

Glückszahl Sieben: Charakterisierung stabiler, T-förmiger Kupfer(II)-Komplexe von [32]Heptaphyrinen**

Piotr J. Chmielewski*

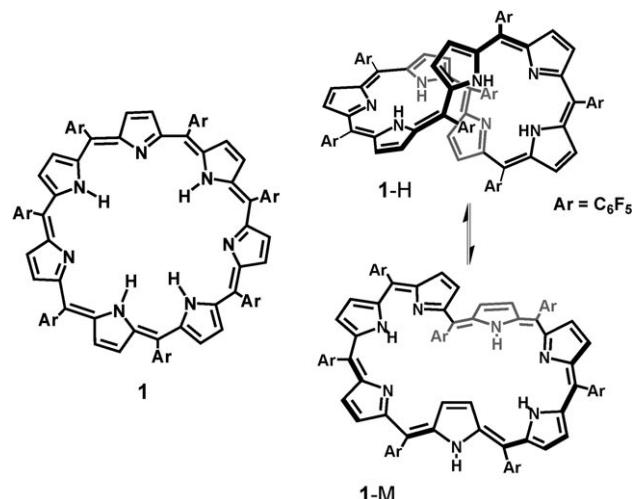
Professor Alan L. Balch gewidmet

Expandierte Porphyrine · Kupfer · Makrocyclen · Porphyrinoide

Porphyrine sowie ihre Analoga und Homologen sind vielseitig verwendbar und fungieren darüber hinaus als Laborsysteme, die allein mit der Absicht entwickelt werden, eine bestimmte Art von Struktur oder Reaktivität hervorzubringen. So können ihre optischen Eigenschaften, darunter ihre Lumineszenz und Zwei-Photonen-Absorption, ihre multimodale Koordinationsfähigkeit, Redoxvorgänge, die entweder mit dem makrocyclischen Ring oder einem koordinierten Metallzentrum in Zusammenhang stehen, sowie ihre Chiralität und Aromatizität durch maßgeschneiderte Synthesen über einen weiten Bereich eingestellt oder fein abgestimmt werden. Es überrascht daher nicht, dass sich das Gebiet der Porphyrinoide unentwegt vergrößert und immer wieder neue Systeme gefunden werden, die sich auf den ersten Blick gleichen und deren Verschiedenartigkeit sich erst nach genauerer Untersuchung offenbart.

Eine Gruppe von expandierten Porphyrinen umfasst eine Reihe von Porphyrin-Homologen, bestehend aus Makrocyclen, die mehr als vier konjugierte Pyrrol-Einheiten im Ring enthalten. Unter den expandierten Porphyrinen zählt ein System aus sieben Pyrrolen, das meso-Heptaaryl[32]heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) (**1**), wohl zu den vielseitigsten und faszinierendsten Molekülen. Ursprünglich wurde dieser Makrocyclus als eines der Produkte einer stochastischen Kondensation von Pyrrol und Pentafluorbenzaldehyd erhalten;^[1] eine viel bessere Ausbeute wurde aber mit einer rationalen Synthese erzielt, die vordefinierte Tri- und Tetrapyrrol-Fragmente einsetzt.^[2] Die Heptaphyrine sind nicht planar, und wie gezeigt wurde, hängt die Geometrie des Moleküls von verschiedenen Faktoren ab, etwa dem meso-Substituenten, dem Lösungsmittel, der Temperatur und einer Protonierung.^[3] Die Gestalt des Ringes beeinflusst die Aromatizität des konjugierten Systems: Es kann z.B. schwache paratropie Ringstromeffekte zeigen, wenn der Ring eine unsymmetrische Zahl-Acht- oder Hückel-Konformation **1-H** einnimmt, bei der sämtliche Stickstoffatome zum Inneren des Makrocyclus weisen; ein deutlicher diatoper Ringstrom resultiert hinge-

gen aus der Bildung eines Möbius-Bandes **1-M** (Schema 1).^[3] Die letztgenannte Ringkonformation scheint im Fall des meso-Heptakis(2,6-dichlorphenyl)-Derivats stabiler zu sein



Schema 1. Konformationsgleichgewicht des Heptaphyrins **1**.

