

SASAPOS statt Sisyphos: Hocheffiziente 20-stufige Eintopfsynthese eines diskreten organisch-anorganischen Ionenclusters mit Porphyrinkern

Robert Weiss,* Frank Pühlhofer, Norbert Jux und Klaus Merz

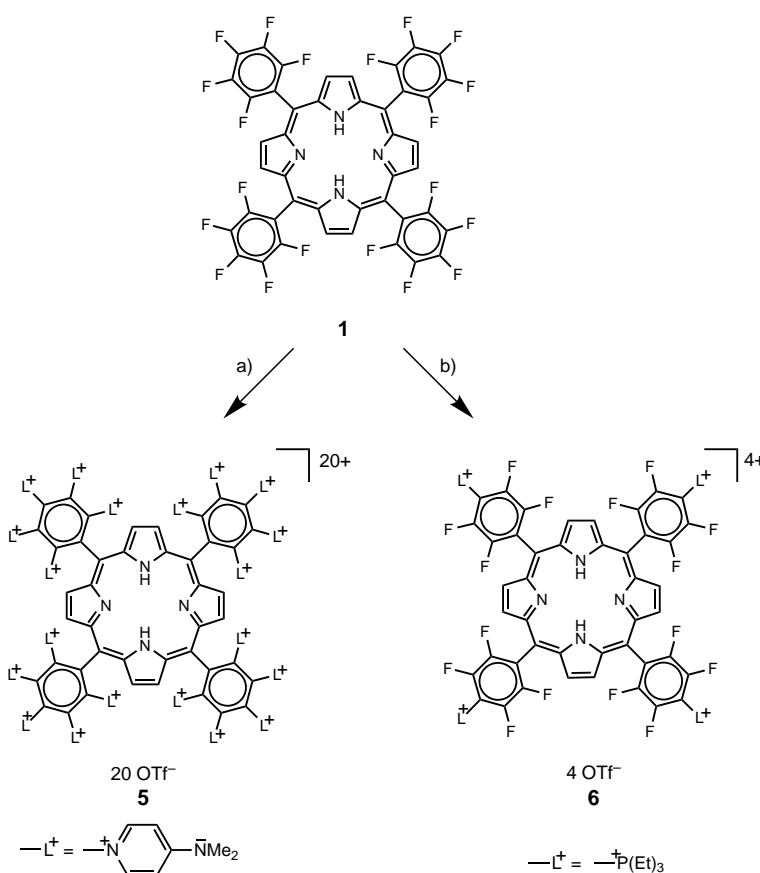
Wegen ihrer zentralen Bedeutung in der Koordinationschemie wurden Porphyrine auf vielfältige Weise funktionalisiert – überwiegend durch Aufbau aus Synthesebausteinen und in geringerem Umfang durch elektrophile (S_E) oder radikalische Substitutionen (S_R).^[1] Modifizierungen durch nucleophile Substitution (S_N) beschränken sich auf den Austausch von *p*-ständigen Fluoratomen in *meso*-Tetrakis-(pentafluorphenyl)porphyrin **1** durch R_2N -, RS- und RO-Gruppen.^[2]

In jüngster Zeit rückte die Einführung kationischer Substituenten in den Blickpunkt des Interesses, weil sich kationische Porphyrine als biologisch aktiv erwiesen.^[3] In diesem Zusammenhang wurden durch Quaternisierungsreaktionen bis zu vier Phosphonio-^[4] oder 4-Pyridiniosubstituenten^[5] an peripheren Positionen von Porphyrinderivaten eingeführt. Elektrochemisch gelang auch erstmals die oxidative Einführung von Phosphonio-^[6] und 1-Pyridiniosubstituenten^[7] in die β - oder *meso*-Positionen von Porphyrinderivaten. Über die direkte Einführung kationischer Substituenten in Porphyrinderivate durch aromatische nucleophile Substitution ($S_N(Ar)$) wurde hingegen bislang noch nicht berichtet. Die Voraussetzung hierfür haben wir durch die Entwicklung der Me_3SiOTf -assistierten, selbstaktivierenden Polyoniosubstitution an polyhalogenierten (vorzugsweise fluorierten) Substraten geschaffen.^[8] Für diese hocheffiziente Methode verwenden wir nachfolgend das Akronym SASAPOS (selbstaktivierende silylassistierte Polyoniosubstitution). Dabei bezieht sich das erste Attribut auf die elektrostatisch zunehmend erleichterten Additionsschritte und das zweite auf die energieliefernden Eliminierungsschritte der Additions/Eliminierungs-Kaskade.)

