

Vollständig regioselektive Synthese von direkt verknüpften *meso-meso*- und *meso-β*-Porphyrindimeren durch elektrochemische Eintopfoxidation von Metalloporphyrinen**

Takuji Ogawa,* Yoshihiro Nishimoto, Naoya Yoshida, Noboru Ono und Atsuhiko Osuka*

Porphyrindimere haben als biomimetische Modellverbindungen für Photosynthesysteme, als Photomaterialien und als funktionelle Molekülschalter beachtliche Aufmerksamkeit erregt.^[1–7] Da die Art der Bindung zwischen den Porphyrinringen die elektronischen Wechselwirkungen im Dimer beeinflusst, sind eine Vielzahl von Porphyrinanordnungen untersucht worden.^[8–10] Direkt verknüpfte Porphyrinsysteme sind wegen der starken Wechselwirkung zwischen den beiden Porphyrinringen eine interessante Klasse dieser Verbindungen.^[1, 7, 11–14]

In einer früheren Veröffentlichung haben wir beschrieben, daß die elektrochemische Oxidation zur Herstellung von direkt verknüpften *meso-meso*-Porphyrinen gegenüber der Silbersalz-Oxidation Vorteile aufweist, da sie auf ein größeres Substratspektrum angewendet werden kann.^[15] Um die Anwendungsbreite und die Grenzen der elektrochemischen Oxidation zu ermitteln, haben wir die Umsetzung mit einer Vielzahl von in den *meso*-Positionen unsubstituierten Metalloporphyrinen durchgeführt und dabei eine überraschende Abhängigkeit des Kupplungsprodukts vom im Porphyrinring eingebauten Metall festgestellt. Wie Tabelle 1 zeigt, wurden bei der Elektrolyse von Magnesium(II)- (**1**) und Zink(II)-5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**2**) die entsprechenden, direkt verknüpften *meso-meso*-Dimere gebildet.^[15] Dagegen führten die Kupfer(II)- (**3**), Palladium(II)- (**4**) und Nickel(II)-Porphyrine (**6**) sowie die freie Porphyrinbase (**5**) ausschließlich zu den entsprechenden, direkt verknüpften *meso-β*-

Dimeren (Tabelle 1, Schema 1). Bei allen Reaktionen wurden Spuren von höheren Kupplungsprodukten nachgewiesen, die allerdings bislang noch nicht vollständig identifiziert wurden. Die Struktur der unerwarteten *meso-β*-Produkte wurde durch das FAB-MS-, ¹H-NMR- und ROESY-NMR-Spektrum sowie durch Hochauflösungs-FAB-MS des metallfreien Dimers **11** bestätigt.

Tabelle 1. Elektrochemische Umsetzungen von Metallo-5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinen.

Metallion	E_{ox} [mV] ^[a] vs. AgNO ₃ /Ag	Monomer	Ausb. [%] ^[b] <i>meso-meso</i> - Dimer	<i>meso-β</i> - Dimer
Mg ²⁺	355	34.4 ^[c]	9.2 ^[c]	0.0
Zn ²⁺ [d]	540	44.0	20.7	0.0
Cu ²⁺	716	64.6	Spur	4.3
Pd ²⁺	750	60.2	0.0	9.2
2H ⁺	765	95.5	Spur	2.5
Ni ²⁺	780	70.8	0.0	19.1

[a] Die Elektrolysen wurden in Benzonitril bei den hier angegebenen ersten Oxidationspotentialen durchgeführt. [b] Die Strommenge entsprach etwa 1.7 Äquiv. der für das Ausgangsporphyrin erforderlichen Strommenge. [c] Die Ausbeuten an isolierten Produkten waren relativ niedrig, da die Produkte eine ähnliche Polarität aufweisen wie der Elektrolyt und deshalb von diesem schwer abzutrennen sind. [d] Daten wurden Lit. [15] entnommen; es wurden etwa 2.5 Äquiv. Strom verbraucht.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Produkte wies eindeutig auf eine unsymmetrische Struktur hin. Das Vorhandensein von vier Singulets im Arenbereich ist nur mit der *meso-β*-Dimerstruktur vereinbar. Von den beiden möglichen Isomeren der *meso-β*-Dimeren ist das in Schema 1 gezeigte Isomer mit dem ROESY-NMR-Spektrum in Einklang.

