

## Ungewöhnliche Oxidationszustände von Porphyrin-Metallchelaten:

### Octaäthylporphinat Silber(III)-perchlorat<sup>[\*\*]</sup>

Von Karl Kadish, Donald G. Davis und  
Jürgen H. Fuhrhop<sup>[\*]</sup>

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 Einelektronenschritten oxidierbar (zu  $\pi$ -Radikalkationen und -dikationen)<sup>[1-3]</sup> als auch reduzierbar (zu  $\pi$ -Radikalanionen und -dianionen)<sup>[4-6]</sup>. Bei anderen derartigen Chelatkomplexen, z.B. mit Mn, Co oder Fe, ist zusätzlich ein Oxidationsstufenwechsel  $M^{II} \rightleftharpoons M^{III}$ , 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<sup>[1,3,5,6]</sup>.

Zur Unterscheidung solcher Metall- und Ligand-Reaktionen sind als ein weiteres Kriterium elektrochemische Potentiale brauchbar. Bei Messungen mit zyklischer Voltammetrie<sup>[7]</sup> 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  $\approx 2.25$  V. Ausnahmen beobachtet man für Mn und Mo, die wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung von Metall-d-Orbitalen mit den Porphyrin- $e_g(\pi)$ -Orbitalen zurückzuführen sind. Andere Korrelationen ergaben für die Potentialdifferenz zwischen der ersten und zweiten Ring-Oxidation ( $\Delta E_{1/2\text{ox}}$ )  $0.29 \pm 0.05$  V, für die zwischen der ersten und zweiten Ring-Reduktion ( $\Delta E_{1/2\text{red}}$ )  $0.42 \pm 0.05$  V; diese Werte stimmen gut mit den entsprechenden Durchschnittswerten 0.30 bzw. 0.44 V aus Untersuchungen an einer Reihe von Tetraphenylporphyrin-Metallchelaten überein<sup>[2,5]</sup>.

Die Konstanz solcher  $\Delta E$ -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 Octaäthylporphinato-eisen(III)-Komplex 0.24 V, was für zwei aufeinanderfolgende Ligand-Oxidationen spricht und die Annahme, daß bei Oxidation von Porphyrin-Fe<sup>III</sup>-Verbindungen Komplexe mit Fe<sup>IV</sup> entstehen<sup>[8]</sup>, 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 zuletztgenannte 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 Octaäthylporphinat Silber(II) (1). Es ist bekannt<sup>[9]</sup>, 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 Octaäthylporphinat Silber(III)-Komplexes (2) zu.

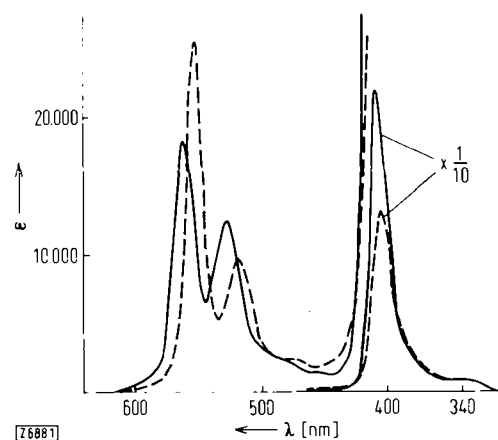


Abb. 1. Elektronenspektren von Octaäthylporphinat Silber(II) (1) (—) und Octaäthylporphinat Silber(III)-perchlorat (2) (---) in Chloroform/Methanol.

(1) ist paramagnetisch und zeigt ähnliche Eigenschaften wie der analoge Cu<sup>II</sup>-Komplex, ergibt aber bei elektrochemischer sowie chemischer Oxidation nicht wie dieser ein Porphyrin-Radikalkation<sup>[1-3]</sup>. 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)<sup>[10]</sup> verschwindet bei der Oxidation mit Fe<sup>III</sup>-Salzen. Octaäthylporphinat Silber(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 Molekularbiologische 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. Unseres Wissens wurden bisher als einzige Komplexe von  $Ag^{III}$  durch Oxidation mit Peroxosulfaten erzeugte Guanidin-Derivate ohne Angabe von Redoxpotentialen beschrieben<sup>[11,12]</sup>. In derartigen Systemen könnten vier Stickstoffatome ebenfalls eine porphyrin-ähnliche, quadratisch-planare Anordnung einnehmen, was die ungewöhnliche Stabilisierung eines  $d^8$ -Ions in diesen beiden Ligandenfeldern erklärte. 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 Biehl<sup>[2]</sup> berichteter zweiter Oxidationsschritt bei 0.9 V wurde von uns nicht beobachtet.

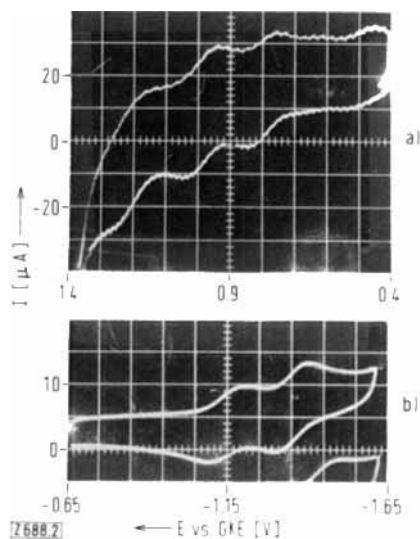


Abb. 2. Zyklische Voltammogramme a) der Oxidation von Octaäthylporphinatochrom(III)-hydroxid (3) in Butyronitril (Elektrolyt: 0.1 M  $[Bu_4N]ClO_4$ , Abtastgeschwindigkeit 1.54 V/s); b) der Reduktion von (3) in Dimethylsulfoxid (Elektrolyt: 0.1 M  $[Bu_4N]ClO_4$ , Abtastgeschwindigkeit 0.60 V/s).

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

fenpotentiale 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  $0.29 \pm 0.05$  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.<sup>[14]</sup>), gelegentlich wurde sie zur Erklärung der Eigenschaften hydroxo-verbrückter dimerer  $Cr^{III}$ -Komplexe herangezogen<sup>[13]</sup>. 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  $\approx 0.42$  V, wie bei allen anderen Octaäthylporphyrin-Metallchelaten. Die Existenz stabiler  $Cr^{II}$ -Komplexe<sup>[15]</sup> spricht für die Wahrscheinlichkeit der Übergangs  $Cr^{III} \rightarrow Cr^{II}$ .

Eingegangen am 3. Mai 1972 [Z. 688]

- [1] J.-H. Fuhrhop u. D. Mauzerall, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4147 (1969).
- [2] A. Stanienda u. G. Biehl, 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. B25, 288 (1970).
- [14] V. E. Huss u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 262, 25 (1950).
- [15] M. Tsutsui, A. Velapoldi, K. Suzuki, F. Vohwinkel, M. Ichikawa u. T. Koyano, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6262 (1969).