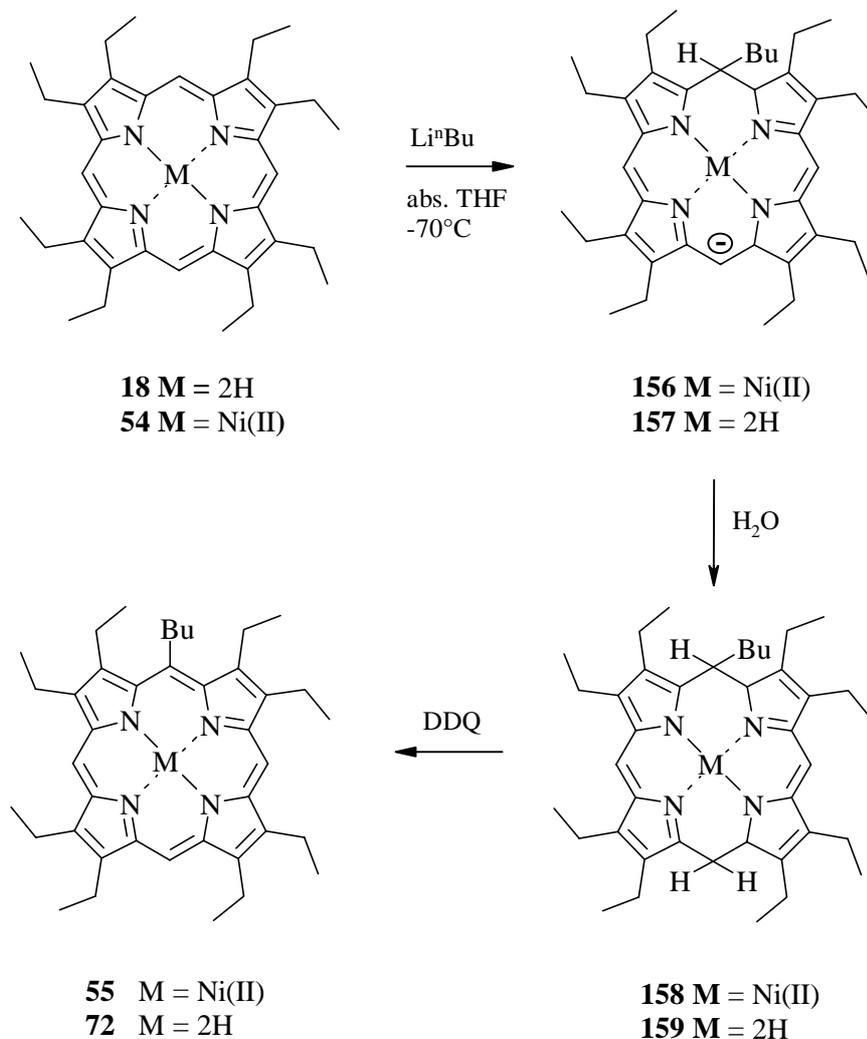


7. MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN

7.1 Einführung

Wie im Kapitel 2.2.1 dargestellt sind in der Literatur nur wenige nukleophile Reaktionen an Porphyrinen beschrieben worden und noch weniger systematisch untersucht wurden. Viele dieser nukleophilen Reaktionen verlaufen über π -Kationen- und π -Dikationenradikale oder als nukleophile Substitutionsreaktionen an aktivierten Porphyringrundgerüsten. Damit sollte die in dieser Arbeit im Vordergrund stehende Reaktion von nichtaktivierten Porphyrinen mit Lithiumorganylen über einen anderen Mechanismus verlaufen, der eindeutig aufgeklärt werden sollte. Im Rahmen einer solchen mechanistischen Studie ist vor allem BUCHLER'S



Schema 7.1 Postulierter Reaktionsmechanismus der Reaktion von **18** und **54** mit Li^nBu .

reduktive Methylierung von Porphyrinen mit Natriumanthracenid interessant, die von den Arbeitsgruppen WILSON und GLOSS detailliert untersucht wurde.¹⁻⁷

Die von SENGE und KALISCH untersuchte *meso*-Substitution von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** bzw. von dem entsprechenden Nickel(II)komplex **54** mit lithiumorganischen Reagenzien, verlief mit guten bis quantitativen Ausbeuten.^{8,9} Die im folgenden durchgeführten mechanistischen Untersuchungen basieren auf dem dort postulierten Reaktionsmechanismus für die freie Base **18** und den Nickel(II)komplex **54**. Der Reaktionsverlauf wurde zunächst als Additions-Oxidations-Mechanismus für beide Substrate postuliert. Wie in Schema 7.1 gezeigt, sollten nach Zugabe von LiR zu den Porphyrinen – als Beispiel wurde LiⁿBu genommen – die phlorinartigen Intermediate **156** und **157** entstehen. Weiterhin wurde angenommen, dass nach Hydrolyse dieser Intermediate die entsprechenden Porphodimethene **158** und **159** entstehen, die nach Oxidation mit DDQ die *meso*-substituierte freie Base **72** bzw. den Nickel(II)komplex **55** als Produkte bilden. So wurde bei der Umsetzung des hochsubstituierten Nickel(II)komplexes **56** mit LiⁿBu das 5,15-Dihydroporphodimethen **59** als Nebenprodukt (siehe Schema 2.5 im Kapitel 2.2.2) beobachtet. Dieses 5,15-Dihydroporphyrin konnte mit DDQ nicht weiter zum Porphyrin oxidiert werden und seine Isolierung unterstützte die Annahme des Auftretens von Porphodimethenen als Intermediate in den Reaktionen. Letztlich lagen jedoch keine gesicherte Erkenntnisse über den Mechanismus vor und dieser sollte daher mit experimentellen Methoden verifiziert werden.

7.2 Methoden der Untersuchungen

Erste Untersuchungen führten zu der Annahme, dass die Umsetzungen der Lithiumorganyle mit der freien Base **18** oder dem Nickel(II)komplex **54** über unterschiedliche Intermediate verlaufen. Anfängliche Hinweise dafür lieferten unterschiedliche Farbumschläge der Reaktionslösungen in den jeweiligen Reaktionsprozeduren. So färbten sich die Reaktionslösung bei den Umsetzungen der freien Base **18** mit lithiumorganischen Verbindung braun; bei Zugabe von Wasser wurden grün-blaue Reaktionslösungen beobachtet. Bei Umsetzungen des Ni(II)komplexes **54** wurden nach Zugabe der lithiumorganischen Verbindungen eine rot-braune Färbung der Reaktionslösungen beobachtet, deren Farbe sich nach Zugabe des Wassers leicht aufhellte.

Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, wurden verschiedene Strategien verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Vor allem eine eindeutige Charakterisierung der

Intermediate sollte aufschlußreiche Ergebnisse über die mechanistischen Abläufe dieser Reaktionen liefern.

- **Deuterierung**

Anhand des postulierten Mechanismus ist die negative Ladung nach dem Angriff des lithiumorganischen Reagenzes an der C15-Position des phlorinartigen Intermediates lokalisiert. Somit liegt im Intermediat die negative Ladung gegenüber der *meso*-Position, an der der nukleophile Angriff erfolgte. Daher sollte sich nach Hydrolyse des anionischen Intermediates mit schwerem Wasser (D₂O) ein teilweise deuteriertes porphodimethenartiges Intermediat bilden, welches mit DDQ zum Porphyrin oxidiert werden kann. Im erhaltenen monosubstituierten Porphyrin müsste ausschließlich die C15-Position unter Berücksichtigung des Isotopeneffektes - zu über 50 % mit Deuterium markiert vorliegen. Das Ausmaß und die Position des Deuteriumlabels kann mit spektroskopischen Methoden (¹H-NMR, MS, HRMS) nachgewiesen werden und somit Rückschlüsse auf die bevorzugte Lokalisierung der negativen Ladung im Intermediat liefern.

- **Abfangen der Intermediate**

Das in dem postulierten Mechanismus formulierte anionische Intermediat sollte als Nukleophil z. B. mit Alkyljodiden reagieren können. Analog wie bei der Deuteriummarkierung würde die Lage der negativen Ladung im Intermediat durch diese Reaktion nachgewiesen.

