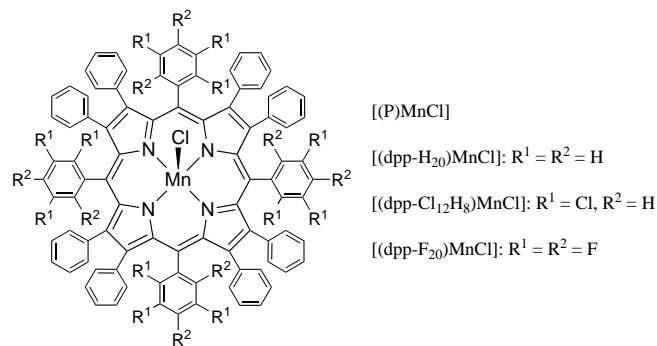


Reduzierte Geschwindigkeit des Elektronentransfers bei Mangan-Porphyrinen mit verzerrter Konformation des Makrocyclus**

Shunichi Fukuzumi,* Ikuo Nakanishi,
Jean-Michel Barbe, Roger Guillard,*
Eric Van Caemelbecke, Ning Guo und
Karl M. Kadish*

Nichtplanare Konformationen der Porphyrine wurden mit ihrer Funktion in biologischen Systemen in Verbindung gebracht.^[1–4] So nimmt man an, daß die Umgebung eine Deformation des Porphyringerüsts im Häm und in Proteinen von Photosynthese-Systemen bewirkt.^[3, 5, 6] Von synthetischen Dodecaphenylporphyrinen mit den Benzolringen an allen β -Pyrrolpositionen und an allen *meso*-Positionen des Porphyrinmakrocyclus ist bekannt, daß sie eine nichtplanare Konformation einnehmen.^[3, 7–9] Auch weiß man, daß eine auf gegenseitige sterische Behinderung der Ringsubstituenten zurückzuführende Abweichung des Porphyrinrings dodecasubstituierter Porphyrine von der Planarität deren optische Eigenschaften beeinflußt.^[7–11] Mangan ist für mehrere biologische Systeme, die an Elektronentransferreaktionen beteiligt sind, essentiell.^[12] Darum wurden auch intensive Anstrengungen unternommen, um anhand synthetischer Manganporphyrine Elektronentransferprozesse zu studieren.^[13–16] Doch bis jetzt wurde noch nie über die Auswirkung konformativer Verdrillungen des Porphyrinrings auf die Geschwindigkeit homogener Elektronentransferreaktionen in Mangan- oder anderen Übergangsmetallporphyrinen berichtet.

Wir beschreiben hier nun die Kinetik der Reduktion von [(P)MnCl], in dem P für das Dianion des Tetraphenylporphyrins (tpp) oder der Dodecaphenylporphyrine (dpp-X, X = H₂₀, Cl₁₂H₈, F₂₀) steht, durch homogenen Elektronentransfer. Die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers und der damit verbundenen Änderung der Gibbs-Energie ergibt eine erste Abschätzung der Reorganisationsenergie λ für die Reduktion



von Manganporphyrinen mit einem planaren Makrocyclus wie in [(tpp)MnCl] und mit einem nichtplanaren Makrocyclus wie in [(dpp-X)MnCl].

Nach früheren Untersuchungen zur Elektrochemie von [(dpp-X)MnCl] in Benzonitril ist die Reduktion von Mn^{III} zu Mn^{II} quasireversibel,^[16] wobei der Potentialabstand zwischen kathodischem und anodischem Peak, $\Delta E_p = |E_{pe} - E_{pa}|$, in folgender Richtung zunimmt: [(tpp)MnCl] < [(dpp-H₂₀)MnCl] < [(dpp-Cl₁₂H₈)MnCl] < [(dpp-F₂₀)MnCl] (Tabelle 1).^[17] Der große ΔE_p -Wert (0.52 V) für die Reduktion von [(dpp-F₂₀)MnCl] könnte mit einem Abdissoziieren von Cl⁻ nach der Reduktion von Mn^{III} zu Mn^{II} zusammenhängen. Doch ist dieser Wert nach der Zugabe von Cl⁻ im Überschuß (0.1 M) unverändert, was nahelegt, daß er einer langsamen Kinetik des Elektronentransfers zuzuschreiben ist, wie sie auch für andere [(P)MnCl]-Komplexe^[15, 18] berichtet wurde, deren Kinetik mit elektrochemischen Methoden untersucht worden ist.^[15, 18, 19]

