haben höhere expandierte Porphyrine verdrehte Strukturen, die oft flexibel sind – Beispiele sind das Heptaphyrin **9**^[14] (in Schema 5 mit einem 32π -

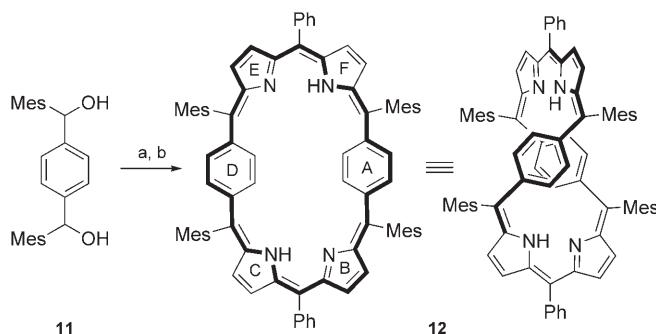


Schema 5. Beispiele expandierter Porphyrine mit mehr als vier Heterocyclen, in denen alle Brücken aus jeweils nur einer Kohlenstoffeinheit bestehen; ohne Substituenten.

Hauptkonjugationsweg gezeigt) und das Octaphyrin **10**.^[12] Häufig jedoch sind Konformere aufgeweiteter Porphyrine bei Raumtemperatur stabil und können in Enantiomere gespalten werden.^[15] Insbesondere Octaphyrine wie **10** bilden Strukturen in Form einer Acht, die nicht invertieren.^[14a,16] Substituenten spielen eine wichtige Rolle, da sie die Flexibilität und Topologie expandierter Porphyrine maßgeblich mitbestimmen.

In jüngster Zeit wurden zwei neue Porphyrinsysteme aus den Arbeitskreisen von Latos-Grażyński und Osuka vorgestellt, die die Themen Möbius-Aromatizität und Porphyrinchemie in eindrucksvoller Weise miteinander verknüpfen. Latos-Grażyński et al. synthetisierten das A,D-Di-*para*-benzi[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**12**; A und D bezeichnen die Positionen der Phenylengruppen im Makrocyclus) aus dem Di-alkohol **11**, Pyrrol und Benzaldehyd durch säurekatalysierte Kondensation, gefolgt von einer Oxidationsreaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ; Schema 6). Im Kristall hat **12** eine C_2 -Symmetrie mit zwei nichtäquivalenten Phenylengruppen. Von diesen liegt einer senkrecht und einer parallel zur Symmetriechse; sie orientieren sich so, dass die Kante des einen Rings auf das π -System des zweiten Rings zeigt (Abbildung 1).^[2] Damit liegt unzweifelhaft eine Möbius-Konformation eines [28]Annulens vor.

Interessanterweise beobachtet man diese Möbiusband-Anordnung nicht in Lösung. Wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, erscheinen die Phenylengruppen auf der NMR-Zeitskala als äquivalent. Die Phenylengruppen rotieren demnach, wodurch die Signale koaleszieren. Dennoch behält das Gesamtsystem seine Integrität, und die Enantiomere sind bei Raumtemperatur stabil. Die Analyse der NMR-Spektren, die über einen Temperaturbereich von 203–343 K aufgenommen wurden, belegt das Auftreten zweier Spezies im Gleichgewicht miteinander: Eine davon ist



Schema 6. Synthese des Hückel-Möbius-schaltbaren Dibenzihexaphyrins 12; a) Pyrrol, Benzaldehyd, kat. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$; b) DDQ. Mes = 2,4,6-Tri-methylphenyl.