- **UV/Vis-Spektroskopie**

Die in dem postulierten Mechanismus vorkommenden Intermediate sind UV/Vis-spektroskopisch nachweisbar. Laut bisherigem Kenntnisstand sollten sowohl für die freie Base **18** als auch für den Nickel(II)komplex **54** nach Angriff des LiR als erstes die typischen Banden eines anionischen, phlorinartigen Intermediates (β -oktasubstituierte Porphyrine: intensive Absorptionsbande bei ca. 420 und eine breite, schwache Bande bei ca. 800 nm)¹⁰ beobachtet werden. Nach Hydrolyse wurden die charakteristischen Banden eines Porphodimethens im UV/Vis-Spektrum (freie Base: intensive, breite Bande bei ca. 420 und eine Schulter bei 345 nm, Nickel(II)komplex: zwei breite Banden bei ca. 435 und 541 nm)¹ erwartet und anschließend nach Zugabe von DDQ die typischen Banden eines Porphyrins. Reduzierte Tetrapyrrolysysteme wie Phlorine, Porphodimethene und Chlorine weisen charakteristische UV/Vis-Spektren auf und für ihre Mono- sowie Dianionen sind in der Literatur zum großen Teil spektroskopische Daten vorhanden.^{2,3,11,12} In diesem Zusammenhang kann auf die systematischen spektroskopischen Untersuchungen der reduzierten Porphyrin-Intermediate von PEYCAL-HEILING und WILSON zurückgegriffen

werden, die durch elektrochemische Reaktionen mono- und dianionische Porphyrine erzeugten.¹⁰

- **Variation des pH-Wertes**

Die reduzierten Porphyrinintermediate werden abhängig vom pH-Wert protoniert oder deprotoniert, wodurch sich deren Struktur und das daraus resultierende chemische Reaktionsverhalten ändert. Deuterierungsexperimente und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen sollten bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt werden, wodurch weiterführende Informationen erhalten werden sollten. Die einzelnen Ergebnisse dieser Experimente sind unter den entsprechenden Untersuchungsmethoden (siehe Deuterierung und UV/Vis-Spektroskopie) zu finden.

7.3 Ergebnisse der Untersuchungen

Mit Hilfe der im vorherigen Kapitel beschriebenen Untersuchungsstrategien wurde der postulierte Mechanismus für die freie Base von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** und deren Nickel(II)komplex **54** überprüft. Bei einem quantitativen Reaktionsverlauf ist die Aussagekraft der Ergebnisse der Untersuchung am besten gewährleistet. Mit Phenyllithium verläuft die Reaktion mit der freien Base **18** vollständig während mit LiⁿBu die Umsetzung mit dem Nickel(II)komplex **54** quantitative Ausbeuten erzielt. Bei der Umsetzung der freien Base **18** mit LiPh zeigte sich nun aber im Experiment, dass die UV/Vis-Spektren keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern, da das Reagenz selbst (z.B. durch Bildung von Biphenylen) Absorptionsbanden im aromatischen Bereich zeigte. Parallel zu den hier geschilderten Ergebnissen wurde von X. FENG in der Arbeitsgruppe SENGE ähnliche Untersuchungen mit einem β -unsubstituierten Porphyrin durchgeführt. In seiner Arbeit wollte er die Relevanz des postulierten Reaktionsmechanismus für 5,15-Diphenylporphyrine überprüfen, wobei sich in diesem Fall die Verwendung von LiⁿBu anbot.¹³ Aus Gründen der Einheitlichkeit und der zu erwartenden aussagekräftigeren UV/Vis-Spektren wurden daher für die Untersuchungen der freien Base **18** und des Nickel(II)komplexes **54** LiⁿBu als Reagenz gewählt. Die freie Base **18** reagiert mit LiⁿBu in einer Ausbeute von 50 % zum monobutylierten Porphyrin **72**, während der Nickel(II)komplex **54** quantitativ zu **55** reagiert.^{8,9}

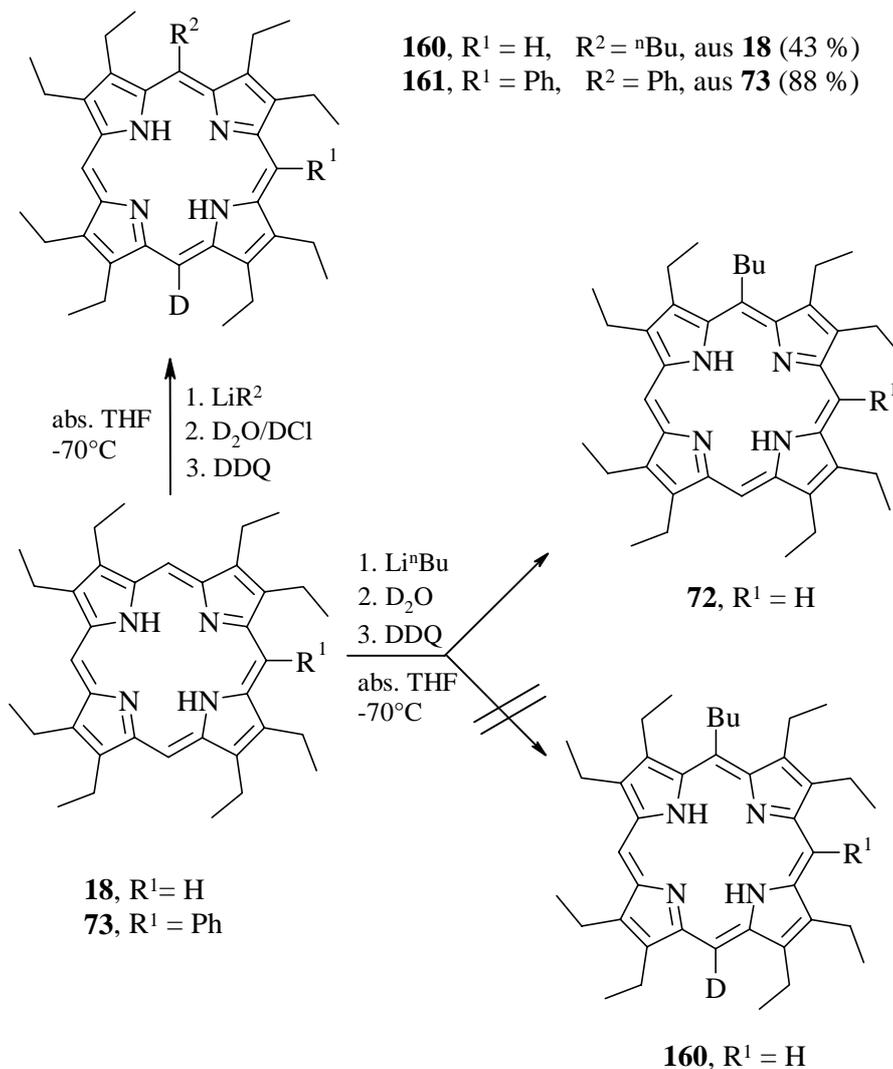
Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsabläufe werden die Ergebnisse der Untersuchungen und deren Diskussion für die freie Base **18** und den Nickel(II)komplex **54** im Folgendem nacheinander dargestellt.

7.3.1 Untersuchungsergebnisse der freien Base

7.3.1.1 Deuterierungsversuch der Intermediate

Nach Zugabe von LiR wurde die Reaktionslösung der freien Base **18** mit D₂O statt mit Wasser behandelt. Neben nicht deuteriertem, monobutyliertem Porphyrin **55** wurde nur das Edukt **18** zurückerhalten. Bei der Durchführung der Deuterolyse mit der freien Base **18** konnten weder durch ¹H-NMR-Spektroskopie noch durch Massenspektrometrie Anzeichen für eine Deuteriuminkorporation gefunden werden.

Erst die Durchführungen der Deuterolysen mit den freien Basen **18** und **73** im sauren pH-Bereich ergaben einen 100 % Deuteriummarkierungsgrad an den erwarteten C15-*meso*-Positionen (siehe Schema 7.2). Nach der Behandlung des Porphyrins **18** mit LiⁿBu, verd. DCl (4 %) und DDQ wurde das monobutylierte und -deuterierte Produkt **160** (43 %) neben 18 %



Schema 7.2 Ergebnisse der Deuteriummarkierungsversuche mit den freien Basen **18** und **73**.