Der langsame Elektronentransfer bei der Reduktion von [(dpp-X)MnCl] und [(tpp)MnCl] wurde von uns durch die Messung der Kinetik dieser Reduktionen bestätigt. Dazu wurden Semichinon-Radikal anionen als chemische Reduktionsmittel eingesetzt, deren Oxidationspotentiale^[20] für die Reduktion der Mn^{III}-Porphyrine zu den Mn^{II}-Formen niedrig genug waren. Die Radikal anionen wurden durch Komproportionierung der *p*-Benzochinonderivate mit den entsprechenden Hydrochinondianionen erzeugt, die wiederum bei der Reaktion der Hydrochinone mit Tetramethylammoniumhydroxid entstanden waren.^[21] Die Kinetik des Elektronentransfers vom Semichinon-Radikal anion auf [(tpp)MnCl] und [(dpp-X)MnCl] wurde über die Zunahme der Absorption der Mn^{II}-Soret-Bande verfolgt (für [(dpp-H₂₀)MnCl] z. B. bei 488 nm).

Die Kinetik des Elektronentransfers gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, wenn die Anfangskonzentrationen von [(dpp-X)MnCl] und dem Semichinon-Radikal anion gleich groß sind. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für den Elektronentransfer (k_{et}) sind zusammen mit den Redoxpotentialen der Porphyrine und der Reduktionsmittel sowie den Änderungen der Gibbs-Energie bei der Elektronenübertragung vom Semichinon-Radikal anion auf [(P)MnCl] (ΔG_{et}^0) in Tabelle 1 aufgeführt. Sie bestätigen, daß der k_{et} -Wert des Elektronentransfers vom Semichinon-Radikal anion Q^{•-} auf [(dpp-F₂₀)MnCl] in Gegenwart von 0.1 M Tetrabutylammoniumchlorid ($1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) im wesentlichen gleich dem Wert ohne

- [*] Prof. Dr. S. Fukuzumi, I. Nakanishi
Department of Material and Life Science
Graduate School of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-7370
E-mail: fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp
Prof. Dr. R. Guillard, Dr. J.-M. Barbe
LIMSAG, UMR 5633, Université de Bourgogne
Faculté des Sciences „Gabriel“
6 Boulevard Gabriel, F-21000 Dijon (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8039-6117
E-mail: roger.guillard@u-bourgogne.fr
Prof. Dr. K. M. Kadish, Dr. E. Van Caemelbecke, Dr. N. Guo
Department of Chemistry, University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)
Fax: (+1) 713-743-2745
E-mail: kkadish@uh.edu
- [**] Diese Arbeit wurde durch ein International Scientific Research Program (Nr. 08044083) und ein Grant-in-Aid for Scientific Research Priority Area (Nr. 10149230, 09237239 und 10125220) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport gefördert. K.M.K. dankt für die Förderung durch die Robert A. Welch Foundation (Grant E-680).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_{et} und Änderungen der Gibbs-Energie (ΔG_{et}^0) für den Elektronentransfer bei der Reduktion von [(P)MnCl] mit Hilfe von Semichinon-Radikal anionen $XQ^{\cdot-}$ in entgastem MeCN bei 298 K. Einelektronenredoxpotentiale E_{red}^0 ^[a] und E_{ox}^0 ^[b] von [(P)MnCl] gegen SCE und Reorganisationsenergie λ_{22} für die Selbstaustauschreaktion zwischen [(P)MnCl] und [(P)MnCl]⁻.

[(P)MnCl]	E_{red}^0 (ΔE_p) ^[c] [V]	$XQ^{\cdot-}$ ^[d]	E_{ox}^0 [V]	$k_{\text{et}}^{[e]}$ [$M^{-1} s^{-1}$]	ΔG_{et}^0 [eV]	$\lambda_{22}^{[f]}$ [kcal mol ⁻¹]
[(dpp-H ₂₀)MnCl] 1	−0.36 (0.13)	2,6-Me ₂ Q ^{·-}	−0.67	4.7×10^5	−0.31	67
		MeQ ^{·-}	−0.58	4.1×10^4	−0.22	72
		Q ^{·-}	−0.50	1.3×10^4	−0.14	71
[(dpp-Cl ₁₂ H ₈)MnCl] 2	−0.15 (0.25)	2,6-Me ₂ Q ^{·-}	−0.67	2.8×10^5	−0.52	86
		MeQ ^{·-}	−0.58	1.2×10^5	−0.43	84
		Q ^{·-}	−0.50	8.6×10^4	−0.35	79
[(dpp-F ₂₀)MnCl] 3	0.04 (0.52)	2,6-Me ₂ Q ^{·-}	−0.67	2.3×10^6	−0.71	89
		MeQ ^{·-}	−0.58	1.3×10^6	−0.62	86
		Q ^{·-}	−0.50	2.0×10^5	−0.54	89
[(tpp)MnCl] 4	−0.22 (0.07) ^[g]	ClQ ^{·-}	−0.34	1.2×10^5	−0.38	79
		Q ^{·-}	−0.50	5.4×10^7	−0.28	41
		ClQ ^{·-}	−0.34	3.4×10^7	−0.12	31
		2,5-Cl ₂ Q ^{·-}	−0.18	6.1×10^5	0.04	38

