

Photokatalytische Aktivierung von molekularem Sauerstoff mittels Eisen(III)porphyrin-Komplexen

Horst Hennig* und Doritt Lupp

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 28. Juli bzw. 17. September 1999

Prof. em. Dr. Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Photocatalytic Activation of Oxygen by Iron(III) Porphyrins

Keywords: Iron, Oxygenations, Photocatalysis, α -Pinene, Porphyrins

Abstract. Photochemical charge transfer excitation of tetraphenyl(porphyrinato)iron(III) complexes yields tetraphenyl(porphyrinato)iron(II) which is able to coordinate molecular oxygen under formation of oxo-[tetraphenyl(porphyrinato)]-iron(IV). Based on this photochemical reaction pathway photocatalytic oxygenation of α -pinene and other alkenes can be initiated. Iron(III) complexes of tetramesitylporphyrin, tetrakis-(pentafluorophenyl)porphyrin, octa- β -bromo-tetrakis-(pentafluorophenyl)porphyrin, and octa- β -chloro-tetrakis-(pentafluorophenyl)porphyrin were investigated photochem-

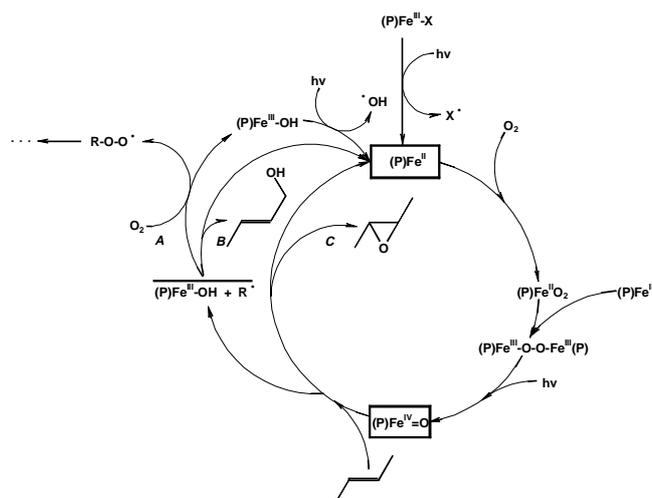
ically with the aim to improve the low photochemical efficiency of tetraphenyl(porphyrinato)iron(III). The influence of substituents on the porphyrin ligand on the photochemical behavior of the corresponding iron(III) complexes is measured mainly by means of temperature dependent UV/Vis spectroscopy. Both, the yield of oxygenation products formed photocatalytically with α -pinene and the product distribution (allylic alcohols *versus* epoxide) depend on the design of the porphyrin ligands coordinated with iron(III).

Die biomimetische Modellierung von Cytochrom P-450-Monooxygenasen [1] ist für die katalytische Aktivierung von O_2 und zur selektiven O-Übertragung auf ungesättigte organische Substrate von zunehmender Bedeutung. Sie besteht im Aufbau katalytischer Systeme, die in der Lage sind, typische Enzymreaktionen wie selektive Hydroxylierung und regioselektive, asymmetrische Oxygenierungen zu realisieren [2]. Dabei haben sich insbesondere verschieden substituierte Metallporphyrin-Komplexe als Modellkatalysatoren unter Nutzung unterschiedlicher Sauerstoffquellen bewährt [1].

Für die direkte Aktivierung von O_2 sind photokatalytische Reaktionsführungen von Vorteil, da aus Eisen(III)-porphyrinaten über eine photochemische Charge Transfer-Anregung die für die O_2 -Koordination erforderlichen Eisen(II)-Komplexe direkt erzeugt und photochemisch oder thermisch leicht regeneriert werden können, wie in Schema 1 zusammenfassend dargestellt.

Untersuchungen von Suslick [3] und Maldotti [4] haben gezeigt, daß dieser Reaktionsweg zur photokatalytischen Aktivierung von O_2 mit dem Ziel der Oxygenierung organischer Substrate prinzipiell möglich ist, und auch wir konnten die Eignung unterschiedlicher Metallporphyrinkomplexe als Photokatalysatoren nachweisen [5]. Hier soll über den Einfluß von unterschiedlich substituierten Porphyrinliganden auf das photoche-

mische und photokatalytische Verhalten von entsprechenden Eisen(III)-Komplexen berichtet werden.