und kann durch Koordination eines Palladium(II)-Ions an drei Stickstoffatome und ein Pyrrol-β-Kohlenstoffatom des Makrocyclus fixiert werden.^[4] In der Acht-förmigen Konformation **1-H** zeichnen sich die Heptaphyrine durch zwei nichtäquivalente Koordinationszentren aus. Eines davon besteht aus vier Pyrrolen, die einen Porphyrin-ähnlichen Donorsatz bilden, und das andere umfasst drei Pyrrol-Stickstoffdonoren.^[2] Dies bringt die Bildung unsymmetrischer Metallkomplexe mit sich, auch nach Insertion derselben Ionenart in beide Zentren. Andererseits sind in Anbetracht der Flexibilität des makrocyclischen Rings und der Fähigkeit der Pyrrol-β-Kohlenstoffatome zur σ-Bindungsbildung mit Metallionen auch andere Koordinationsweisen möglich. Anscheinend bestimmen die Eigenschaften des eintretenden Metalls die Koordinationsweise des Makrocyclus.

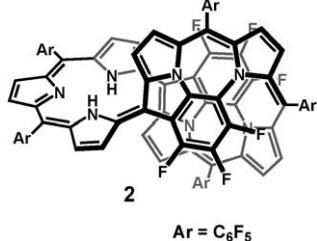
Ein einzigartiges Merkmal des Heptaphyrins, das Pentafluorphenyl-Substituenten an den meso-Positionen trägt, ist die außergewöhnlich leichte nucleophile Substitution von Fluoratomen durch Pyrrol-Stickstoffatome, durch die mono-, di- oder tetra-N-kondensierte Systeme entstehen. Diese Reaktivität, die anfänglich Schwierigkeiten bei der Kristallisa-

[*] Prof. P. J. Chmielewski

Department of Chemistry, Universität Wrocław
Joliot-Curie 14, 50383 Wrocław (Polen)
Fax: (+48) 71-32-82348
E-Mail: pjc@wchuwr.pl

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Hochschulen mit dem Stipendium PBZ-KBN-118/T09/2004 gefördert.

tion des unveränderten Heptaphyrins verursachte, eröffnet einen Zugang zum starren, vierfach kondensierten chiralen System **2**, das nur einen Tripyrrol-Donorsatz enthält.^[2]



Die Insertion von Zink(II)- oder Kupfer(II)-Ionen in das Tetrapyrrol-Fragment des unveränderten Heptaphyrins **1** in der Zahl-Acht-Konformation verläuft bei Raumtemperatur quantitativ, wogegen unter diesen Bedingungen keine Metallierung des Tripyrrol-Fragments stattfindet.^[5] Die Beteiligung von vier aufeinander folgenden Pyrrolen an einer Koordination stabilisiert eindeutig die Zahl-Acht-Konformation des Makrocyclus und verhindert die Bildung der kondensierten Systeme. Ein Versuch, Bor(III) in den Kupfer(II)-Komplex des Heptaphyrins einzuführen, hatte bemerkenswerterweise eine Ringspaltung zu einem annularen Tripyrrol-System, in Form von Subporphyrinatobor(III), und einem Kupfer(II)-Komplex eines regulären Tetrapyrrolporphyrins zur Folge.^[5]

Dennoch sind Dimetallkomplexe mit Kupfer(II) im Tripyrrolzentrum eines unveränderten Heptaphyrins leicht zugänglich.^[6] Derartige Systeme mit Zink oder Kupfer(II) im Tetrapyrrolzentrum sind trotz der äußerst ungewöhnlichen Koordinationsumgebung, die das Tripyrrol-Segment dem Kupfer(II)-Ion bietet, stabil. Infolge der Einschränkungen, die von den übrigen Teilen des Makrocyclus herrühren, ordnet sich der NNN-Donorsatz in der Weise an, dass er das Metallion in einer T-förmigen Koordinationsumgebung bindet. Komplexe mit dreifach koordiniertem Kupfer(II)-Zentrum sind sehr selten, und bislang wurde in allen eine reguläre trigonale Koordinationsumgebung festgestellt.^[7–9] Komplexe von dreifach koordiniertem Kupfer(I) sind demgegenüber recht häufig,^[10] doch abgesehen von wenigen Ausnahmen^[11] nehmen auch sie eher eine reguläre trigonale als eine T-förmige Struktur ein. Das Kupfer(II)-Ion in den Heptaphyrin-Komplexen sollte koordinativ hochgradig ungesättigt sein und nach einem vierten Donor verlangen. In den Festkörperstrukturen der Bis(kupfer(II))- und Kupfer(II)-Zink-Komplexe von Heptaphyrin (Abbildung 1) befinden sich zwei Pyrrol-β-Kohlenstoffatome über dem Kupfer(II)-Ion innerhalb eines Abstands, der kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien ist (2.5–2.8 Å).^[6] Zudem weisen DFT-Rechnungen auf eine anziehende Cu–(C=C)-Wechselwirkung hin. Eine solche unterstützende Kupfer-Aren-Wechselwirkung tritt dagegen nicht im festen Zustand bei dem Komplex des tetra-N-kondensierten Heptaphyrins **2** auf, der daher als ein echtes Beispiel einer T-förmigen Kupfer(II)-Koordination anzusehen ist (Abbildung 2). Zu beachten ist, dass die T-förmige Struktur nicht die einzige ist, die der Koordinationskern

