

Anellierung und Arylierung stabilisieren Porphyrinoide

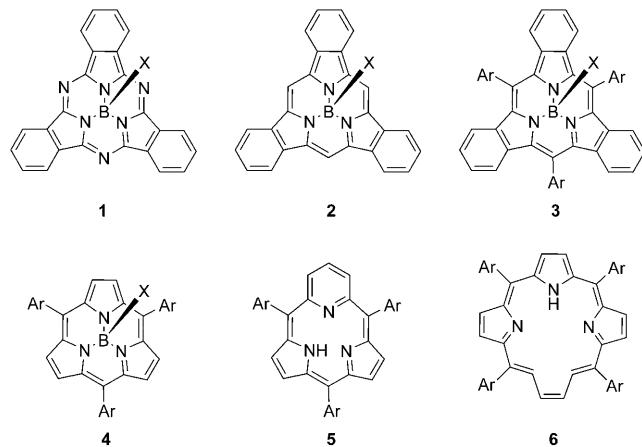
Norbert Jux*

Anellierungen · Annulene · Azulene · Porphyrinoide

Professor Dieter Wöhrle zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Porphyrinforschung hat wieder einmal bemerkenswerte Resultate hervorgebracht, wie man an der Synthese eines nichtmetallierten [14]Triphyrins(2.1.1)^[1] und der jüngst erfolgten Herstellung des Tetraazuliporphyrin-Tetrakations erkennen kann.^[2] Beide Verbindungen verdanken ihre Stabilität der Anellierung und Arylierung das aromatischen Grundgerüstes mit anderen, π -elektronenreichen Ringen. Die Funktionalisierung von Porphyrinen ist ohne Zweifel ein Schwerpunkt der modernen Porphyrinchemie, weil sie hochinteressante Materialien mit einer großen Anwendungsbreite liefert.^[3] Zudem belegt die erstaunliche Vielfalt der Porphyrinvarianten als Resultat von struktureller Reorganisation,^[4] Expansion,^[5] Verengung,^[6] Ersatz von Stickstoffatomen,^[7] Fusion und kombinierten Variationen,^[8] die in den letzten beiden Jahrzehnten entdeckt wurden, dass sich auch die Grundlagenforschung an dieser einzigartigen Verbindungsklasse lohnt.

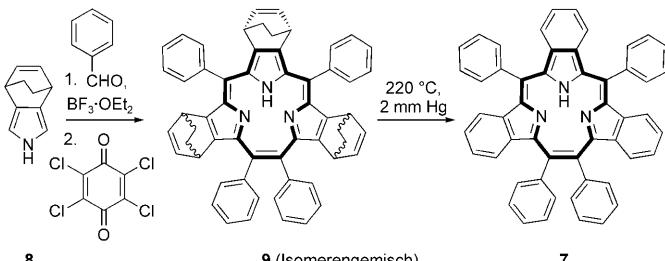
Die Verengung des Porphyrinsystems durch formale Entfernung eines kompletten Pyrrolrings führt zu einer neuen Klasse von Porphyrinoiden, den „Subporphyrinen“ oder „Triphyrinen“.^[9] Das erste Beispiel wurde 1972 gefunden, als bei der Herstellung eines Borkomplexes von Phthalocyanin stattdessen das Borsubphthalocyanin **1** erhalten wurde (Schema 1).^[10] Es sollte mehr als drei Jahrzehnte dauern, bis andere Repräsentanten dieser Verbindungsklasse entdeckt wurden. Zunächst wurde über das dem Subphthalocyanin **1** sehr ähnliche Tribenzosubporphyrin **2** (2006)^[11] und anschließend über das Tribenzotriphyrin **3** (2007) mit Arylsubstituenten in den *meso*-Positionen berichtet.^[12] **3** wurde mit einer ausgeklügelten Strategie ausgehend von Pyridintris(*N*-pyrrolyl)boran hergestellt. Schließlich gelang auch die Synthese des ohne Benzanellierung stabilen Triaryltriphyrins **4** (2007).^[13] Die Subporphyrine **1–4** liegen nur als Borkomplexe in nichtplanarer Form, vorzugsweise in einer schüsselartigen Konformation, vor. Eine Entfernung des Borions ist nicht möglich, weshalb bislang keine anderen Metallkomplexe zugänglich sind (Schema 1). Nur einige wenige Subporphyrine wurden als freie Liganden erhalten, und das nur dann, wenn für ihre Synthese keine Borverbindungen als Template benötigt wurden. Wichtige Beispiele hierfür sind das Subpyr-