Scheme 1 Cyclus der photokatalytischen Oxygenierung von ungesättigten organischen Substraten mit O_2 in Gegenwart von Eisen(III)porphyrin-Komplexen; A: Autoxidation durch Radikalentweichung, B: Hydroxylierung über einen "rebound mechanism", C: Epoxidation (P: Porphyrinligand, X: Cl, PFeIII-O)

Ergebnisse und Diskussion

Einfluß der Porphyrinsubstitution auf das UV/Vis-spektroskopische und photochemische Verhalten von Eisen(III)-Komplexen

Zur Untersuchung des Einflusses sterischer und elektronischer Effekte sowie zur Vermeidung von photochemisch induzierten H-Abstraktionsreaktionen am Porphyrinliganden sind neben Tetraphenylporphyrin (H_2TPP) die substituierten Porphyrine Tetramesitylporphyrin (H_2TMP), Tetrakis-(pentafluorphenyl)porphyrin (H_2PFTPP), Octa- β -bromo-tetrakis-(pentafluorphenyl)-porphyrin ($H_2PFTPPBr_8$) und Octa- β -chloro-tetrakis-(pentafluorphenyl)porphyrin ($H_2PFTPPCl_8$) als Liganden für die entsprechenden Eisen(III)-Komplexe $TPPFeCl$, $(TPPFe)_2O$, $TMPFeCl$, $PFTPPFeCl$, $(PFTPPFe)_2O$, $(PFTPPBr_8)FeCl$ und $(PFTPPCl_8)FeCl$ von Interesse. Die Halogensubstitution ist auf Grund der damit verbundenen Erhöhung der Stabilität gegenüber oxidativer Zerstörung infolge von H-Abstraktionsprozessen am Porphyrinliganden von spezieller Bedeutung für photokatalytische Reaktionen. Katalytische Reaktionen mit Metallkomplexen dieser Struktur wurden bislang vorwiegend unter thermischen Bedingungen untersucht.

Die untersuchten Eisenporphyrinate liegen in D_{2d} "ruffled"-Konformationen vor [6]. Durch die Einfüh-

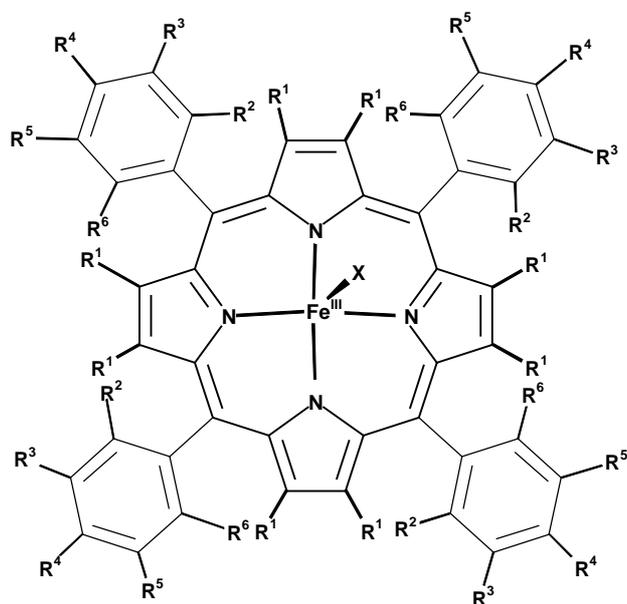
rung raumfüllender Gruppen in *meso*-Position, wie im Falle von H_2TMP , wird die "ruf"-Konformation begünstigt. Im Gegensatz dazu führt die Einführung von Cl bzw. Br in β -Pyrrolpositionen zu "sad"-Strukturen [7], die eine Erhöhung der Konjugation der Phenylgruppen mit dem Porphyrinring bewirken [8].

Unter photochemischen Gesichtspunkten ist der Substituenteneinfluß auf die Redox Eigenschaften und das UV/Vis-spektroskopische Verhalten von Eisen(III)porphyrin-Komplexen von grundsätzlicher Bedeutung. Neben der Oxidation bzw. Reduktion des Porphyrinrings [9] besteht die für photokatalytische Reaktionswege zu favorisierende Möglichkeit von Elektronenübertragungen unter Beteiligung des Zentralions. Dieser bevorzugte Reaktionsweg führt bei elektronischer Charge Transfer-Anregung von meso-(Tetraarylporphyrinato)eisen(III)-Komplexen zur Reduktion des Zentralions unter Bildung der entsprechenden Eisen(II)-porphyrinate, den eigentlichen Katalysatoren gemäß Schema 1.

Der signifikante Substituenteneinfluß auf die Redoxpotentiale der entsprechenden Fe(III)/Fe(II)-Paare, der insbesondere für die Wechselwirkung der photochemisch erzeugten Eisen(II)porphyrine mit O_2 von Bedeutung ist, spiegelt sich in der Änderung der Standard-Elektrodenpotentiale (vs. SCE) von $TMPFe$ (-0,25 V, [9]), $TPPFe$ (-0,29 V, [9]), $(TPPBr_8)Fe$ (+0,10 V, [10]) bis $(PFTPPBr_8)Fe$ (+0,31 V, [7]) wider.

