

**Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 78. Mitt. [1]:
Die Eigenschaften des *b*-Nor-bilatrien-*abc*—*b*-Nor-biladien-*ac*-Systems**

Heinz Falk* und **Heinz Flödl†**

Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität, A-4040 Linz, Austria

(Eingegangen 25. November 1977. Angenommen 15. Januar 1988)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments LXXVIII: On the Properties of the *b*-Nor-bilatriene-*abc*—*b*-Nor-biladiene-*ac* System*

The redox couple *b*-nor-biladiene-*ac* (**2**)/*b*-nor-bilatriene-*abc* (**3**) exhibits an oxidative half wave potential of 800 mV in acetonitrile solution. It is demonstrated that it can be used as an extremely efficient electron carrier through bulk membranes. Whereas **2** is not suitable as a ligand in carrier mediated cation transport, **3** is a medium suited carrier for Cu(II) or Zn(II) ions, however, it is the most efficient one found so far for transport of Hg(II) ions. A 1 : 1 zinc chelate of **3** is isolated and characterized. It is deduced to represent a polymer consisting of about 73 monomer units.

(Keywords: *b*-Nor-bilatriene-*abc*—*b*-nor-biladiene-*ac* system; Electron transport; Chelates; Mercury transport; Bulk membranes)

Einleitung

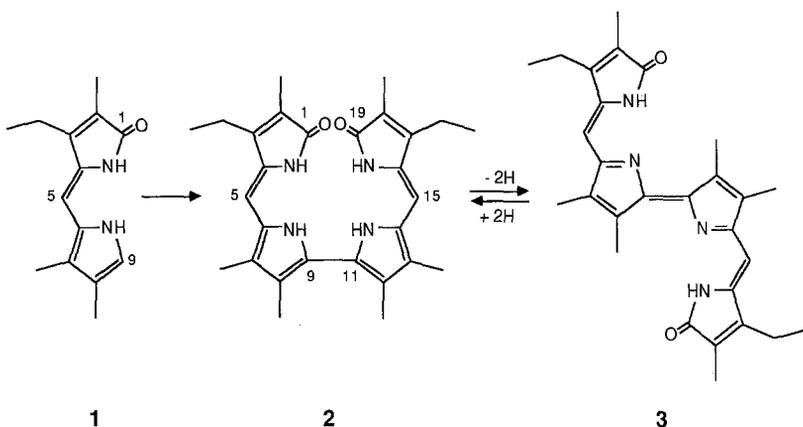
In der vorangegangenen Mitteilung [1] haben wir die effiziente Synthese des *b*-Nor-bilatriens-*abc* (**3**) und des *b*-Nor-biladiens-*ac* (**2**) durch oxidative Kupplung des Dipyrinons **1** beschrieben und die strukturellen Aspekte dieser neuen Klasse linearer Tetrapyrrole vorgestellt. In der vorliegenden Studie soll nun über die Eigenschaften und das reaktive Verhalten dieses Verbindungssystems berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

*Das Redoxsystem von **2** und **3** — ein Transportvehikel für Elektronen*

Wie schon die Möglichkeit der Synthesetransformationen zwischen **2** und **3** durch Oxidations- bzw. Reduktionsmittel, die wir im Zusammenhang mit ihrer Darstellung beschrieben haben [1], nahelegen, dürfte das

Oxidationspotential für **2** in einem Bereich liegen, der für aktivierte Chinon—Hydrochinon-Systeme gefunden wird. Tatsächlich zeigt die polarographische Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{\text{ox}}^{1/2} = 800 \text{ mV}$ für **2**, daß dies sogar leichter zum chinoiden System **3** oxidiert werden kann als Hydrochinon unter den gleichen Bedingungen (rotierende Platinelektrode, Acetonitril) zum Chinon ($E_{\text{ox}}^{1/2} = 1145 \text{ mV}$). In diesem Zusammen-



hang ist auch darauf hinzuweisen, daß das Edukt **1** für die oxidative Kupplungsreaktion zu **2** ein $E_{\text{ox}}^{1/2} = 680 \text{ mV}$ aufweist, so daß damit nunmehr sichergestellt ist, daß **2** tatsächlich immer erstes Produkt der oxidativen Kupplung ist. Dies war ja angesichts der Bildung von **3** unmittelbar aus **1** in Gegenwart starker Oxidationsmittel [1] nicht unbedingt schlüssig zu beweisen.

