

Ungewöhnliche Oxidationszustände von Porphyrin-Metallchelaten: Octaäthylporphinatosilber(III)-perchlorat^[**]

Von Karl Kadish, Donald G. Davis und
Jürgen H. Fuhrhop^[*]

Eine vergleichende Untersuchung der Redoxpotentiale von ca. 30 verschiedenen Porphyrin-Metall-Verbindungen ließ Anomalien erkennen, die auf die Bildung ungewöhnlicher Oxidationsstufen des Zentralmetall-Ions in einigen Fällen hinweisen. Bei einfachen Verbindungen wie Tetraphenylporphinatozink(II) oder dem entsprechenden Derivat von Ätioporphyrin erweist sich der Porphyrin-Ring als sowohl in zwei sukzessiven, reversiblen Ein-Elektronenschritten oxidierbar (zu π -Radikalkationen und -dikationen)^[1-3] als auch reduzierbar (zu π -Radikalionen und -dianionen)^[4-6]. Bei anderen derartigen Chelatkomplexen, z.B. mit Mn, Co oder Fe, ist zusätzlich ein Oxidationsstufenumchsel $M^{II} \rightleftharpoons M^{III}$, also am Metall selbst möglich. Eine Entscheidung darüber, ob eine bestimmte Reaktion auf den Ring-Liganden oder das Metall-Ion zurückgeht, kann oft anhand spektroskopischer Messungen im Sichtbaren und/oder von ESR-Spektren getroffen werden^[1, 3, 5, 6].

Zur Unterscheidung solcher Metall- und Ligand-Reaktionen sind als ein weiteres Kriterium elektrochemische Potentiale brauchbar. Bei Messungen mit zyklischer Voltammetrie^[7] fanden wir, daß die absoluten Redoxpotentiale für Oxidationen und Reduktionen des Ring-Liganden charakteristische Merkmale aufweisen: So ist die Differenz zwischen dem Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) für die erste Ring-Oxidation (in Butyronitril) und dem für die erste Ring-Reduktion (in Dimethylsulfoxid) gleichbleibend $E_{1/2\text{ox}} - E_{1/2\text{red}} = 2.25 \pm 0.15$ V, unabhängig von der Ladung am Zentralmetall. Dies gilt für die Ionen M^{2+} bzw. M^{3+} bzw. M^{4+} der Metalle Mg, Ca, Cu, Ni, Pd, Zn, Cd bzw. Al, Ga, In, Tl, Sc, Cr, Fe bzw. Si, Sn, Ge, Ti, V. Ein intermediärer Wechsel der Metall-Oxidationsstufe hat anscheinend wenig Einfluß auf diesen experimentellen Wert von ≈ 2.25 V. Ausnahmen beobachtet man für Mn und Mo, die wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung von Metall-d-Orbitalen mit den Porphyrin-e_g(π)-Orbitalen zurückzuführen sind. Andere Korrelationen ergaben für die Potentialdifferenz zwischen der ersten und zweiten Ring-Oxidation ($\Delta E_{1/2\text{ox}}$) 0.29 ± 0.05 V, für die zwischen der ersten und zweiten Ring-Reduktion ($\Delta E_{1/2\text{red}}$) 0.42 ± 0.05 V; diese Werte stimmen gut mit den entsprechenden Durchschnittswerten 0.30 bzw. 0.44 V aus Untersuchungen an einer Reihe von Tetraphenylporphin-Metallchelaten überein^[2, 5].

Die Konstanz solcher ΔE -Werte in einem breiten Variationsbereich von Zentralmetall-Ionen ist ein gutes Argument dafür, daß die zugehörigen Elektronenübergänge nur dem Porphyrin-Ring zuzuordnen sind. Hingegen können Abweichungen von der Regel als Hinweis darauf gewertet werden, daß eine Redoxreaktion zu einem Oxidations-

stufenwechsel des Metall-Ions führt. Elektronen- und ESR-Spektren sind dann zur Bestätigung heranzuziehen.

So beträgt z.B. $\Delta E_{1/2\text{ox}}$ für den Octaäthylporphinatoeisen(III)-Komplex 0.24 V, was für zwei aufeinanderfolgende Ligand-Oxidationen spricht und die Annahme, daß bei Oxidation von Porphyrin-Fe^{III}-Verbindungen Komplexe mit Fe^{IV} entstehen^[8], zunächst überflüssig macht. Die Differenz zwischen dem Reduktionsschritt bei -1.33 V und dem ihm nächsten Oxidationsschritt bei -0.24 V ist jedoch viel kleiner als die zu erwartenden 2.25 V, was den Schluß zuläßt, daß der zuletzt genannte Prozeß einen Übergang $Fe^{III} \rightleftharpoons Fe^{II}$ bewirkt; diese Reaktion ist unabhängig vielfach sichergestellt. Faßt man die Reaktion bei -1.33 V als erste Ring-Reduktion auf, so erhält man für $E_{1/2\text{ox}} - E_{1/2\text{red}}$ den plausiblen Wert 2.33 V. In ähnlicher Weise entspricht $\Delta E_{1/2\text{ox}} = 0.28$ V für den Octaäthylporphinatomangan(III)-Komplex zwei konsekutiven Ligand-Oxidationen, während die nächste Reduktion bei -0.42 V für eine Ring-Reduktion „zu wenig reduzierend“ erscheint und als (bekannter) $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$ -Übergang aufzufassen ist.

