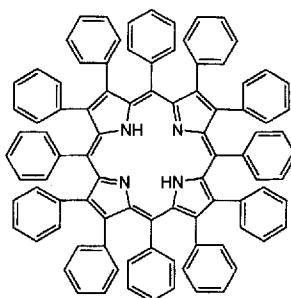
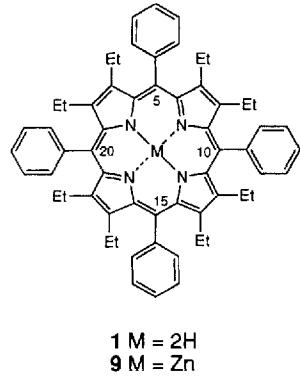


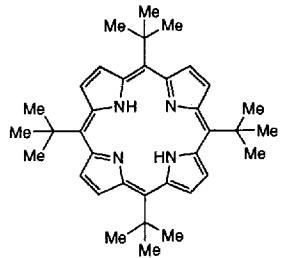
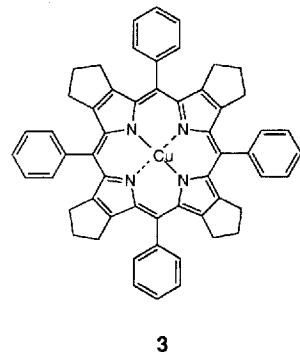
## 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin und seine bemerkenswerte Reaktivität in 5,15-Stellung\*\*

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

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



ten wir zum Beispiel zeigen, daß H<sub>2</sub>(OETPP) und andere sterically overburdened dodecasubstituted Porphyrins in the solid state and in solution show nonplanar conformations<sup>[2a, b]</sup>. In contrast, however, the core of the dodecasubstituted Copper(II)-Porphyrin **3** is perfectly planar<sup>[6]</sup>. Nonplanar conformations, similar to those of **1** and **2**, should be easily accessible through one or more *tert*-butyl groups on the porphyrin periphery. We now show that the prototypical 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin H<sub>2</sub> (TTBP) **4** is so kinked that its reactivity is not that of normal porphyrins or of nonplanar porphyrins.



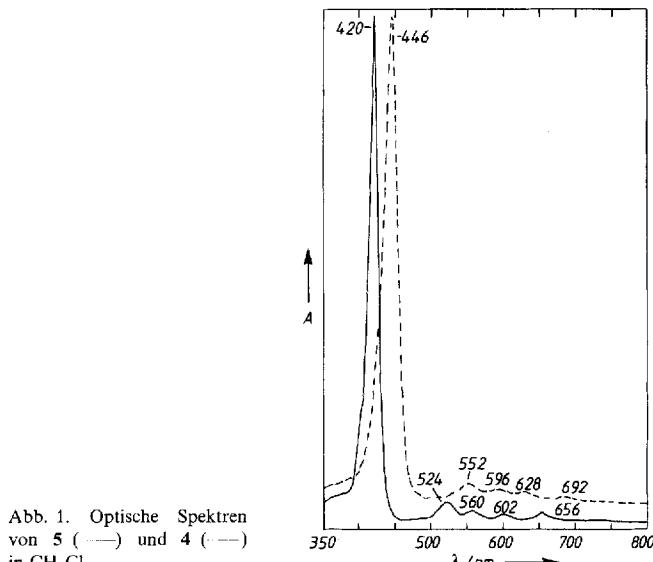
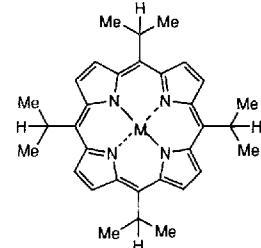
[\*] Prof. Dr. K. M. Smith, T. Ema [+], Dr. M. O. Senge, N. Y. Nelson  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Telefax: Int. +916/752-8995

Prof. Dr. H. Oogoshi  
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<sub>3</sub>-Katalyse<sup>[7]</sup> ergab nur geringe, lediglich spektrophotometrisch nachweisbare Mengen an H<sub>2</sub>(TTBP). Wird die Reaktion dagegen mit signifikant höheren Konzentrationen an Reaktanten (150 mM) wiederholt, so kann H<sub>2</sub>(TTBP) ( $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>(TIPP)<sub>2</sub> **5** in 5.1% Ausbeute ( $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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<sup>[2]</sup>.

