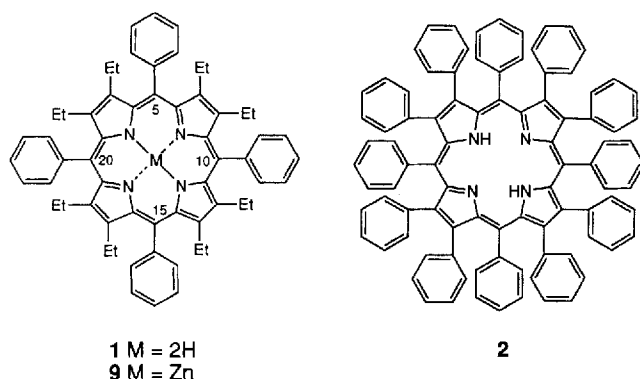


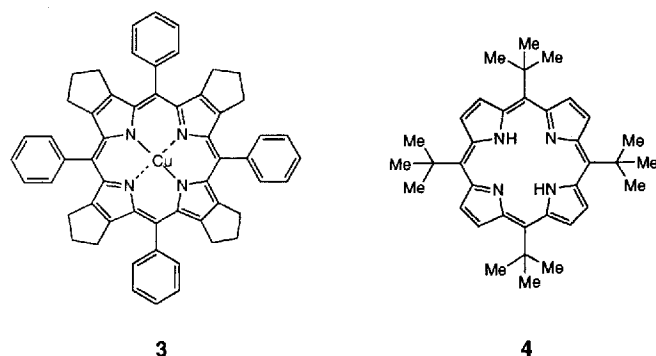
5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin und seine bemerkenswerte Reaktivität in 5,15-Stellung**

Tadashi Ema, Mathias O. Senge, Nora Y. Nelson, Hisanobu Ogoshi und Kevin M. Smith*

2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin $H_2(OEP)$ und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin $H_2(TPP)$ sind gängige Modelle für natürliche Porphyrinsysteme^[1]. Wir zeigten kürzlich, daß das "gemischte" System 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin $H_2(OETPP)$ **1**^[2] zusammen mit Analoga wie Dodecaphenylporphyrin $H_2(DPP)$ **2**^[3] und 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetranitroporphyrin^[4] und mehreren 2,3,7,8,12,13,17,18-Tetraalkano-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinen^[2b, 5] sehr bemerkenswerte physikalische und spektroskopische Eigenschaften hat. Im besonderen konn-



ten wir zum Beispiel zeigen, daß $H_2(OETPP)$ und andere sterisch überladene dodecasubstituierte Porphyrine im Festkörper und in Lösung stark nichtplanare Konformationen aufweisen^[2a, b]. Im Unterschied dazu ist das Kerngerüst im dodecasubstituierten Kupfer(II)-Porphyrin **3** perfekt planar^[6]. Nichtplanare Konformationen, ähnlichen denen von **1** und **2** sollten einfach durch einen oder mehrere *tert*-Butylgruppen an der Porphyrinperipherie erreicht werden können. Wir zeigen nun, daß das prototypische 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin $H_2(TTBP)$ **4** so verbogen ist, daß seine Reaktivität nicht länger der normaler Porphyrine oder der nichtplanarer Porphyrine ähnelt.



[*] Prof. Dr. K. M. Smith, T. Ema [*], Dr. M. O. Senge, N. Y. Nelson
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. +916/752-8995

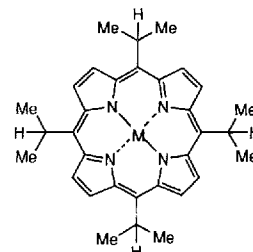
Prof. Dr. H. Ogoshi
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University (Japan)

[*] Ständige Adresse: Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (HL-22252).