So konnten wir unter anderem das erste peroniosubstituierte Benzolderivat durch die Umsetzung von Hexafluorbenzol mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) **2**/Trimethylsilyltriflat **3** in einer SASAPOS-Kaskade als Hexakistriflat synthetisieren.^[8a]

Durch die gleichzeitige energieliefernde Bildung von Me_3SiF verläuft diese $S_N(Ar)$ -Reaktionssequenz insgesamt stark exotherm, sodass charakteristischerweise keine Zwischenprodukte entstehen. Nachdem auch Pentafluorbenzol analog reagierte,^[8a] beabsichtigen wir die Umsetzung komplexerer pentafluorphenylsubstituierter Verbindungen. Dieses Konzept haben wir an **1** als Modellschubstanz erstmals realisiert.

Dazu wurde **1** mit **2** oder Triethylphosphan **4** in Gegenwart äquivalenter Mengen **3** in siedendem Chlorbenzol umgesetzt. Unabhängig von der eingesetzten Menge der Reagenspaare fielen dabei ausschließlich die eikosakis- **5** oder tetrakis- **6** als analysenreine, dunkelviolette Salze aus dem organischen Solvens aus. Die Ausbeuten waren bei Einsatz der Edukte in stöchiometrischen Mengen nahezu quantitativ (Schema 1).



Schema 1. SASAPOS-Kaskaden an **1**: a) + 20 DMAP, + 20 Me_3SiOTf ; – 20 Me_3SiF ; PhCl, Δ , 4 Tage, 99%; b) + 4 PEt_3 , + 4 Me_3SiOTf ; – 4 Me_3SiF ; PhCl, Δ , 2 Tage, 97%.

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. F. Pühlhofer, Dr. N. Jux
Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-25876
E-mail: robert.weiss@organik.uni-erlangen.de

Dr. K. Merz

Institut für Anorganische Chemie 1 der Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://www.angewandte.de> zu finden oder beim Autor anzufordern.

Verbindungen des Typs **6** wurden vor kurzem erstmals durch eine relativ aufwändige Totalsynthese erhalten.^[4] Die Struktur von **6** lässt sich zweifelsfrei aus den analytischen und spektroskopischen Daten ableiten (siehe Experimentelles). Der Eintritt der Phosphoniosubstituenten in den 4-Positionen entspricht den Erwartungen.^[2] Offensichtlich ist aber eine weitergehende SASAPOS-Kaskade (beginnend an den 3,5-Positionen der Phenylringe) sterisch gehindert. Eine derartige sterische Blockade von thermodynamisch begünstigten

$S_N(\text{Ar})$ -Reaktionssequenzen tritt beim Einsatz von scheibenförmigem und stark nucleophilem **2** nicht auf.

Das in hoher Reinausbeute erhaltene Porphyrinderivat **5** mit 20 kationischen Substituenten konnte kristallographisch analysiert werden, wobei allerdings vier Triflationen nur in Form diffuser Elektronendichten detektiert wurden.^[9] Die gezeigte Struktur umfasst daher neben dem Eikosakiskation nur 16 der insgesamt 20 Triflationen (Abbildungen 1 a und b).

