

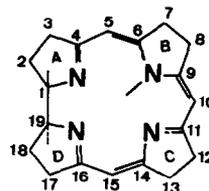
## HMO - STUDIE DER REAKTIVITÄT DES CORRIN - LIGANDEN

Reinhart Keese

Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(Received in Germany 13 November 1968; received in UK for publication 8 December 1968)

Im Zusammenhang mit elektrophilen Substitutions- und Deprotonierungsreaktionen an synthetischen Corrin-Komplexen (1) stellte sich die Frage, ob die experimentellen Resultate mit HMO-Rechnungen korreliert werden können.



Unterschiede in den Atomlokalisierungsenergien  $A_x^-$  (2) für verschiedene Positionen in einem  $\pi$ -Konjugationssystem sind unter gewissen Voraussetzungen (3,4) ein Mass der relativen Geschwindigkeit der elektrophilen Substitution in diesen Positionen.

Die Atomlokalisierungsenergien  $A_x^-$  für die Positionen 5 bzw. 15 und 10 in Abhängigkeit eines Störparameters  $h$  an den Stellen der Stickstoff-Heteroatome betragen unter Berücksichtigung der  $C_2$ -Symmetrie des Corrin-Ligand-Systems (Figur 1 (5)):

$$A_{5,15}^- = (1.697 + 0.286 h_A + 0.286 h_B + 0.038 h_A^2 - 0.016 h_B^2 - 0.185 h_A h_B) \beta$$

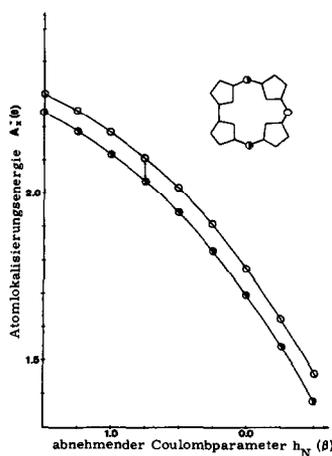
$$A_{10}^- = (1.775 + 0.286 h_A + 0.286 h_B - 0.026 h_A^2 + 0.034 h_B^2 - 0.166 h_A h_B) \beta$$

Daraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

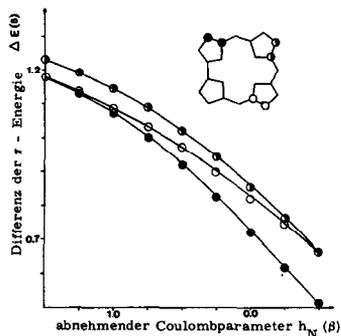
1. Im Rahmen dieser Modellrechnung ist die relative Geschwindigkeit der elektrophilen Substitution in Stellung 5 bzw. 15 stets grösser als die in Stellung 10.

2. Da die Differenz der Atomlokalisierungsenergien innerhalb der Fehlergrenze für den Fall  $h_A = h_B$  konstant ist, haben unterschiedliche Zentralatome und Axialliganden - unter der Voraussetzung, dass ihr Einfluss induktiv erfolgt - keinen Einfluss auf den Unterschied der relativen Geschwindigkeit.

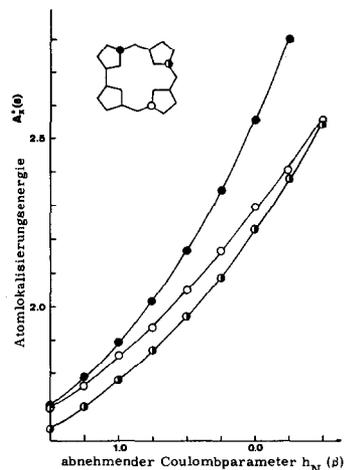
3. Die Erhöhung der Elektronegativität von  $N_A$  und  $N_D$  erniedrigt die relative Geschwindigkeit der elektrophilen Substitution in Position 5 bzw. 15 rascher als die von  $N_B$  und  $N_C$ . Bei der elektrophilen Substitution in Stellung 10 hat die Erhöhung der Elektronegativität von  $N_B$  und  $N_C$  den grösseren Einfluss.



Figur 1



Figur 2



Figur 3

Die Differenzen ( $\Delta \epsilon$ ) zwischen der  $\pi$ -Energie des durch Deprotonierung in Position 3, 8 und 13 jeweils entstehenden  $\pi$ -Konjugationssystem und des Corrin-Ligand-Chromophors gestatten unter gewissen Voraussetzungen (3,4) eine Aussage über die relative Geschwindigkeit der Deprotonierung in diesen Positionen (Figur 2 (5)):

$$\Delta \epsilon_3 = (0.721 + 0.404 h_A + 0.022 h_B - 0.040 h_A^2 - 0.020 h_B^2 + 0.033 h_A h_B) \beta$$