Edukt **18** erhalten. In Abb. 7.1 ist das $^1\text{H-NMR}$ der monodeutierten Verbindung **160** abgebildet. Statt der zwei Protonensignale (ein Signal für 15-H, ein Signal für 10,20-H) für

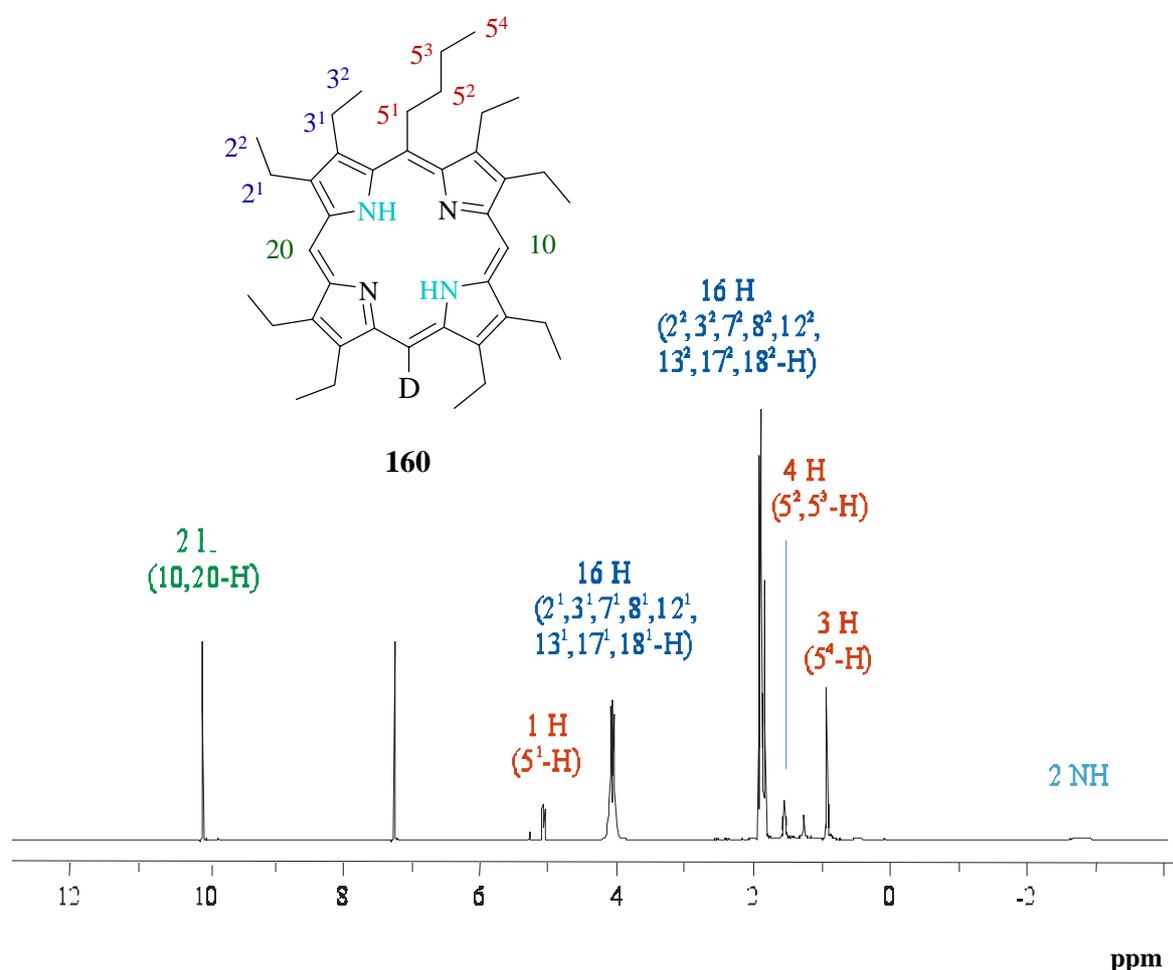


Abb. 7.1 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **160** in CDCl_3 .

die *meso*-Positionen des undeuterten Porphyrins **55**, ist in dem Spektrum von **160** ein Signal für die äquivalenten Protonen der 10- und 20-Position zu beobachten. Die 15-Position ist vollständig deuteriert und dieses Signal ist damit abwesend.

Ähnliche Resultate wurden bei der Deuterierung der monophenylierten freien Base **73** zu dem Porphyrin **161** (88 %) erhalten. Die Ausbeuten der deuterierten Produkte (**160**, **161**) entsprechen annähernd den Umsetzungen bei neutralen Bedingungen. Der Deuterierungsgrad war in diesen Umsetzungen weit aus höher als erwartet. Diese vollständige Deuterierung deutet auf H/D-Austauschreaktionen in den erhaltenen Intermediaten hin (siehe Kapitel 7.3.1.4).

7.3.1.2 UV/Vis-Spektroskopie

Das nach Zugabe von Li^nBu zu dem Porphyrin **18** gebildete Intermediat weist wie in dem in Abb. 7.2 ersichtlichen UV/Vis-Spektrum zwei intensive Absorptionsbanden bei 419 nm und 392 nm (SORET-Banden) und eine schwache, breite Bande bei 839 nm auf. Wie erwartet, reagiert das Lithiumorganyl nicht vollständig und die Absorptionsbande bei 392 nm kann dem Edukt **18** zugeordnet werden. Nach PEYCAL-HEILING und WILSON sind die Banden bei 419 nm und 839 nm charakteristisch für ein Phlorinanion (hier **157**),¹⁰ die Reduktion des Makrozyklus bewirkt eine Änderung des π -Systems. Die braune Farbe der Reaktionslösung des Phlorinanions **157** schlug bei Zugabe von Wasser nach grün um, aber wie in Abb. 7.2 zu

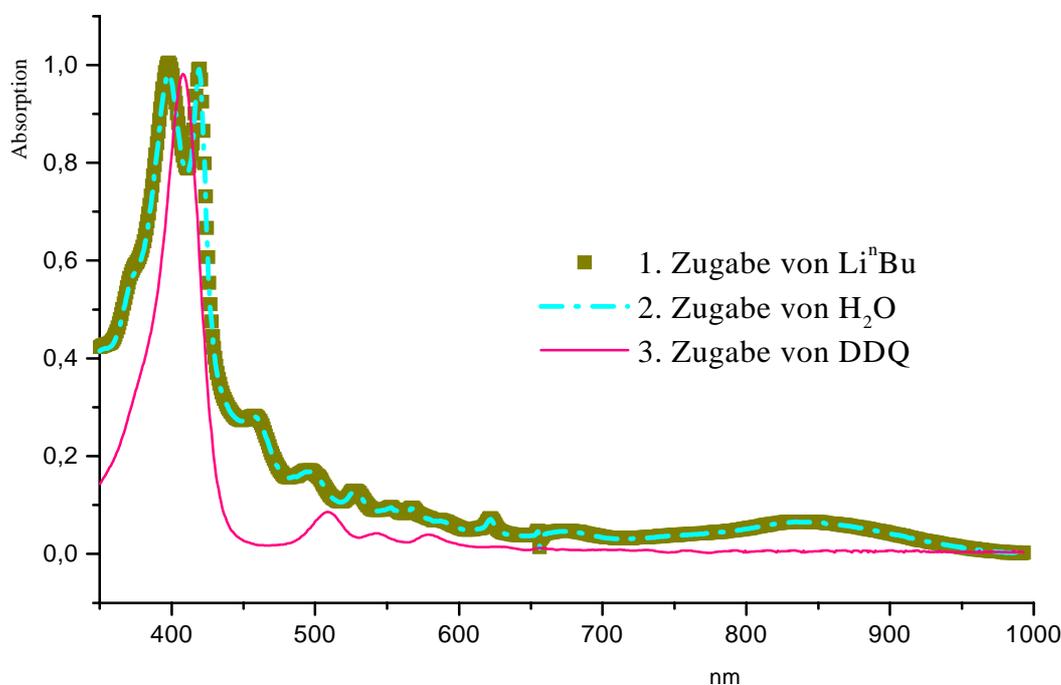


Abb. 7.2 UV/Vis-Spektren der Reaktionslösungen von der freien Base **18** nach Zugabe der einzelnen Reaktanden. 1. Zugabe von Li^nBu , 2. Wasserzugabe, 3. Zugabe von DDQ.

sehen ändert sich das UV/Vis-Spektrum kaum. Es kommen keine neuen Banden hinzu und die relativen Intensitäten der Banden bei 419 nm und 839 nm bleiben nahezu identisch. Demzufolge wird davon ausgegangen, dass das Intermediat **157** ein gleiches π -System wie vor der Zugabe von Wasser besitzt und sich demzufolge als hydrolysestabil herausstellt. Die Ergebnisse der Deuterierungsversuche (kein D-Einbau mit D_2O unter neutralen Bedingungen) stimmen mit diesem Ergebnis überein. Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der freien Base **18** bestätigen, dass das anionische, phlorinartige Intermediat **157** nicht wie erwartet an der freien *meso*-Position protoniert wird. Nach Zugabe von DDQ wurden im

Spektrum eine verbreiterte Soret-Bande (401 nm) beobachtet, die einer Mischung von monobutyliertem Porphyrin **72** (407 nm) und Edukt **18** (392 nm) zugeordnet werden kann.