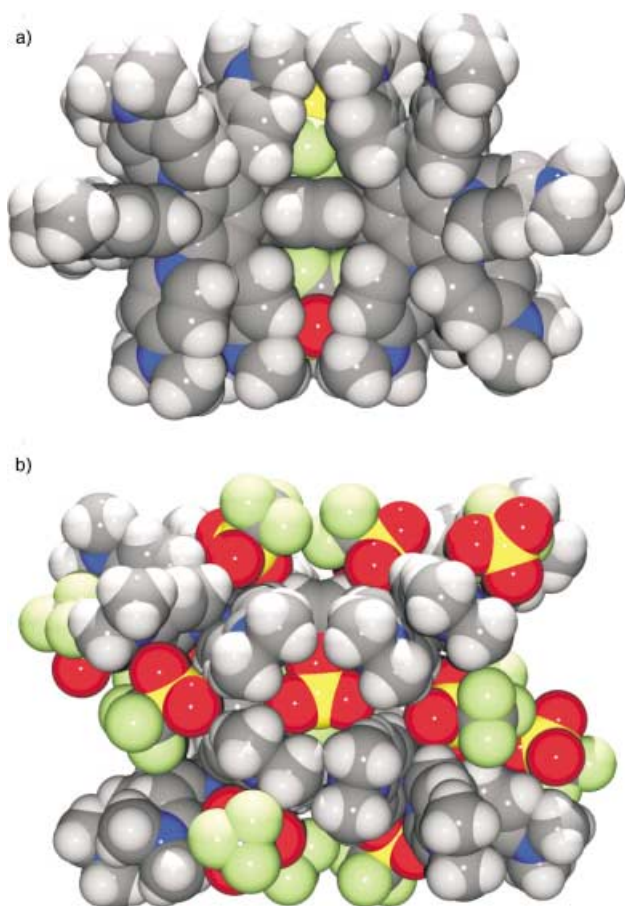


Abbildung 1. a) Kation von **5** mit zwei zentral eingeschlossenen Triflationen (Blickrichtung parallel zur Porphyrinebene). b) Kation von **5** mit 16 Triflationen (Blickrichtung senkrecht auf die Porphyrinebene).

Die Phenylringe sind gegenüber dem Porphyringerüst und die dmap^+ -Liganden gegenüber den Phenylringen jeweils um $70\text{--}80^\circ$ verdreht. Die daraus resultierende Struktur des Polykations in **5** ist durch folgende Merkmale geprägt:

- Oberhalb und unterhalb des Porphyrin- π -Elektronensystems entstehen durch die jeweils vier Oniosubstituenten an den 2,6-Positionen der *meso*-ständigen Phenylreste große Hohlräume.
- Zwischen den vier Pentakisoniophenylresten befinden sich vier große Einbuchtungen.
- In der Peripherie des Polykations bilden vicinale Onioliganden viele Bindungstaschen.

Charakteristisch für die Gesamtstruktur des 1:20-Elektrolyten **5** ist, dass durch das hohe positive Potential des Polykations diesem die 20 Gegenanionen weitgehend zuge-

ordnet sind und dadurch im Kristall diskrete organisch-anorganische Ionencluster auftreten. Dabei werden die zentralen Hohlräume mit je einem Anion und die vier Einbuchtungen mit je zwei Anionen gefüllt – Letztere sind aus räumlichen Gründen alternierend über- und nebeneinander angeordnet. Neben diesen zehn Anionen im Innern des Clusters konnten weitere sechs im lokalen Einflussbereich der einzelnen Pentakisoniophenylreste lokalisiert werden, vier davon in Bindungstaschen zwischen vicinalen Onioliganden. Die vier nur als diffuse Elektronendichten registrierbaren Anionen besetzen Positionen in der Peripherie des Ionenclusters (Abbildungen 1 a und b). Insgesamt lässt sich **5** als ein „durchdrungenes Ionenmultipel“ beschreiben,^[10] in dem qualitativ eine schalenartige Abstufung der elektrostatischen Anionenstabilisierung innerhalb des Clusters erkennbar wird.