Die UV/Vis-Spektren von Eisen(III)porphyrinaten zeichnen sich durch energiearme Soret- und Q- sowie kürzerwellige, durch Axialliganden verursachte LMCT-Übergänge ($Cl \rightarrow Fe$ bzw. $O \rightarrow Fe$) aus. Halogensubstituenten in β -Pyrrolposition führen zu einer bathochromen Verschiebung der Soret-Bande um etwa 20–25 nm. Damit eröffnen sich insbesondere für photochemische Untersuchungen neue Möglichkeiten zur Auswahl verschiedener Strahlungsquellen und Substrate. Die UV/Vis-spektroskopischen Daten der untersuchten Eisen(III)-porphyrinate sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Voraussetzung zur photokatalytischen Aktivierung von molekularem Sauerstoff gemäß Schema 1 ist die photochemische Erzeugung von Eisen(II)porphyrinaten. Der Photodisproportionierung von μ -Oxo-Komplexen des Typs $(PFe)_2O$ (P = Porphyrinligand) kommt dabei besondere Bedeutung zu, da hier gleichzeitig neben Eisen(II)porphyrin-Komplexen die entsprechenden



| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | X |
|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------|
| $TPPFeX$ | H | H | H | H | H | H | Cl, O ⁻ |
| $TMPFeX$ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | H | CH ₃ | Cl |
| $PFTPPFeX$ | H | F | F | F | F | F | Cl, O ⁻ |
| $(PFTPPBr_8)FeX$ | Br | F | F | F | F | F | Cl |
| $(PFTPPCl_8)FeX$ | Cl | F | F | F | F | F | Cl |

Tab. 1 UV/Vis-spektroskopische Daten der untersuchten Eisen(III)porphyrinate

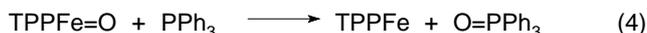
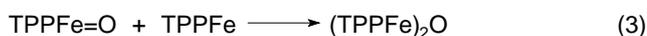
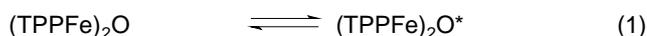
| Komplex | LMCT-Bande, nm (lg ϵ) | Soret-Bande, nm (lg ϵ) | Q-Banden, nm (lg ϵ) |
|---|---------------------------------|----------------------------------|--|
| TMPFeCl ^{a)} | 368 (4.59) | 421 (4.88) | 509 (4.03), 573 (3.52), 660 (3.39), 688 (3.42) |
| TPPFeCl ^{a)} | 370 (4.48) | 419 (4.92) | 509 (3.92), 565 (3.37), 655 (3.29), 686 (3.32) |
| PFTPPFeCl ^{a)} | 350 (4.74) | 416 (5.00) | 500 (4.12), 622 (3.85) |
| (PFTPPBr ₈)FeCl ^{a)} | 403 (4.80) | 446 (4.89) | 563 (4.09) |
| (TPPFe) ₂ O ^{b)} | 320 (4.3) | 409 (5.2) | 570 (4.0), 610 (3.6) |
| (PFTPPFe) ₂ O ^{b)} | 398 (4.79) | 415 sh | 560 (3.84), 587 sh |

^{a)} in Toluol, ^{b)} in CHCl₃

Oxo-eisen(IV)porphyrinate gebildet werden.

Die Photodisproportionierung von (TPPFe)₂O wurde in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und vom eingesetzten Substrat untersucht. Die geringe Effizienz der gemäß Gln. (1) und (2) ablaufenden Photo-reaktion ist auf strahlungslose Desaktivierung (Gl. 1) bzw. Rückreaktionen (Gl. 3) zurückzuführen.

In Analogie zu Richman ergab die Photolyse von (TPPFe)₂O in Gegenwart von Triphenylphosphan in Toluol unter anaeroben Bedingungen Eisen(II)porphyrinat und Triphenylphosphanoxid [11] (Gln. 1, 2, 4). In Gegenwart von zusätzlichen Liganden (L) wie Pyridin ist die Bildung des entsprechenden Eisen(II)-Komplexes mit mono- bzw. bisaxialer Koordination zu beobachten (Gln. 5, 6).



Messungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigten, daß in Benzol oder Toluol ausschließlich eine Anregung im Bereich der O→Fe-CT-Bande ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) zur gewünschten Photodisproportionierung führt, allerdings mit geringen Quantenausbeuten. Eine effizientere Reaktion wurde bei Zugabe von Pyridin beobachtet, wobei unter monochromatischer Bestrahlung ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) TPPFe(py)₂ gebildet wird (Abb. 1). Die UV/Vis-Spektren des zum Vergleich synthetisierten TPPFe(py)₂ waren mit dem Photolyseprodukt identisch.

