

## Photokatalytische Oxygenierung von Cycloalkenen mit Mangan(III) Tetraarylporphyrin-Komplexen

L. Weber, J. Behling, G. Haufe und H. Hennig

Leipzig, Sektion Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli bzw. 13. November 1991.

*Herrn Prof. Dr. Rolf Borsdorf zum 60. Geburtstag gewidmet*

### Photocatalytic Oxygenation of Cyclic Alkenes with Manganese(III) Tetraarylporphyrin Complexes

**Abstract.** The catalytic oxygenation of cyclohexene, 1-methylcyclohexene,  $\alpha$ -pinene, 1,5-dimethylcycloocta-1,5-diene, and cis,trans-cyclodeca-1,5-diene with (tetraarylporphyrinato)manganese(III) complexes

in the presence of molecular oxygen and visible light is reported. The photocatalytic reaction results in the formation of epoxides and allylic oxygenation products due to allylic hydrogen abstraction.

Metalloporphyrine spielen eine Schlüsselrolle bei der Übertragung von molekularem Sauerstoff in biologischen Systemen. Die Aktivierung und Übertragung von Sauerstoff mit Manganporphyrinkomplexen hat in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden. Bis auf wenige Ausnahmen wird in den katalytischen Systemen ein Reduktionsmittel (Borhydrid [1], Ascorbinsäure [2], NADPH-Modelle [3], Wasserstoff [4–6] oder Zink [7]) benötigt oder elektrochemisch [8, 9] reduziert. Das Reduktionsmittel erfüllt dabei zwei Aufgaben:

a) Reduktion des Mangan(III) zu Mangan(II), welches dann in der Lage ist, molekularen Sauerstoff zu komplexieren und

b) reduktive Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung unter Ausbildung eines hochvalenten Mangan-Oxo-Komplexes und Wasser als Nebenprodukt.

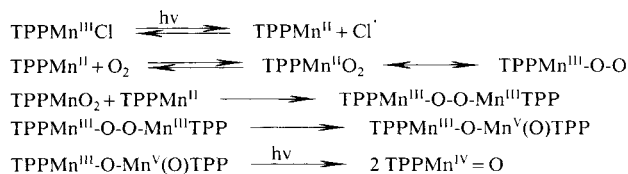
Nur zwei Arbeitskreise [10, 11] beschreiben die katalytische Wirkung von Manganporphyrinen in der Oxygenierung von oxidationsempfindlichen Substraten mit molekularem Sauerstoff ohne Reduktionsmittel. Harriman und Mitarb. [12] konnten zeigen, daß Manganporphyrin-Komplexe unter Bestrahlen mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Sauerstoff Hydrochinon zu Chinon oxidieren.

Wir berichten über die photokatalytische Oxygenierung von Cycloalkenen mit (Tetraarylporphyrinato)mangan(III) und molekularem Sauerstoff.

### Ergebnisse und Diskussion

Bestrahlt man Chloro(tetraphenylporphyrinato)mangan(III) [Mn(TPP)Cl] unter Sauerstoffausschluß in einem inerten Lösungsmittel (Benzol) mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 350$  nm), so beobachtet man keine Veränderung des UV/VIS-Spektrums mit der für Manganporphyrine typischen Soretbande bei 474 nm. In Gegenwart von  $\alpha$ -Pinen **1**, über dessen Eignung als Testsubstrat für Oxygenierungsreaktionen wir schon berichteten [13, 14], fanden wir jedoch eine klare Photoreduktion des Mangan(III)komplexes zu Mangan(II), welcher durch eine hypsochrom verschobene Soretbande bei 433 nm charakterisiert wird (s. Abb. 1). Leitet man Luft durch die Lösung, erhält man augenblicklich das ursprüngliche Mangan(III)-Spektrum zurück.