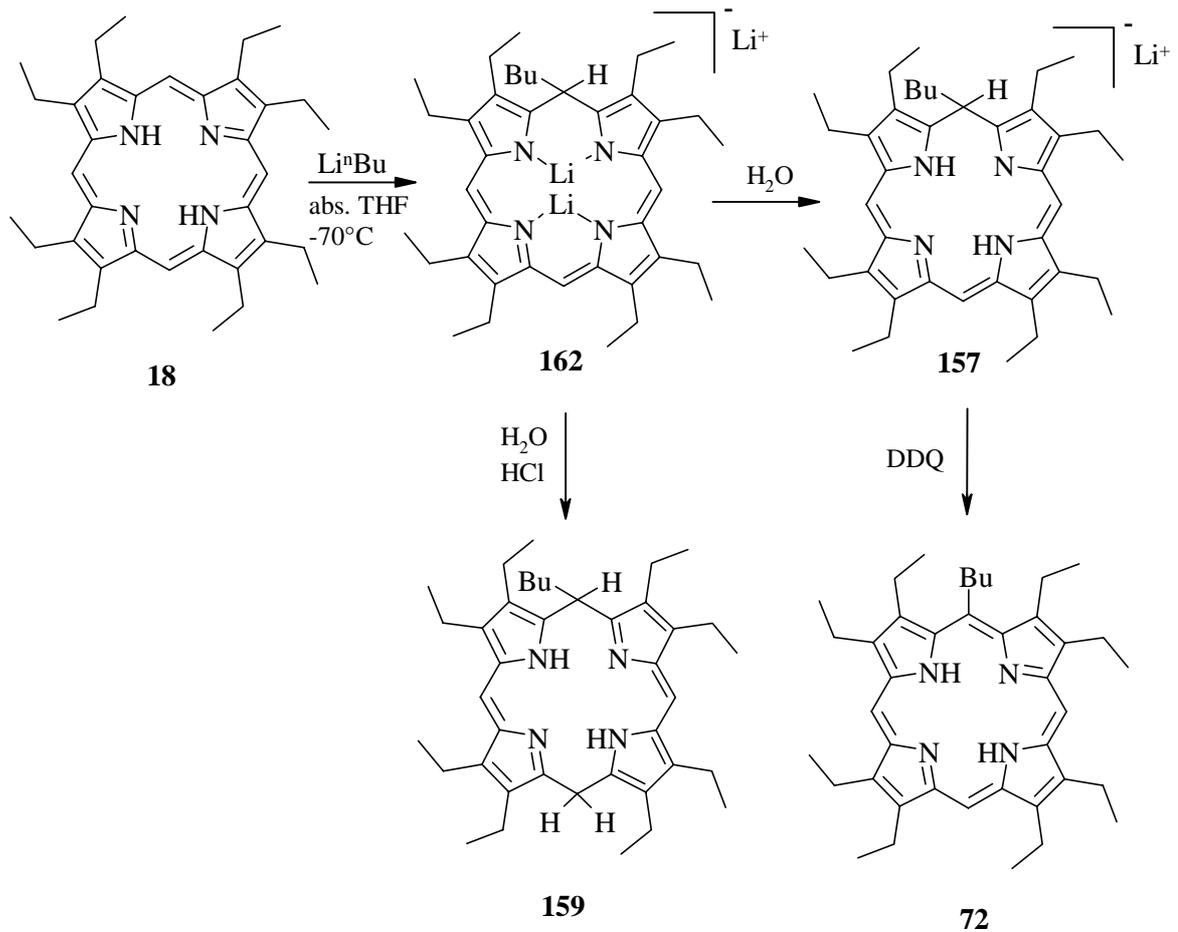
Analog zur Standardprozedur wurde nun verd. HCl-Lösung statt Wasser zu der Reaktionslösung gegeben, worauf die Absorptionsbanden des anionischen Intermediates **157** verschwanden. Neben den erwarteten Banden des Eduktes **18** (392 nm) wurden nun die charakteristischen Banden eines Porphodimethens **159** (~ 410 nm mit Schulter bei 352 nm) beobachtet, d.h. erst bei niedrigerem pH-Wert wird die *meso*-Position protoniert. Damit stimmen auch hier die UV/Vis-spektroskopischen Beobachtungen mit den Deuterierungsexperimenten überein. Erst bei Zugabe von D⁺ im Überschuß wurde nach Zugabe von DDQ ein monodeutiertes Porphyrin **160** erhalten.

7.3.1.3 Abfangversuche mit Alkyljodiden

Die bei der Umsetzung der freien Base **18** mit LiR erhaltenen anionische Intermediate stellen Nukleophile dar, die mit Alkyljodiden abfangbar sein sollten. Wie im Kapitel 6.2 erwähnt, wurden bei den Reaktionen von Oktaethylporphyrin **18** mit LiPh und *n*-Hexyljodid oder *n*-Hexyllithium und Methyljodid als Reagenzien *meso*-monoalkyliertes Porphyrin neben Edukt **18** und einer nicht trennbaren Produktmischung erhalten. In den Massenspektren konnten die Signale der erwarteten monosubstituierten Produkte nachgewiesen werden. Im Falle der Methylierung deuteten die gefundenen Signale massenmäßig auch auf eine Mehrfachmethylierung hin. Eine vollständige Isolierung und Charakterisierung dieser schwer auftrennbaren Produkte wurde nicht erreicht.

7.3.1.4 Diskussion des Reaktionsmechanismus der freien Base

Auf der Basis der nun vorliegenden Erkenntnisse wurde der postulierte Mechanismus auf seine Tragbarkeit mit weiteren Methoden überprüft und, wie in Schema 7.3 ersichtlich, ein überarbeiteter Reaktionsmechanismus formuliert. Zugabe von LiR führte zur Deprotonierung der NH-Protonen des Porphyrinligandens und Bildung eines (Porphyrinato)dilithium Komplexes. Die Lithiumionen befinden sich oberhalb und unterhalb der Porphyrinebene und koordinieren zusätzlich mit zwei Paaren von Lösungsmittelmolekülen (siehe Abb. 7.3).¹⁴ Ein drittes Äquivalent LiⁿBu greift nukleophil an der *meso*-Position des Porphyrinmakrozyklus an und bildet ein Phlorinmonoanion **162**. Durch die Zugabe von Wasser wird das Lithiumsalz **163** zu dem anionischen Intermediat **157** demetalliert. Wie schon aus den Untersuchungen von PEYCHAL-HEILING bekannt, zeigte das Phlorinanon sich laut UV/Vis-Spektrum



Schema 7.3 Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion der freien Base **18** mit Li^nBu .

ansonsten stabil gegenüber der Wasserzugabe; d.h. es kam zu keiner Protonierung der *meso*-Position.¹⁰

Durch die Aufhebung der Aromatizität liegt zwar in dem phlorinartigen Intermediat eine höhere strukturelle Flexibilität verglichen mit den Porphyrinen vor, aber anhand des UV/Vis-