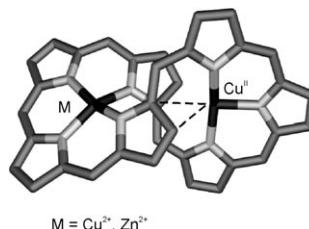


Abbildung 1. Stabmodell der Molekülstruktur der Dimetall-Heptaphyrin-Komplexe, die ein T-förmig koordiniertes Kupfer(II)-Zentrum enthalten. Die zusätzlichen Wechselwirkungen eines der Pyrrol-Kohlenstoffatome mit dem Kupferion sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Wasserstoffatome und Pentafluorphenyl-Substituenten sind weggelassen.

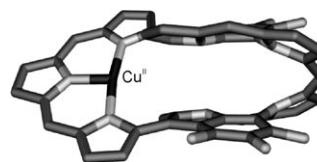


Abbildung 2. Stabmodell der Molekülstruktur des Kupfer(II)-Komplexes des tetra-N-kondensierten Heptaphyrins. Nur kondensierte Aryl-Substituenten sind gezeigt. Wasserstoffatome sind weggelassen.

in den Komplexen von **2** einnehmen kann. Zuvor wurden verzerrt tetraedrische Bor(III)-Komplexe mit einem ergänzenden Hydroxy- oder Alkoxyliganden bei diesem Makrocyclus charakterisiert.^[2]

Diese neuartigen Komplexe mit dreifach koordiniertem Kupfer(II)-Zentrum sind isolierbar, allerdings scheint es, dass ihre Stabilität in hohem Maße auf dem Ligandenaufbau, verstärkt durch die Metallkoordination oder durch die Anellierung im Tetrapyrrol-Segment, beruht. Das Metallzentrum in der T-förmigen Umgebung lässt sich jedoch leicht reduzieren, was sich im auffallend hohen Wert seines Reduktionspotentials widerspiegelt^[6] und eine entsprechende Stabilisierung des einwertigen Kupferions mit sich bringt.^[9]

Systeme, die T-förmig koordinierte d-Block-Elemente enthalten, sind erwartungsgemäß hoch reaktiv. Es gibt jedoch Beispiele von strukturell charakterisierten Komplexen der späten Übergangsmetalle wie Silber(I),^[12] Cobalt(I),^[13] Palladium(II)^[14,15] oder Platin(II)^[16] mit verschiedenen Liganden, in denen die Umgebung des Zentralions T-förmig ist. Einige von diesen Komplexen werden allerdings durch agostische Wechselwirkungen mit C-H-Fragmenten von distalen Teilen des Liganden stabilisiert. Alle diese Komplexe sind diamagnetische 14- oder 16-Elektronen-Spezies, mit Ausnahme eines paramagnetischen d⁹-Nickel(I)-Carbonylkomplexes.^[17]

Der Paramagnetismus der Heptaphyrin-Komplexe, der für ihre Formulierung als Kupfer(II)-Systeme ausschlaggebend ist, wurde durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und EPR-Spektren der Festkörper nachgewiesen. Aus spektroskopischer Sicht am wertvollsten sind Spin-Hamilton-Daten, gewonnen aus dem EPR-Spektrum des „Originalsystems“, d. h. aus dem Kupferkomplex des tetra-N-kondensierten Heptaphyrins. Die Parameter, die sich ein-

deutig von denen oktaedrischer, quadratisch-planarer, tetraedrischer oder trigonaler Umgebungen unterscheiden, können als Referenz zur Identifizierung der T-förmigen Struktur in anderen Systemen von Nutzen sein, etwa für T2-Zentren von Multi-Kupfer-Oxidasen^[18] oder bei kurzlebigen Spezies mit ähnlichen Merkmalen der Koordinationssphäre. Da die **g**- und **A**-Tensoren in den Systemen mit einer T-förmigen Kupferumgebung nicht koaxial sind, scheinen jedoch Hochfrequenz-EPR-Messungen eine bessere Trennung von Zeeman- und Hyperfein-Tensorkomponenten zu ermöglichen, die für die vollständige Interpretation des magnetischen Verhaltens und die Identifizierung des Grundzustandes des Metallzentrums erforderlich sind.