Das Redoxsystem **2** = **3** bringt mit seinem Redoxpotential und vor allem durch seine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zusammen mit seiner Unlöslichkeit in wäbrigem Milieu alle Voraussetzungen mit sich, als Transportsystem für Elektronen durch Membranen [2] einsetzbar zu sein. Für die Bestimmung eines solchen Transportes haben wir uns, wie auch schon anlässlich der Untersuchungen an Kationentransportsystemen [3], einer *Schulman*-Brücke [4] bedient, in deren Bulk-Membranphase (Chloroform) das Redoxpaar **2/3** in äquimolaren Mengen gelöst vorliegt. Die wäßrige Phase des Elektronen-(bzw. „H“-)Senders enthält Ascorbinsäure, wogegen als Empfängerphase eine wäßrige Lösung von Natriumbichromat fungiert (s. Schema 1).

Verfolgt man nun den Elektronentransport in Form der Konzentrationsabnahme der Ascorbinsäure in der Senderphase polarographisch

Schema 1

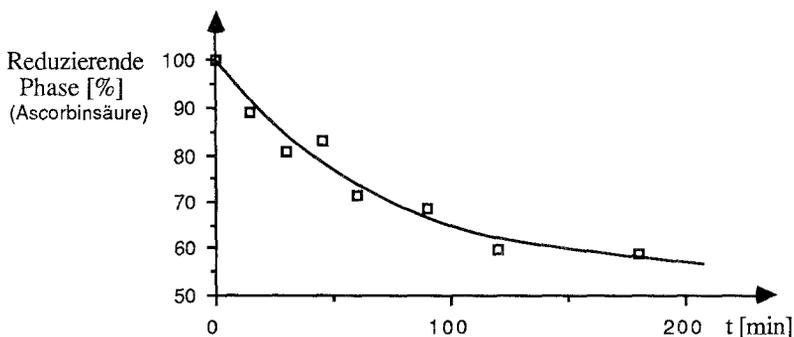
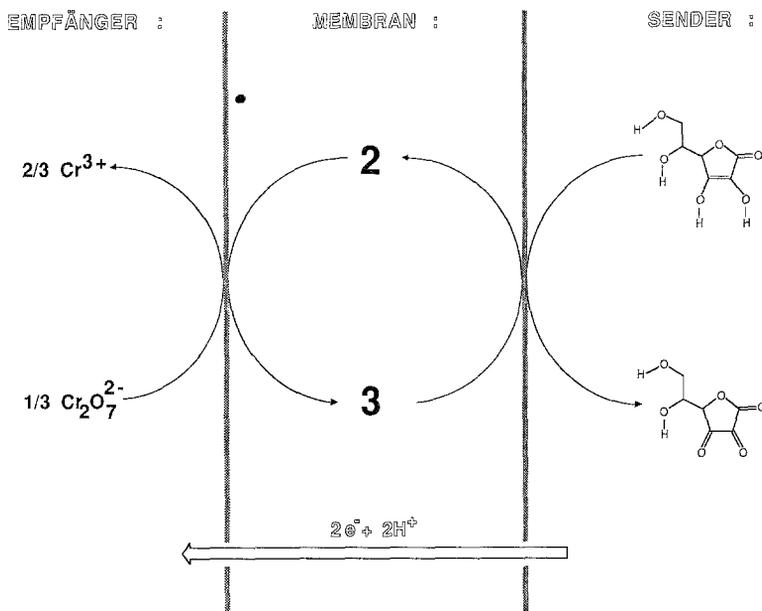


Abb. 1. Konzentrationsabnahme der Ascorbinsäure in Abhängigkeit von der Zeit für das Elektronentransportsystem $(\text{Cr}_2\text{O}_7^-/\text{H}_2\text{O}/2 + 3/\text{CHCl}_3/\text{Ascorbinsäure}/\text{H}_2\text{O}$; s. exp. Teil)

[5], so erhält man den in Abb. 1 dargestellten Verlauf, aus dem sich eine auf ein Mol Carrier pro Liter bezogene Transportflußdichte $J = 1.7 \cdot 10^{-1} \text{ val m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ableiten läßt. Diese extreme Effizienz, wie sie unseres Wissens bislang noch kaum beobachtet wurde, weist auf einen nur durch Diffusion limitierten und nicht durch Reaktion verzögerten Transport hin.