Als photochemische Primärreaktion wird in Übereinstimmung mit Rentzepis die Disproportionierung von (TPPFe)₂O gemäß Gln. 1 und 2 in Betracht gezogen [12]. Die Bildung von TPPFe=O wird darüber hinaus durch Resonanz-Raman-Spektroskopie der Photolyseprodukte von (TPPFe)₂O bei Raumtemperatur gestützt [13].

Der eigentliche Sauerstoffüberträger TPPFe=O unterliegt mit geeigneten Substraten, wie α -Pinen, schnellen H-Abstraktionsreaktionen unter Bildung eines Ra-

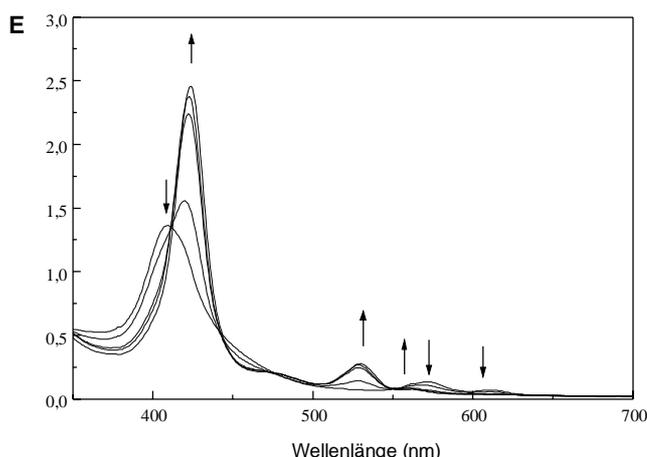
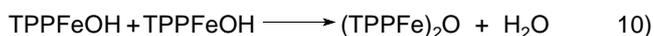
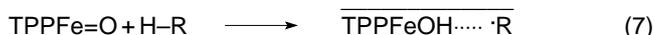


Abb. 1 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von (TPPFe)₂O in Toluol in Gegenwart von Pyridin unter anaeroben Bedingungen ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$; $t = 0, 10, 20, 30, 40 \text{ min}$)

dikalpaares (Gl. 7), das nach einem "rebound-Mechanismus" zu den erwünschten Allylalkoholen von α -Pinen bei gleichzeitiger Rückbildung des Katalysators TPPFe führt (Gl. 8) oder TPPFeOH bildet (Gl. 9), das zur Ausgangsverbindung regenerieren (Gl. 10) und einer erneuten photochemischen Spaltung unterliegen kann.



Der Substituenteneinfluß auf die Porphyrinliganden zeigt sich bei der Photolyse von (PFTPPFe)₂O in α -Pinen. Hier wurde UV/Vis-spektroskopisch neben PFTPPFe der Hydroxokomplex PFTPPFeOH nachgewiesen (Abb. 2). Die Entstehung von PFTPPFeOH ist gemäß Gl. (9) mit einer Entweichung von Allylradikalen verbunden, wodurch für selektive photokatalytische Oxygenierungen nachteilige Autoxidationsprozesse begünstigt werden.

μ -Oxo-eisenporphyrinate erweisen sich für eine photokatalytische Oxygenierung von organischen Substra-

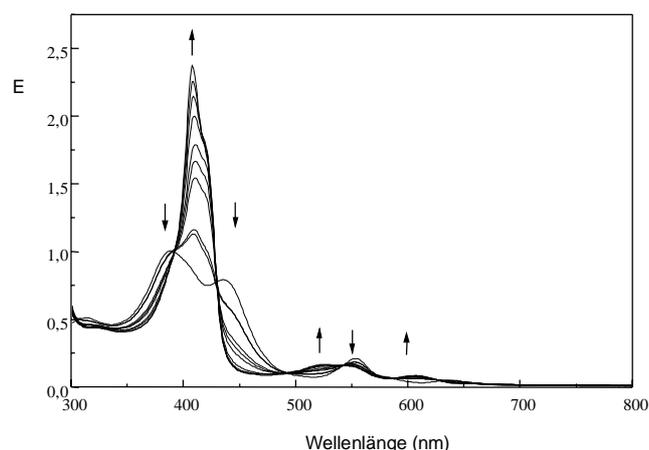


Abb. 2 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Photolyse von $(\text{PFTPPFe})_2\text{O}$ in α -Pinen unter anaeroben Bedingungen ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$; $t = 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 \text{ min}$)