[a] Gemessen in PhCN, falls nicht anders angegeben; 0.1M TBAP, Vorschubgeschwindigkeit 0.1 Vs⁻¹^[14] der experimentelle Fehler ist ±0.005 V. [b] Aus Lit. [18]; der experimentelle Fehler ist ±0.005 V. [c] Der Abstand der Peakpotentiale in Volt ist in Klammern angegeben. [d] 2,6-Me₂Q = 2,6-Dimethyl-p-benzochinon, MeQ = Methyl-p-benzochinon, Q = p-Benzochinon, ClQ = Chlor-p-benzochinon, 2,5-Cl₂Q = 2,5-Dichlor-p-benzochinon. [e] Der experimentelle Fehler ist ±5 %. [f] Aus Gleichung (1). [g] Gemessen in MeCN, 0.1M TBAP, Vorschubgeschwindigkeit 0.1 Vs⁻¹^[17]

Überschuß an Cl⁻ ist ($2.0 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$). Die ΔG_{et}^0 -Werte wurden aus den Einelektronenreduktionspotentialen E_{red}^0 von [(P)MnCl] und den Einelektronenoxidationspotentialen E_{ox}^0 der Semichinon-Radikal anionen berechnet, wobei letztere den Einelektronenreduktionspotentialen der zugehörigen Chinone entsprechen.^[20]

Tabelle 1 enthält außerdem die Reorganisationsenergie λ_{22} für die Selbstaustauschreaktion zwischen [(P)MnCl] und [(P)MnCl]⁻, die mit Hilfe von Gleichung (1), die sich aus der Marcus-Gleichung leicht herleiten lässt,^[22] bestimmt wurde. ΔG^* ist die Gibbs-Aktivierungsenergie und λ_{11} die Reorganisationsenergie für die Selbstaustauschreaktion zwischen XQ und XQ^{·-}. Aus der Änderung der ESR-Signallbreite des Semichinon-Radikal anions Q^{·-} bei verschiedenen

$$\lambda_{22} = 2(2\Delta G^* - \Delta G_{\text{et}}^0 + 2[\Delta G^*(\Delta G^* - \Delta G_{\text{et}}^0)]^{1/2}) - \lambda_{11} \quad (1)$$

$$\Delta G^* = (2.3 RT/F) \lg [Z(k_{\text{et}}^{-1} - k_{\text{diff}}^{-1})] \quad (2)$$

Konzentrationen von p-Benzochinon (Q) in PhCN bei 298 K wurde ein λ_{11} -Wert von 16.9 kcal mol⁻¹ für XQ = Q bestimmt.^[23] Dieser wurde für die anderen Semichinon-Radikal anionen ebenfalls angenommen. Die ΔG^* -Werte erhielt man aus der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers (k_{et}) und der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{diff} mit Gleichung (2). Dabei ist Z die Stoßfrequenz, für die ein Wert von $1 \times 10^{11} M^{-1} s^{-1}$ angenommen wurde, und F die Faraday-Konstante, und der Wert für k_{diff} beträgt in MeCN $2.0 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$.

Die Reorganisationsenergie ist signifikant von der Art des Porphyrinmakrocyclus abhängig: Die λ_{22} -Werte (gemittelt, in kcal mol⁻¹) nehmen wie folgt zu: [(tpp)MnCl] (37 ± 4) < [(dpp-H₂₀)MnCl] (70 ± 2) < [(dpp-Cl₁₂H₈)MnCl] (83 ± 3) ≈ [(dpp-F₂₀)MnCl] (86 ± 4). Folglich sollte die Elektronentransfergeschwindigkeit bei einer gegebenen Änderung der Gibbs-Energie in dieser Reihenfolge abnehmen. Dies geht aus Abbildung 1 klar hervor, in der die lg k_{et} -Werte für den