Bisher ist es uns nicht gelungen, eine zufriedenstellende Kristallstrukturanalyse von **4** oder seinen "normalen" Porphyrinderivaten zu erhalten. Eine Einkristallstrukturanalyse von [Ni(TIPP)] **6**, dem Nickelkomplexen von H<sub>2</sub>(TIPP), zeigte jedoch, daß der Makrocyclus eine nichtplanare Konformation einnimmt ( $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 422, 548 und 590 nm). Diese wird durch eine durchschnittliche Abweichung



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)]<sup>[9]</sup>. Dies zeigt, daß die sterische Wechselwirkung der *meso*-Isopropylgruppen mit benachbarten β-Pyrrol-Wasserstoffatomen zu einer gewissen Verbiegung des Makrocyclus führt (Abb. 2)<sup>[8a, 10]</sup>. Aufgrund der im Vergleich mit den entsprechenden TIPP-Derivativen größeren bathochromen Absorptionsverschiebungen für die freie Base H<sub>2</sub>(TTBP) und deren Nickel(II)-Komplex ( $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 451, 582, 622 nm) schließen wir, daß TTBP erheblich stärker verbogen sein muß als TIPP.

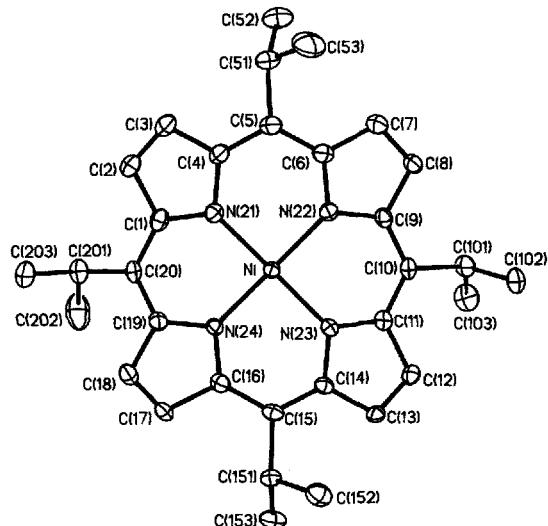


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall (Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittlicher Ni-N<sub>4</sub>-Bindungslänge: 1.896(3) Å; durchschnittlicher Winkel einzelner Pyrrolringe mit der N<sub>4</sub>-Ebene: 22.8°.

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

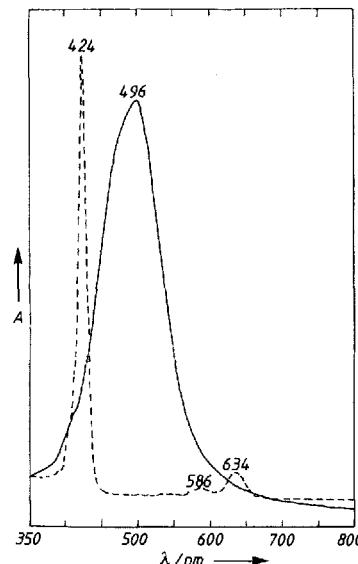


Abb. 3. Optische Spektren von **7** (---) und **8** (—) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (mit 5 % HClO<sub>4</sub>).

handlung von H<sub>2</sub>(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 "Porphodimethens"

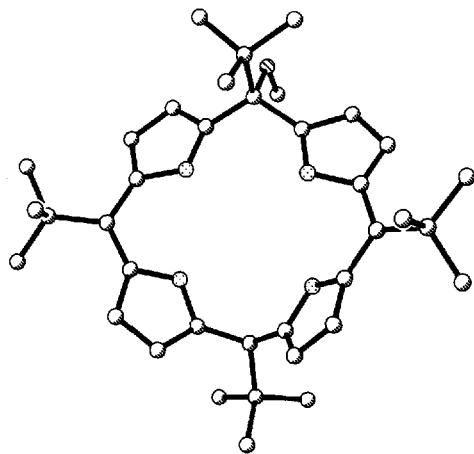
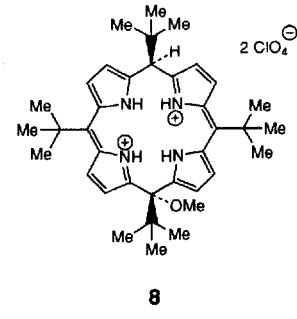


Abb. 4. Struktur des Porphyrindikations in **8** im Kristall (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittlicher C<sub>a</sub>-N-C<sub>a</sub>-Bindungswinkel: 111.46°; durchschnittliche C<sub>m</sub>-C-(Bu)-Bindungslänge: 1.547(10) Å; gemittelte Abweichung der 24 Zentralatome aus ihrer besten Ebene 0.47 Å.