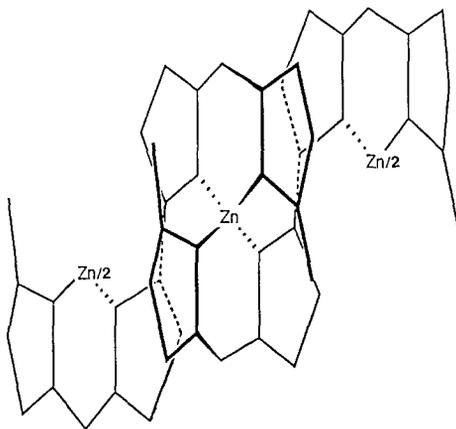
Photophysikalisches und photochemisches Verhalten von 2 und 3

Weder für **2** noch für **3** konnte Fluoreszenz ($\varnothing \leq 0.0005$) in ethanoli- schen Lösungen festgestellt werden. Ebenso konnte unter einer Reihe von Bedingun- gen (homogene Lösungen in Chloroform, Ethanol, Benzol und Acetonitril bzw. in adsorbierter Form an Al_2O_3 oder Silikagel) keine Diastereomerisierungen an den exocyclischen Doppelbindungen von **2** und **3** nachgewiesen werden.

2 und 3 als Liganden: Kationentransport

Das *b*-Nor-biladien-*ac* (**2**) ist in methanolisch wäßrigem System praktisch nicht protonierbar, hingegen erhält man für **3** aus der spektro- photometrischen Titration einen pK_a -Wert von 2.5. Dieser ist gegenüber den für typisch pyrroleninische Zentren in Bilatrienen-*abc* um etwa zwei Einheiten erniedrigt, was für das in **3** vorliegende Konjugationssystem auch zu erwarten ist. Dementsprechend werden Protonen im *Schulman*- System [3, 4] mit einer Flußdichte $J_2 = 20 \cdot 10^{-9}$ und $J_3 = 170 \cdot 10^{-9}$ mol $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ transportiert, was gegenüber Transportflußdichten, die mit linearen Tri- und Tetrapyrrolen erzielbar sind [3], deutlich abgesenkt ist.

Verbindung **2** zeigt lediglich mit Co(II) und Ni(II) Tendenzen, Chelate zu bilden [im UV-VIS zeigt z. B. der Ni(II)-Komplex Banden bei 720 (8 200), 660 (sh, 6 000), 520 (sh, 1 900), 470 (sh, 2 500) und 377 (21 000) nm (ϵ); die 1:1-Stöchiometrie des Ni(II)-Komplexes folgt aus der Anwen- dung der Methode nach *Job* [6]]. Kationentransport konnte mit **2** als Carrier jedoch in keinem Fall beobachtet werden.



Im Falle von **3** bilden sich in alkoholischer Lösung Chelate mit Cu(II), Zn(II), Hg(II), Al(III), Tl(III), wobei für die ersten beiden 1 : 1-Stöchiometrie gesichert ist. Mit Li—Cs, Be—Ba, La(III), UO₂(II), V(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Cd(II), Hg(I), In(III), Tl(I), Sn(II) und Pb(II) wird kein Hinweis auf eine Komplexbildung erhalten. Da die beobachtete 1 : 1-Komplexstöchiometrie bei zweiwertigen Kationen die Bildung polymerer Komplexe involviert, schien es von Interesse, einen solchen zu isolieren und zu charakterisieren. So läßt sich der Zinkkomplex **4** kristallin erhalten. Seine mittlere Molmasse wird dampfdruckosmometrisch zu $37\,865 \pm 194$ gefunden, was eine Formulierung seiner Struktur im Sinne der Formel **4** stützt. Allerdings sind auch im Falle der Verbindung **3** bei Verwendung als Carrier in einer Bulk-Membran nur geringe Transportflußdichten ($J_{\text{Zn}} = 36 \cdot 10^{-9}$ und $J_{\text{Cu}} = 30 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) zu beobachten, die um ein bis zwei Größenordnungen geringer sind als für lineare tetra- und tripyrrolische Carrier [3]. Im Falle von Hg(II) lassen sich, allerdings stark abhängig von den Bedingungen, Transportflußdichten zwischen 50 und $200 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ realisieren. Damit ist der Carrier **3** in dieser Hinsicht allen bislang untersuchten Liganden (für das kürzlich vorgestellte Pentapyrrin [7] als Hg(II)-Carrier erhält man lediglich $J = 20 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) weit überlegen und stellt damit möglicherweise einen guten Kandidaten für den Einsatz als Quecksilber-Detoxifikations-Carrier dar.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt P5570) gefördert. Für die polarographischen Messungen danken wir Herrn Dr. *W. Buchberger*, Paracelsusinstitut, Bad Hall. Für die Molmassenbestimmung und die Aufnahme des IR-Spektrums danken wir Frau Ing. *S. Wansch* sehr herzlich.

Experimenteller Teil

Für die polarographische Bestimmung der Halbstufenpotentiale von **1**, **2** und Hydrochinon verwendete man gesättigte Lösungen von $0.1 \text{ m But}_4\text{NBF}_4$ in Acetonitril (p. A.). Als Arbeits- und Hilfselektroden diente Platin, als Referenzelektrode Ag/AgCl/KCl_{ges.}. Die Messung wurde mit Hilfe eines Polarcord-E506-Gerätes (Metrohm) durchgeführt. Die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure erfolgte nach der Methode von *Sontag* und *Kainz* [5].