Molekularer Sauerstoff wird von Mangan(II)porphyrinen komplexiert, wobei nach Smegal und Mitarb. [15] in einer thermisch verlaufenden Reaktionsfolge ein gemischt-valenter  $\mu$ -Oxokomplex entsteht:



Die photolytische Spaltung des  $\mu$ -Oxokomplexes liefert dann Oxo(tetraphenylporphyrinato)mangan(IV), dessen Reaktivität und Selektivität gegenüber verschiedenen Substraten untersucht wurde.

$\alpha$ -Pinen **1** liefert unter den Bedingungen der aeroben photokatalytischen Oxygenierung mit Mangan(III)porphyrinen in Abhängigkeit von der Substratkonzentration, der verwendeten Lichtquelle und eingesetzten Axialliganden Produkte unterschiedlicher Zusammensetzung und Ausbeute (s. Tabelle 1). Bei Verwendung einer lichtstarken 500 Watt Quecksilberlampe als Lichtquelle, trockenem Benzol ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt  $< 0,001\%$ ) als Lösungsmittel und getrockneter Luft beobachteten wir die ausschließliche Bildung der Allylalkohole trans-Verbenol **3** und trans-Pin-3-en-2-ol **5**. Verwendet man Benzol mit einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt größer als  $0,002\%$ , bzw. nicht vorgetrocknete Luft, beobachtet man zusätzlich die Bildung von trans- $\alpha$ -Pinenoxid **2**. Bei einer Erhöhung der Substratkonzentration konnte eine annähernd lineare Erhöhung des Umsatzes, hier in Turnover angegeben, festgestellt werden. Eine vollständige Zerstörung des Katalysators erfolgte nach 16 h Reaktionszeit, wobei je Katalysatormolekül ca. 1400 Moleküle Produkt gebildet wurden.

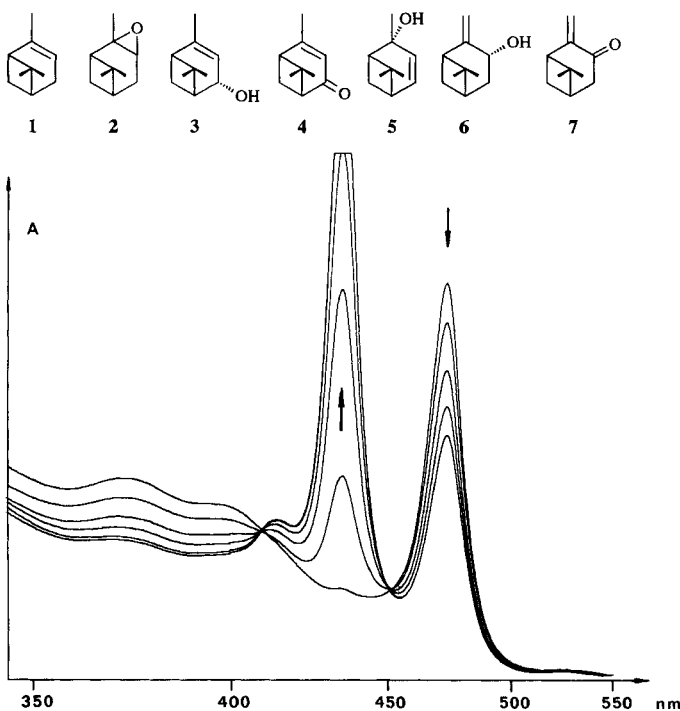
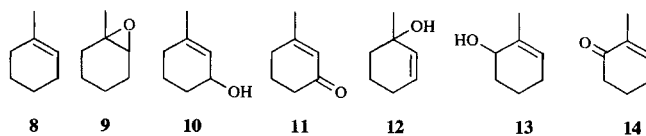


Abb. 1 Hypsochrome Verschiebung der Soretbande bei der Photoreduktion von Chloro(tetraphenylporphyrinato)-mangan(III) zu Mangan(II)