Schema 1. Beispielhafte Subporphyrine; X: beispielsweise OH, OMe.

porphyrin **5**^[14] und das 21-Vacataporphyrin **6**^[15] (Schema 1). Offensichtlich macht der Ersatz eines Pyrrols durch einen Pyridinring bzw. die Vergrößerung der Brückeneinheiten die freien Liganden ausreichend stabil.

Kürzlich synthetisierten Xue et al. das planare, als freier Ligand vorliegende All-Pyrrol-Tribenzotriphyrin **7**,^[1] das eng mit dem oben vorgestellten Triaryltribenzosubporphyrin **3** verwandt ist, aber ein (2.1.1)-Brückennuster aufweist. Formal entsteht **7** durch Entfernung der chinonartigen Pyrroleinheit aus Tetraphenylporphyrin. Die unmittelbare Vorstufe von **7**, das alkylierte Triphyrin **9**, wird durch eine typische Tetraarylporphyrinsynthese erhalten. Durch $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ -katalysierte Rothemund/Lindsey-Kondensation des Norbornadien-Pyrrols **8** mit Benzaldehyd unter nachfolgender Oxidation mit *p*-Chloranil wurde **9** in guter Ausbeute (bis zu 35 %) erhalten (Schema 2). Das Vorliegen eines Triphyrin(2.1.1)-Grundgerüstes mit einer unerwarteten Doppelbindung zwischen zwei Pyrrolringen wurde zweifelsfrei durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Bemerkenswert ist auch, dass die zentrale Triphyrineinheit trotz der hohen



Schema 2. Synthese von Tribenzotriphyrin(2.1.1) **7**.

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

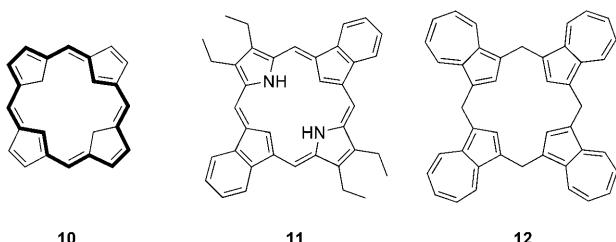
Department Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-6864
E-Mail: norbert.jux@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/oc/jux/>

Substituentendichte planar ist – man vergleiche hierzu die stark verzerrte Struktur des ähnlichen 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins.^[16] Die Synthese von **7** wurde mit einer Retro-Diels-Alder-Reaktion von **9** bei erhöhter Temperatur im Vakuum unter Abspaltung von Ethen und Erzeugung der anellierten Benzolringe abgeschlossen. Wiederum konnten das Vorliegen des Tribenzotriphyrin(2.1.1)-Gerüstes röntgenkristallographisch nachgewiesen und die Planarität von **7** sowie das Vorhandensein einer Doppelbindungsbrücke demonstriert werden.^[17] So-wohl in **7** als auch in **9** sind die drei Bindungen, aus denen diese Brücke besteht, ähnlich lang, was ein Zeichen für die Delokalisierung des 14π -Elektronensystems ist (fette Linien in Schema 2). Natürlich können auch Tautomerien im Inneren von **7** vorliegen. Die bemerkenswerten Tieffeldverschiebungen der Signale der inneren NH-Protonen (**7**: $\delta_{NH} = 8.16$; **9**: $\delta_{NH} = 7.68$) lassen sich auf starke NH···N-Wasserstoffbrücken zurückführen, wie sie auch für andere Porphyrinoide beobachtet wurden.^[18]

