

Porphyrine im Umbruch: invertiert, expandiert, kondensiert**

Francis D'Souza*

Hexaphyrin · Makrocyclen · Porphyrinoide · Sapphyrin · Supramolekulare Chemie

Makrocyclische Verbindungen sind in der Natur weit verbreitet. Ein Beispiel sind die Porphyrine (Abbildung 1), bekannt als „Pigmente des Lebens“, mit interessanten biochemischen und optoelektronischen Funktionen. In den vergangenen Jahren sind neuartige Porphyrinanaloge (Porphyrinoide) mit verbesserten Strukturen, bemerkenswerter Reaktivität und einzigartigen Eigenschaften entwickelt worden, die normalen Porphyrinen nicht zugänglich sind (z. B. einstellbare Aromatizität und Koordination mehrerer Metalle).^[1] Zwei wichtige Vorgehensweisen waren dabei die Änderung des Verknüpfung zwischen den Pyrroleinheiten und die Aufweitung des konjugierten Ringsystems.

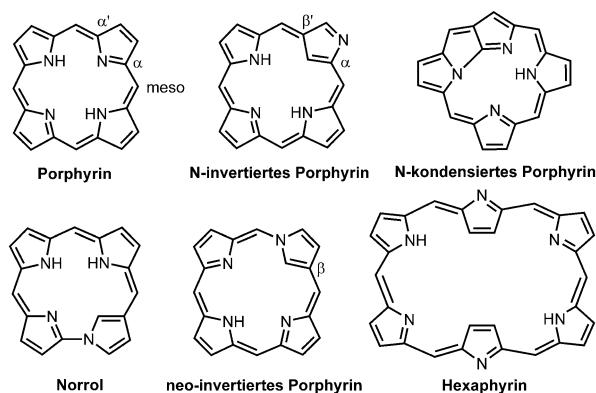


Abbildung 1. Strukturformeln von Porphyrin und ausgewählten Analoga.

de) mit verbesserten Strukturen, bemerkenswerter Reaktivität und einzigartigen Eigenschaften entwickelt worden, die normalen Porphyrinen nicht zugänglich sind (z. B. einstellbare Aromatizität und Koordination mehrerer Metalle).^[1] Zwei wichtige Vorgehensweisen waren dabei die Änderung des Verknüpfung zwischen den Pyrroleinheiten und die Aufweitung des konjugierten Ringsystems.

Porphyrine enthalten vier Pyrrolringe, die an ihren α -Positionen über die Meso-Kohlenstoffatome verbrückt sind. Ändert man diesen Verknüpfungsmodus, so resultieren N-invertierte Porphyrine (Abbildung 1) mit einem α,β' -verknüpften (invertierten) Pyrrolring; die ersten solchen Verbindungen wurden 1994 unabhängig in den Gruppen von Furuta und Lato-Grażyński entworfen und synthetisiert.^[2–4] Ein invertiertes Pyrrol ist viel reaktiver als die α,α' -ver-

knüpften Pyrrole in normalen Porphyrinen.^[5] Beispielsweise kann es Ringkondensationen unter Bildung von N-kondensierten Porphyrinen eingehen.^[5] Im Jahr 2011 stellten Furuta und Mitarbeiter den ersten Tetrapyrrol-Makrocyclus mit einer C-N-verknüpften Bipyrrroleinheit vor und benannten die Verbindung als Norrol.^[6] Im selben Jahr berichteten Lash et al. über ein neo-invertiertes Porphyrin,^[7] das ebenfalls ein N-verknüpftes Pyrrol enthält und für eine weitere wichtige Klasse von Porphyrinisomeren steht.^[7]

Auch die Aufweitung des Porphyrin-Makrocyclus ist ein wichtiger Ansatz auf dem Weg zu neuartigen Porphyrinoiden, z. B. zu Hexaphyrin. Größere Makrocyclen sind flexibler und bieten mehr Raum in ihrem Inneren. Daher nehmen expandierte Porphyrine diverse Konformationen ein, und sie können an mehr als ein Metallatom auf einmal koordinieren. Durch Variation der Konformation und des Redoxzustands von expandierten Porphyrinen lassen sich sowohl Hückel- als auch Möbius-Aromatizität erzielen.^[8]

