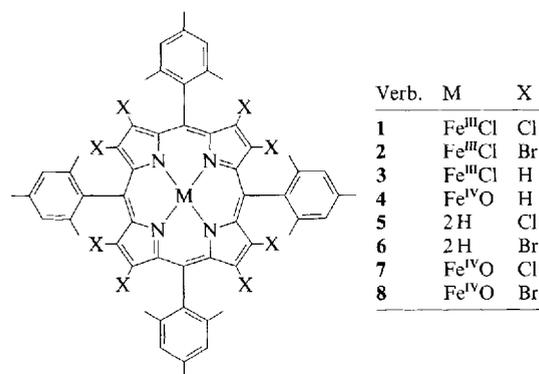


## Das Oxoferryl- $\pi$ -Radikalkation von meso-Tetraarylporphyrin mit achtfach in $\beta$ -Stellung chlorierten Pyrroleinheiten: elektronische und strukturelle Eigenschaften\*\*

Von Philippe Ochsenein, Dominique Mandon, Jean Fischer, Raymond Weiss\*, Rachel Austin, Karupiah Jayaraj, Avram Gold\*, James Terner\*, Eckhardt Bill, Markus Mütter und Alfred X. Trautwein\*

Eisentraarylporphyrine mit halogenierten Pyrroleinheiten und geschützten Methinpositionen wie **1** oder **2** (Schema 1) sind sehr effiziente Katalysatoren für die Hydroxylierung reaktionsträger Alkane<sup>[1]</sup>. Die Chemo- und Regio-selektivitäten der Oxidationen unterscheiden sich deutlich von denen planarer, peripher unsubstituierter Porphyrin-Katalysatoren wie **3**, was eine Veränderung der Struktur der höhervalenten Eisen-Oxo-Intermediate nahelegt<sup>[2]</sup>.



Schema 1. Strukturen der im Text diskutierten Porphyrine.

Tatsächlich haben jüngste Strukturbestimmungen von Tetraarylporphyrinen mit achtfach in  $\beta$ -Stellung bromierten Pyrroleinheiten und deren Nickel(II)-Derivaten bestätigt, daß eine mehrfache Halogensubstitution in  $\beta$ -Stellung starke Verzerrungen des Porphyringerüsts in Richtung Sattelform zur Folge hat<sup>[3,4]</sup>. Im folgenden werden wir zeigen, daß 1) die Gerüste der Porphyrine **1** und **2** mit fünffach koordinierten Eisen(III)-Zentren und achtfach in  $\beta$ -Stellung halogenierten Pyrroleinheiten ebenfalls eine Sattelform annehmen, und daß 2) durch Umsetzung von **1** mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*-CPBA) bei  $-80^\circ\text{C}$  in Dichlormethan ein

höhervalentes Eisenporphyrin mit einer ESR-Charakteristik gebildet wird, die der von Oxoferryl- $\pi$ -Radikalkationen planarer, geschützter Tetraarylporphyrine wie **4**<sup>+</sup> ähnlich ist<sup>[5,6]</sup>.

**1** · H<sub>2</sub>O und **2** · H<sub>2</sub>O kristallisieren<sup>[7,8,10-12]</sup> wie die metallfreien Porphyrine **5** und **6**<sup>[3,9]</sup> in der Raumgruppe *P42<sub>1</sub>c* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Makrocyclen liegen auf einer kristallographischen vierfachen Inversionsachse; daher sind die Fe-Cl-Gruppen entlang dieser Achse in ihrer Orientierung fehlgeordnet, wobei für jedes Molekül C<sub>2</sub>-Symmetrie resultiert. Das High-spin-Eisen-Ion ist an die vier Pyrrol-Stickstoffatome des Rings sowie an ein Chlorid-Ion gebunden (Abb. 1). In beiden Verbindungen hat das Ei-