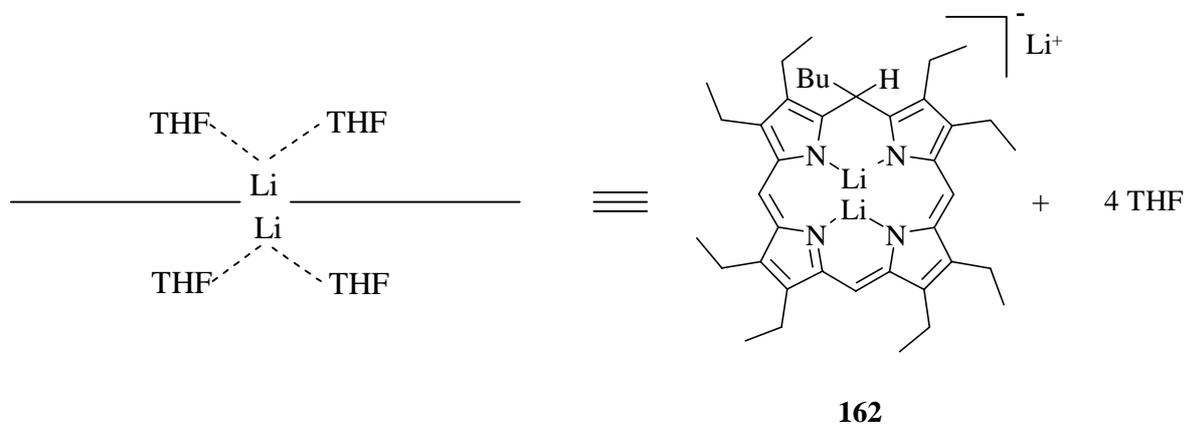
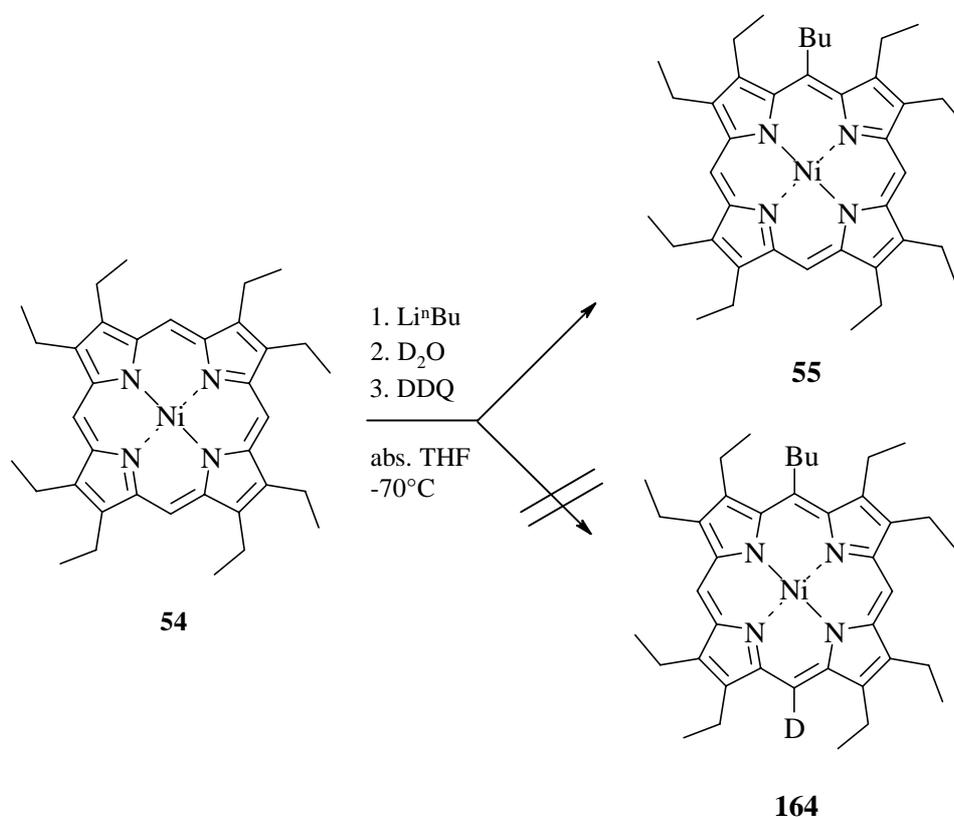


Abb 7.3 Postulierte Struktur des Li(I)komplex **162** mit koordinierten Lösungsmittelmolekülen.

Spektrums kann davon ausgegangen werden, dass in dem vorliegenden phlorinartigen Intermediat **162** die negative Ladung über das gesamte Bilatriensystem delokalisiert wird. Wie schon von BUCHLER beschrieben,¹⁵ erschweren axiale Liganden am Zentralmetall - hier die THF-Moleküle an den Lithiumionen - eine Faltung zu einer dachförmigen Konformation; d.h. in dem Intermediat **162** sollte ein nahezu planarer Makrozyklus vorliegen. Nach Protonierung der Stickstoffatome sollte im Intermediat **157** eine größere Deformation vorliegen, dadurch wird die Lokalisation der negativen Ladung an der C15-Position begünstigt.

Erst wenn ein Überschuß an D^+ -Ionen vorliegt, reagiert die der Angriffsposition des LiR gegenüberliegende *meso*-Position regioselektiv mit Elektrophilen. Das UV/Vis-Spektrum zeigt unter sauren Bedingungen den Spektrenhabitus eines Porphodimethens (hier **159**) neben dem des Eduktes. Aufgrund des hohen Deuterierungsgrades sollte dieses Porphodimethen in einem chemischen Gleichgewicht mit seiner anionischen Form stehen, wobei nach dem UV/Vis-Spektrum das Gleichgewicht unter sauren Bedingungen stark auf die Seite der protonierten Form verschoben ist.

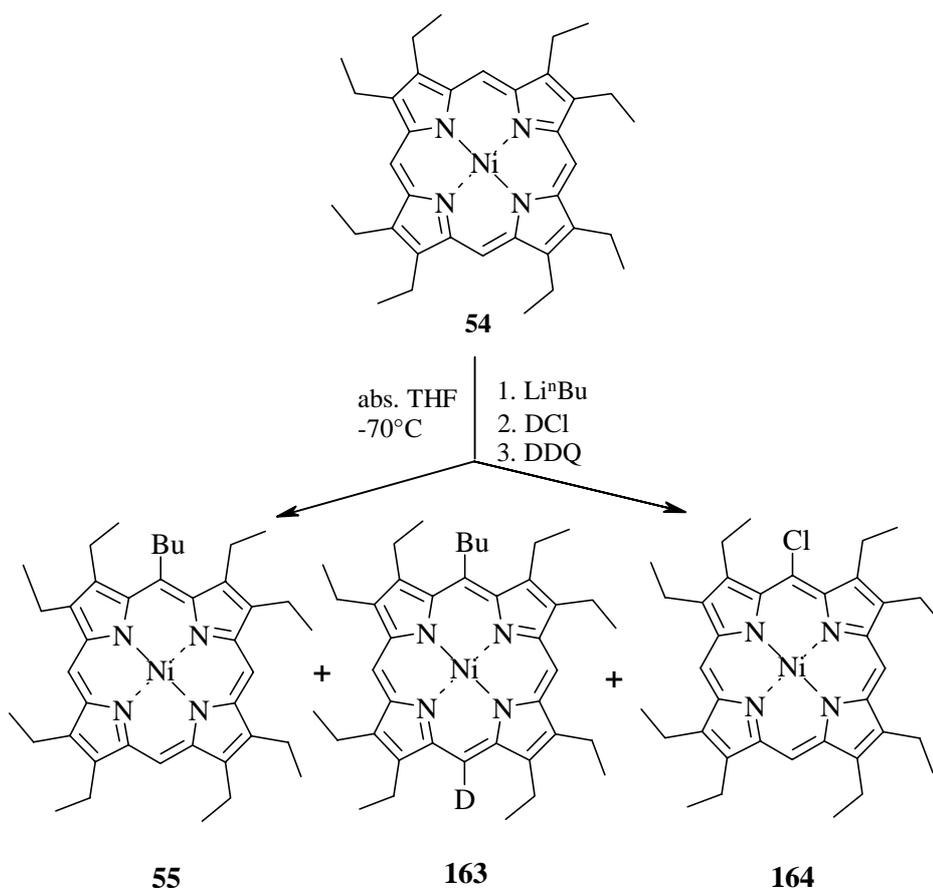


Schema 7.4 Ergebnis des Deuteriummarkierungsversuches von **54** mit Li^nBu .