Ein Charakteristikum im NMR-Spektrum von **5** ist die Hochfeldverschiebung aller Protonensignale der acht in den 2,6-Positionen gebundenen dmap^+ -Liganden um durchschnittlich $0.5\text{--}0.9$ ppm (siehe Experimentelles). Dies ist auf die Lage der Liganden im Einflussbereich des Ringstromeffekts der Porphyrin- π -Elektronen zurückzuführen (Abbildungen 1 a und b). Darüber hinaus wurden **5** und **6** durch FAB-Massenspektrometrie analysiert. Unter diesen Bedingungen spalten beide Ionencluster ein Triflation ab und werden als Monokationen mit hohen relativen Intensitäten bei den korrekten m/z -Verhältnissen 5870 (**5**) oder 1816 (**6**) detektiert. Insbesondere für **5** ist dieses Ergebnis bemerkenswert und als direkter Hinweis auf die hohe Stabilität eines derartigen diskreten Ionenmultipels zu werten.

Die massiven elektrostatischen Effekte der Oniosubstituenten in **5** und **6** sollten die Redoxpotentiale des Porphyringerüsts erheblich beeinflussen. Dies wurde am Beispiel von **5** näher untersucht.^[11] Die in Tabelle 1 zusammengefassten

Tabelle 1. Redoxpotentiale ausgewählter Porphyrinderivate^[a]

	OX(2) [V]	OX(1) [V]	RED(1) [V]	RED(2) [V]
7 ^[b]	+1.34	+1.10	−1.10	−1.48
1 ^[c]	+1.54	+1.20	−0.97	−1.40
5 ^[b]	–	+1.90	−0.26	−0.72

[a] Alle Werte gegen Standard-Kalomel-Elektrode. [b] In CH_3CN . [c] In CH_2Cl_2 .

Halbstufenpotentiale von *meso*-Tetraphenylporphyrin **7**, dem perfluorierten Analogon **1** und dem Ionencluster **5** verdeutlichen diesen Einfluss.^[12] Üblicherweise zeigen Porphyrinderivate zwei Oxidations- und zwei Reduktionsstufen. Die zweite Oxidationsstufe (OX(2)) konnte bei **5** nicht beobachtet werden. Die Redoxpotentiale von **5** sind gegenüber **7** jeweils ca. 800 mV zu positiverem Potential verschoben (Tabelle 1). Dies demonstriert eindrucksvoll den elektrostatischen Effekt der 20 kationischen Substituenten in **5** auf das zentrale Porphyrin- π -Elektronensystem und lässt stabile Reduktionsprodukte erwarten.

Die beschriebenen Ergebnisse eröffnen vielfältige Perspektiven, die Strukturen der Ionencluster auf Porphyrinbasis kontrolliert zu variieren:

- durch Variation der Art, Zahl und Anordnung von per- oder partiell fluorierten Arylsubstituenten,

- b) durch Austauschreaktionen an den resultierenden Ionenclustern mithilfe protischer Nucleophile H-Nu,
 c) durch Anionenmetathese,
 d) durch NH-(Doppel-)Deprotonierung und Synthese entsprechender Metallkomplexe.