Als Reaktionsmechanismus wird der Verlust eines einzelnen Elektrons aus dem Metalloporphyrin gefolgt von einem nucleophilen Angriff durch ein neutrales Metalloporphyrin vermutet. Wird ein Porphyrin zum Radikalkation oxidiert, so wird gemäß dem Vier-Orbital-Modell^[16] eines der näheren Orbitale, entweder A_{1u} oder A_{2u}, zum magnetischen Orbital. Welches dieser Orbitale beteiligt ist, hängt sowohl vom Substrat als auch vom Metallion ab.^[17] Gouterman et al. berichteten, daß Pd^{II}- sowie Cu^{II}-Tetraphenylporphyrin A_{1u}-Kationradikale und Zn^{II}- sowie H₂-Tetraphenylporphyrin A_{2u}-Kationradikale bevorzugen.^[18] Kationradikale im A_{1u}-Zustand greifen das neutrale Porphyrin über ihre β-Positionen an dessen nucleophilsten Kohlenstoffatomen, den *meso*-Positionen, an. So entstehen *meso-β*-Porphyrindimere. Auf ähnliche Weise bilden Kationradikale im A_{2u}-Zustand *meso-meso*-Porphyrindimere. Mit Ausnahme der Reaktion von **5** ist dieser Mechanismus in Einklang mit unseren Ergebnissen. Es ist besonders erwähnenswert, daß die Reaktion mit fast vollständiger und absolut entgegengesetzter Regioselektivität verläuft (*meso-meso*-Kupplung für **1** und **2** und *meso-β*-Kupplung für **4** und **6**). Gemäß Gouterman sollte die freie Porphyrinbase **5** das *meso*-reaktive A_{2u}-Kationradikal stärker favorisieren als das Zinkporphyrin. Dennoch führte **5** zum *meso-β*-Dimer **11**, während aus **2** das *meso-meso*-Dimer **8** gebildet wurde. Dieses Ergebnis kann möglicherweise damit erklärt werden, daß das Kationradikal der freien Porphyrin-

[*] Prof. Dr. T. Ogawa, Y. Nishimoto
Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry
Kyushu University
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-81 (Japan)
Fax: (+81) 92-642-4224
E-mail: ogawat@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

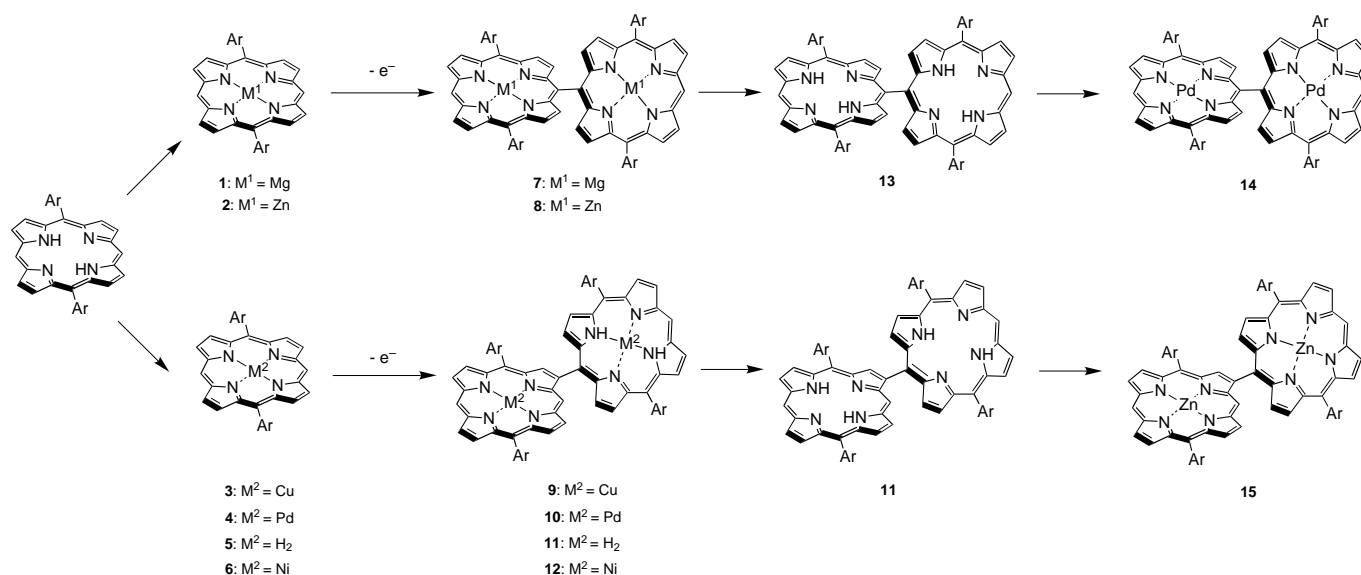
Prof. Dr. A. Osuka, N. Yoshida
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Kyoto University
CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST)
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)

