

+0.97 V (rel. SCE, an Pt in 1 M LiClO₄/DMSO). Die erste Reduktion von (1) zu (4) bei $E_{1/2} = -1.48$ V ist ebenfalls reversibel. Mit 1.84 V weist TBP also eine wesentlich geringere Potentialdifferenz zwischen erster Ringoxidation und -reduktion auf als andere Porphyrine, bei denen diese Differenz in der Regel ca. 2.25 V beträgt^[1]. Bemerkenswert ist das niedrige erste Oxidationspotential von (1) ($E_{1/2} = +0.36$ V); Zink-octaethylporphyrin und -tetraphenylporphyrin werden erst bei $E_{1/2} = +0.63$ ^[3] bzw. $+0.71$ V^[4] oxidiert.

Da Porphyrin- π -Radikalkationen besonderes Interesse zukommt^[5], wurde die Spezies (2) näher untersucht^[6]. Die Oxidation von (1) mit Iod in Methanol/Dimethylsulfoxid (10:1) ergibt (2), dessen Absorptionsspektrum (Abb. 1) typisch für Porphyrin- π -Radikalkationen^[1, 5] ist. (2) kann (z. B. mit Dithionit) wieder vollständig zu (1) reduziert werden.

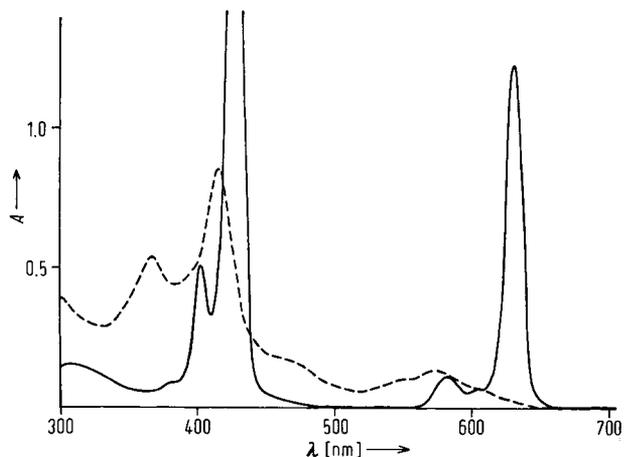


Abb. 1. Absorptionsspektrum von ZnTBP (—), $8.13 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Methanol/Dimethylsulfoxid (10:1), 1 mm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (-----).

Zur weiteren Charakterisierung von (2) diente die ESR-Spektroskopie: In Methanol/Pyridin (10:1) zeigt (2) schon bei Raumtemperatur eine einzelne Linie mit einer Breite von 5.5 G und einem g-Wert von 2.0029. Auch bei 77 K konnte keine Hyperfeinstruktur beobachtet werden.

Eingegangen am 25. September 1978 [Z 105a]

- [1] J.-H. Fuhrhop in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 14.
 [2] Synthese von (1): A. Vogler, H. Kunkely, Angew. Chem. 90, 808 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 760 (1978).
 [3] J.-H. Fuhrhop, K. Kadish, D. G. Davis, J. Am. Chem. Soc. 95, 5140 (1973).
 [4] A. Stanienda, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 229, 259 (1964).
 [5] D. Dolphin, R. H. Felton, Acc. Chem. Res. 7, 26 (1974).
 [6] Die Oxidation von MgTBP wurde erstmals beobachtet von J. C. Goedheer, Photochem. Photobiol. 6, 521 (1967).

Carbonyl(pyridin)eisen(II)-tetrabenzporphyrin- π -Radikalkation^[**]

Von Arnd Vogler, Birgit Rethwisch, Horst Kunkely und Jürgen Hüttermann^[*]

Eisenporphyrine fungieren als Elektronenüberträger in biologischen Systemen. Bei Cytochromen verläuft der Elektro-