Die Zugabe von 20 Moläquivalenten Wasser je Katalysatormolekül bewirkt, wahrscheinlich über Koordination mit dem Manganzentrum [12], bzw. über die Bildung von Hydroxylradikalen, eine erhöhte Produktausbeute, allerdings auch eine geringere Selektivität. Bei Zugabe von 1-Methylimidazol beobachteten wir eine Zunahme des Umsatzes. Die Verbesserung der sauerstoffübertragenden Eigenschaften von Manganporphyrinen in thermischen Reaktionen bei Zusatz von 1-Methylimidazol ist bereits bekannt [3] und wird auf die Koordination als sechster Ligand des Mangans unter gleichzeitiger Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum zurückgeführt. Bei einem großen Überschuß an 1-Methylimidazol sinkt der Umsatz jedoch wieder, da ähnlich der Reaktion von Eisenporphyrinen [13] durch Bildung von  $[(\text{TPP})\text{Mn}^{\text{II}}](1\text{-MeIm})_2$  der Katalysator dem Reaktionszyklus entzogen wird.

Der nur als Aquokomplex isolierbare  $\mu$ -Oxo-bis  $[(\text{tetra-phenylporphyrinato})\text{mangan(III)}]$  Komplex  $[(\text{MnTPP})_2\text{O}] \times 2\text{H}_2\text{O}$  liefert ein ähnliches Produktspektrum wie der Chlorokomplex, die sterisch anspruchsvolleren Tetramesityl- und Tetra(2,6-dichlorophenyl)porphyrinatokomplexe  $[\text{Mn}(\text{TMP})\text{Cl}]$  und  $[\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}]$  neben Pinenoxid **2** auch die durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms an der Methylgruppe des Pinens ableitbaren Produkte trans-Pinocarveol **6** und Pinocarvon **7**.

Die Oxygenierung von Cyclohexen mit dem System  $\text{MnTPPCl}/\text{O}_2/h\nu$  lieferte im Vergleich zur Autoxidation [17] eine um das 40-fache erhöhte Produktausbeute (Umsatz 22 %, 2200 Turnover) von 20 % Cyclohexenoxid, 22 % Cyclohex-2-en-1-ol und 58 % Cyclohex-2-en-1-on. Die photokatalytische Oxygenierung des oxidationsempfindlichen 1-Methyl-cyclohexens **8** ergab ein der Autoxidation analoges Produktspektrum [17] mit einer 4-fachen Erhöhung des Umsatzes (Umsatz 14 %, 1380 Turnover): 5 % 1-Methyl-cyclohexenoxid **9**, 19 % 3-Methyl-cyclohex-2-en-1-ol **10**, 34 % 3-Methyl-cyclohex-2-en-1-on **11**, 10 % 1-Methyl-cyclohex-2-en-1-ol **12**, 8 % 2-Methyl-cyclohex-2-en-1-ol **13**, sowie 24 % 2-Methyl-cyclohex-2-en-1-on **14**. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Photooxygenierung von Cyclohexen und 1-Methyl-cyclohexen erhielten wir bei der photokatalytischen Oxygenierung von 1,5-Dimethyl-cycloocta-1,5-dien nicht das breite Produktspektrum der Autoxidation, welches aus 11 % Epoxid und 12 verschiedenen Allyloxidationsprodukten besteht [17], sondern ausschließlich das entsprechende Monoepoxid **15** (112 Turnover).