Prof. Dr. N. Ono
Department of Chemistry, Faculty of Science
Ehime University
Matsuyama 790 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Nishida Memorial Foundation for Fundamental Organic Chemistry, vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grants-in Aid for Scientific Research Nr. 08874074) und von der Tokuyama Science Foundation gefördert.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden. Die folgenden Daten sind als Zusatzinformation verfügbar: eine Röntgenstrukturanalyse von **10**, das ROESY-NMR-Spektrum von **11**, Cyclovoltammogramme und Differential-Puls-Voltammogramme von **2**, **4**, **5**, **8**, **10**, **11** und **13–15**.



Schema 1. Elektrochemische Synthese der *meso-meso*- und der *meso- β* -verknüpften Porphyrindimere **7–15**. Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl.

base schnell ein Proton der NH-Gruppe verliert, wodurch ein neutrales Radikal mit A_{2u} -Symmetrie entsteht. Das Radikal nimmt entweder ein Wasserstoffatom auf, wodurch das ursprüngliche Porphyrin wiederhergestellt wird, oder greift ein anderes, neutrales Porphyrin unter Bildung eines direkt verknüpften *meso- β* -Dimers an. Die beobachtete geringe Effizienz der Umsetzung von **5** (siehe Tabelle 1) ist mit diesem Mechanismus vereinbar.

In Abbildung 1 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Zinkdiporphyrine **8** und **15** dargestellt. Das *meso- β* -verknüpfte Diporphyrin **15** zeigt wegen der Excitonkopplung aufgesplante Soret-Banden, doch die Excitonkopplungsenergie (ca. 1265 cm^{-1}) ist kleiner als beim *meso-meso*-verknüpften Diporphyrin **8** (2100 cm^{-1}). In beiden Fällen sind die beiden Porphyrinringe zueinander nahezu orthogonal, was ungeachtet der direkten Verknüpfung der Porphyrinringe relativ kleine Excitonkopplungsenergien zur Folge hat. Die spektralen Veränderungen im Bereich der Q-Banden sind ebenfalls bei **15** schwächer als bei **8**. Die auf der Basis von Absorptions- und Fluoreszenzspektren ermittelten Energien des S_1 -Zustands betragen 2.03 und 2.05 eV für **8** bzw. **15** und sind damit kleiner als die des Referenzmonomers **2** (2.13 eV). Die Fluoreszenzspektren von **8** und **15** zeigen beide im Vergleich zum Spektrum von **2** eine Rotverschiebung, und die Form des Spektrums von **15** ähnelt stärker der Form des Spektrums von **2**. Die in THF ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten von **8** und **15** liegen bezogen auf die von Zn-Tetraphenylporphyrin (0.030) bei 0.025 bzw. 0.043, und die durch Ein-Photonen-Zählung bestimmten Fluoreszenzlebensdauern betragen für **8** und **15** 1.92 bzw. 1.97 ns. Daraus kann man schließen, daß der S_1 -Zustand dieser direkt verknüpften Diporphyrine nicht allzu stark gestört ist.