Während die magnetischen Eigenschaften des Bis(kupfer(II))heptaphyrin-Komplexes im festen Zustand auf einen magnetischen Austausch schließen lassen, der im Einklang mit dem Vorliegen antiferromagnetisch wechselwirkender Zentren steht, ist der Magnetismus dieses Systems in Lösung weniger gut verstanden. Die antiferromagnetische Kopplung der paramagnetischen Zentren sollte erwartungsgemäß zu einer umgekehrten „Anti-Curie“-Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von der Temperatur in den Lösungs-¹H-NMR-Spektren führen. Dies bedeutet, dass paramagnetisch verschobene Protonensignale sich ihrer diamagnetischen Grenze bei tiefen Temperaturen nähern sollten, während für den Bis(kupfer)heptaphyrin-Komplex ein „normales“ Curie-Verhalten zu beobachten ist und nicht auf eine antiferromagnetische Kopplung in Lösung hindeutet. Die Signale im Lösungs-¹H-NMR-Spektrum sind äußerst schmal und bei Raumtemperatur über den Bereich von $\delta = -27\text{--}40$ ppm verteilt. Wenn die Spindichte von dem Metallion hauptsächlich über das σ -Gerüst zum Liganden hin delokalisiert ist (wie im Fall des Metall-(d_{x²-y²})¹-Grundzustandes), ist lediglich eine isotrope Tieffeldverschiebung für die Pyrrol-Protonen zu erwarten.^[19,20] Der Wechsel der chemischen Verschiebung könnte auf die Beteiligung einer radikalischen Elektronenstruktur hindeuten, ähnlich wie sie zuvor bei oxidierten Kupfer(II)-Komplexen von Porphyrinen oder Bili-verdin-Analoga beobachtet wurde.^[21] Eine solche Metallradikalspezies könnte hier durch einen intramolekularen Redoxvorgang entstehen, an dem ein dreifach koordiniertes Kupferzentrum und der Heptaphyrin-Ring beteiligt sind. Ist die Bildung des gemischvalenten Kupfer(I)-Kupfer(II)-Oxo-Heptaphyrin-Komplexes (Abbildung 3), die in Gegenwart von Peroxiden stattfindet, einmal verstanden, könnte man als nächstes versuchen, die Struktur mit Kupfer(II) im Tetra- und Kupfer(I) im Tripyrrol-Segment des Ein-Elektronen-oxidierten Heptaphyrins zu erhalten.^[6] Ein System, das ein derart ungewöhnliches Strukturmerkmal enthält, wie es bei den

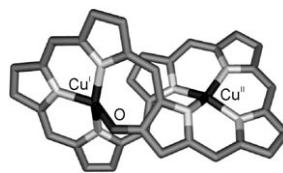


Abbildung 3. Stabmodell der Molekülstruktur des gemischvalenten Kupfer-Oxo-Heptaphyrin-Komplexes. Wasserstoffatome und Pentafluorphenyl-Substituenten sind weggelassen.

Heptaphyrin-Kupfer(II)-Komplexen zu beobachten ist, verdient ohne Frage eine weitere umfassende Erforschung.

Eingegangen am 6. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 10. Dezember 2009

- [1] J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190.
- [2] S. Saito, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9095.
- [3] S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657.
- [4] Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shiba-ta, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681.
- [5] S. Saito, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5591.
- [6] S. Saito, K. Furkawa, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8086.
- [7] C. Hasselgren, S. Jagner, I. Dance, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1269.
- [8] P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270.
- [9] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–202, 217.
- [10] S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*–195, 13.
- [11] J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, A. Meetsma, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4442.
- [12] H. Lang, M. Leschke, M. Rheinwald, M. Melter, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 254.
- [13] M. Ingleson, H. Fan, M. Pink, J. Tomaszewski, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1804.
- [14] J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184.
- [15] M. Yamashita, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5344.
- [16] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651.
- [17] N. A. Eckert, A. Dinescu, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7702.
- [18] a) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563; b) E. I. Solomon, R. K. Szilagyi, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419.
- [19] G. M. Godziela, H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2237.
- [20] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1992.
- [21] A. L. Balch, M. Mazzanti, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12206.