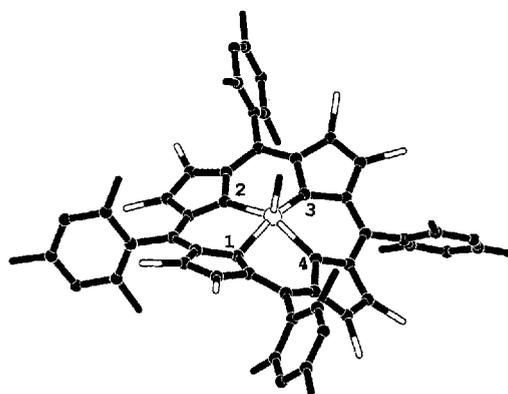


Abb. 1. Struktur von **1** und **2** im Kristall. (Stabzeichnung, Wasserstoffatome weggelassen, Orientierungsfehlordnung der Fe-Cl-Einheit nicht gezeigt). Längen der von Fe ausgehenden Bindungen in **1** · H<sub>2</sub>O: Fe-Cl = 2.21(1), Fe-N<sub>p</sub>1 = Fe-N<sub>p</sub>3 = 2.04(1), Fe-N<sub>p</sub>2 = Fe-N<sub>p</sub>4 = 2.09(1) Å; in **2** · H<sub>2</sub>O: Fe-Cl = 2.30(2), Fe-N<sub>p</sub>1 = Fe-N<sub>p</sub>3 = 2.03(1), Fe-N<sub>p</sub>2 = Fe-N<sub>p</sub>4 = 2.09(1) Å.

senzentrum eine pyramidale Koordinationssphäre, wobei je zwei gegenüberliegende Fe-N<sub>p</sub>-Bindungen länger sind als die beiden anderen (siehe Legende zu Abb. 1). In **1** und **2** liegen die Eisenatome 0.55(1) Å oberhalb der besten Ebene durch die vier N<sub>p</sub>-Atome und das 24atomige Porphyringerüst. Beide Moleküle weichen stark von der Planarität ab, jedoch ist die Sattelform in den Eisenkomplexen **1** und **2** weniger stark ausgeprägt als in den metallfreien Porphyrinen **5** und **6**. Die durchschnittlichen Abweichungen der  $\beta$ -C-Atome von der besten Porphyrinebene sind mit 0.87 und 0.90 Å für **1** bzw. **2** etwas geringer als die von 0.90 bzw. 0.95 Å in den metallfreien Porphyrinen **5** und **6**. Ferner weichen die meso-Kohlenstoffatome in **1** und **2** mit 0.34 bzw. 0.33 Å von den Porphyrinebenen ab. Die Diederwinkel zwischen benachbarten und gegenüberliegenden Pyrrolringen zeigen an, daß die Verdrehung der Pyrrolringe um ihre zentrale Achse in **1** etwas stärker ist als in **5** und in **2** etwas geringer als in **6**. Im Falle gegenüberliegender Ringe betragen diese Diederwinkel durchschnittlich 49.0 und 48.4° in **1** bzw. **5** sowie 49.3 und 49.8° in **2** bzw. **6**. Für benachbarte Ringe ergeben sich 34.1 bzw. 33.7° sowie 34.3 bzw. 34.7°.

Die achtfach halogenierten Chloroisen(III)-Porphyrine wurden bei  $-80^\circ\text{C}$  als ca.  $10^{-3}$  M Lösung in Toluol/[D<sub>4</sub>]Methanol (6:1) und Dichlormethan/[D<sub>4</sub>]Methanol (6:1) durch Zugabe von *m*-CPBA in [D<sub>4</sub>]Methanol (Molverhältnis *m*-CPBA: Porphyrin 4:1) oxidiert. Die zur Aufnahme der UV/VIS-, <sup>1</sup>H-NMR-, ESR-, Resonanz-Raman(rR)- und Mößbauer-Spektren eingesetzten Techniken wurden an anderer Stelle beschrieben<sup>[5,6]</sup>. In Toluol wurden nur die ESR-inaktiven Oxoferryl-Komplexe **7** und **8** erhalten, welche anhand ihrer UV/VIS-, <sup>1</sup>H-NMR-, rR- und Mößbauer-Spektren charakterisiert wurden<sup>[9]</sup>. In Dichlormethan bildet