Um die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Porphyrinringen zu bestimmen, wurden Cyclovoltammogramme und Differential-Puls-Voltammogramme der monomeren Porphyrine sowie der *meso-meso*- und der *meso- β* -verknüpften Diporphyrine aufgenommen. Sowohl bei den freien Porphyrinbasen als auch bei den Palladiumporphyrinen

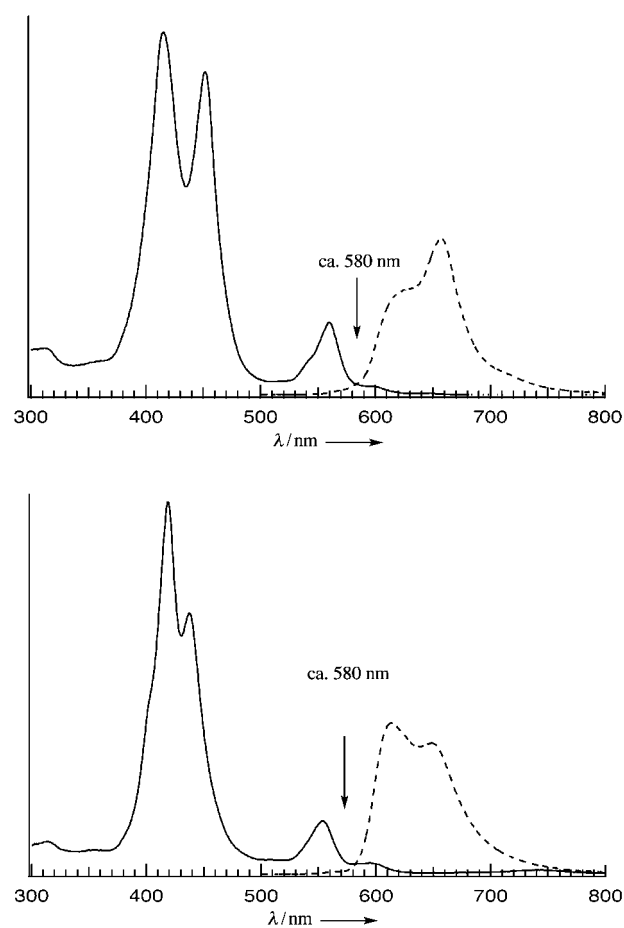


Abbildung 1. Die elektronischen Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) des *meso- β* -Dimer-Zn-Komplexes **15** (unten) und des *meso-meso*-Dimer-Zn-Komplexes **8** (oben).

wird das erste Oxidationspotential des monomeren Porphyrins in den dimeren Porphyrinen zu zwei Potentialwellen aufgespalten. Die Trennung zwischen den beiden Peaks ist bei den *meso-meso*-verknüpften Dimeren größer als bei den

meso- β -Dimeren (**5**: 760 mV, **11**: 760 und 800 mV, **13**: 780 und 930 mV, **4**: 800 mV, **10**: 860 und 980 mV, **14**: 860 und 1040 mV). Obwohl bei den Zinkdimeren **8** und **15** keine Aufspaltung der Oxidationskurven zu erkennen war, waren die Peaks des *meso-meso*-Dimers **8** bei 560 und 910 mV breiter als die entsprechenden Peaks von **15**.

Da die Aufspaltung durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung in einem der Porphyrinringe des durch die erste Oxidation gebildeten Monoradikalkations und dem im zweiten Oxidationsschritt vom anderen Porphyrinring abzuspaltenden Elektron hervorgerufen wird,^[11] ist sie sowohl vom Abstand zwischen den beiden Porphyrinringen als auch von der Molekülorbitalbesetzung in jedem Ring abhängig. Der Abstand zwischen den Zentren der beiden Porphyrinringe beträgt im Fall des *meso*- β -Dimers einer ersten Röntgenstrukturanalyse zufolge 8.74 Å; dieser Abstand wurde beim *meso-meso*-Dimer durch eine semi-empirischen Molekülorbital-Optimierung zu etwa 8.34 Å bestimmt. Die Aufspaltung der *meso-meso*-Dimere mit geringeren Abständen zwischen den Zentren der Porphyrinringe war infolgedessen in allen Fällen größer als die Aufspaltung der *meso*- β -Dimere. Die Abhängigkeit der Aufspaltung vom zentralen Metall kann der unterschiedlichen Besetzung der Molekülorbitale zugeschrieben werden.