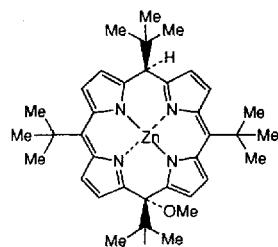
"(5,15-Dihydroporphyrins), Abbildung 4 die Struktur im Kristall<sup>[8b]</sup>. Es steht außer Zweifel, daß die Protonierung am Kohlenstoff die nachfolgende Bildung des Porphodimethens in **8** ermöglicht. Durch diese Reaktion wird die sterische Belastung im nichtplanaren Porphyrin **4** deutlich verringert. Im Kristall hat **8** eine dachartige Struktur, wobei es nun wegen der beiden *sp*<sup>3</sup>-hybridisierten *meso*-Kohlenstoffatome möglich ist, daß sich die Pyrrolringe aus der Ebene herausdrehen. Dies minimiert die sterischen Wechselwirkungen der voluminösen *meso*-Substituenten mit den  $\beta$ -Pyrrolgruppen.

Behandlung von H<sub>2</sub>(OETPP) **1** mit Zink(II)-acetat in Methanol/Chloroform ergab den "normalen" Zink(II)-

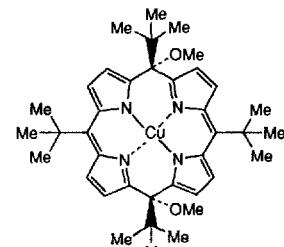


**8**

Chelatkomplex **9**, welcher in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die für Metalloporphyrine typischen Absorptionsmaxima bei 442, 574 und 630 nm zeigte. In starkem Gegensatz hierzu lieferte längere Behandlung von H<sub>2</sub>(TTBP) **4** mit den gleichen Reagentien das Zink(II)-porphodimethen **10**<sup>[10]</sup>. Die Reaktion ähnelt die Bildung des Dikations in **8**. Das Reaktionsprodukt ergab in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein Absorptionspektrum mit einer einzelnen Bande bei 456 nm und einer Schulter bei 570 nm. Abbildung 5 zeigt die Struktur von **10** im Kristall<sup>[8c]</sup>. 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**

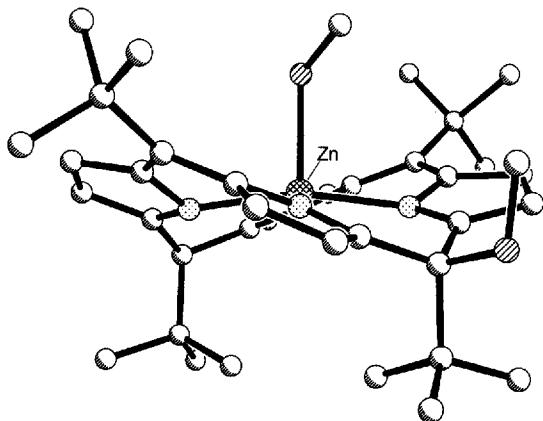


Abb. 5. Struktur von **10** im Kristall (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittliche Zn-N<sub>p</sub>-Bindungslänge: 2.023(4) Å; durchschnittliche C<sub>m</sub>-C(tBu)-Bindungslänge: 1.573(8) Å; durchschnittliche C<sub>m</sub>-O(CH<sub>3</sub>)-Bindungslänge: 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  $\pi$ -Kationradikal oder  $\pi$ -Dikation, welches dann mit Methanol als Nucleophil reagiert<sup>[10]</sup>. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigte zwei überlappende Banden bei 454 und 496 nm. Abbildung 6 zeigt die Struktur von **11** im Kristall<sup>[18]</sup>. Bei beiden Strukturen, **10** und **11**, sind die *tert*-Butylgruppen an den  $sp^3$ -hybridisierten *meso*-Kohlenstoffatomen synaxial orientiert. Diese Makrocyclen haben eine dachartige Konformation ähnlich den Porphodimethenen, die von Buchler et al. durch Totalsynthese hergestellt wurden<sup>[11]</sup>.

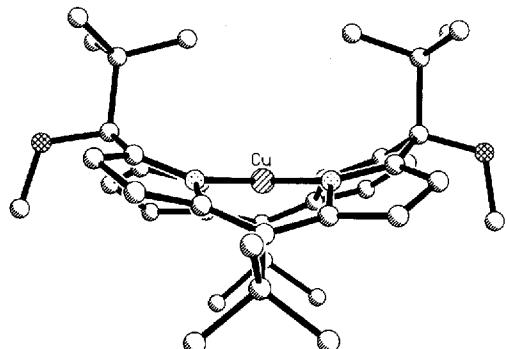


Abb. 6. Struktur von **11** im Kristall (Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Strukturdaten: Durchschnittliche Cu-N<sub>p</sub>-Bindungslänge: 1.950(8) Å; durchschnittliche C<sub>m</sub>-C(tBu)-Bindungslänge: 1.577(14) Å; durchschnittliche C<sub>m</sub>-O(CH<sub>3</sub>)-Bindungslänge: 1.426(12) Å; gemittelte Abweichung der 24 Zentralatome aus ihrer besten Ebene: 0.437 Å.