Behandlung äquimolarer Mengen von Pyrrol und Pivalaldehyd in hoher Verdünnung (26 mM) unter BF_3 -Katalyse^[7] ergab nur geringe, lediglich spektrophotometrisch nachweisbare Mengen an $H_2(TTBP)$. Wird die Reaktion dagegen mit signifikant höheren Konzentrationen an Reaktanten (150 mM) wiederholt, so kann $H_2(TTBP)$ (λ_{max} ($CHCl_3$) 446, 552, 596, 628 und 692 nm, Abb. 1) in 8.8% Ausbeute isoliert werden. Unter ähnlichen Bedingungen reagiert 2-Methylpropanal mit Pyrrol zu 5,10,15,20-Tetraisopropylporphyrin $H_2(TIPP)$ **5** in 5.1% Ausbeute (λ_{max} (CH_2Cl_2) 420, 524, 560, 602 und 656 nm, Abb. 1). Abbildung 1 zeigt die optischen Spektren von **4** und **5**. Die signifikant größere Rotverschiebung der Absorptionsbanden von **4** legt nahe, daß dieses System stärker von der Planarität abweicht als **5**. Signifikante Rotverschiebungen in den optischen Spektren konnten bereits direkt mit der Nichtplanarität des Porphyrinkerns korreliert werden^[2].

Bisher ist es uns nicht gelungen, eine zufriedenstellende Kristallstrukturanalyse von **4** oder seinen "normalen" Porphyrinderivaten zu erhalten. Eine Einkristallstrukturanalyse von $[Ni(TIPP)]$ **6**, dem Nickelkomplexes von $H_2(TIPP)$, zeigte jedoch, daß der Makrocyclus eine nichtplanare Konformation einnimmt (λ_{max} (CH_2Cl_2) 422, 548 und 590 nm). Diese wird durch eine durchschnittliche Abweichung



5 M = 2H

6 M = Ni

7 M = 4H²⁺

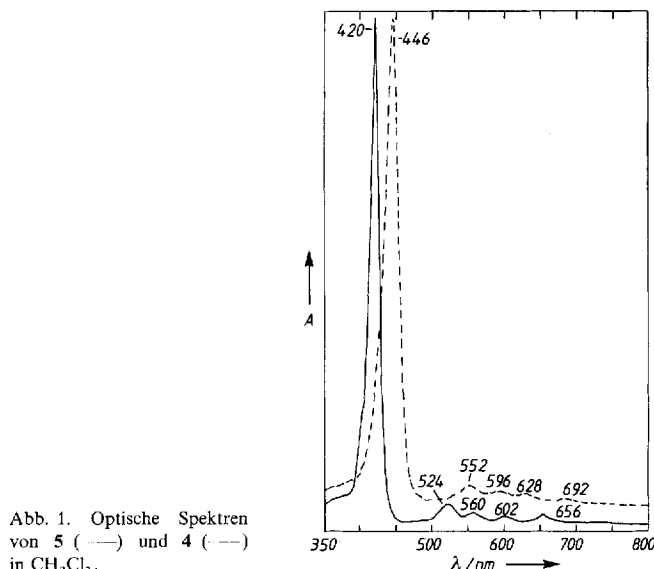


Abb. 1. Optische Spektren von **5** (—) und **4** (---) in CH_2Cl_2 .

der 24 Makrocyclusatome von 0.36 Å aus ihrer besten Ebene angezeigt. Am stärksten aus der Ebene ausgelenkt sind dabei die *meso*-Kohlenstoffatome mit 0.74 Å. Diese Auslenkungen sind größer als die von beispielsweise $[Ni(OEP)]$ ^[9]. Dies zeigt, daß die sterische Wechselwirkung der *meso*-Isopropylgruppen mit benachbarten β -Pyrrol-Wasserstoffatomen zu einer gewissen Verbiegung des Makrocyclus führt (Abb. 2)^[8a, 10]. Aufgrund der im Vergleich mit den entsprechenden TIPP-Derivativen größeren bathochromen Absorptionsverschiebungen für die freie Base $H_2(TTBP)$ und deren Nickel(II)-Komplex (λ_{max} (CH_2Cl_2) 451, 582, 622 nm) schließen wir, daß TTBP erheblich stärker verbogen sein muß als TIPP.