7.3.2 Untersuchungsergebnisse des Nickel(II)komplexes

7.3.2.1 Deuterolyse der Intermediate

Laut Standardvorschrift (siehe Kapitel 8.4.1) wurde (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **54** mit Li^nBu umgesetzt, wobei zur Hydrolyse D_2O statt H_2O verwendet wurde. Durch Analyse mit $^1\text{H-NMR}$ und HRMS konnte in den erhaltenen Produkten keine Deuterierung festgestellt werden, das Produkt war (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **55** (Schema 7.4). Nach Zugabe von verdünnter DCl (ca. 4 N) zu den Intermediaten der Reaktionslösung verfärbte sich die Reaktionslösung von braun sofort zu tiefrot. Anschließend wurde DDQ hinzugegeben. Unter sauren Reaktionsbedingungen verminderte sich gegenüber dem quantitativen Reaktionsumsatz bei Standardbedingungen die Ausbeute des monobutylierten Porphyrins **55** auf 65 %, welches nun zu 10 % deuteriert vorlag. Nach der chromatographischen Trennung wurde ebenso Edukt **54** (14 %) neben dem chlorierten Nickel(II)komplex **164** (23 %)



Schema 7.5 Deuterierung von **54** mit DCl .

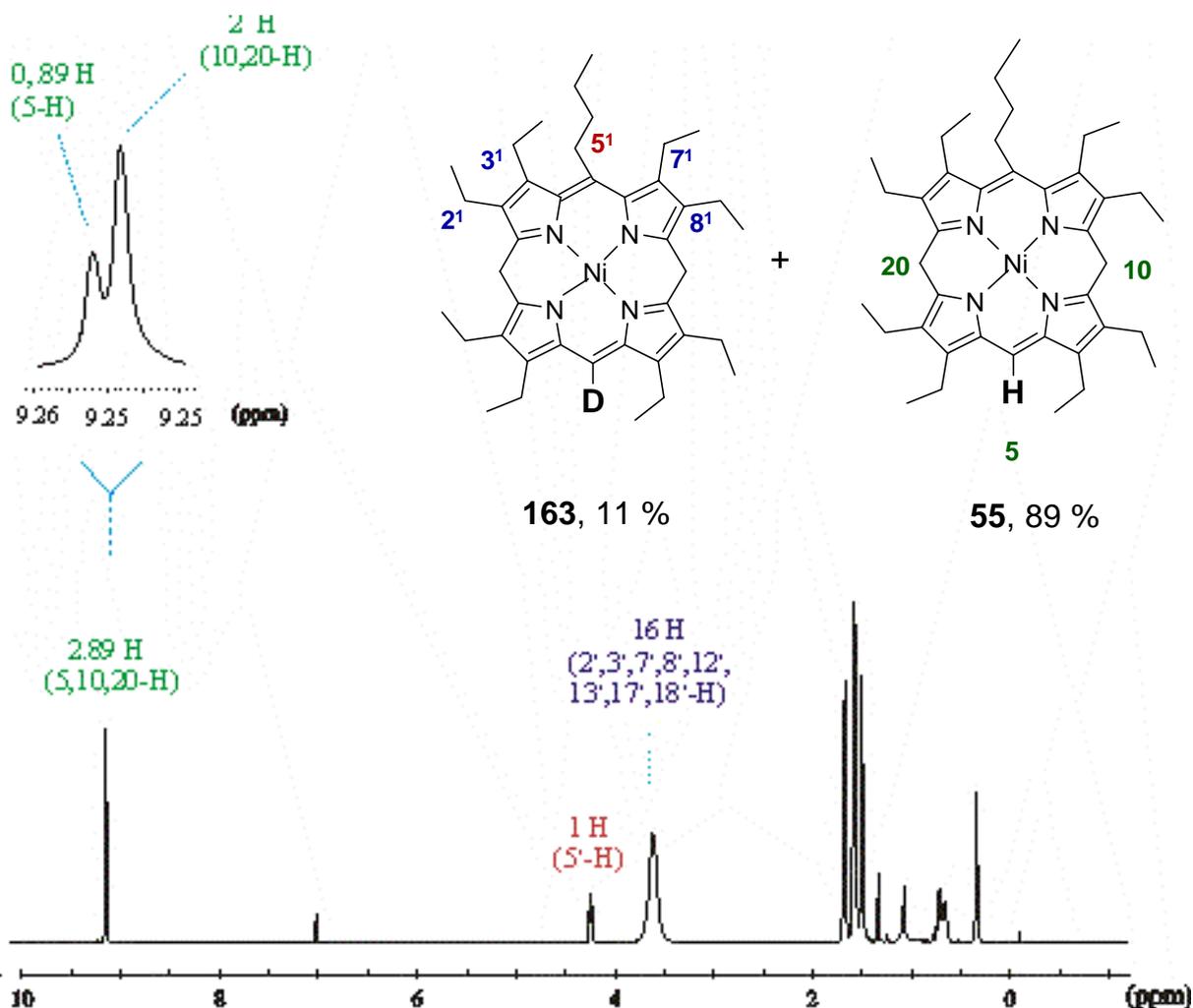


Abb. 7.4 ^1H -NMR Spektrum der Verbindungen **163** (Deuterierungsgrad 11%).

erhalten. Der Versuch wurde bei niedrigerem pH-Wert (< 2) wiederholt. Zugabe 10 %iger DCI-Lösung zu der Reaktionsmischung der Intermediate des Nickel(II)komplexes **54** führte wieder zu einem Farbumschlag von braun zu rot. Nach der Aufreinigung wurden die in Schema 7.5 gezeigten Produkte erhalten. Analog zu der Umsetzung bei höherem pH-Wert wurde eine Deuterierung des monobutylierten Porphyrins **55** (49 %, 11 % D) beobachtet und ein chloriertes Nebenprodukt **164** (25 %) neben dem Edukt **54** (26 %) erhalten. In der teilweise deuterierten Verbindung **55** ist das Verhältnis des Signales der 10,20-Position zu dem Signal der 5^1-CH_2 -Gruppe des Butylrestes 2:2. Damit liegen an den benachbarten *meso*-Positionen zu dem Butylsubstituenten keine Deuterierungen vor. Nur an der 5-Position fand eine Deuterierung zu 11 % statt (Abb.7.4).

7.3.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

Nach der Standardvorschrift wurde die Umsetzung von (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **54** mit Li^nBu im Schlenkrohr durchgeführt. Nach jeder neuen Reaktionsstufe wurde ein Aliquot der Reaktionslösung unter Argon in eine UV/Vis-Küvette gegeben und über die Reaktionszeit spektroskopiert, nachdem die hierbei verwendeten Küvetten vorher mit entgastem, absolutiertem THF gefüllt wurden. Die für die Intermediate und für das Produkt erhaltenen Spektren sind in Abb. 7.5 dargestellt. Nach der Zugabe von Li^nBu zum Nickel(II)komplex **54** wurden fünf Absorptionsbanden bei 289, 392, 448, 560 und 873 nm erhalten. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde immer noch die intensive Soret-Bande des Eduktes (329 nm) beobachtet. Für die geringere Reaktivität ist wahrscheinlich die im UV/Vis-Spektrophotometer vorherrschende höhere Temperatur verantwortlich; Li^nBu zeigt bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) eine höhere Reaktivität. Eine analoge Umsetzung nach der Standardvorschrift bei erhöhter Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte das monobutylierte Porphyrine **55** in einer Ausbeute von nur 47 % (unter Standardbedingung quantitativer Umsatz), neben zurückerhaltenem Edukt **54** (50 %).