Die Aufnahme der ¹H-NMR-, UV-VIS- und IR-Spektren erfolgte auf den Bruker-WM-360-, Perkin-Elmer-330- und Zeiss-IMR-Spektrometern; die dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmung erfolgte auf einem Knauer-Gerät (CHCl₃, 37 °C). Schmelzpunkte bestimmte man mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop (Reichert).

Das Elektronentransportexperiment führte man mit Hilfe einer *Schulman*-Brücke [4] aus. Senderphase: 3 ml einer 1.25 mol/l-Ascorbinsäure in 1 N HCl

+ 1% Oxalsäure + 5% Essigsäure. Empfängerphase: 5 ml 0.25 mol/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 N HCl. Die beiden Phasen entsprechen damit jeweils 0.0075 val Elektronen. Bulkmembranphase: 60 ml mit 10^{-2} mol/l (entspricht 0.0006 val) des Redoxpaares **2** und **3** in frisch über Al_2O_3 perkoliertem CHCl_3 (p. A.). Für typische Daten s. Abb. 1.

Die Fluoreszenzuntersuchungen erfolgten mit Hilfe eines Zeiss-PMQ-3-Spektrometers mit Ethanol für die Fluoreszenzspektroskopie als Lösungsmittel.

Die Abschätzung von Komplexbildungen erfolgte nach der Methode von Job [6] an ethanolischen Lösungen von **2** und **3**. Untersuchungen des durch Carrier vermittelten Kationentransportes erfolgten unter Verwendung einer Schulman-Brücke [4] in der früher beschriebenen Weise [3].

Zinkkomplex von (4Z,9E,15Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-nor-bilatrien-*abc*-1,19-dion [**4**; $(\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn})_{\sim 73}$].

1 mmol **3** wird in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 30 mmol Zinkacetat in 100 ml CH_3OH und 0.1 mmol Ethyldiisopropylamin versetzt und 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit 50 ml CH_2Cl_2 wird zweimal mit je 100 ml H_2O gewaschen, trockenfiltriert und abrotiert. Man erhält dabei **4** in quantitativer Ausbeute in Form dunkelgrüner Kristalle; Schmp. nicht unter 350°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz, δ): 5.58 (s, CH-5, 15), 2.34 (q, $J = 7.4$ Hz, CH_2 -3, 17), 2.03 (s, CH_3 -8, 12), 1.90 (s, CH_3 -7, 13), 1.70 (s, CH_3 -2, 18), 1.07 (t, $J = 7.4$ Hz, CH_3 -3, 17) ppm.

UV-VIS ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 358 (38 800), 500 (sh, 9 000), 740 (26 700) nm (ϵ); UV-VIS (CH_2Cl_2): 362 (34 000), 520 (sh, 8 100), 760 (25 500) nm (ϵ).

Fluoreszenz ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\varnothing \leq 0.0005$.

IR (CHCl_3): $\nu = 1\,720, 1\,660, 1\,580\text{ cm}^{-1}$.

Dampfdruckosmometrische Molmasse: $\bar{M} = 37\,865 \pm 194$, was mit einer Monomerenmolmasse von 521 einen mittleren Polymerisationsgrad von 73 ergibt.

Literatur

- [1] Falk H, Flödl H, Wagner UG (1988) Monatsh Chem 119: 739
- [2] a) Anderson SS, Lyle IG, Paterson R (1976) Nature 259: 148; b) Tabushi I, Funakura M (1976) J Amer Chem Soc 98: 4684; c) Grimaldi JJ, Boileau S, Lehn J-M (1977) Nature 265: 229; d) Shinbo T, Kurihara K, Kobatake Y, Kamo N (1977) Nature 270: 277; e) Grimaldi JJ, Lehn J-M (1979) J Amer Chem Soc 101: 1333
- [3] Eichinger D, Falk H (1982) Monatsh Chem 113: 355; (1987) Monatsh Chem 118: 91, 255, 261
- [4] Rosano H, Schulman JH, Weisbuch JB (1961) Ann N Y Acad Sci 92: 457
- [5] Sontag G, Kainz G (1978) Microchim A 1978 I: 175
- [6] Schäfer H (1961) Komplexbildung in Lösung. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg
- [7] Falk H, Flödl H (1985) Monatsh Chem 116: 1177; (1986) Monatsh Chem 117: 57; Wagner U, Kratky C, Falk H, Flödl H (1987) Monatsh Chem 118: 1185