Diese elektrochemische Methode ist ein neuer, einfacher Weg, um direkt verknüpfte *meso-meso*- und *meso*- β -Porphyrinsysteme herzustellen, die eine Steuerung der elektronischen Wechselwirkungen und damit auch der physikalischen Eigenschaften von Multiporphyrin-Verbindungen zulassen sollten. Unser nächstes Ziel ist der Einbau dieser direkt verknüpften Diporphyrinbausteine in weiter entwickelte Photosynthese-Modelle.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift für die elektrochemische Dimerisierung: Das Porphyrin **6** (200 mg, 0.27 mmol) wurde in einer ungeteilten Elektrolysezelle in wasserfreiem Benzonitril (200 mL) mit Tetrabutylammonium-perchlorat (0.05 M) als Elektrolyt, einem Platinnetz (1.8 × 2.4 cm) als Gegenelektrode und einem Platinnetz (3 × 4 cm) als Arbeitselektrode bis zu einem Ladungsverbrauch von 0.55 mF elektrolysiert. Die Porphyrinprodukte wurden durch Säulenchromatographie zuerst an Aluminiumoxid und dann an Kieselgel gereinigt und durch präparative HPLC unter Verwendung einer Gelpermeationschromatographiesäule (GPC-HPLC) isoliert. Das *meso*- β -Dimer **12** wurde in 19.1 % Ausbeute erhalten, und **6** wurde in 70.8 % Ausbeute zurückgewonnen. Es war möglich, im letzten Trennungsschritt anstelle der GPC-HPLC eine Gelpermeationschromatographische Trennung mit einer offenen Säule mit Bio-Beads S-X1 (BIO-RAD) und Chloroform als Eluent zu verwenden.

12: ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]Aceton): δ = 1.51 (m, 72 H, *t*Bu-H), 7.35 (d, J = 2.0 Hz, 4 H, Ar-2,6-H), 7.87 (m, 4 H, Ar-2,6-H), 7.95 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-4-H), 8.34 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-4-H), 8.75 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, β -H), 8.77 (d, J = 5.0 Hz, 2 H, β -H), 8.80 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, β -H), 8.96 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, β -H), 8.99 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, β -H), 9.01 (d, J = 5.0 Hz, 2 H, β -H), 9.20 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 9.43 (m, 4 H, β -H), 9.50 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, β -H), 9.79 (s, 1 H, *meso*-H), 10.25 (s, 1 H, *meso*-H), 10.32 (s, 1 H, *meso*-H); FAB-MS: m/z : 1485.6 (ber. für C₉₆H₁₀₂N₈Ni₂: 1484.7); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 410.8, 525.0 nm.

9: Wegen des Paramagnetismus von Cu^{II} konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. FAB-MS: m/z : 1494.8 (ber. für C₉₆H₁₀₂N₈Cu₂: 1494.7); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 412.0, 493.0, 538.4 nm. Das Dimer wurde mit 10proz. H₂SO₄/CF₃COOH^[7] demetalliert und gab die freie *meso*- β -Dimerbase **11** in 65 % Ausbeute.

10: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (s, 18 H, *t*Bu-H), 1.49 (s, 18 H, *t*Bu-H), 1.494 (s, 18 H, *t*Bu-H), 1.495 (s, 18 H, *t*Bu-H), 7.75 (m, 4 H, Ar-2,6-H), 8.03 (d, J = 2.0 Hz, 4 H, Ar-2,6-H), 8.17 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-4-H), 8.37 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-4-H), 8.62 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 8.81 (d, J = 5.0 Hz, 2 H, β -H), 8.82 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 8.96 (d, J = 5.0 Hz, 2 H, β -H), 9.08 (d, J = 5.0 Hz, 3 H, β -H), 9.25 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, β -H), 9.33 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, β -H), 9.34 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 9.40 (d, J = 5.0 Hz, 1 H, β -H), 9.78 (s, 1 H, *meso*-H), 9.88 (s, 1 H, *meso*-H), 10.31 (s, 1 H, *meso*-H), 10.35 (s, 1 H, *meso*-H); FAB-MS: m/z : 1581.1 (ber. für C₉₆H₁₀₂N₈Pd₂: 1580.6); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 414.0, 522.2, 549.2, 681.2 nm.