Die intensive, schmale Bande bei 447 und die schwache, breite Bande bei 878 nm sind in

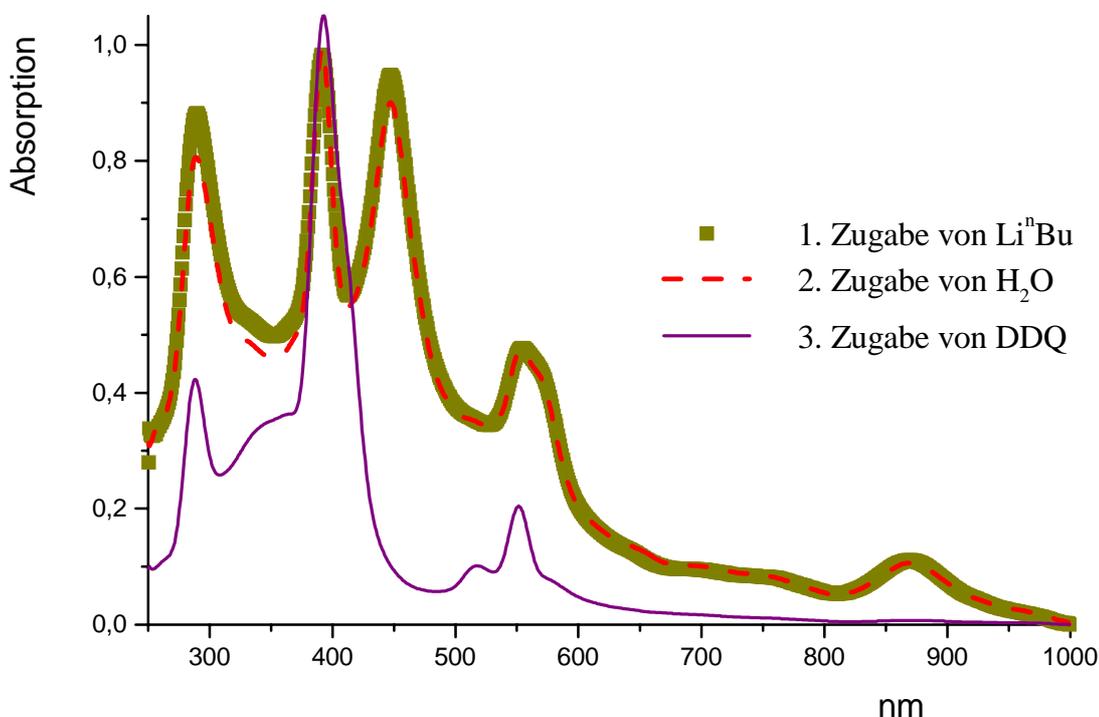


Abb. 7.5 UV/Vis-Spektren der Reaktionslösungen vom Nickel(II)komplex **54** nach Zugabe der einzelnen Reaktanden. 1. Zugabe von Li^nBu , 2. Wasserzugabe, 3. Zugabe von DDQ.

ihrer Lage und Intensität typisch für Phlorinsalze. Die zwei anderen breiten Banden bei 289 und 550 nm gehören vermutlich zu einem anderen anionischen Intermediat, welches kein aromatisches Tetrapyrrolo-system mehr besitzt.

Nach Wasserzugabe änderte sich das Spektrum nur unwesentlich. Die UV/Vis-Spektren lassen darauf schließen, dass die zwei beobachteten Intermediate ähnliche Tetrapyrrolo-systeme besitzen wie vor der Wasserzugabe. Die UV/Vis-Spektren bestätigen damit wieder das Ergebnis der Deuteriummarkierung, dass unter diesen Reaktionsbedingungen keine Protonierung der anionischen Intermediate stattfindet. Das phlorinartige, anionische Intermediat **156** wird nicht in C15-Position deuteriert. Festzuhalten ist, dass das nach dem Angriff des LiR gebildete porphodimethenartige Intermediat **165** ebenso hydrolysestabil gegenüber Wasser ist. Bei Zugabe von Säure verschwinden die phlorin-typischen Banden. Die Intensität der Banden des porphodimethenartigen Intermediates **165** nehmen erheblich ab, aber nicht vollständig. In dem Spektrum ist Edukt (391 nm) neben einem Porphyrin mit einer Soretbande bei 410 nm zu beobachten. Diese Soretbande ist wahrscheinlich auf das monochlorierte Porphyrin **164** zurückzuführen, das bei der Reaktion des Nickel(II)komplexes **54** mit LiⁿBu, verd. DCl und DDQ als Nebenprodukt beobachtet wurde. Es wurde anfänglich vermutet, dass diese *meso*-Chlorierung an der dem LiR-Angriff gegenüberliegenden *meso*-Position durch Cl-Radikale erfolgt sein könnte, die sich unter Zusammenwirken von HCl und DDQ bildeten. In der Literatur sind Chlorierungen an der *meso*-Position bekannt, die durch Zugabe von HCl und H₂O₂ zum Porphyrin erfolgten.¹⁶ Durch die UV/Vis-spektroskopischen Beobachtung muss nun aber angenommen werden, dass das chlorierte Porphyrin ohne Einwirken von DDQ entstanden ist; da bereits vor Zugabe von DDQ im UV/Vis-Spektrum die entsprechenden Banden des chlorierten Porphyrins **164** beobachtet wurden. Das porphodimethenartige Intermediat **165** ist sehr stabil, da es zum Teil auch nach 30 min Rühren mit HCl immer noch im UV/Vis-Spektrum zu beobachten ist. Man kann davon ausgehen, dass dieses durch Zugabe von DDQ direkt zum monobutylierten Porphyrin oxidiert wird. Dadurch erklärt sich der geringe Deuterierungsgrad im Nickel(II)komplex **55**.

7.3.2.3 Abfangen der Intermediate mit Alkyljodiden

Als Elektrophile wurden Alkyljodide im Überschuss zu der Lösung der anionischen Intermediate hinzugegeben. Die Lösung war nach ~ 2 Stunden Reaktionszeit tiefrot, eine anschließende Oxidation mit DDQ und chromatographischer Trennung führte nicht zur Isolierung des Porphyrins jedoch zur Bildung des Nickel(II)-5,15-dihydroporphyrins. Diese Reaktion bietet einen guten Zugang zu stabilen 5,15-Dihydroporphyrinen und wurde

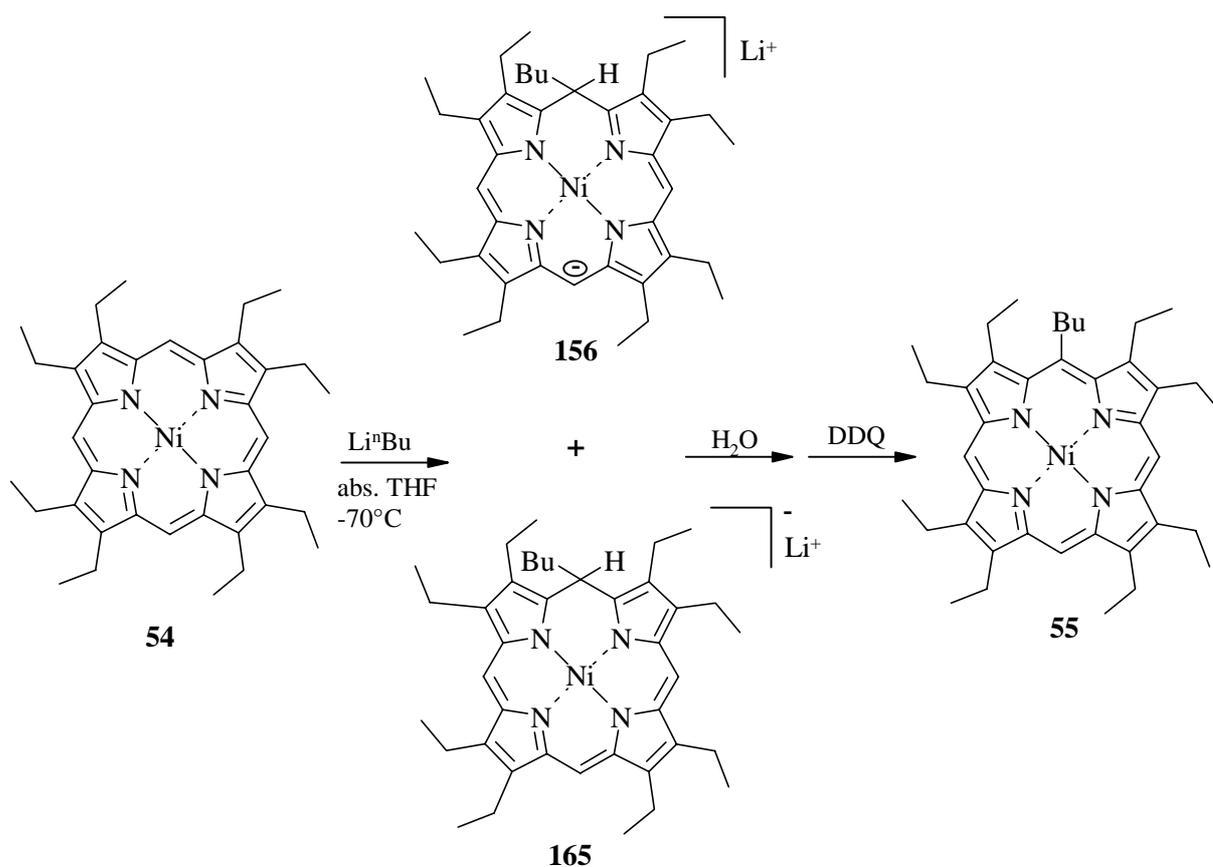
detaillierter in Kapitel 6. diskutiert. Dieses Reaktionsverhalten deutet darauf hin, dass in den vorliegenden Intermediaten die höchste Elektronendichte in C15-Position vorliegt. Im Unterschied zu den Standardreaktionsbedingungen des Deuteriummarkierungsversuches mussten bei den Umsetzungen mit Alkyljodiden die Reaktionsbedingungen verändert werden. Unter Standardreaktionsbedingungen kam es zu keiner Reaktion, erst lange Reaktionszeiten (2-12 h) und höhere Temperatur (rt.) führten zur Reaktion und Porphodimethenbildung. Interessant für die Stabilität der anionischen Intermediaten ist wiederum, dass eine zusätzliche Zugabe von Wasser vor der Zugabe des Alkyljodides trotzdem zur Bildung des substituierten Porphodimethens führte. Wie in Abb.7.5 ersichtlich, veränderte die Zugabe von Wasser zu den monoanionischen Intermediaten dessen nukleophiles Reaktionsverhalten nicht. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen aus den Deuteriummarkierungsversuchen und UV/Vis-spektroskopischen Betrachtungen überein. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die bei Behandlung des (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **54** mit LiⁿBu erhaltenen anionischen Intermediate so stabil sind, dass sie von Wasser nicht hydrolysiert werden und direkt mit Elektrophilen weiterreagieren können. Allerdings ist die Ausbeute an Porphodimethenen hierbei halbiert.