ten wegen der Photodisproportionierung zu PFe und PFe=O als optimal. Allerdings sind sie für sterisch gehinderte Porphyrinkomplexe wie TMPFeX synthetisch nicht zugänglich. Ein weiterer Nachteil sind die schnelle strahlungslose Desaktivierung und die Rückreaktion der Photodisproportionierungsprodukte, die die Photoempfindlichkeit dieser Komplexe extrem erniedrigen. Der Zusatz von Axialliganden im Überschuß bewirkt zwar eine Zunahme der Photoempfindlichkeit, jedoch unter Bildung von stabilen und katalytisch inaktiven Eisen(II)porphyrin-Komplexen mit bisaxialer Koordination. Daher wurden in die photokatalytischen Untersuchungen die entsprechenden Chloro-eisen(III)porphyrinate einbezogen, die nach photochemischer Charge Transfer-Anregung Chloratome und die entsprechenden Eisen(II)-Komplexe bilden. Der Nachweis der Chloratome erweist sich in Anbetracht extrem niedriger Konzentrationen als schwierig. Allerdings konnte Bartocci im Falle der Photolyse von Hydroxo-[tetrakis-(2,2-dichloroporphyrinato)]eisen(III) eine Homolyse der PFe-OH -Bindung über die Bildung verschiedener Radikaladdukte mit Phenyl-*tert*-butylnitron (PBN) ESR-spektroskopisch nachweisen [14].

Die photochemischen Reaktionen von TPPFeCl , TMPFeCl , PFTPPFeCl , $(\text{PFTPPBr}_3)\text{FeCl}$ und $(\text{PFTPPCl}_3)\text{FeCl}$ zu den entsprechenden Eisen(II)porphyrinaten wurden in Relation zum eingesetzten Substrat und zu den Anhebungsbedingungen untersucht. Als Standardsubstrat diente peroxid- und stabilisatorfreies α -Pinen, da dessen Oxygenierungsprodukte sehr eingehend untersucht worden sind.

Photochemische Anregung im Bereich der $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe-CT}$ -Banden führt in Gegenwart von α -Pinen im Falle aller untersuchten Chloro-eisen(III)porphyrin-Komplexe zur Bildung der entsprechenden Eisen(II)porphyrinate. Bei Soret-Anregung im Bereich von 420 nm konnte dagegen im Rahmen wellenlängenabhängiger Messun-

gen lediglich eine extrem verringerte Photoreaktivität beobachtet werden.

Die Substituenten am Porphyrinliganden führen zu einer signifikanten Substratabhängigkeit der photochemisch induzierten Bildung von Eisen(II)porphyrinen. Während im Fall von TPPFeCl und TMPFeCl nur bei Verwendung von α -Pinen, Cumol und weiteren Alkenen [15] Elektronenübertragung beobachtet wurde, unterliegen die Komplexe mit halogenierten Porphyrinliganden bereits in Gegenwart von Toluol photoinduzierten Redoxreaktionen. Dieser Effekt der Substratabhängigkeit wurde von Suslick [16] für vergleichbare Systeme auf unterschiedliche C-H-Bindungsstärken zurückgeführt, die für H-Abstraktionsreaktionen durch photochemisch gebildete Chlorradikale entscheidend sind.

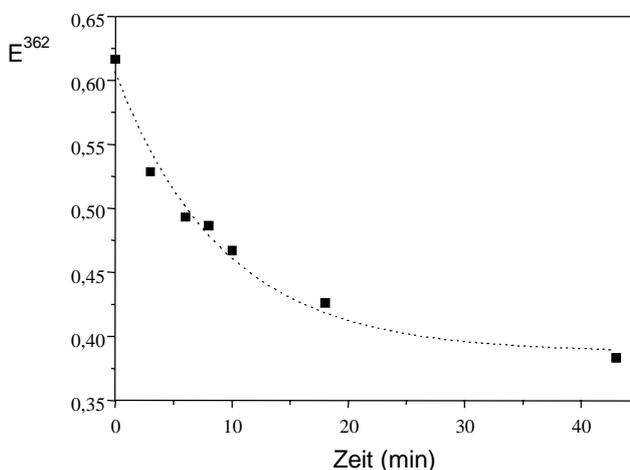


Abb. 3 Zeitlicher Verlauf der Photolyse von TMPFeCl in α -Pinen (Extinktionsänderung bei 362 nm)

Die Unterschiede im photochemischen Verhalten von TPPFeCl sowie TMPFeCl einerseits und den halogenierten Eisen(III)porphyrinen andererseits äußern sich auch in der zeitlichen Abhängigkeit des Photolyseverlaufs (Abb. 3).

Der zeitliche Verlauf der Extinktionsänderungen bei 540 nm für die photochemische Bildung von TMPFe und bei 362 nm für den Abbau von TMPFeCl weist auf einen komplexen Reaktionsverlauf sowohl für TMPFeCl als auch TPPFeCl hin (Abb. 4).