**Tabelle 1** Photokatalytische Oxygenierung von  $\alpha$ -Pinen

| Komplex                                      | Axial<br>ligand    |                  | S/K <sup>a)</sup> | TO <sup>b)</sup> | Produktverteilung (mol %) |    |    |    |    |    |
|----------------------------------------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------|---------------------------|----|----|----|----|----|
|                                              |                    |                  |                   |                  | 2                         | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  |
| MnTPPCL <sup>c)</sup>                        |                    |                  | 10000             | 250              |                           | 14 |    | 86 |    |    |
| MnTPPCL                                      |                    |                  | 1000              | 16               | 27                        | 26 | 47 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      |                    |                  | 2000              | 94               | 25                        | 29 | 46 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      |                    |                  | 4000              | 130              | 25                        | 29 | 46 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      |                    |                  | 8000              | 346              | 28                        | 32 | 40 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      |                    |                  | 16000             | 758              | 28                        | 34 | 37 |    |    |    |
| MnTPPCL <sup>d)</sup>                        |                    |                  | 10000             | 1400             | 18                        | 26 | 41 | 15 |    |    |
| MnTPPCL                                      | H <sub>2</sub> O   | 20 <sup>e)</sup> | 10000             | 1330             | 32                        | 17 |    | 28 | 10 |    |
| MnTPPCL                                      | MeIm <sup>f)</sup> | 1                | 5000              | 176              | 27                        | 31 | 42 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      | MeIm               | 2                | 5000              | 306              | 30                        | 29 | 41 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      | MeIm               | 5                | 5000              | 386              | 31                        | 29 | 40 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      | MeIm               | 10               | 5000              | 406              | 30                        | 30 | 40 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      | MeIm               | 20               | 5000              | 400              | 32                        | 27 | 41 |    |    |    |
| MnTPPCL                                      | MeIm               | 200              | 5000              | 276              | 33                        | 22 | 46 |    |    |    |
| [(MnTPP) <sub>2</sub> O] × 2H <sub>2</sub> O |                    |                  | 2000              | 10               | 37                        | 40 | 23 |    |    |    |
| [(MnTPP) <sub>2</sub> O] × 2H <sub>2</sub> O |                    |                  | 10000             | 222              | 18                        | 11 | 13 | 48 | 10 |    |
| MnTMPCl                                      |                    |                  | 5000              | 83               | 17                        |    |    |    | 50 | 33 |
| MnTDCPP                                      |                    |                  | 5000              | 82               | 27                        | 26 | 23 |    | 10 | 14 |

a) Verhältnis Substrat ( $\alpha$ -Pinen) zu Katalysator, bei einer Katalysatorkonzentration von  $0,5 \times 10^{-6}$  Mol/l

b) Turnover: gebildetes Produkt in Mol je Mol Katalysator

c) Unter Verwendung einer 500 Watt Niederdruckquecksilberlampe, getrocknetem Benzol und getrockneter Luft

d) Die Reaktionszeit betrug 16 h.

e) Moläquivalent Axialligand je Mol Katalysator

f) MeIm: 1-Methylimidazol

In gleicher Weise entsteht aus cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien das cis-konfigurierte Monoepoxid **16** (28 Turnover), welches auch in der thermischen Oxygenierung mit Fe(TPP)Cl und Iodosobenzol als Sauerstoffquelle erhalten wird.

Die erhaltenen Resultate sprechen, ebenso wie Ergebnisse der photokatalytischen Oxygenierung von Kohlenwasserstoffen mit Eisenporphyrinen [14] und Molybdän-, bzw. Niobporphyrinen [13], für das Auftreten verschiedener Oxygenierungsmechanismen:

a) Direkte Sauerstoffübertragung auf die Doppelbindung des Olefins über einen Oxo-Transfermechanismus (bei 1,5-Dimethyl-cycloocta-1,5-dien und cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien).

b) Abstraktion von Wasserstoff in Allylstellung unter Ausbildung eines Radikalkomplexes mit dem Hydroxomanganporphyrin [ $R^{\cdot} + HO-Mn(TPP)$ ] und anschließender Rekombination der Hydroxylgruppe mit dem Allylradikal („oxygen-rebound-mechanism“ [18], Bildung von **3** und **5**).

c) Diffusion der Allylradikale aus dem Radikalkäfig und Peroxylradikalbildung mit Sauerstoff unter Aus-

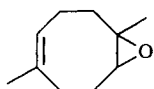
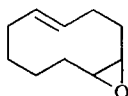
bildung eines dem der Autoxidation ähnlichen Produktspektrums oder eine durch Hydroxylradikale initiierte Autoxidation über Radikalketten (Cyclohexen und 1-Methyl-cyclohexen).