7.3.2.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus des Nickel(II)komplexes

Aufgrund der in den vorliegenden Abschnitten erhaltenen Erkenntnisse war es möglich den postulierten Mechanismus zu überprüfen und für die Reaktion des Nickel(II)komplexes mit LiR einen detaillierteren und experimentell verifizierten Mechanismus (siehe Schema 7.6) zu formulieren. Sofort nach Zugabe von LiⁿBu erfolgt der elektrophile Angriff des Carbanions an einer freien *meso*-Position und es bilden sich zwei unterschiedliche Intermediate. Es kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass sich zum Einen ein phlorinartiges Intermediat, das Lithiumphlorinsalz **165**, bildet und zum Anderen ein porphodimethenartiges Intermediat, das Lithium(I)porphodimethensalz **156**. Im basischen Medium der Reaktionslösung sind die Intermediate **156** und **165** gegenüber Wasser stabil und werden mit DDQ direkt zum entsprechenden Porphyrin oxidiert.

Im Folgenden wird die Konsistenz der Fakten der untersuchten Reaktion mit dem vorgeschlagenen Mechanismus diskutiert und detailliertere Kenntnisse über die Eigenschaften der Intermediate vorgestellt.

Laut UV/Vis-Spektrum sollte die negative Ladung im phlorinartigen Intermediat delokalisiert sein. Der Einbau des Nickel(II)ions führt erwartungsgemäß zu einer bathochromen



Schema 7.6 Mechanismus der Reaktion von **54** mit Li^nBu .

Verschiebung des Bandensystems gegenüber dem freien Basensystem. Wie bei der freien Base kann davon ausgegangen werden, dass eine Lokalisierung der negativen Ladung in C15-Position begünstigt ist. Die bathochrome Verschiebung der langwelligen Q-Bande (34 nm) im Nickel(II)komplex **165** deutet auf eine stärkere Deformation des Makrozyklus hin. In porphyrinoiden Systemen ist der Tetrapyrrolkern für das Ni^{2+} -Ion zu groß, welches eine Überdehnung der Ni–N-Bindungen bewirkt. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass in (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **54** ein Ni–N-Abstand von 1.93 \AA vorliegt.¹⁷ In corrinoiden System nimmt der Ni–N-Abstand mit 1.86 \AA dagegen einen normalen Wert an.¹⁸ Die dachförmige Knickung in den Porphodimethenen bewirkt eine Verkleinerung des Tetrapyrrolkerns, wodurch das Nickel(II)ion stabiler in das Zentrum des Porphyrinligandes eingebettet wird. Das phlorinartige Intermediat **165** sollte voraussichtlich stärker deformiert vorliegen als das phlorinartige Intermediat der freien Base **157**. In dem phlorinartigen Intermediat **165** sollte das kleine Nickel(II)ion ($r_i = 0.6 \text{ \AA}$) den Phlorinliganden im Innern kontrahieren, wodurch eine Deformation hinsichtlich einer dachförmigen Knickung resultiert. Es wird vermutet, dass dieses phlorinartige Intermediat des

Nickel(II)komplexes **165** wie das phlorinartige Intermediat **157** der freien Base unter sauren Bedingungen deuteriert werden kann.

In dem weiteren Intermediat liegt eine porphodimethenartige Struktur **156** vor, in der das aromatische System aufgehoben ist. Dieses Intermediat sollte mehr die Struktur eines Dihydroporphyrins besitzen, in dem sind die C-Atome in 5- und 15-Position weitgehend sp³-hybridisiert sind. In höher substituierten Tetrapyrrolen führt eine dachförmige Knickung zu einem verhältnismäßig spannungsfreien System, welches wie oben erwähnt durch das kleine Nickel(II)ion noch zusätzlich stabilisiert wird.

Der geringe Deuterierungsgrad des monobutylierten Produktes im sauren Medium läßt sich schwer erklären. Es liegt nahe, dass das porphodimethenartige Intermediat **156** im Unterschied zu dem phlorinartigen Intermediat **165** (**157** bei der freien Base) nicht deuteriert wird. Bei der Reaktion von **54** mit LiⁿBu wurde unter sauren Bedingungen, verglichen zu den Standardbedingungen, eine erheblich größere Menge an Edukt zurückerhalten. Diese säureinduzierte Dealkylierung ist kaum zu verstehen. Bisher wurde nur eine stufenweise Dealkylierung bei Porphyrinogenen zu Porphodimethenen beobachtet, die über ein Porphomethen verläuft und SnCl₄ wurde als Reagenz benötigt.¹⁹

7.4 Literaturverzeichnis zum Kapitel 7

- 1) Buchler, J. W.; Puppe, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1046-1062.
- 2) Buchler, J. W.; Schneehage, H. H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 36, 3803-3806.
- 3) Neri, B. P.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* **1972**, 44, 1002-1009.
- 4) Closs, G. L.; Closs, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 818-819.
- 5) Buchler, J. W. *Angew. Chem.* **1978**, 90, 425-441; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 407-433.
- 6) Buchler, J. W.; Lay, K. L.; Lee, Y. L.; Scheidt, W. R. *Angew. Chem.* **1982**, 94, 432; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 456-457.
- 7) Hückel, W.; Woffering, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 686, 40.
- 8) Kalisch, W. W.; Senge, M. O. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1156-1159; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1107-1109.
- 9) Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Bischoff, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2721-2738.
- 10) Peycal-Heiling, G.; Wilson, G. S. **1971**, 43, 545-550.
- 11) Fuhrhop, J.-H. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; (Ed: Smith, K. M.); Academic Press: New York, **1975**, pp. 614.
- 12) Dodd, J. W.; Hush, N. S. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4607-4610.
- 13) Feng, X.; Bischoff, I.; Senge, M. O. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8693-8700.
- 14) Arnold, J.; Dawson, D. Y.; Hollmann, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2707-2711.
- 15) Buchler, J. W.; Puppe, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 740, 142-163.
- 16) Bonnett, R.; Gale, I. A. D.; Stephenson, G. F. *J. Chem. Soc.* **1966**, 1600-1604.
- 17) Hoard, J. L. *Science* **1971**, 174, 1295-2167.
- 18) Dobler, M.; Dunitz, J. D. *Helv. Chim. Acta* **1971**, 64, 90-98.
- 19) Benech, J. M.; Bonomo, L.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2107-2109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1957-1959.