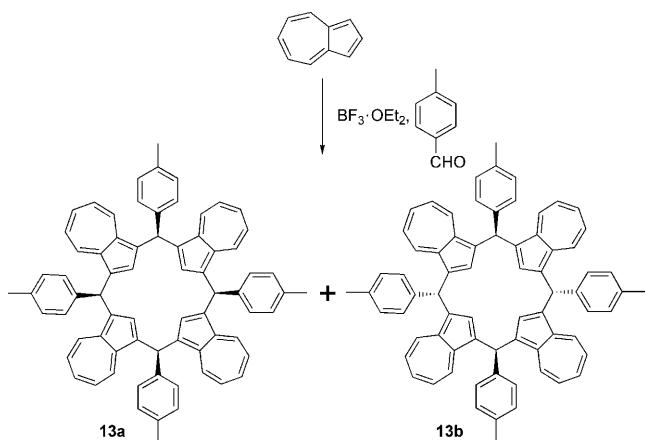
Die Bildung von Triphyrin(2.1.1) **9** ist ausgesprochen überraschend und soll nicht unkommentiert bleiben. Es ist nicht klar, wie die Verbindung gebildet wird. Die Autoren geben hierzu keine Erklärung ab, die Beteiligung eines Azafulvens oder eines Azafulveniumkations im Cyclisierungsschritt ist aber durchaus wahrscheinlich.^[19] Es ist überraschend, dass **9** oder ähnliche Materialien nicht früher entdeckt wurden, obwohl **8** bereits in „normalen“ Porphyrinsynthesen eingesetzt wurde; tatsächlich wurde die gleiche Reaktionssequenz genutzt, um Tetraaryltetrabenzoporphyrine zu synthetisieren.^[20] Es scheint tatsächlich so, dass **9** ein reines Zufallsprodukt war. Das neue Triphyrinsystem **7** könnte die Grundlage für eine eigenständige Metallkomplexchemie der Subporphyrine bilden.

Seit langem suchen Porphyrinchemiker nach Carbaphyrin (**10**), da **10** gewissermaßen das fehlende Bindeglied zwischen Annulen und Porphyrinen ist (angedeutet durch die fetten Linien in Schema 3). Formal kann **10** durch den Ersatz der inneren N- und NH-Substituenten des Porphyrins durch CH- bzw. CH_2 -Gruppen erhalten werden. Bislang ist die Synthese von **10** selbst noch nicht gelungen, allerdings gelang die Herstellung von Verbindungen auf dem Weg zu **10**, z.B. von Inden enthaltenden Porphyrinoiden wie **11**^[21] oder von Tetraazuliporphyrin **12**^[22] mit einem inneren All-Kohlenstoff-Gerüst, wie es auch **10** aufweist.

Jüngst gelang Latos-Grażyński und Mitarbeitern eine weitere Annäherung an **10**, indem sie den tetraarylierten Verwandten **13** von **12** durch die einfache Lindsey-Kondensation von Azulen mit Arylaldehyden herstellten.^[2] Damit



Schema 3. Porphyrinoide mit N/CH-Austausch; **10** ist bislang unbekannt.

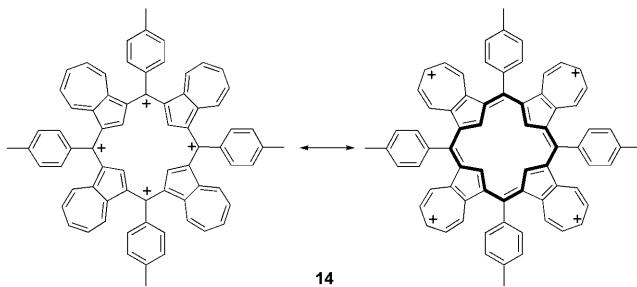


Schema 4. Stereoisomere **13a** ($\alpha\alpha\alpha\alpha$) und **13b** ($\alpha\beta\alpha\beta$).