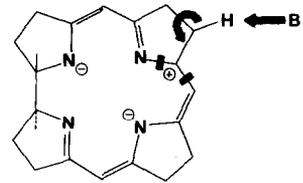
$$\Delta \epsilon_8 = (0.856 + 0.188 h_A + 0.188 h_B + 0.009 h_A^2 + 0.021 h_B^2 - 0.071 h_A h_B) \beta$$

$$\Delta \epsilon_{13} = (0.823 + 0.243 h_A + 0.067 h_B - 0.011 h_A^2 + 0.065 h_B^2 - 0.026 h_A h_B) \beta$$

Auch die Unterschiede der Atomlokalisierungsenergien  $A_X^+$  für die Positionen 4, 9 und 14 sind unter gewissen Voraussetzungen (3,4) ein Mass für die relative Geschwindigkeit der

Deprotonierung in den Positionen 3, 8 und 13:

Eine Elektronenlücke im Corrin-Ligand-Chromophor wird durch Einlagerung der in  $\alpha$ -Stellung zu ihr durch Deprotonierung entstehenden negativen Ladung zu einer lokalisierten Doppelbindung aufgefüllt.



Die Atomlokalisierungsenergien  $A^+$  für die Stellungen 4, 9 und 14 betragen in Abhängigkeit des Störparameters  $h$  an den Zentren der Stickstoff-Heteroatome (Figur 3 (5)):

$$A_4^+ = (2.559 - 0.880 h_A - 0.047 h_B + 0.294 h_A^2 + 0.006 h_B^2 - 0.019 h_A h_B) \beta$$

$$A_9^+ = (2.232 - 0.297 h_A - 0.297 h_B + 0.031 h_A^2 - 0.086 h_B^2 + 0.174 h_A h_B) \beta$$

$$A_{14}^+ = (2.295 - 0.414 h_A - 0.114 h_B + 0.086 h_A^2 - 0.081 h_B^2 + 0.047 h_A h_B) \beta$$

Aus beiden Modellrechnungen, die in semiempirischen Zusammenhang stehen (6), ergibt sich übereinstimmend:

1. Die relative Geschwindigkeit der Deprotonierung nimmt für den Fall  $h_A = h_B$  im Rahmen der HMO-Näherung in der Reihenfolge der Positionen  $8 > 13 > 3$  ab.

2. Für den Fall  $h_A = h_B$  hängen die Unterschiede der relativen Geschwindigkeiten der Deprotonierung vom Zentralatom und axialer Liganden ab.

Experimentelle Untersuchungen der Ligandreaktivität in synthetischen Cobalt(III)- und Nickel(II)-Corrin-Komplexen haben bisher Folgendes ergeben:

a) rac.-Dicyanocobalt(III)-7,7,12,12-tetramethylcorrin und rac.-Nickel(II)-7,7,12,12,19-pentamethylcorrin-chlorid lassen sich im basischen Medium selektiv in Stellung 8 deprotonieren.

Dieser Befund entspricht qualitativ dem Ergebnis der Modellrechnungen. Die präparativ beobachtete Selektivität stimmt innerhalb der Messgenauigkeit von etwa 10% auch in ihrer Grössenordnung überraschend gut mit der berechneten überein, da das Verhältnis der Deuterierung in Stellung 8 zur Deuterierung in Stellung 13 bei einem Cou-

lombparameter  $h$  von 0.75 mit  $\beta = 20$  kcal ca 9:1 betragen würde.

- b) Bei den oben erwähnten Corrin-Komplexen erfolgten elektrophile Substitutionen bevorzugt in der Stellung 15. Offenbar dominiert hier der sterische Einfluss die Selektivität. Weitere elektrophile Substitutionsreaktionen an Corrin-Komplexen, die in der Stellung 15 substituiert und in Stellung 5 und 10 sterisch äquivalent sind, zeigen jedoch eindeutig, dass die Stellung 5 bevorzugt reagiert (7).

Diese experimentell beobachtete, höhere Reaktivität der Position 5 korreliert mit der für diese Stellung errechneten kleineren Atomlokalisierungsenergie.

Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung sowie wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. P. Straub für die Ueberlassung des HMO-Rechenprogramms.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

### Literatur

1. D. Bormann, A. Fischli, R. Keese und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 79, 867 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 868 (1967).
2. E. Heilbronner, A. Eschenmoser, Helv. 36, 1101 (1953).
3. M.J.S. Dewar, Advances in Chemical Physics, Vol. VIII, p. 65, R. Daudel, Ed., Interscience Publ., London-New York (1965).
4. G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955).
5. Die Kurven wurden durch Lösung der vollständigen Säkulargleichungen mit  $h_A = h_B$  erhalten.
6. R.D. Brown, Australian J. Sci. Research, 5, 339 (1952).
7. E.L. Winnacker, R. Keese und A. Eschenmoser (unveröffentlicht), vgl. E.L. Winnacker, Diss. ETH (1968) (im Druck).