Vor diesem Hintergrund wurde nun postuliert, dass eine Kombination von Inversion und Expansion zu noch erstaunlicheren Strukturen führen sollte. Xie und Mitarbeiter entwickelten daher eine neue Synthesestrategie, die eine direkte Verknüpfung zweier invertierte Pyrrole vorsieht (Abbildung 2).^[9,10] Die invertierten Pyrrole wurden an den beiden Enden eines Pentapyrrans positioniert. Anschließend lieferte eine Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) das neuartige Porphyrinoid **1** mit zwei direkt $\beta,\alpha-\alpha,\beta$ -verknüpften Pyrroleinheiten. Diese Verbindung wurde als Dihydrosapphyrin^[9] bezeichnet. Ihre stark verdrehte Konformation ist die Folge des Vorliegens einer ungewöhnlich verknüpften Bipyrrroleinheit und eines sp^3 -hybridisierten Meso-Kohlenstoffatoms. Wurde dieses Porphyrinoid **1** mit Et_3N behandelt, so verengte sich der Makrocyclus unter Bildung des Pyrrolynorrols **2**, das in 90 % Ausbeute erhalten wurde. Anschließende Behandlung mit DDQ induzierte eine Ringaufweitung zu **3**, bei welcher die periphere Pyrroleinheit in den Pentapyrrol-Makrocyclus integriert wurde. Die Bildung und Spaltung der C-N-Bindungen zwischen den Pyrrolringen spielt offensichtlich eine wichtige Rolle bei diesen Reaktionen. Verbindung **3** hat einen Pentapyrrol-Makrocyclus mit drei Meso-Kohlenstoffatomen und kann daher als eine Isosmaragdyrin angesehen werden. Dichtefunktionalrechnungen zufolge liegt **3** energetisch deutlich unter **2**, was die leichte Umwandlung von **2** in **3** erklären könnte.

[*] Prof. Dr. F. D'Souza

Department of Chemistry, University of North Texas
1155 Union Circle, #305070, Denton, TX 76203-5017 (USA)
E-Mail: Francis.DSouza@UNT.edu

[**] Ich danke der National Science Foundation (140188) für Unterstützung.

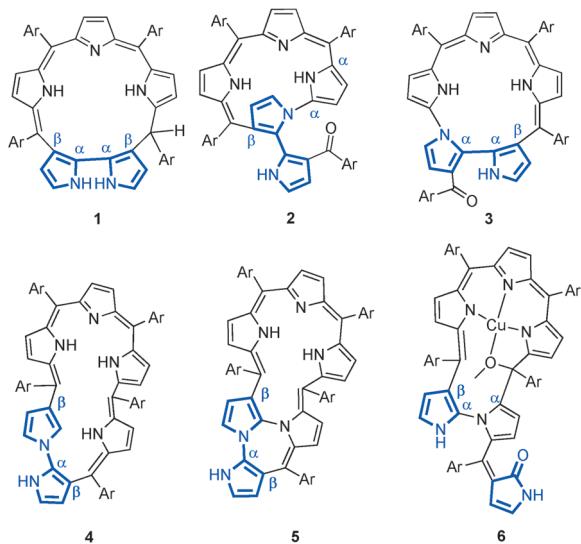


Abbildung 2. Strukturen ausgewählter expandierter Porphyrinoide mit direkt verknüpften invertierten Pyrrolringen (blau).^[9,10] Ar = Pentafluorphenyl.

Anschließend untersuchten Xie und Mitarbeiter die Cyclisierung eines Hexaphyrans mit zwei endständigen invertierten Pyrrolen, wobei sie das neo-invertierte Hexaphyrin **4** erhielten.^[10] Diese Verbindung enthält eine $\beta,N\text{-}\alpha,\beta$ -verknüpfte Bipyrroleinheit und ist sehr reaktiv. Die stark verdrehte Konformation bedingt einen sehr kleinen C··N-Abstand von 3.102 Å zwischen zwei Pyrrolringen im Kristall, welcher die Bildung einer C-N-Bindung zwischen diesen beiden Atomen begünstigen könnte. Folgerichtig führte die Oxidation von **4** mit DDQ über eine Ringkondensation durch diese C-N-Verknüpfung zu dem neo-invertierten Hexaphyrin **5** mit beispiellosem 5,5,5,7-Tetracyclus. Das Hexaphyrin **5** weist einen stark verzerrten C_5N_2 -Siebenring auf, der hoch reaktiv sein könnte, und bereits die Koordination eines Cu^{2+} -Ions in **5** löste eine Ringöffnung zum Pentaphyrin **6** aus. Ähnlich wie bei den Beobachtungen zu **1–3** spielt die Bildung und Spaltung von C-N-Bindungen zwischen Pyrrolringen auch bei Ringschluss und -öffnung von **4–6** eine wichtige Rolle.