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely, B. Rethwisch
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. J. Hüttermann
 Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

nennttransfer über das Redoxpaar Fe^{II}/Fe^{III}. Es gibt aber Hinweise darauf, daß im ersten Schritt solcher Redoxreaktionen ein π -Elektron des Porphyrinrings beteiligt ist^[1]. Während die Oxidation einiger Ru^{II}-Porphyrine tatsächlich zum Verlust eines Porphyrinelektrons unter Bildung stabiler Porphyrin- π -Radikalkationen führt^[2], wurden nach der Einelektronenoxidation von Fe^{II}-Porphyrinen bisher nur die entsprechenden Fe^{III}-Komplexe beobachtet^[3]. Die Erklärung dafür ist, daß Fe^{II} bei niedrigeren und Ru^{II} bei höheren Potentialen als der Porphyrinring oxidiert wird. Wenn es gelingt, das Oxidationspotential eines Porphyrins unter das von Fe^{II} zu senken, sollte es möglich sein, ein stabiles Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation zu erhalten. Die Existenz einer solchen Verbindung wäre nicht nur interessant im Zusammenhang mit dem Mechanismus biologischer Redoxreaktionen. Ein Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation ist isomer („Oxidationsstufenisomerie“^[3]) zum entsprechenden Fe^{III}-Porphyrin; beide Formen unterscheiden sich nur durch die Lokalisierung eines Elektrons. Im Falle der bisher bekannten „low spin“-Fe^{III}-Porphyrine ist das isomere Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation ein bei niedrigen Energien liegender elektronisch angeregter CT-Zustand^[4], der im Absorptionsspektrum zu beobachten ist^[5]. In einem stabilen Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation wird dieser CT-Zustand zum neuen Grundzustand.

Wir haben jetzt gefunden, daß die Oxidation von [Fe^{II}(TBP)(CO)(py)] (1) (TBP = Tetrabenzporphyrin) tatsächlich zum Verlust eines π -Elektrons aus dem Porphyrinliganden unter Bildung von [Fe^{II}(TBP⁺)(CO)(py)][⊕] (2) führt. Folgende Kriterien bestimmten die Auswahl von (1): TBP besitzt ein sehr niedriges Oxidationspotential^[6], und der CO-Ligand stabilisiert Fe^{II} gegenüber Fe^{III}^[3]; daher wird die Oxidation von Fe^{II} zu höheren Potentialen verschoben.

(1) wurde durch Lösen von [Fe^{II}(TBP)(py)₂]^[7] in CHCl₃, gesättigt mit CO, erhalten. Das IR-Spektrum von (1) in CHCl₃ zeigt bei 1975 cm⁻¹ eine CO-Valenzschwingung. Oxidation mit Iod ergibt (2), dessen Absorptionsspektrum (Abb. 1) für die Porphyrinoxidation charakteristisch ist. Im IR-Spektrum von (2) erscheint bei 2020 cm⁻¹ eine ν CO-Bande. Fe^{III}-Carbonylkomplexe sind nicht bekannt. Die Bandenverschiebung um 45 cm⁻¹ durch die Oxidation von (1) sollte von der positiven Gesamtladung von (2) herrühren.

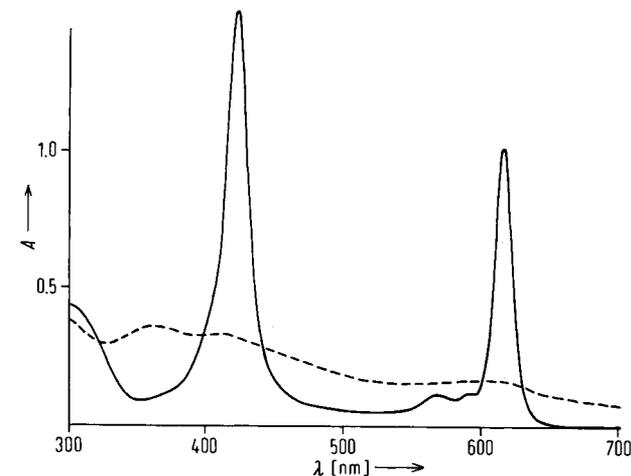


Abb. 1. Absorptionsspektrum von FeTBP(CO)(py) (—), $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in CHCl₃, 1 cm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (-----).

Das ESR-Spektrum von (2) in CHCl₃/Methanol (1:1) zeigt eine einzelne Linie mit einer Breite von 5.0 G und einem g-Wert von 2.0032. Dieses Signal, das allerdings nur unterhalb 77 K deutlich auftritt, ist dem von [Zn(TBP⁺)][⊕] sehr ähnlich^[6] und unterscheidet sich völlig von den ESR-Spektren der Fe^{III}-