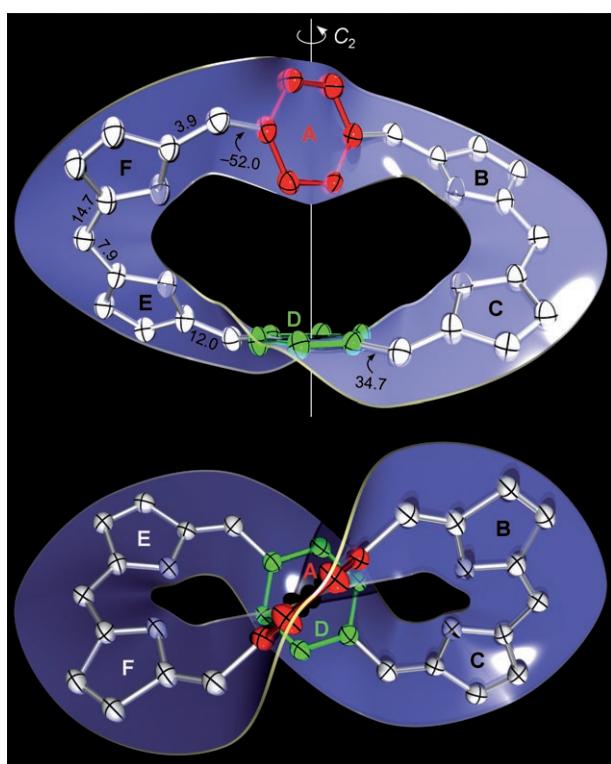


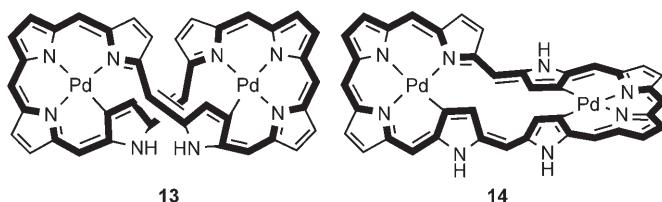
Abbildung 1. Molekülstruktur von 12; *meso*-Substituenten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt. Die nicht-äquivalenten Phenyleneinheiten sind grün und rot eingefärbt. Das blaue Band deutet den Verlauf des π -Systems an; Seitenansicht und Draufsicht. Wiedergabe aus Lit. [2].

das verdrillte Hückel-analoge Porphyrin mit parallel angeordneten Phenylringen, das einen signifikanten paratropen Ringstromeffekt, also das erwartete, eher antiaromatische Verhalten (28π), zeigt. Die andere Verbindung ist ihren chemischen Verschiebungen zufolge nichtaromatisch, was die Präsenz eines Möbius-aromatischen Systems andeutet, bei dem die aromatische Stabilisierung nicht gegen die durch die Verdrillung induzierte Spannung ankommt. Die NMR-Daten dieser Spezies gehören offensichtlich zu der im Kristall gefundenen Struktur mit senkrecht aufeinander stehenden Phenylringen. Es ist bemerkenswert, dass dieses Gleich-

gewicht zwischen Hückel- und Möbius-Aren auch lösungsmittelabhängig ist: Das Möbius-Konformer wird in DMF und Chloroform zur dominanten Spezies, während man es in Lösungsmitteln wie Hexan oder Ethanol überhaupt nicht detektieren kann.

Durch Messung bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelang die Aufnahme von UV/Vis-Spektren beider Konformere. Das Spektrum der blauen, Möbius-aromatischen Verbindung entspricht eher dem eines Porphyrins mit 28π -Elektronen (Soret-Bande bei etwa 580 nm, Q-Banden bei etwa 660–750 nm). Das grüne, eher antiaromatische Hückel-System zeigt das spektrale Verhalten eines Polyolefins. Die grundsätzlichen Eigenschaften des Gleichgewichts wurden mithilfe von DFT-Methoden auf B3LYP/6-31G**-Niveau bestätigt. Der vermeintliche Nachteil dieser Arbeit in Bezug auf die Aromatizität ist die Tatsache, dass das Möbius-Konformer nur unter ganz bestimmten Bedingungen existiert. Diese Flexibilität kann sich allerdings durchaus als Vorteil erweisen, wenn man an funktionale Rezeptormaterialien denkt, denn solche Phenyl-verbrückten Porphyrine können sowohl Anionen binden als auch Metalle koordinieren.

Osuka und Mitarbeiter haben nun den nächsten Schritt hin zu stabilen Möbius-aromatischen Systemen gemacht, indem sie Metallkomplexe expandierter Porphyrine herstellten.^[17] Dabei spielten Metalle der Gruppe 10 eine entscheidende Rolle, denn diese sind für ihr ungewöhnliches Koordinationsverhalten gegenüber Porphyrinen bekannt. Sie werden nicht nur vom N_4 -Satz üblicher Porphyrine koordiniert, sondern auch vom N_3C -Donorsatz invertierter Porphyrine.^[18] Bei der Metallierung von [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) (**10**; Schema 3)^[14a] mit Palladium(II)-Ionen wurden zwei deutlich voneinander verschiedene Verbindungen generiert (Schema 7).^[17] Beide wurden vollständig charakterisiert, inklusive ihrer Kristallstrukturen.