11: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.69 (s, 1 H, N-H), -2.53 (s, 1 H, N-H), -2.50 (s, 2 H, N-H), 1.49 (s, 18 H, *t*Bu-H), 1.50 (s, 18 H, *t*Bu-H), 1.506 (s, 18 H, *t*Bu-H), 1.512 (s, 18 H, *t*Bu-H), 7.76 (m, 4 H, Ar-2,6-H), 8.07 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, Ar-2,6-H), 8.09 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-2,6-H), 8.19 (t, J = 1.5 Hz, 2 H, Ar-4-H), 8.44 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, Ar-4-H), 8.66 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 8.84 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, β -H), 8.88 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 8.98 (d, J = 5.0 Hz, 2 H, β -H), 9.11 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 9.13 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, β -H), 9.36 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 9.41 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 9.42 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, β -H), 9.55 (d, J = 4.5 Hz, 1 H, β -H), 9.81 (s, 1 H, *meso*-H), 9.96 (s, 1 H, *meso*-H), 10.33 (s, 1 H, *meso*-H), 10.40 (s, 1 H, *meso*-H); HR-FAB-MS: m/z : 1371.8608 (ber. für C₉₆H₁₀₇N₈: 1371.8619); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 414.8, 431.6, 514.4, 545.6, 583.6 nm.

13: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.31 (s, 4 H, N-H), 1.46 (s, 72 H, *t*Bu-H), 7.72 (t, J = 1.8 Hz, 4 H, Ar-4-H), 8.08 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, β -H), 8.10 (d, J = 1.8 Hz, 8 H, Ar-2,6-H), 8.66 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, β -H), 9.10 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, β -H), 9.42 (d, J = 5.0 Hz, 4 H, β -H), 10.34 (s, 2 H, *meso*-H); HR-FAB-MS: m/z : 1370.8542 (ber. für C₉₆H₁₀₆N₈: 1370.8540); UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 412.6, 446.6, 520.0, 589.8, 647.0 nm.

Eingegangen am 10. Juli 1998 [Z12125]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 176–179

Stichwörter: Elektrochemie • Porphyrinoide • Synthesemethoden

- [1] M. O. Senge, W. W. Kalisch, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **1996**, 2149–2150.
- [2] L. Ruhlmann, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1996**, 2007–2008.
- [3] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. E. Kahef, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2969–2979.
- [4] A. Osuka, S. Marumo, N. Mataga, S. Taniguchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 155–168.
- [5] A. Osuka, S. Nakajima, T. Okada, S. Taniguchi, K. Nozaki, T. Ohno, I. Yamazaki, Y. Nishimura, N. Mataga, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 98–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 92–95.
- [6] A. P. H. Schenning, F. B. G. Benneker, H. P. M. Geurts, X. Y. Liu, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8549–8552.
- [7] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8399–8402.
- [8] S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519–7520.
- [9] V. S.-Y. Lin, S. G. Dimagno, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105–1111.
- [10] V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 645–651.
- [11] J. Y. Becker, D. Dolphin, J. B. Paine, T. Wijesekera, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 164, 335–346.
- [12] M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, I. G. L. Gaines, M. P. O'Neil, W. A. Svec, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6482–6488.
- [13] K. Susumu, Dissertation, Kyoto University (Japan), **1996**.
- [14] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 93–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 135–137.
- [15] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, 337–338.
- [16] M. Gouterman, *The Porphyrins*, Vol. III, Academic Press, New York, **1978**.
- [17] C. M. Barzilay, S. A. Sibilia, T. G. Spiro, Z. Gross, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 222–231.
- [18] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 386–391.