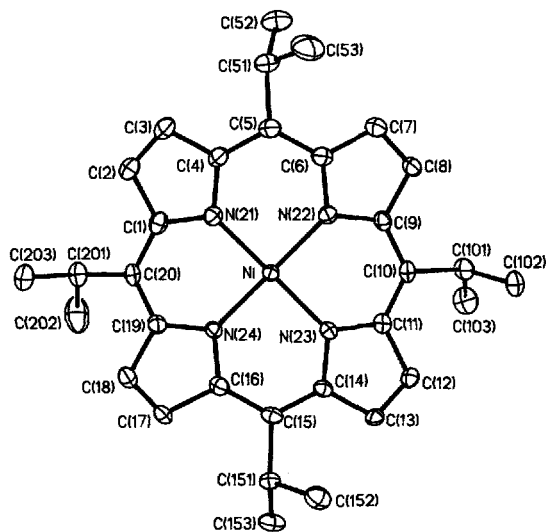


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittliche Ni-N₄-Bindungslänge: 1.896(3) Å; durchschnittlicher Winkel einzelner Pyrrolringe mit der N₄-Ebene: 22.8°.

Obwohl nichtplanare Porphyrine teilweise atypische physikalische und elektrochemische Eigenschaften haben^[2–6], zeigten diese Substanzen (Prototypen **3** und **4**) immer die erwartete Reaktivität. Dies gilt für Metalleinbau und sogar Protonierung, obwohl nichtplanare Porphyrine im Vergleich zu H₂(OEP) und H₂(TPP) starke Basen sind. So liefert beispielsweise die Behandlung von H₂(OETPP) mit HClO₄/MeOH das entsprechende Dikation-Dipchlorat (λ_{max} 464, 624, 678 nm). Analog reagierte unter den gleichen Bedingungen H₂(TIPP) zum Dikation **7**, das in CH₂Cl₂ Absorptionsmaxima bei 424, 586 und 634 nm aufweist (Abb. 3). Bemerkenswerterweise führte dagegen die Be-

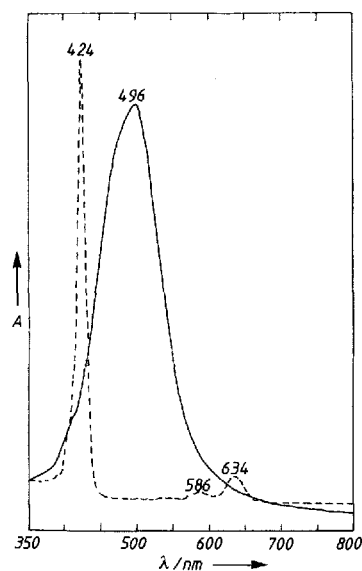


Abb. 3. Optische Spektren von **7** (---) und **8** (—) in CH₂Cl₂ (mit 5% HClO₄).

handlung von H₂(TTBP) **4** mit den gleichen Reagentien zu einer Protonierung an den *meso*-Kohlenstoffatomen anstatt an den Stickstoffatomen; nach nucleophiler Addition von Methanol bildete sich bei dieser Reaktion das Dikation in **8**. Abbildung 3 zeigt das optische Spektrum dieses diprotonierten "Porphodi-

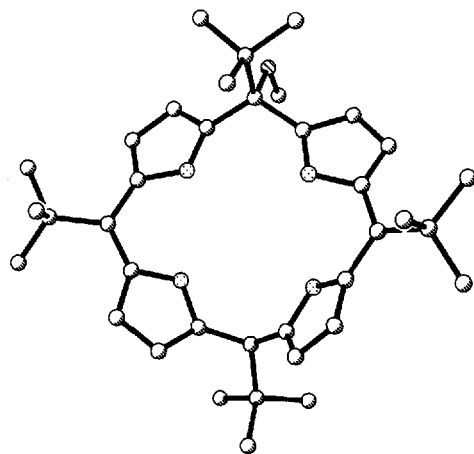
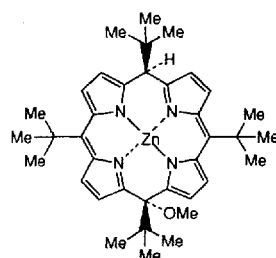