Schema 7. Verdrehtes Hückel-analoges Bispalladiumoctaphyrin **13** und Möbiusband-analoges Bispalladiumoctaphyrin **14**.

Das Hauptprodukt der Metallierung ist das C_2 -symmetrische Metalloporphyrin **13**, dass die Gestalt einer Acht einnimmt. **13** hat zwei invertierte Pyrrolringe, die mit einem ihrer C-Atome an je ein Palladiumion koordinieren (Abbildung 2 A). Das dimetallierte Porphyrin **13** zeigt einen signifikanten paratropen Ringstrom und ist in Einklang mit dem aus 36π -Elektronen bestehenden Hauptkonjugationsweg ein verdrilltes, überwiegend antiaromatisches Hückelsystem.

Der zweite bei der Metallierung von **10** gebildete Metallkomplex (**14**) ist die eigentlich bemerkenswerte Spezies. **14** hat eine verdrillte Möbius-Topologie mit drei invertierten Pyrrolringen und ist daher völlig unsymmetrisch. Eines der

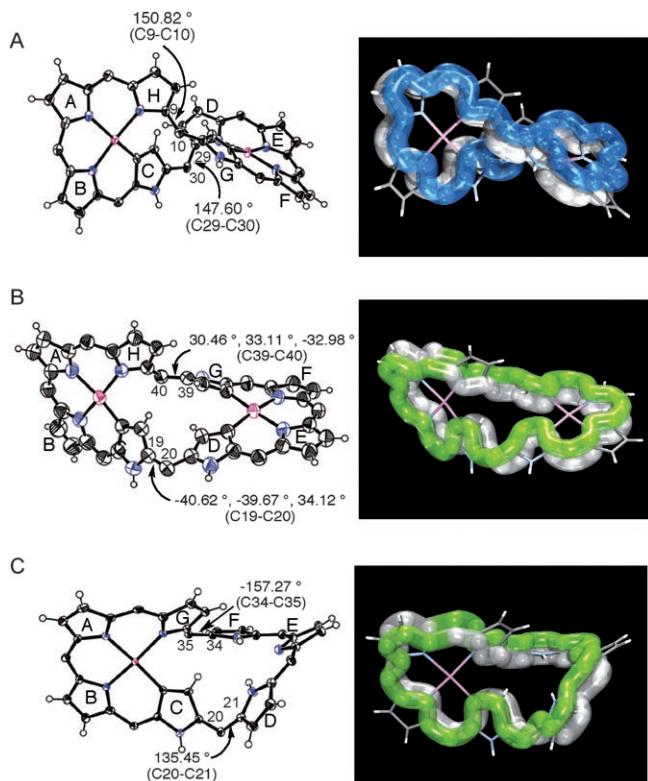


Abbildung 2. A) Verdrehtes, Hückel-analoges Bispalladiumoctaphyrin **13**, B) Möbiusband-analoges Bispalladiumoctaphyrin **14**, C) Möbiusband-analoges Monopalladiumheptaphyrin **15** im Kristall; rot Pd, blau N, schwarz C, weiß H. Die rechte Bildhälfte zeigt die Darstellung der höchsten besetzten π -Orbitale. Wiedergabe aus Lit. [17].

Palladium(II)-Ionen befindet sich in einer N_3C -Koordinationsumgebung, während das andere von einem N_2C_2 -Satz koordiniert wird (Abbildung 2B). Das Vorhandensein eines diatropen Ringstroms wird durch Signale der inneren H-Atome zwischen $\delta = 0.24$ und -1.77 ppm sowie den Signalen der äußeren H-Atome im Bereich von $\delta = 7$ – 8 ppm klar belegt. Genauso wie **12** zeigt der Metallkomplex **14** ein typisches Porphyrinspektrum – ein weiterer Beweis für seine aromatische Natur. Die intensive Soret-Bande erscheint bei 735 nm, die Q-ähnlichen Absorptionsbanden finden sich bei 822 , 1020 und 1143 nm. Die 1H -NMR-Spektren von **14** sind temperatur- und lösungsmittelunabhängig; dies unterscheidet **14** deutlich sowohl von seiner unmittelbaren Vorstufe **10** wie auch, und das ist wichtiger, von den flexiblen Möbius-anologen Verbindung **12**. In der Tat handelt es sich bei **14** ganz offensichtlich um ein stabiles Möbius-aromatices Porphyrin!