Schließlich liegt es nahe, das Porphyrinsystem durch andere organische und anorganische Tektone zu ersetzen und damit einem rationalen Design neuartiger Ionencluster den Weg zu bereiten. Untersuchungen hierzu werden bereits durchgeführt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in N₂-Atmosphäre sowie mit gereinigten und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Synthese von **5**: Eine Lösung von 94 mg (0.10 mmol) *meso*-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin, 305 mg (2.50 mmol) DMAP und 0.40 mL (2.20 mmol) Me₃SiOTf in 25 mL Chlorbenzol wird 4 d unter Rückfluss gerührt, wobei nach 5 h die Bildung eines Niederschlags einsetzt. Der Niederschlag wird abgetrennt, fünfmal mit je 5 mL Methylenchlorid gewaschen und bei 0.05 Torr getrocknet. Ausbeute: 577 mg, 99 %, intensiv violettes Pulver. ¹H-NMR (400.05 MHz, CD₃NO₂): δ = −3.29 (s, 2H; N-H Porphyrin), 2.81 (s, 48H; CH₃ *o*-dmap), 3.30 (s, 48H; CH₃ *m*-dmap), 3.38 (s, 24H; CH₃ *p*-dmap), 6.16 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 16H; H3/5 *o*-dmap), 7.06 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 16H; H3/5 *m*-dmap), 7.15 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 8H; H3/5 *p*-dmap), 7.86 (db, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 16H; H2/6 *o*-dmap), 8.32 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 16H; H2/6 *m*-dmap), 8.60 (db, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 8H; H2/6 *p*-dmap), 9.95 ppm (mb, 8H, C-H Porphyrin); ¹³C-NMR (100.50 MHz, CD₃NO₂): δ = 41.37 (s; CH₃), 41.64 (s; CH₃), 41.68 (s; CH₃), 108.27 (s; *meso*-C Porphyrin), 109.74 (s; C3/5 dmap), 110.85 (s; C3/5 dmap), 111.11 (s; C3/5 *p*-dmap), 122.00 (q, ¹J(C,F) = 325.4 Hz; CF₃), 140.14 (s; Phenyl), 140.58 (s; Phenyl), 140.63 (s; C2/6 *p*-dmap), 141.54 (s; C2/6 dmap), 141.60 (s; C2/6 dmap), 142.26 (sb; Porphyrin), 142.97 (s; Phenyl), 144.72 (s; Phenyl), 156.73 (s; C4 dmap), 156.96 (sb; C-H Porphyrin), 157.60 (s; C4 dmap), 157.77 ppm (s; C4 dmap); UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 300 (345 000), 437 (236 000), 525 (25 000), 595 nm (9000 mol^{−1} dm³ cm^{−1}); MS-FAB (NBA): *m/z*: 5870 [M-OTf]⁺, 5720 [M-HOTf-OTf]⁺, 5571 [M-HOTf-OTf-OTf]⁺, 2860 [M-2OTf]²⁺, 2786 [M-HOTf-2OTf]²⁺, 1808 [M-HOTf-3OTf]³⁺; Elementaranalyse (%): ber. (M+6H₂O): C 39.99, H 3.65, N 10.06, S 10.46; gef.: C 40.12, H 3.66, N 9.90, S 10.32.

Synthese von **6**: wie **5**, jedoch 128 mg (0.13 mmol) **1**, 0.12 mL (0.78 mmol) PEt₃ und 0.12 mL (0.65 mmol) Me₃SiOTf; Reaktionszeit: 2 d; Niederschlagsbildung nach 1 h. Ausbeute: 251 mg, 97 %, intensiv violettes Pulver. ¹H-NMR (400.05 MHz, CD₃NO₂): δ = −2.92 (s, 2H; N-H Porphyrin), 1.63 (dt, ³J(H,H) = 7.6, ³J(H,P) = 20.8 Hz, 36H; CH₃), 3.07 (dq, ³J(H,H) = 7.6, ³J(H,P) = 19.8 Hz, 24H; CH₂), 9.36 ppm (sb, 8H, C-H Porphyrin); ¹³C-NMR (100.50 MHz, CD₃NO₂): δ = 4.43 (d, ²J(C,P) = 5.5 Hz; CH₃), 15.32 (d, ¹J(C,P) = 47.8 Hz; CH₂), 101.54 (dt, ²J(C,F) = 18.3, ¹J(C,P) = 70.5 Hz; C4 Phenyl), 105.17 (s; *meso*-C Porphyrin), 122.49 (q, ¹J(C,F) = 321.7 Hz; CF₃), 129.06 (t, ²J(C,F) = 19.3 Hz; C1 Phenyl), 148.66 (dm, ¹J(C,F) = 251.9 Hz; C-F Phenyl), 149.94 (dm, ¹J(C,F) = 244.5 Hz; C-F Phenyl), 156.74 ppm (s; C-H Porphyrin); ³¹P-NMR (161.70 MHz, CD₃NO₂): δ = 45.22 ppm (m); MS-FAB (NBA): *m/z*: 1818 [M-OTf]⁺, 1668 [M-HOTf-OTf]⁺, 1640 [M-C₂H₅-2OTf]⁺, 1552 [M+H-PEt₃-2OTf]⁺; Elementaranalyse (%): ber. (M+2H₂O): C 43.16, H 3.72, N 2.80, S 6.40; gef.: C 43.08, H 3.70, N 2.71, S 6.43.