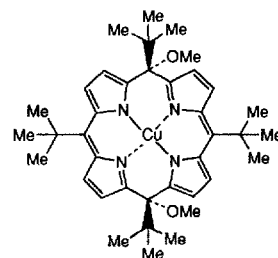
Abb. 4. Struktur des Porphyrindikations in **8** im Kristall (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittlicher C_α-N-C_β-Bindungswinkel: 111.4(6)°; durchschnittliche C_{meso}-C(rBu)-Bindungslänge: 1.547(10) Å; gemittelte Abweichung der 24 Zentralatome aus ihrer besten Ebene 0.47 Å.

methens" (5,15-Dihydroporphyrins), Abbildung 4 die Struktur im Kristall^[18b]. Es steht außer Zweifel, daß die Protonierung am Kohlenstoff die nachfolgende Bildung des Porphodimethens in **8** ermöglicht. Durch diese Reaktion wird die sterische Belastung im nichtplanaren Porphyrin **4** deutlich verringert. Im Kristall hat **8** eine dachartige Struktur, wobei es nun wegen der beiden sp³-hybridisierten *meso*-Kohlenstoffatome möglich ist, daß sich die Pyrrolringe aus der Ebene herausdrehen. Dies minimiert die sterischen Wechselwirkungen der voluminösen *meso*-Substituenten mit den β-Pyrrolgruppen.

Behandlung von H₂-(OETPP) **1** mit Zink(II)-acetat in Methanol/Chloroform ergab den "normalen" Zink(II)-Chelatkomplex **9**, welcher in CH₂Cl₂ die für Metalloporphyrine typischen Absorptionsmaxima bei 442, 574 und 630 nm zeigte. In starkem Gegensatz hierzu lieferte längere Behandlung von H₂(TTBP) **4** mit den gleichen Reagentien das Zink(II)-porphodimethen **10**^[10]. Die Reaktion ähnelt die Bildung des Dikations in **8**. Das Reaktionsprodukt ergab in CH₂Cl₂ ein Absorptionsspektrum mit einer einzelnen Bande bei 456 nm und einer Schulter bei 570 nm. Abbildung 5 zeigt die Struktur von **10** im Kristall^[18c]. Längere Behandlung von **4** mit Kupfer(II)-acetat (einem Oxidans) lieferte, was noch weit bemerkenswerter ist, in Methanol/Chloroform das Kupfer(II)-bismethoxyporphodimethen **11**.



10



11

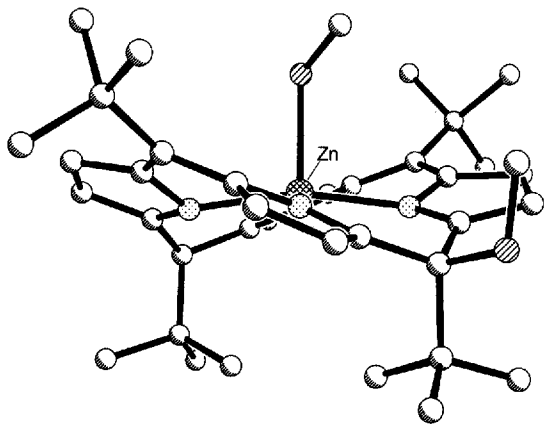


Abb. 5. Struktur von **10** im Kristall (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittliche Zn–N_p-Bindungslänge: 2.023(4) Å; durchschnittliche C_m–C(*t*Bu)-Bindungslänge: 1.573(8) Å; durchschnittliche C_m–O(CH₃)-Bindungslänge: 1.446(7) Å; gemittelte Abweichung der 24 Zentralatome aus ihrer besten Ebene: 0.414 Å.