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. P. Ochsenein, Dr. D. Mandon, Prof. Dr. J. Fischer  
Institut LeBel, Université Louis Pasteur  
4, rue B. Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88/41-5363

Prof. Dr. A. Gold, Dipl.-Chem. R. Austin, Dr. K. Jayaraj  
Department of Environmental Sciences and Engineering  
University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27599-7400 (USA)

Prof. Dr. J. Terner  
Department of Chemistry, Virginia Commonwealth University  
Richmond, VA 23284-2006 (USA)

Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dr. E. Bill, Dipl.-Phys. M. Mütter  
Institut für Physik, Medizinische Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-23538 Lübeck

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA-424), dem United States Public Health Service (Stipendium ES03433 für A. G. und Stipendium GM34443 für J. T.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (R. W.) und der NATO (Stipendium für wissenschaftliche Zusammenarbeit für A. G. und R. W.) gefördert. R. W. dankt Dr. J. Fajer (Brookhaven National Laboratory) für wertvolle Diskussionen. – „Oxoferryl“ bezeichnet in diesem Beitrag die Gruppierung Fe<sup>IV</sup>O.

auch **2** das ESR-inaktive **8**; dagegen bildet **1** das ESR-aktive Oxoferryl-Porphyrin- $\pi$ -Radikalkation  $7^{+}$ , dessen spektroskopische Eigenschaften denen des Oxoferryl-Porphyrin-Radikalkations des „planaren“ Tetramesitylporphyrins **4** ähneln<sup>[5, 6]</sup>.

In der Tat zeigt das X-Band-ESR-Spektrum von  $7^{+}$  (Abb. 2) Resonanzsignale bei effektiven  $g$ -Werten von 4.2, 3.7 und 1.99, welche typisch sind für einen Quartett-Grundzustand mit  $S_i = 3/2$ . Die Durchschnittswerte von  $g_x^{\text{eff}}$  und  $g_y^{\text{eff}}$  sind kleiner als 4; dies ist ein Indiz dafür, daß das Signalmuster des Spektrums von der ferromagnetischen Kopplung eines Low-spin-Eisen(IV)-Zentrums ( $S = 1$ ) mit einem Porphyrin- $\pi$ -Radikalkation ( $S' = 1/2$ ) herrührt<sup>[13]</sup>. Quantitativ bestimmen läßt sich die Austauschkopplung über die Temperaturabhängigkeit der Signalintensitäten und durch Simulation des ESR-Spektrums, z.B. bei 10 K (Abb. 2)<sup>[6]</sup>. Die Temperaturabhängigkeit kann näherungs-

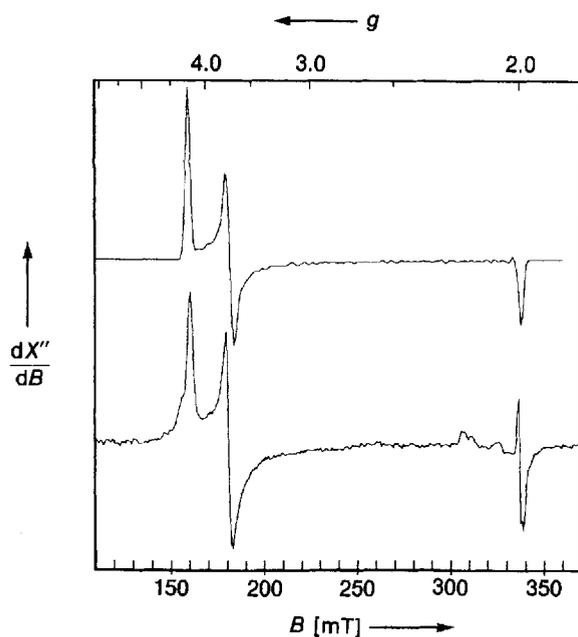


Abb. 2. Unterer Teil: Experimentelles ESR-Spektrum von  $7^{+}$  bei 10 K, Mikrowellenfrequenz 9.4316 GHz, 20  $\mu$ W Leistung, Modulationsamplitude 100 KHz; Oberer Teil: Simuliertes Spektrum, basierend auf der Analyse des Spin-Hamilton-Operators [6] mit den im Text angegebenen Parametern unter Verwendung eines  $g$ -Strain-Modells für die Linienformen, welches auf einer Gauss-Verteilung  $\sigma(E_{Fe}(D_{Fe})) = 0.08$  der Rhombizität  $E_{Fe}/D_{Fe}$  von  $Fe^{IV}$  basiert.