Während bei den sterisch gespannten Cycloalkenen 1,5-Dimethyl-cycloocta-1,5-dien und cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien nur eine Epoxidierung über a) beobachtet wurde, scheinen bei Cyclohexen und 1-Methyl-cyclohexen die Radikalkettenoxidation c) und bei  $\alpha$ -Pinen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen alle drei Mechanismen eine Rolle zu spielen.

### Beschreibung der Versuche

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an einem Gerät Bruker MSL-300 in Deuteriochloroform als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als internem Standard unter Zusatz eines Relaxationsreagenzes, Tris(acetylacetonato)chromium(III), mit einer Breitband-Protonenentkopplung während der Aquisitionszeit angefertigt. Die Kapillargaschromatogramme mit n-Decan als internem Standard wurden auf einem Gerät HP 5890 II der Firma Hewlett-Packard aufgenommen.

Für die photokatalytischen Oxygenierungen wurde, wenn nicht anders vermerkt, ein thermostatisierter (40 °C) 50 ml Photoreaktor, der mit einer 55 Watt Halogenimmersionslampe ( $380 < \lambda < 750$  nm) ausgerüstet war, verwendet. Wäh-

**15****16**

rend der Reaktionszeit (8 h) wurde ein Luftstrom (2 l/h) durch die Reaktionslösung geleitet. Die photokatalytische Oxygenierung von Cyclohexen, 1-Methyl-cyclohexen, 1,5-Dimethyl-cycloocta-1,5-dien und cis,trans-Cyclodeca-1,5-dien wurde in 50 ml Benzol mit 0,1 mol des entsprechenden Olefins und  $1 \cdot 10^{-5}$  mol Mn(TPP)Cl als Katalysator durchgeführt. Die Produktausbeute und Produktzusammensetzung wurden direkt aus der Reaktionslösung mit quantitativer und qualitativer  $^{13}\text{C}$ -NMR und Datenbankanalyse bestimmt [19], die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Kapillargaschromatographie (Säule OV 1, 25 m, 0,25 mm I.D., 70 °C bzw. 120 °C isotherm, Trägergas  $\text{H}_2$ ) unter Zusatz eines internen Standards (n-Decan) anhand authentischer Vergleichssubstanzen überprüft.

## Literatur

- [1] S. Fukuzumi, S. Mochizuki, T. Tanaka: *Isr. J. Chem.* **28** (1988) 29
- [2] J.T. Groves, R. Neumann: *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3891
- [3] I. Tabushi: *Coord. Chem. Rev.* **86** (1988) 1
- [4] J. van Esch, M.F.M. Roks, R.J.M. Nolte: *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6093
- [5] F. Montanari, S. Quici: *Chim. Ind. (Milano)* **68** (1986) 72
- [6] K.S. Suslick, B.R. Cook: *Incl. Phenomena Mol. Recogn.* **1990**, 209
- [7] P. Battioni, J.F. Bartoli, P. Leduc, M. Fontecave, D. Mansuy: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 791
- [8] P. Leduc, P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy: *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 205
- [9] L.O. Spreer, A. Leone, A.C. Maliyackel, J.W. Otvos, M. Calvin: *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2401
- [10] K. Ohkubo, T. Sagawa, M. Kuwata, T. Hata, H. Ishida: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 352
- [11] P. E. Ellis, J.E. Lyons: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1315
- [12] A. Harriman, G. Porter: *J. Chem. Soc., Trans. Faraday II* **76** (1980) 1429
- [13] L. Weber, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig: *J. Mol. Catal.* **60** (1989) 267
- [14] H. Hennig, D. Rehorek, R. Stich, L. Weber: *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 1498
- [15] G. C. Dismukes, J.E. Sheats, J.A. Smegal: *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7202
- [16] M.W. Peterson, D.S. Rivers, R.M. Richman: *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2907
- [17] L. Weber, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 502
- [18] J.T. Groves, W.J. Kruper, R.C. Haushalter: *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6375
- [19] L. Weber, G. Haufe: *J. Prakt. Chem.* **330** (1988) 319

Korrespondenzanschrift:

Dr. L. Weber  
Roche AG, CH-4002 Basel, Schweiz