Osuka und Mitarbeiter haben im Zuge der Erforschung der Möbius-Systeme auch die Palladium(II)-Komplexe von [32]Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) (**9**; Abbildung 2C) hergestellt sowie die bereits bekannten Komplexe des [26]Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1) (**8**) mit Metallen der Gruppe 10 erneut unter die Lupe genommen. Obwohl in beiden Fällen nur ein Metallion gebunden wird, entstehen Möbiusbänder.^[17] Solche Metallkomplexe von **8** sind tatsächlich Derivate des antiaromatischen [28]Porphyrins(1.1.1.1.1.1) und wurden bereits 2005 hergestellt;^[19] ihre wahre Natur als Möbius-Arene wurde allerdings erst jetzt erkannt. Weitere Belege für die kor-

rekte Einordnung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindungen wurden mit der Berechnung von NICS-Werten (NICS = nucleus-independent chemical shift) und der Bestimmung des Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitts ($\sigma^{(2)}$) geliefert.^[17]

Latos-Grażyński et al. haben gezeigt, dass Möbius-Aromatizität über Konformationsänderungen eines Dibenzihexaphyrins zugänglich ist und haben damit experimentelle Belege für Rechnungen^[20] erbracht, die die Stabilisierung von $[4n]$ Annulen über Möbiusband-ähnliche Konformere andeuteten. In einem bemerkenswerten Ansatz, der die Flexibilität von expandierten Porphyrinen eher unterdrückt, haben Osuka et al. kurz darauf Metalle der Gruppe 10 verwendet, die als Klammern zur Stabilisierung der verdrehten Möbius-Strukturen agieren. Damit haben sie Heilbronners Vorhersage vollauf bestätigen können.^[21]

Online veröffentlicht am 27. Februar 2008

- [1] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923–1928.
- [2] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenberg, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7869–7873.
- [3] Übersichten zum Thema Möbius-Aromatizität: a) H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3697–3715; b) R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4820–4842, zit. Lit.
- [4] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, 426, 819–821.
- [5] D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5434–5445.
- [6] C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2425–2432.
- [7] a) L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4307–4312; b) E. Vogel, W. Pretzler, W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 3613–3617; c) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65 143–152.
- [8] a) H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1437–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1393–1395; b) S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrmann, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1395–1397; die Nomenklatur expandierter Porphyrine wurde von Franck und Nonn vorgeschlagen (B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795–1811) und ergibt sich wie folgt: 1) Die Zahl in eckigen Klammern gibt die Zahl der π -Elektronen im kürzesten Hauptkonjugationsweg an, 2) der Stammname gibt die Zahl an Pyrrolen oder anderen (Hetero-)Cyclen im gesamten System an, 3) Zahlen in runden Klammern hinter dem Stammnamen geben die Zahlen der Kohlenstoffatome in den Brücken zwischen den Heterocyclen an, angefangen bei der längsten Brücke.
- [9] a) M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100–1101; b) G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170–1172; c) M. Bröring, H.-J. Dietrich, J. Dörr, G. Hohneicher, J. Lex, N. Jux, C. Pütz, M. Roeb, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1147–1150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1105–1108.
- [10] a) C. J. Medforth in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 5 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San

- Diego, **2000**, S. 1–80; b) F. A. Walker in *The Porphyrin Handbook, Vol. 5* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 81–174.
- [11] T. K. Chandrashekhar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676–691.
- [12] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175, zit. Lit.
- [13] a) R. Charriere, T. A. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1561–1575; b) M. Suzuki, A. Osuka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3943–3946.
- [14] a) J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190–7191; b) S. Saito, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1923–1928.
- [15] A. Werner, M. Michels, L. Zander, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3866–3870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3650–3653.
- [16] R. Taniguchi, S. Shimizu, M. Suzuki, J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2505–2507.
- [17] Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shiba, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–684.
- [18] a) J. D. Harvey, C. J. Ziegler, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 869–880; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2510–2533.
- [19] S. Mori, S. Schimizu, R. Taniguchi, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4127–4129.
- [20] C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434.
- [21] Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile haben Osuka et al. Möbius-Aromatizität auch bei Metallkomplexen N-invertierter Porphyrine gefunden; siehe: J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825.