unterscheidet sich die Synthese von **13** deutlich von jener von **12** aus *para*-Formaldehyd und Azulen, die nur in Gegenwart von Florisil als Katalysator in zufriedenstellender Ausbeute gelang. **13** (in 97% Ausbeute erhalten!) liegt, was nicht überraschend ist, als Stereoisomerengemisch vor, in dem die beiden Stereoisomere **13a** und **13b** deutlich dominieren (Schema 4). Interessanterweise sind dies gerade die beiden Isomere (von vier möglichen), die bei einer statistischen Synthese in der geringsten Ausbeute erhalten werden sollten: **13a** mit einer $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - (12.5% Wahrscheinlichkeit) und **13b** mit einer $\alpha\beta\alpha\beta$ -Orientierung (12.5% Wahrscheinlichkeit) der Arylsubstituenten.^[23] Bei beiden Isomeren liegen im Kristall je zwei gegenüberliegende Azulenreste im Calix[4]azulen-Gerüst in einer Ebene. Bei **13a** zeigen die beiden anderen Azuleneinheiten in eine Richtung und bilden eine Art Boot, bei **13b** entsteht hingegen ein Sessel, weil die verbleibenden Azulenreste in entgegengesetzte Richtungen weisen.

Das π -System von **10** (18 π -Hauptkonjugationsweg) ist nicht durch Oxidation von **13** (oder **12**) zugänglich, ohne dass dabei positive Ladungen oder sp^3 -hybridisierte C-Atome innerhalb der Azuleneinheiten eingeführt und/oder H-Atome umgeordnet werden, damit im Inneren des Porphyrins die notwendigen CH_2 -Gruppen entstehen können. Allerdings hat **13** die richtige Zahl von inneren H-Atomen, um als Vorstufe für ein Dehydroquatyridin-Derivat zu fungieren, das einen 16 π -Hauptkonjugationsweg enthält (Schema 5, fette Linien) und als oxidiertes Derivat von **13** verstanden werden kann. Formal müssen von **13** vier Hydridionen abstrahiert werden, um diese Oxidationsstufe zu erreichen. Mithilfe von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) gelang laut 1H -NMR-Spektroskopie in Dichlormethan die stufenweise Oxidation von **13** (beide Isomere) über das Mono- zum Di- und weiter zum Trikation. Allerdings führte erst die Zugabe von $HBF_4 \cdot OEt_2$ zur Bildung des Tetrakations **14**. Zwar gelang keine röntgenographische Charakterisierung, die Erzeugung des Tetrakations **14** konnte jedoch NMR- und UV/Vis-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Beim Übergang von **13a/b** zu **14** ändert sich das UV/Vis-Spektrum deutlich: Die typischen Banden des freien Azulens, wie sie im Spektrum von **13a/b** sichtbar sind, werden durch intensive Absorptionen im sichtbaren Bereich ersetzt. Die intensivste dieser Banden (Maximum bei 588 nm) ähnelt ei-



Schema 5. Kanonische Strukturen des Tetratoly-Tetraazuliporphyrin-Tetrakations **14**; fett: 16π -Hauptkonjugationsweg des Dehydroquatyriν.

ner typischen Porphyrin-Soret-Bande, kommt den spektroskopischen Eigenarten von Azulen-Methylium-Salzen aber näher. Die Entstehung des Tetrakations wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestätigt, denn die entstandenen Spektren waren deutlich einfacher als die der Vorstufen **13a/b** und standen in Einklang mit einer D_{4h} - oder S_2 -Symmetrie von **14**. DFT-Rechnungen ergaben eindeutig eine S_2 -Symmetrie. Interessanterweise verursachen die inneren Protonen der Azuleneinheiten ein Signal bei 11.34 ppm – **14** ist demnach nicht aromatisch. Diese Tieffeldverschiebung ist wahrscheinlich durch die Kombination aus einem paratropen Ringstrom (16 π -Dehydroquatyriν) und der Verteilung der positiven Ladung im Innern des Moleküls bedingt. Detaillierte NMR-Studien ermöglichen die Zuordnung aller Kohlenstoffsignale. Damit konnte die Ladungsverteilung im Kohlenstoffgerüst aufgedeckt und mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen verglichen werden. In beiden Fällen wurde die kanonische Struktur links in Schema 5 als diejenige bestimmt, die der dominanten Ladungsverteilung entspricht. Bei der Reaktion mit Wasser wird dann auch tatsächlich ein Hydroxidion an eine *meso*-Position von **14** addiert.