weise mit einem Drei-Zustände-Modell der drei Kramers-Dubletts beschrieben werden, deren Energieunterschiede vollständig konsistent sind mit den Parametern des Spin-Hamilton-Operators, die sich aus der Simulation des bei 10 K gemessenen ESR-Spektrums ableiten lassen (Abb. 2):  $D_{Fe} = 18 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{Fe}/D_{Fe} = 0.063$  (Nullfeldparameter von  $Fe^{IV}$ ),  $g_{Fe} = 2.14, 2.17, 1.995$  und  $J^0 = 25 \text{ cm}^{-1}$  ( $J^0 =$  isotrope Austauschwechselwirkung zwischen Eisen- und Radikalspin in  $-J^0(S \cdot S')$ ). Da die Bildung von  $7^{+}$  in einem für die Mößbauer-Spektroskopie geeigneten Lösungsmittel bisher noch nicht gelungen ist, konnten diese Parameter nur aus den ESR-Untersuchungen abgeleitet werden.

Alle anderen spektroskopischen Daten von  $7^{+}$  stehen jedoch auch in Einklang mit einem Oxoferryl-Porphyrin- $\pi$ -Radikalkation: UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ,  $-80^\circ C$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ ]) = 391 (13.6; Soret), 725 (1.64);  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $-65^\circ C$ ,  $CD_2Cl_2/CD_3OD$ , TMS):  $\delta = 13.5$  (12H,  $p$ - $CH_3$ ), 21.8 (12H,  $o$ - $CH_3$ ) 24.0 (12H,  $o'$ - $CH_3$ ) (die

Resonanzsignale der *meta*-Phenylprotonen konnten wegen Signalverbreiterung nicht identifiziert werden). Im rR-Spektrum von **1** ( $CH_2Cl_2$ ,  $-65^\circ C$ ) wurden für den hochfrequenten Bereich (Laser der Wellenlänge 4067 Å) basierend auf Polarisationsuntersuchungen bei 5145, 4545, 4131, 4067 und 3564 Å folgende Zuordnungen für das Porphyrinsystem getroffen:  $\nu_4 = 1345 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_3 = 1461 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{11} = 1481 \text{ cm}^{-1}$  sowie die überlappenden Banden  $\nu_2 = 1528$  und  $\nu_{10} = 1539 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Oxidation von **1** zu  $7^{+}$  mit *m*-CPBA nahmen die Bandenintensitäten – wie für die Ringoxidation erwartet – deutlich ab;  $\nu_4$  konnte nicht definitiv zugeordnet werden, aber  $\nu_2$  wurde bei  $1538 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Hochfeldverschiebung von  $\nu_2$  legt strukturelle Unterschiede für  $7^{+}$  und das Oxoferryl- $\pi$ -Radikalkation  $4^{+}$  des Tetramesitylporphyrins **4** nahe. Insgesamt ähneln die elektronischen Eigenschaften von  $7^{+}$  denen von  $4^{+}$ . Im letztgenannten Derivat sind die Oxoferryl- und die  $\pi$ -Radikalkation-Spins ebenfalls ferromagnetisch gekoppelt<sup>[5, 6]</sup>, d.h. die Verzerrung zu einem sattelförmigen Porphyrin hat keinen Einfluß auf die Austauschkopplung.