Elektronentransfer von XQ^{·-} auf [(P)MnCl] in MeCN bei 298 K gegen ΔG_{et}^0 aufgetragen sind. Aus der Anpassung von

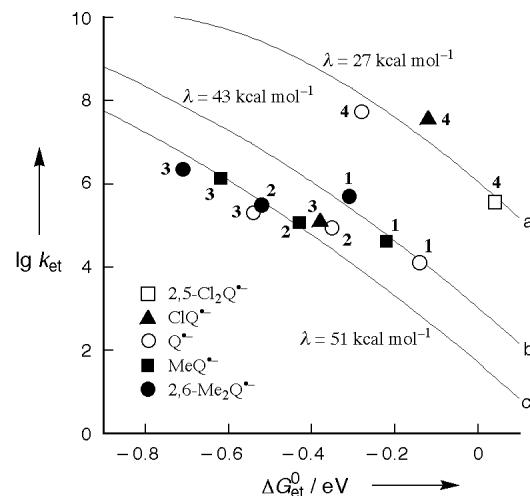


Abbildung 1. Abhängigkeit der lg k_{et} -Werte von ΔG_{et}^0 für die Reduktion der [(P)MnCl]-Derivate **1–4** mit Hilfe von Semichinon-Radikal anionen in entgastem MeCN bei 298 K. Kurve a: P = tpp (**4**); Kurve b: P = dpp-H₂₀ (**1**); Kurve c: P = dpp-Cl₁₂H₈ (**2**), P = dpp-F₂₀ (**3**). Zur Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle 1. Die λ -Werte wurden mit Hilfe der Marcus-Theorie für den adiabatischen „Outer-sphere“-Elektronentransfer berechnet.

Kurven an die experimentellen Werte der Kreuzreaktionen zwischen [(P)MnCl] und XQ^{·-} mit Hilfe der Marcus-Theorie für den adiabatischen „Outer-sphere“-Elektronentransfer^[22] lässt sich schließen, daß die Änderungen in der Geschwindigkeit bei einem gegebenen ΔG_{et}^0 -Wert vom Unterschied im λ -Wert ($\lambda = (\lambda_{11} + \lambda_{22})/2$) und nicht von der Nichtadiabatizität herrühren.

Aus der Kristallstrukturanalyse von [(dpp-F₂₀)MnCl] ist bekannt, daß der Makrocyclus wegen der Häufung der Substituenten an seinem äußeren Rand eine nichtplanare Konformation einnimmt^[16] und daß sich das Mn^{III}-Zentrum im Innern der gekrümmten Oberfläche des nichtplanaren

Makrocyclus befindet. Diese verzerrte Konformation führt dazu, daß der Mn^{III}-N-Abstand mit 1.99(1) Å^[16] erheblich kürzer ist als im planaren [(tpy)MnCl] (2.009 Å^[24]). Diese starke Bindung von Mn^{III} an das nichtplanare Porphyrin führt bei der Reduktion von Mn^{III} zu Mn^{II} zu einer größeren Bindungsumorganisation, mit der eine Verschiebung aus der Ebene einhergeht, da in das d_{x²-y²}-Orbital, das mit den Orbitalen der Pyrrol-N-Atome direkt wechselwirkt, ein Elektron eingefügt wird.^[24] Folglich ist die Bindung von Mn^{III} an den Porphyrinliganden um so stärker und die Reorganisationsenergie, die mit dem reduzierenden Elektronentransfer verbunden ist, um so größer, je ausgeprägter die Nichtplanarität des Liganden ist, was von uns hier experimentell bestätigt wurde. Daß der E_{red}⁰-Wert von [(dpp-H₂₀)MnCl] (−0.36 V, Tabelle 1) trotz des elektronenziehenden Effekts der Phenylgruppen negativer ist als der von [(tpy)MnCl] (−0.22 V), wird ebenfalls der wegen der nichtplanaren Konformation des dpp-H₂₀-Liganden stärkeren Mn^{III}-N-Bindung zugeschrieben.

Zusammenfassend läßt sich also festhalten, daß die Elektronentransfersgeschwindigkeit bei der Reduktion eines Mn^{III}-Porphyrins zu einem Mn^{II}-Porphyrin bei Vorliegen einer verzerrten Konformation des Porphyrinrings signifikant verriegert ist.