Besonders interessant ist das Verhalten von Octaäthylporphinatosilber(II) (1). Es ist bekannt^[9], daß Silber beim Eintritt in den Porphyrin-Ring zu Ag^{2+} oxidiert wird. $\Delta E_{1/2\text{red}} = 0.55$ V läßt sich mit zwei Ring-Reduktionen vereinbaren. Eine Oxidation bei 0.44 V weist jedoch zur ersten Ring-Reduktion nur eine Potentialdifferenz von 1.73 V auf, was deutlich unter 2.25 V liegt; wir schreiben daher erstmalig den Oxidationsschritt bei 0.44 V der Bildung eines Octaäthylporphinatosilber(III)-Komplexes (2) zu.

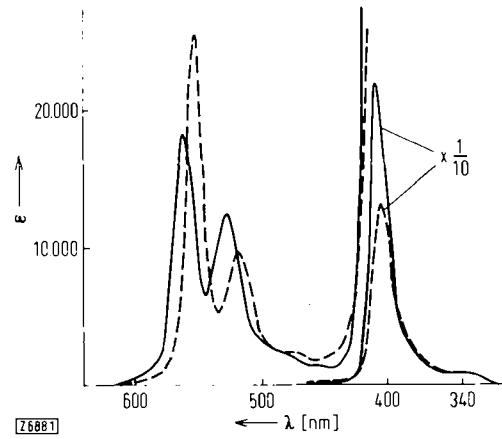


Abb. 1. Elektronenspektren von Octaäthylporphinatosilber(II) (1) (—) und Octaäthylporphinatosilber(III)-perchlorat (2) (---) in Chloroform/Methanol.

(1) ist paramagnetisch und zeigt ähnliche Eigenschaften wie der analoge Cu^{II} -Komplex, ergibt aber bei elektrochemischer sowie chemischer Oxidation nicht wie dieser ein Porphyrin-Radikalkation^[1, 3]. Oxidation von (1) mit $Fe(ClO_4)_3$ in Chloroform/Methanol führt zu Veränderungen im Elektronenspektrum (Abb. 1): Das neue Spektrum ist typisch für Porphyrin-Metallchelate ohne ungepaartes Elektron in den Ligandenorbitalen. Das für den Ag^{II} -Komplex (1) charakteristische ESR-Spektrum (9 Linien mit $g_{||} = 2.1060$ und $g_{\perp} = 2.0304$; in Aceton)^[10] verschwindet bei der Oxidation mit Fe^{III} -Salzen. Octaäthylporphinatosilber(III)-perchlorat (2) kann auch in kristalliner Form isoliert werden. Magnetochemische Messungen nach der

[*] Dr. K. Kadish und Prof. Dr. D. G. Davis
Department of Chemistry
Louisiana State University
New Orleans, Louisiana 70122 (USA)

Dr. J.-H. Fuhrhop
Gesellschaft für Molekulare Biologische Forschung
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP-19749), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Technologie-Programm) unterstützt.

Methode von Gouy weisen die Verbindung als diamagnetisch aus, wie es für einen quadratisch-pyramidalen d^8 -Komplex zu erwarten ist. Die Elementaranalysen für (1) und (2) stimmen mit der angenommenen Zusammensetzung überein. Unsere Wissens wurden bisher als einzige Komplexe von Ag^{III} durch Oxidation mit Peroxosulfaten erzeugte Guanidin-Derivate ohne Angabe von Redoxpotentialen beschrieben^[11, 12]. In derartigen Systemen könnten vier Stickstoffatome ebenfalls eine porphinähnliche, quadratisch-planare Anordnung einnehmen, was die ungewöhnliche Stabilisierung eines d^8 -Ions in diesen beiden Ligandenfeldern erklärt. Interessant ist auch, daß (2) sich einer weitergehenden Oxidation außerordentlich stark widersetzt. Der Komplex erweist sich bis 1.4 V als stabil und reagiert nicht mit N -Bromsuccinimid. Ein von Stanienda und Biebl^[12] berichteter zweiter Oxidations schritt bei 0.9 V wurde von uns nicht beobachtet.