Alle Verbindungen **1–6** sind stark verdreht. Beim Pyrrolynorrol **2** ist der Grund für diese Verzerrung eine sterische Hinderung durch die periphere Pyrroleinheit; in Konsequenz ist **2** nichtaromatisch, während Norrol aromatisch ist.^[6] Die Bildung von Zn-**2** durch Koordination eines Zn^{2+} -Ions erhöht die Starrheit des Moleküls deutlich und führt zu einer verstärkten Fluoreszenz bei 736 nm (Abbildung 3a). Ähnlich wie **2** zeigt auch das neo-invertierte Hexaphyrin **4** wegen seiner verdrehten und flexiblen Struktur eine vergleichsweise schwache Fluoreszenz bei ca. 900 nm. Der Übergang zum neo-invertierten Hexaphyrin **5**, mit dem zusätzlichen Siebenring, erhöht die Starrheit aber erheblich. Daher fluoresziert **5** viel stärker als **4** (Abbildung 3b).

Die invertierten Pyrrole sind deutlich reaktiver als die α,α' -verknüpften Pyrrole von Porphyrinen. Zur leichteren Synthese werden die invertierten Pyrroleinheiten üblicherweise durch normale voneinander getrennt. Abweichend davon entwickelten Xie et al. eine effektive Synthesestrategie

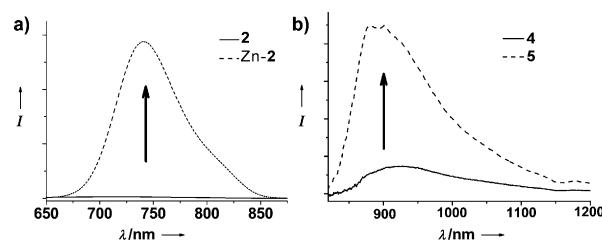


Abbildung 3. Verstärkung der Fluoreszenz von **2** und **4** durch Umwandlung in Zn-**2** bzw. **5**.

für ihre neuartigen invertierten Porphyrinoide über den oxidativen Ringschluss von linearen Oligopyrranen mit zwei endständigen invertierten Pyrrolen.^[9,10] Dieser Ansatz bewährte sich bei der Synthese der ersten expandierten Porphyrinoide mit zwei direkt verknüpften invertierten Pyrrolen, die eine einzigartige kooperative Reaktivität zeigten: Verengung, Aufweitung, Kondensation und Öffnung der Makrocyclen gelangen unter milden Bedingungen. Verschiedene Porphyrinoide mit beispielloser Bipyrrolverknüpfung ($\beta,\alpha\text{-}\alpha,\beta$, $\alpha,\alpha\text{-}N,\beta$, $N,\alpha\text{-}\alpha,\beta$, $\beta,N\text{-}\alpha,\beta$, $\beta,N\text{-}\alpha,\beta$ und $\beta,\alpha\text{-}N,\alpha$) wurden synthetisiert, und die Bedeutung von C-N-Bindungen zwischen Pyrrolringen für diese Umwandlungen wurde demonstriert.

Zusammenfassend führen oxidative Ringschlussreaktionen von Oligopyrranen mit zwei endständigen invertierten Pyrrolen effektiv zu Porphyrinoiden mit zwei direkt verknüpften, kooperativ reagierenden invertierten Pyrrolringen. Durch diesen Ansatz werden neuartige Porphyrinoide mit ungewöhnlicher Pyrrolverknüpfung und einzigartigen Eigenschaften zugänglich.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4713–4714
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4795–4796

- [1] S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4432–4464.
- [2] H. Furuta, T. Ogawa, T. Asano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767–768.
- [3] P. J. Chmielewski, L. Łatos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiąk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779–781; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805–808.
- [4] J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348–1350; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410–1412.
- [5] A. Srinivasan, H. Furuta, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 10–20.
- [6] K. Fujino, Y. Hirata, Y. Kawabe, T. Morimoto, A. Srinivasan, M. Togano, Y. Miseki, A. Kudo, H. Furuta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6855–6859; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6987–6991.
- [7] T. D. Lash, A. D. Lammer, G. M. Ferrence, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9718–9721; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9892–9895.
- [8] M. Stępień, N. Sprutta, L. Łatos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4288–4340; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4376–4430.
- [9] Y. S. Xie, P. C. Wei, X. Li, T. Hong, K. Zhang, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19119–19122.
- [10] P. C. Wei, K. Zhang, X. Li, D. Y. Meng, H. Ågren, Z. P. Ou, S. Ng, H. Furuta, Y. S. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14069–14073; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14293–14297.

Eingegangen am 3. Februar 2015,
veränderte Fassung am 10. Februar 2015
Online veröffentlicht am 9. März 2015