Das Produkt ähnelt dem Zink(II)-Komplex **10**. In diesem Fall ist der Metallierung jedoch gefolgt oder vorhergegangen die Oxidation zu einem π -Kationradikal oder π -Dikation, welches dann mit Methanol als Nucleophil reagiert^[10]. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung in CH₂Cl₂ zeigte zwei überlappende Banden bei 454 und 496 nm. Abbildung 6 zeigt die Struktur von **11** im Kristall^[8]. Bei beiden Strukturen, **10** und **11**, sind die *tert*-Butylgruppen an den sp³-hybridisierten *meso*-Kohlenstoffatomen synaxial orientiert. Diese Makrocyclen haben eine dachartige Konformation ähnlich den Porphodimethenen, die von Buchler et al. durch Totalsynthese hergestellt wurden^[11].

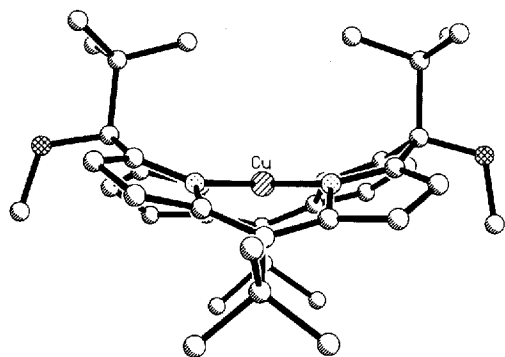


Abb. 6. Struktur von **11** im Kristall (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittliche Cu–N_p-Bindungslänge: 1.950(8) Å; durchschnittliche C_m–C(*t*Bu)-Bindungslänge: 1.577(14) Å; durchschnittliche C_m–O(CH₃)-Bindungslänge: 1.426(12) Å; gemittelte Abweichung der 24 Zentralatome aus ihrer besten Ebene: 0.437 Å.

Nach diesen Befunden muß H₂(TTBP) **4** ein extrem verbogenes Porphyringerüst haben. Möglicherweise ist die Deformation noch stärker als die jedes bekannten nichtplanaren Porphyrins^[2–5]. Das Ausmaß der Verbiegung scheint so drastisch zu sein, daß normale Protonierungs- und Metallierungsreaktionen gleichsam umgeleitet werden und atypische Produkte entstehen, die nicht länger über ein pseudoplanares, vollständig konjugiertes Porphyrinsystem verfügen.

Eingegangen am 28. März 1994 [Z 6804]