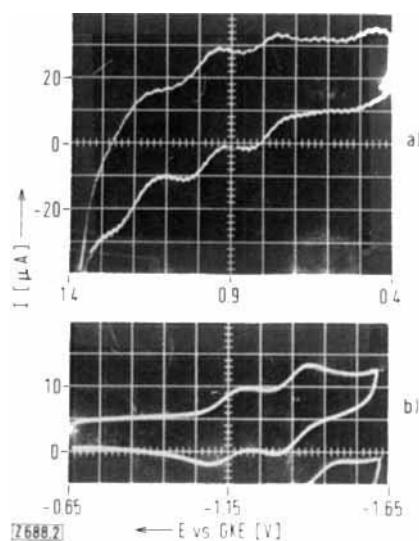


Abb. 2. Zykliche Voltammogramme a) der Oxidation von Octaäthylporphinatchrom(III)-hydroxid (3) in Butyronitril (Elektrolyt: 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{ClO}_4^-$, Abtastgeschwindigkeit 1.54 V/s); b) der Reduktion von (3) in Dimethylsulfoxid (Elektrolyt: 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{ClO}_4^-$, Abtastgeschwindigkeit 0.60 V/s).

Weiterhin untersuchten wir Octaäthylporphinatchrom(III)-hydroxid (3). Ein Vergleich der in den zyklischen Voltammogrammen (Abb. 2) erscheinenden fünf Halbstu-

fentypotiale bei 1.22, 0.99, 0.79, -1.14 und -1.35 V mit dem Redoxverhalten normaler Porphyrin-Metallchelate legt nahe, die beiden höchsten Oxidationsschritte bei 1.22 und 0.99 V Ring-Oxidationen zuzuordnen, da $\Delta E_{1,2 \text{ ox}}$ vom Erwartungswert 0.29 ± 0.05 V wenig abweicht. Die dritte Einelektronenoxidation zwischen dem Ausgangszustand (3) und der Standard-Ringoxidation bei 0.79 V führen wir auf die Bildung des Cr^{IV} -Komplexes zurück. Versuche, an reinen Lösungen dieses Komplexes Elektronen- und ESR-Spektren aufzunehmen, blieben erfolglos, da seine Stabilität offenbar nur für polarographische Messungen ausreicht. Angaben über diese Oxidationsstufe des Chroms sind selten (vgl. z.B.^[14]), gelegentlich wurde sie zur Erklärung der Eigenschaften hydroxo-verbrückter dimerer Cr^{III} -Komplexe herangezogen^[13]. Für die Reaktion bei -1.14 V nehmen wir eine Reduktion von (3) zum Cr^{II} -Komplex an, für die bei -1.35 V eine Ring-Reduktion. Jeder der beiden Werte -1.14 und -1.35 V erfüllt das Kriterium $E_{1,2 \text{ ox}} - E_{1,2 \text{ red}} = 2.25 \pm 0.15$ V. Wenn jedoch der erste Reduktionsschritt den Liganden betreffen würde, so betrüge $\Delta E_{1,2 \text{ red}}$ nur 0.21 V anstatt ≈ 0.42 V, wie bei allen anderen Octaäthylporphin-Metallchelaten. Die Existenz stabiler Cr^{II} -Komplexe^[15] spricht für die Wahrscheinlichkeit der Übergangs $\text{Cr}^{III} \rightarrow \text{Cr}^{II}$.

Eingegangen am 3. Mai 1972 [Z. 688]

- [1] J.-H. Fuhrhop u. D. Mauzorall, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4147 (1969).
- [2] A. Stanienda u. G. Biebl, Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main) 52, 254 (1967).
- [3] J. Manassen u. A. Wölberg, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2982 (1970).
- [4] D. W. Clack u. N. S. Hush, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4238 (1965).
- [5] R. H. Felton u. H. Linschitz, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1113 (1966).
- [6] R. H. Felton, J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman u. D. Dolphin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3451 (1970).
- [7] J.-H. Fuhrhop, K. Kadish u. D. G. Davis, noch unveröffentlicht.
- [8] R. H. Felton, G. S. Owen, D. Dolphin u. J. Fajer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6332 (1971).
- [9] J. E. Falk: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, New York, N.Y. 1964.
- [10] A. MacCragh, C. B. Storm u. W. S. Koski, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1470 (1965).
- [11] D. Sen, P. Ray u. N. N. Ghosh, J. Indian Chem. Soc. 27, 619 (1950).
- [12] S. Sailendra u. N. G. Podder, J. Indian Chem. Soc. 47, 39 (1970).
- [13] L. Anghileri, Z. Naturforsch. B 25, 288 (1970).
- [14] V. E. Huss u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 262, 25 (1950).
- [15] M. Tsutsui, A. Velapoldi, K. Suzuki, F. Vöhinkel, M. Ichikawa u. T. Koyano, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6262 (1969).