Die Synthese des Tetrakations **14** ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu All-Kohlenstoff-Porphyrinen, aber auch von dieser Tatsache abgesehen ist **14** eine hochinteressante Spezies, die Stoffklassen wie Azulene, Arene, Calixarene und Carbokationen miteinander verbindet. Die berechnete Struktur lässt darauf schließen, dass sich **14** als Rezeptor für schwach bindende Anionen eignet. Zudem eröffnen sich durch die gute Zugänglichkeit von **14** und die Variation der die Ladungsverteilung beeinflussenden *meso*-Arylgruppen Anwendungsmöglichkeiten in der molekularen Elektronik.

Die beiden Arbeiten zum Tribenzotriphyrin[2.1.1] **7** und zum Tetraaryl-Tetraazuliporphyrin-Tetrakation **14** sind bemerkenswerte Beiträge zur Porphyrinchemie. Sie stimulieren weitere Forschungen auf dem Gebiet der ungewöhnlichen Porphyrinoide und demonstrieren das große Potenzial dieser Verbindungen als funktionale Materialien.

Eingegangen am 3. März 2009
Online veröffentlicht am 7. Mai 2009

- [1] Z.-L. Xue, Z. Shen, J. Mack, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, X.-Z. You, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16478–16479.
- [2] N. Sprutta, S. Maćkowiak, M. Kocik, L. Szterenberg, T. Lis, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3387–3391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3337–3341.

- [3] Beispiele: a) D. Wróbel, A. Dudkowiak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *448*, 617–640; b) S. Takagi, M. Eguchi, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. C* **2006**, *7*, 104–126; c) C. M. Drain, J. T. Hupp, K. S. Suslick, M. R. Wasielewski, X. Chen, Xin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 243–258; d) T. Umeysama, H. Imahori, Hiroshi, *Photosynth. Res.* **2006**, *87*, 63–71.
- [4] Beispiele: a) D. Sánchez-García, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 215–232; b) J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1–54.
- [5] Beispiele: a) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175; b) J. L. Sessler, A. Gebauer, S. J. Weghorn in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 55–124.
- [6] a) S. Nardis, D. Monti, R. Paolesse, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, *2*, 355–374; b) R. Paolesse in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 201–232.
- [7] a) I. Gupta, M. Ravikanth, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 468–518; b) L. Latos-Grażyński in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, 361–416.
- [8] H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795–1804; J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins*, Pergamon, Oxford, **1997**.
- [9] a) Y. Inokuma, A. Osuka, *Dalton Trans.* **2008**, 2517–2526; b) T. Torres, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2900–2903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2834–2837.
- [10] A. Meller, A. Ossko, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 150–155.
- [11] Y. Inokuma, J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoo, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 975–978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 961–964.
- [12] Y. Inokuma, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4747–4761; siehe auch: Y. Takeuchi, A. Matsuada, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8271–8281.
- [13] N. Kobayashi, Y. Takeuchi, A. Matsuada, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 772–774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 758–760.
- [14] R. Myśliborski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, T. Lis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3752–3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3670–3674.
- [15] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5403–5406.
- [16] A. Regev, T. Galili, C. J. Medforth, K. M. Smith, K. M. Barkigia, J. Fajer, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2520–2526.
- [17] Siehe im Unterschied dazu die gewellte Konformation von Tetrabenzotetraphenylporphyrin: R.-J. Cheng, Y.-R. Chen, S. L. Wang, C. Y. Cheng, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1353–1360.
- [18] Beispiele: a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, Johann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262–264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257–259; b) H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2945–2946; c) H. Furuta, T. Ishizuka, A. Osuka, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5748–5757.
- [19] Siehe z.B. die Bildung eines Triphyrin[3.1.1]-Systems: A. Krivokapic, A. R. Cowley, H. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1089–1096.
- [20] S. Ito, T. Murashima, H. Uno, N. Ono, *Chem. Commun.* **1998**, 1661–1662.
- [21] T. D. Lash, J. L. Romanic, M. J. Hayes, J. D. Spence, *Chem. Commun.* **1999**, 819–820.
- [22] D. A. Colby, T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1031–1033.
- [23] Typische Benennung von Porphyrin-Stereoisomeren: α entspricht dem Substituenten über, β dem unter der Porphyrin-ogen)-Ebene.