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß für diese Porphyrin-Komplexe im ersten Schritt in einer Gleichgewichtsreaktion ein Intermediat gebildet wird, das schließlich in einer Folgereaktion zur Bildung von TMPFe bzw. TPPFe führt. Da im zeitlichen Verlauf der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung keine zusätzlichen Banden beobachtet werden konnten, unterliegt das gebildete Intermediat offenbar einer schnellen Reaktion im zweiten Schritt, und damit wird die Startreaktion geschwindigkeitsbestimmend.

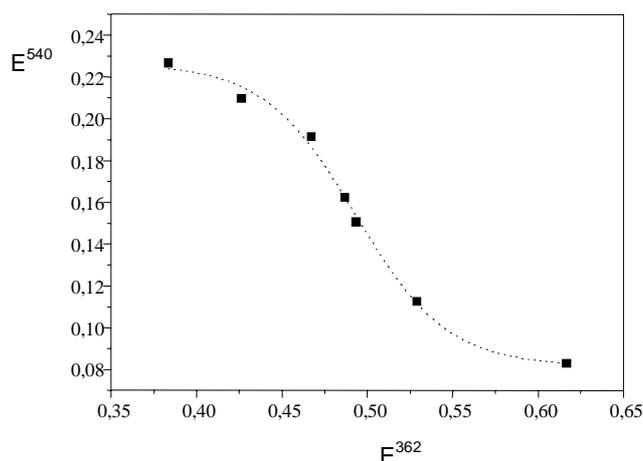


Abb. 4 Extinktionsänderungen während der Photolyse von TMPFeCl in α -Pinen: Abbau von TMPFeCl gemessen bei 362 nm (E^{362}); Produktbildung gemessen bei 540 nm (E^{540})

Im Vergleich dazu erfolgt die photolytische Bildung von Eisen(II)-Komplexen im Fall der halogenierten Eisenporphyrinate bereits in Gegenwart von Toluol auf direktem Weg, wobei sowohl der Verbrauch des Edukts als auch die Erzeugung des Photolyseproduktes exponentiell erfolgen. Die Extinktionsänderungen bei charakteristischen Wellenlängen (500 nm für PFTPPFeCl und 525 nm für PFTPPFe) stehen dabei in linearem Zusammenhang (Abb. 5).

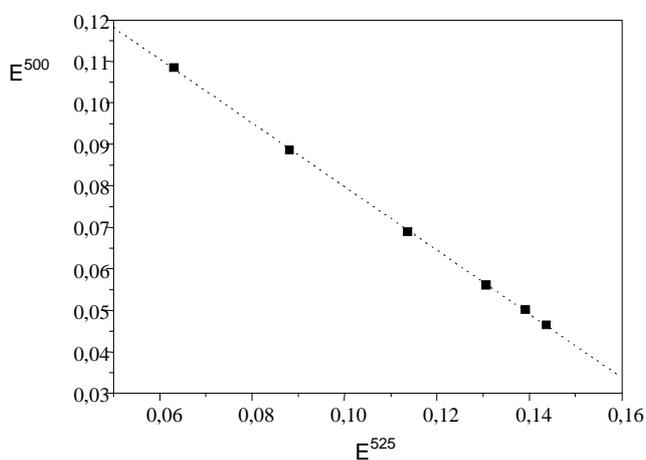


Abb. 5 Extinktionsänderungen während der Photolyse von PFTPPFeCl in Toluol: Abbau von PFTPPFeCl gemessen bei 500 nm (E^{500}); Produktbildung gemessen bei 525 nm (E^{525})

Diese Ergebnisse verdeutlichen den Einfluß von Substituenten am Porphyrinliganden auf die photochemische Bildung von Eisen(II)porphyrin-Komplexen. Von besonderer Bedeutung ist der Einfluß der Halogensubstitution auf die Quantenausbeuten (Tab. 2). Unabhängig davon zeigt sich jedoch, daß die Effizienz der photochemischen Erzeugung von Eisen(II)porphyrin-Komplexen

auf Grund strahlungsloser Desaktivierungsprozesse weiterhin limitiert ist.

Tab. 2 Quantenausbeuten der Bildung von Fe(II)porphyrinaten in α -Pinen unter anaeroben Bedingungen bei einer Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 365$ nm

| Komplex | Φ^{365} |
|---------------------------------|----------------------|
| TPPFeCl | $0,6 \cdot 10^{-4}$ |
| PFTPPFeCl | $4,7 \cdot 10^{-4}$ |
| $(\text{PFTPPBr}_8)\text{FeCl}$ | $13,0 \cdot 10^{-4}$ |

Untersuchungen zur Aktivierung von O_2 durch photochemisch erzeugte Eisen(II)porphyrin-Komplexe

Im Unterschied zu sogenannten "picket fence"-Porphyrin-Komplexen ist der direkte Nachweis einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff für die hier untersuchten Komplexe insofern schwierig, da auf Grund ihrer elektronischen Struktur und der sterischen Verhältnisse keine Stabilisierung von entsprechenden Intermediaten zu erwarten ist.