Experimentelles

Synthese und Charakterisierung der [(P)MnCl]-Komplexe sind bereits früher beschrieben worden.^[16] Die Redoxpotentiale der [(P)MnCl]-Komplexe wurden in PhCN oder MeCN mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) als Hilfselktrolyt unter Luftausschluß bei Raumtemperatur cyclovoltammetrisch bestimmt. Hierzu wurde ein Dreielektroden-System und ein elektrochemischer Analysator BAS100B verwendet. Die Kinetik des Elektronentransfers von XQ[−] auf [(P)MnCl] wurde mit einem Union-RA-103-„Stopped-flow“-Spektralphotometer unter Luftausschluß gemessen. Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers wurde anhand der Zunahme der Absorption des reduzierten Porphyrins verfolgt; dabei wurde unter den Bedingungen für ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung mit gleichen Anfangskonzentrationen für [(P)MnCl] und XQ[−] gearbeitet. Die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen zweiter Ordnung wurden durch Kleinst-Fehlerquadrate-Anpassung mit Hilfe eines Macintosh-Mikrocomputers bestimmt. Die Auftragung von (A_∞ − A)^{−1} gegen die Zeit (A_∞ ist die Absorption am Ende der Reaktion und A die Absorption zu einem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion) ergab bei Annahme eines Zusammenhangs zweiter Ordnung über einen Zeitraum von drei oder mehr Halbwertszeiten eine Gerade (Korrelationskoeffizient ρ > 0.999).

Eingegangen am 5. Oktober 1998 [Z12491]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 964–966

Stichwörter: Elektronentransfer • Kinetik • Konformationsanalyse • Mangan • Porphyrinoide

- [1] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1.
- [2] a) H. C. Chow, R. Serlion, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7230; b) R. Serlin, H. C. Chow, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7237.
- [3] a) S. Gentemann, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, D. J. Nurco, K. M. Smith, J. Fajer, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7363; b) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851.
- [4] T. L. Horning, E. Fujita, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 323.
- [5] R. G. Alden, M. R. Ondrias, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 691.

- [6] K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566.
- [7] J. A. Shelnutt, C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Barkigia, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077.
- [8] J. Takeda, T. Ohya, M. Sato, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2877.
- [9] C. J. Medforth, J. D. Hobbs, M. R. Rodriguez, R. J. Abraham, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1333.
- [10] J. A. Shelnutt, S. A. Majumder, L. D. Sparks, J. D. Hobbs, C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, M. Miura, L. Luo, J. M. E. Quirke, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 523.
- [11] C. J. Medforth, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5583.
- [12] a) K. M. Faulkner, S. I. Liochev, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 23471; b) P. R. Gardner, D. D. H. Nguyen, C. W. Whire, *Arch. Biochem. Biophys.* **1996**, *325*, 20; c) M. Hoshino, Y. Nagashima, M. De Leo, P. Ford, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2464.
- [13] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411.
- [14] a) L. O. Spreer, A. C. Maliyackel, S. Holbrook, J. W. Ottos, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1949; b) A. C. Maliyackel, J. W. Ottos, M. Calvin, L. O. Spreer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4133; c) M. Schappacher, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1189; d) R. S. Czernuszewicz, Y. O. Su, M. K. Stern, K. A. Macor, D. Kim, J. T. Groves, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4158; e) K. R. Rodgers, H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7049; f) J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628; g) R. D. Arasasingham, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1422; h) R. J. Balahura, R. A. Kirby, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1021.
- [15] K. M. Kadish, M. Sweetland, J. S. Cheng, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2795.
- [16] R. Guillard, K. K. Perié, J.-M. Barbe, D. J. Nurco, K. M. Smith, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 973.
- [17] Die elektrochemischen Messungen an [(tpy)MnCl] wurden in MeCN und in PhCN durchgeführt. Der E_{red}⁰-Wert in MeCN (−0.22 V), der in Tabelle 1 aufgeführt ist, ist im wesentlichen gleich dem in PhCN (−0.23 V).
- [18] a) X. H. Mu, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3351; b) X. H. Mu, F. A. Schultz, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *353*, 349; c) D. Feng, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2149; d) X. H. Mu, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2877.
- [19] K. M. Kadish, D. G. Davis, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 495.
- [20] S. Fukuzumi, S. Koumatsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305.
- [21] S. Fukuzumi, T. Yorisue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 715.
- [22] a) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155; b) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111.
- [23] Analyse der ESR-Signalbreite: a) R. Chang, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 563; b) K. S. Cheng, N. Hirota in *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Vol. VI (Hrsg.: G. G. Hammes), Wiley, New York, **1974**, S. 565; c) I. Nakanishi, S. Itoh, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **1997**, 1927.
- [24] R. B. VanAtta, C. E. Strouse, L. K. Hanson, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1425.