Eingegangen am 18. März 2002 [Z18913]

- [1] L. Jaquinod in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**, Kap. 5.
 [2] P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T. G. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2893–2896.
 [3] a) D. T. Croke, L. Perrouault, M. A. Sari, J. P. Battioni, D. Mansuy, C. Melene, *J. Photochem. Photobiol. B* **1993**, 18, 41–50; b) B. Mestre, A. Jakobs, G. Pratviel, B. Meunier, *Biochemistry* **1996**, 35, 9140–9149.
 [4] G. Märkl, M. Reiß, P. Kreitmeier, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2439–2442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2230–2234.

- [5] a) V. H. Houlding, K. Kalyansundra, M. Gratzel, L. R. Milgrom, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3175–3184; b) I. Willner, Y. Degani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1249–1251; c) A. Harriman, G. Porter, M.-C. Richoux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1982**, 78, 1955–1961.
 [6] L. Ruhlmann, A. Giraudeau, *Chem. Commun.* **1966**, 2007–2008.
 [7] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2969–2979.
 [8] a) R. Weiss, B. Pomrehn, F. Hampel, W. Bauer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1446–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1319–1321; b) R. Weiss, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 216–217; c) R. Weiss, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 891–893; d) R. Weiss, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2038–2039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1952–1953; e) R. Weiss, R. May, B. Pomrehn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1319–1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1232–1234; f) R. Weiss, F. Pühlhofer, F. Hampel, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1209–1216; g) R. Weiss, F. Pühlhofer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1360–1368.
 [9] Kristallstrukturanalyse: Einkristalle wurden durch Diffundieren von Diethylether in eine Lösung von **5** in Acetonitril erhalten. Ein Kristall von **5** wurde in einem perfluorierten Öl auf einem Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom gemessen. Die Intensitätsdaten wurden mit einem AXS-Flächenzähler von Bruker^[13] bei −70 °C gemessen (MoK_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω-scan, Scanbereich [°]: 1.80 < θ < 22.50), **5** (C₂₁₀H₂₂₂N₄₄O₆₀F₆₀S₂₀·4CH₃CN): monoklin, P2₁/n, a = 21.789(3), b = 29.575(4), c = 23.712(3) Å, β = 101.542(3)°, V = 14972(4) Å³, Z = 2, μ = 0.909 mm^{−1}, Kristallabmessungen: 0.5 × 0.5 × 0.3 mm³, F(000) = 6220, ρ_{ber.} = 1.342 Mg m^{−3}, Datensammlung von 60 456 Intensitäten (2θ_{max} = 45°), 19 483 unabhängige, 11 348 beobachtet [F_o > 4σ(F_o)], Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS 97^[14]), Verfeinerung gegen F² mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL 97^[14]) (1736 Parameter). Diffuse Elektronendichten von zwei fehlgeordneten Triflatanionen wurden unter Verwendung des Programmoduls PLATON/SQUEEZE^[15] lokalisiert, konnten aber nicht eindeutig verfeinert werden. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell isotrop berücksichtigt. R₁ = 0.1137, wR₂ = 0.3278. CCDC-179729 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [10] Siehe hierzu den Begriff „durchdrungene Ionenpaare“ bei G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 742–743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 731–732.
 [11] Die Messungen erfolgten in 0.1N Lösungen von (NBu₄)BF₄ in Acetonitril mit einer Konzentration an **5** von 0.7 mmol L^{−1} und 100 mV s^{−1} Vorschubgeschwindigkeit.
 [12] K. M. Kadish, G. Royal, E. van Caemelbecke, L. Gueletti in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 9 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, CA, **2000**, S. 1–212.
 [13] Siemens, SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. Madison, WI, USA, **1996**.
 [14] Siemens, SHELXTL. Version 5.10/DOS/WIN95/NT, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. Madison, WI, USA, **1996**.
 [15] „PLATON/SQUEEZE“: P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194–198.