Balch konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen die Bildung unterschiedlicher Intermediate in Abhängigkeit von den sterischen Eigenschaften von Porphyrin-Komplexen nachweisen [17, 18]. Dabei konnte gezeigt werden, daß TMPFe mit O_2 im ersten Schritt unter Bildung eines μ -Peroxokomplexes reagiert, der beim Erwärmen TMPFe=O und dann – in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen – den Hydroxokomplex (TMPFe-OH) bildet. Im Unterschied dazu wird mit TPPFe der μ -Oxokomplex $(\text{TPPFe})_2\text{O}$ gebildet.

Nakamoto untersuchte die Bildung von Sauerstoffaddukten mittels IR- bzw. Resonanz-Ramanspektroskopie und Matrix-Isolationstechnik. Für TPPFe wurde in einer Sauerstoffmatrix bei 15 K die Bildung eines Superoxokomplexes nachgewiesen [19]. Resonanz-Ramanspektroskopische Untersuchungen unter analogen Bedingungen zeigten nach Laser-Anregung Veränderungen, die als Spaltung einer O–O-Bindung unter Bildung von TPPFe=O bzw. $(\text{TPPFe=O})^+$ interpretiert wurden [20]. Im Falle von TMPFe konnten Signale beobachtet werden, die im Einklang mit den Ergebnissen von Balch dem entsprechenden μ -Peroxokomplex bzw. dem Oxo-Fe(IV)porphyrinat zugeordnet wurden. Als Endprodukt wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Hydroxokomplex TMPFe-OH erhalten.

Die photochemisch induzierte Aktivierung von O_2 wurde bei Raumtemperatur und darüber hinaus bei tiefen Temperaturen verfolgt. Unter anaeroben Bedingungen photochemisch in α -Pinen erzeugte Eisen(II)porphyrinate wurden mit Sauerstoff begast und die Änderung der UV/Vis-Spektren registriert. Die spektroskopischen Befunde zeigen für sterisch ungehindertes TPPPFe die Bildung des μ -Oxokomplexes, während

TMPFe den entsprechenden Hydroxokomplexes bildet (Abb. 6).

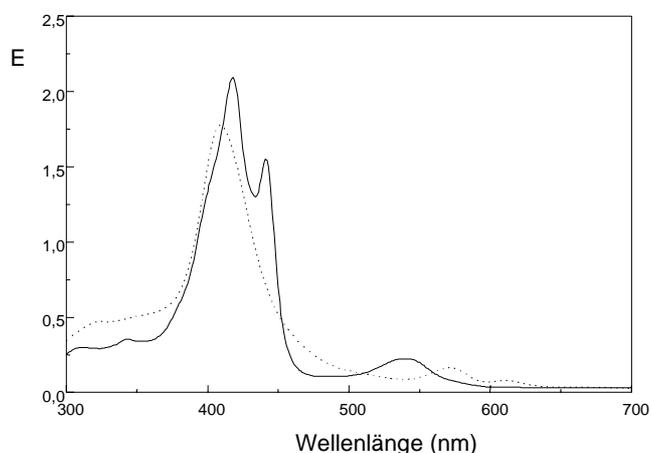


Abb. 6 UV/Vis-spektroskopische Veränderungen bei der Reaktion von O_2 mit TMPFe gelöst in α -Pinen (— : TMPFe, : TMPFe + O_2)

Im Unterschied dazu unterliegen die halogenierten Eisen(II)porphyrinate aufgrund ihrer höheren Stabilität einer langsameren Reaktion. Für PFTPPFe wird in α -Pinen bei der Reaktion mit molekularem Sauerstoff in Analogie zu TPPFe das Auftreten von Absorptionsbanden beobachtet, die dem entsprechenden μ -Oxokomplex zuzuordnen sind. In gleicher Weise reagiert (PFTPPBr₈)Fe mit Sauerstoff zu [(PFTPPBr₈)Fe]₂O.

Temperaturabhängige UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen ergaben den interessanten Befund, daß photochemisch bei Raumtemperatur in α -Pinen erzeugte Eisen(II)porphyrin-Komplexe unter Abkühlung einer reversiblen Spektrenänderung unterliegen, wie in Abb. 7 für TPPFe wiedergegeben.