Nach diesen Befunden muß H<sub>2</sub>(TTBP) **4** ein extrem verbogenes Porphyringerüst haben. Möglicherweise ist die Deformation noch stärker als die jedes bekannten nichtplanaren Porphyrins<sup>[2–5]</sup>. 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. Furenhd, 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**: C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Ni,  $M_r = 535.4$ , rotes Plättchen aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, Kristallgröße 0.5 × 0.22 × 0.08 mm, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 22.928(10)$ ,  $b = 9.707(4)$ ,  $c = 12.086(5)$  Å,  $\beta = 92.86(4)^\circ$ ,  $V = 2687(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.324 \text{ Mg m}^{-3}$ , Siemens-R 3m/V-Diffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , Mo<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\omega$ -Scan,  $T = 130$  K, 6144 unabhängige Reflexe, 3697 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0 \sigma(F)$ ,  $\mu = 0.750 \text{ mm}^{-1}$ , Strukturlösung mit direkten Methoden, 334 Parameter verfeinert,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.045$ , größter Differenzpeak 0.74 e Å<sup>-3</sup>. b) **8**: [C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>,  $M_r = 767.7$ , grünes Plättchen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (mit 1% HClO<sub>4</sub>), Kristallgröße 0.16 × 0.16 × 0.14 mm, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 20.130(4)$ ,  $b = 17.515(3)$ ,  $c = 11.308(2)$  Å,  $\beta = 105.19(2)^\circ$ ,  $V = 3848(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.325 \text{ Mg m}^{-3}$ , Siemens-P4-Diffraktometer mit Siemens-Drehanode,  $2\theta_{\text{max}} = 112^\circ$ , Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å), 2  $\theta - \theta$ ,  $T = 126$  K, 5025 unabhängige Reflexe, 3329 beobachtete Reflexe mit  $F > 3.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 2.003 \text{ mm}^{-1}$ , Strukturlösung mit direkten Methoden, 470 Parameter verfeinert,  $R = 0.088$ ,  $R_w = 0.104$ , größter Differenzpeak 0.85 e Å<sup>-3</sup>. c) **10**: C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn·CH<sub>3</sub>OH,  $M_r = 690.2$ , rotes Parallelepiped aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, Kristallgröße 1 × 0.5 × 0.25 mm, triklin, Raumgruppe P1,  $a = 11.732(6)$ ,  $b = 12.240(6)$ ,  $c = 15.479(9)$ ,  $\alpha = 97.61(4)$ ,  $\beta = 107.17(4)$ ,  $\gamma = 114.25(4)^\circ$ ,  $V = 1852.4(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.237 \text{ Mg m}^{-3}$ , Siemens-R 3m/V-Diffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , Mo<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\omega$ -Scan,  $T = 130$  K, 8495 unabhängige Reflexe, 6529 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.704 \text{ mm}^{-1}$ , Strukturlösung mit Patterson-Synthese gefolgt von Strukturweiterung, 414 Parameter verfeinert,  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.078$ , größter Differenzpeak 1.15 e Å<sup>-3</sup> (Lösungsmittelregion). d) **11**: C<sub>39</sub>H<sub>50</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>,  $M_r = 658.4$ , rotes Plättchen aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, Kristallgröße 0.24 × 0.14 × 0.02 mm, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 12.309(7)$ ,  $b = 21.402(13)$ ,  $c = 12.773(8)$  Å,  $\beta = 99.46(5)^\circ$ ,  $V = 3319(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.317 \text{ Mg m}^{-3}$ , Siemens-P4-Diffraktometer mit Siemens-Drehanode,  $2\theta_{\text{max}} = 112^\circ$ , Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å), 2  $\theta - \theta$ ,  $T = 126$  K, 4336 unabhängige Reflexe, 2658 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 1.213 \text{ mm}^{-1}$ , Strukturlösung mit direkten Methoden, 306 Parameter verfeinert,  $R = 0.098$ ,  $R_w = 0.104$ , größter Differenzpeak 1.57 e Å<sup>-3</sup> (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 H<sub>2</sub>(TIPP) oder H<sub>2</sub>(OETPP) mit Zink(II)-acetat oder Kupfer(II)-acetat unter diesen Bedingungen liefert die “normalen” Chelatkomplexe vom Porphyrintyp. Sehr kurze Behandlung von H<sub>2</sub>(TTBP) mit Nickel-, Kupfer- oder Zinkacetat ergab Metalchelate 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.