Eingegangen am 29. März 1993 [Z 5956]

- [1] a) T. G. Traylor, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1338–1339; b) T. P. Wijesekera, A. Matsumoto, D. Dolphin, D. Lexa, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1073–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1028–1029; c) D. H. Dolphin, T. Nakano, T. K. Kirk, T. E. Marone, R. L. Farrel, T. P. Wijesekera, US-A 4892941; d) S. Tsuchiya, M. Seno, *Chem. Lett.* **1989**, 263–266.
- [2] a) J. F. Bartoli, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 440; b) P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T. G. Traylor, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2893–2896.
- [3] D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, K. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2044–2049.
- [4] H. B. Gray, California Institute of Technology, Pasadena, persönliche Mitteilung.
- [5] E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. Mandon, R. Weiss, A. Gold, K. Jayaraj, W. E. Hatfield, M. L. Kirk, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *188*, 665–672.
- [6] D. Mandon, R. Weiss, K. Jayaraj, A. Gold, J. Turner, E. Bill, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4404–4409.
- [7] **1**: Das freie Porphyrin wurde mit der  $FeCl_2/DMF$ /Lutidin-Methode metalliert. UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ ]) = 392 (19.8), 450 (29.8; Soret), 525(4.4), 560(3.0), 747(0.6).  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $20^\circ C$ , TMS):  $\delta = 4.62$  (12H,  $p$ - $CH_3$ ), 5.50 (12H,  $o$ - $CH_3$ ), 7.97 (12H,  $o'$ - $CH_3$ ), 15.50 (4H, *m*-Phenyl), 16.20 (4H,  $m'$ -Phenyl). ESR (Toluol, 10.0 K):  $g \approx 6.9, 5.1, 1.95$ .
- [8] **2**: Metallierung wie im Falle von **1**. UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ ]) = 404(14.5), 455(21.3) (Soret), 528(5.1), 576(3.4), 774(1.2).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ,  $20^\circ C$ , TMS):  $\delta = 5.31$  (12H,  $p$ - $CH_3$ ), 6.72 (12H,  $o$ - $CH_3$ ), 9.03 (12H,  $o'$ - $CH_3$ ), 16.0 (4H, *m*-Phenyl), 16.4 (4H,  $m'$ -Phenyl). ESR (Toluol, 10.0 K):  $g \approx 7.0, 5.0, 1.93$ .
- [9] R. Weiss, D. Mandon, A. Gold, K. Jayaraj, R. Austin, J. Turner, A. X. Trautwein, E. Bill, M. Mütter, unveröffentlicht.
- [10] Kristalldaten von **1** ·  $H_2O$ :  $C_{56}H_{46}N_4OCl_2Fe$ ,  $M_r = 1165.9$ , tetragonal  $P4_2/c$ ,  $a = 14.857(4)$ ,  $c = 13.274(3)$  Å,  $V = 2929.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(MoK\alpha) = 0.7107$  Å (Graphitmonochromator), 2359 Reflexe ( $2^\circ < \theta < 29^\circ$ ) wurden bei  $-100^\circ C$  gemessen, schwarzer Kristall der Größe  $0.25 \times 0.30 \times 0.35$  mm, semiempirische Absorptionskorrektur, 1374 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung verwendet, 173 Parameter,  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.091$ , GOF = 1.01, maximale Restelextronendichte  $0.33 \text{ e Å}^{-3}$  [12].
- [11] Kristalldaten für **2** ·  $H_2O$ :  $C_{56}H_{46}N_4OCl_2Fe$ ,  $M_r = 1519.6$ , tetragonal  $P4_2/c$ ,  $a = 14.964(4)$ ,  $c = 13.712(4)$  Å,  $V = 3070.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.64 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(MoK\alpha) = 0.7107$  Å, 2486 Reflexe ( $2^\circ < \theta < 29^\circ$ ) gemessen bei  $-100^\circ C$ , schwarzer Kristall der Größe  $0.25 \times 0.35 \times 0.35$  mm, semiempirische Absorptionskorrektur, 1152 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung verwendet, 173 Parameter,  $R = 0.053$ ,  $R_w = 0.075$ , GOF = 1.07, maximale Restelextronendichte =  $0.28 \text{ e Å}^{-3}$  [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57375, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] R. Ruffenat, L. P. Hager, H. Dhonau, M. Hendrich, M. Valentine, P. G. Debrunner, *Biochemistry.* **1984**, *23*, 6809–6816.