- [1] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [2] a) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851–8857; L. D. Sparks, C. J. Medforth, M.-S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *ibid.* **1993**, *115*, 581–592; b) K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenlid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *ibid.* **1993**, *115*, 3627–3635.
- [3] a) S. Tsuchiya, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 608–610; b) C. J. Medforth, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5583–5586; C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [4] M. O. Senge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3539–3549; M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 923–924.
- [5] C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3719–3722; J. A. Shelnutt, C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Barkigia, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077–4087.
- [6] M. O. Senge, C. J. Medforth, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1716–1723.
- [7] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margueretaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- [8] Kristalldaten. a) **5**: C₃₂H₃₆N₄Ni, *M_r* = 535.4, rotes Plättchen aus CHCl₃/CH₃OH, Kristallgröße 0.5 × 0.22 × 0.08 mm, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c*, *a* = 22.928(10) Å, *b* = 9.707(4) Å, *c* = 12.086(5) Å, β = 92.86(4)°, *V* = 2687(2) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.324 Mg m^{−3}, Siemens-R 3m/V-Diffraktometer, 2 θ_{max} = 55°, MoK α -Strahlung (λ = 0.71069 Å), ω -Scan, *T* = 130 K, 6144 unabhängige Reflexe, 3697 beobachtete Reflexe mit *F* > 4.0 σ (*F*), μ = 0.750 mm^{−1}, Strukturlösung mit direkten Methoden, 334 Parameter verfeinert, *R* = 0.051, *R_w* = 0.045, größter Differenzpeak 0.74 e Å^{−3}. b) **8**: [C₃₇H₅₂N₄O][ClO₄]₂, *M_r* = 767.7, grünes Plättchen aus CH₂Cl₂/CH₃OH (mit 1% HClO₄), Kristallgröße 0.16 × 0.16 × 0.14 mm, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c*, *a* = 20.130(4) Å, *b* = 17.515(3) Å, *c* = 11.308(2) Å, β = 105.19(2)°, *V* = 3848(1) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.325 Mg m^{−3}, Siemens-P4-Diffraktometer mit Siemens-Drehanode, 2 θ_{max} = 112°, CuK α -Strahlung (λ = 1.54178 Å), 2 θ – θ , *T* = 126 K, 5025 unabhängige Reflexe, 3329 beobachtete Reflexe mit *F* > 3.0 σ (*F*), μ = 2.003 mm^{−1}, Strukturlösung mit direkten Methoden, 470 Parameter verfeinert, *R* = 0.088, *R_w* = 0.104, größter Differenzpeak 0.85 e Å^{−3}. c) **10**: C₃₈H₄₈N₄O₂Zn·CH₃OH, *M_r* = 690.2, rotes Parallelepiped aus CHCl₃/CH₃OH, Kristallgröße 1 × 0.5 × 0.25 mm, triklin, Raumgruppe *P*₁, *a* = 11.732(6) Å, *b* = 12.240(6) Å, *c* = 15.479(9) Å, α = 97.61(4)°, β = 107.17(4)°, γ = 114.25(4)°, *V* = 1852.4(15) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.237 Mg m^{−3}, Siemens-R 3m/V-Diffraktometer, 2 θ_{max} = 55°, MoK α -Strahlung (λ = 0.71069 Å), ω -scan, *T* = 130 K, 8495 unabhängige Reflexe, 6529 beobachtete Reflexe mit *F* > 4.0 σ (*F*), μ = 0.704 mm^{−1}, Strukturlösung mit Patterson-Synthese gefolgt von Strukturverfeinerung, 414 Parameter verfeinert, *R* = 0.069, *R_w* = 0.078, größter Differenzpeak 1.15 e Å^{−3} (Lösungsmittelregion). d) **11**: C₃₉H₅₀CuN₄O₂, *M_r* = 658.4, rotes Plättchen aus CHCl₃/CH₃OH, Kristallgröße 0.24 × 0.14 × 0.02 mm, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c*, *a* = 12.309(7) Å, *b* = 21.402(13) Å, *c* = 12.773(8) Å, β = 99.46(5)°, *V* = 3319(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.317 Mg m^{−3}, Siemens-P4-Diffraktometer mit Siemens-Drehanode, 2 θ_{max} = 112°, CuK α -Strahlung (λ = 1.54178 Å), 2 θ – θ , *T* = 126 K, 4336 unabhängige Reflexe, 2658 beobachtete Reflexe mit *F* > 4.0 σ (*F*), μ = 1.213 mm^{−1}, Strukturlösung mit direkten Methoden, 306 Parameter verfeinert, *R* = 0.098, *R_w* = 0.104, größter Differenzpeak 1.57 e Å^{−3} (nahe am Cu Zentrum). – In allen Fällen wurden die Reflexe für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Alle Strukturen wurden mit dem SHELXTL-PLUS-Programmsystem gelöst und verfeinert (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1989). Verfeinerungen wurden mit Vollmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf |*F*| durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen gesetzt und mit einem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] E. F. Meyer, Jr., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2162–2167.
- [10] Behandlung von H₂(TIPP) oder H₂(OETPP) mit Zink(II)-acetat oder Kupfer(II)-acetat unter diesen Bedingungen liefert die "normalen" Chelatkomplexe vom Porphyrintyp. Sehr kurze Behandlung von H₂(TTBP) mit Nickel-, Kupfer- oder Zinkacetat ergab Metallchelat mit optischen Spektren, wie sie für normale, nichtplanare Metallporphyrine typisch sind. Im Fall des Zink- oder Kupferkomplexes wurden diese mit der Zeit in die Porphodimethene umgewandelt.
- [11] A. Botulinski, J. W. Buchler, N. E. Abbes, W. R. Scheidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, *21*, 305–309, zit. Lit.