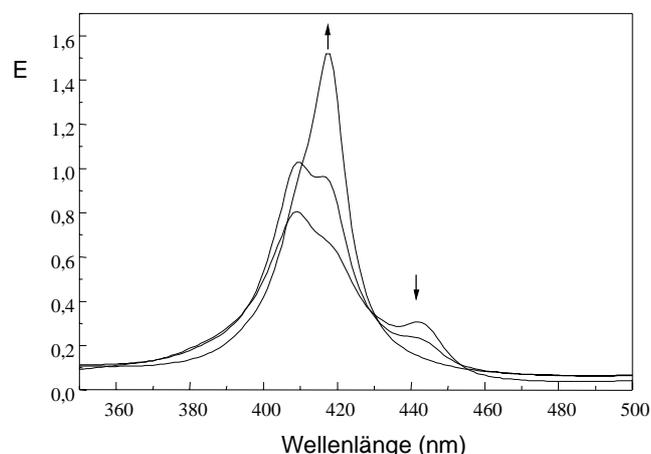


Abb. 7 Spektroskopische Veränderungen beim Abkühlen einer Lösung von TMPFe in α -Pinen auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$

Die Spektrenänderung bei tiefen Temperaturen entspricht bisaxial koordinierten Eisen(II)porphyrin-Komplexen und wird auf eine Koordination von α -Pinen in axialer Position zurückgeführt.

TPPFe und TMPFe unterliegen auch bei tiefen Temperaturen einer schnellen Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von (TPPFe)₂O bzw. TMPFeOH. Für PFTPPFe wird bei tiefen Temperaturen die Bildung des entsprechenden μ -Oxo-Eisen(III)-Komplexes bestätigt, ohne daß jedoch UV/Vis-spektroskopisch weitere Zwischenstufen beobachtet werden können.

Im Gegensatz dazu ergaben Untersuchungen zur Sauerstoffaktivierung an (PFTPPBr₈)Fe temperaturabhängige spektroskopische Veränderungen (Abb. 8).

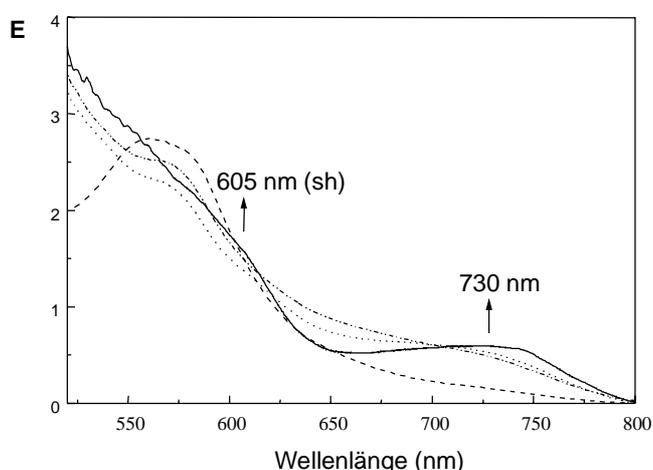


Abb. 8 Temperaturabhängige UV/Vis-spektroskopische Veränderungen nach dem Einleiten von molekularem Sauerstoff in eine Lösung von (PFTPPBr₈)Fe in CH_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. ---- : (PFTPPBr₈)Fe, — : (PFTPPBr₈)Fe + O_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, ···· : Spektrum bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$, : Endprodukt nach Aufwärmen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$

So wurde beim Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung des Eisen(II)-Komplexes in Methylenchlorid bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ein Absorptionsmaximum bei 730 nm beobachtet, das bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ stabil blieb. Erst oberhalb dieser Temperatur erfolgt, wie in Gegenwart von α -Pinen, die Bildung des μ -Oxo-eisen(III)-Komplexes.

Im Ergebnis UV/Vis-spektroskopischer Messungen bei Raum- bzw. tiefen Temperaturen konnte die Bildung des Hydroxokomplexes für den sterisch gehinderten Komplex TMPFe und die Entstehung der μ -Oxokomplexe im Fall der Tetraphenyl- bzw. Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Komplexe in Gegenwart von α -Pinen beobachtet werden. Eine Charakterisierung einzelner Intermediate, wie z.B. die Bildung eines μ -Peroxo-komplexes, die für TMPFe in der Literatur in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ beschrieben wird [17], war wegen der schnellen Reaktion mit Sauerstoff nicht möglich. Als Ursache ist die höhere Reaktivität des Substrates für eine Sauerstoffübertragung in Betracht zu ziehen.

Für orientierende Resonanz-Ramanspektroskopische Untersuchungen wurde (PFTPPBr₈)FeCl ausgewählt. Hier zeigten sich, parallel zu den UV/Vis-spektroskopischen Befunden in Methylenchlorid, Banden im Temperaturbereich von –80 °C bis –20 °C. So wurden Absorptionsmaxima bei 605(sh) und 730 nm unterhalb –30 °C bzw. Raman-Signale bei 808, 478 und 398 cm⁻¹ mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit beobachtet. In Korrelation zu den UV/Vis-Spektren deuten langwellig verschobene Absorptionen auf die Bildung von Superoxo- bzw. μ -Peroxo-Komplexen hin. Interessant ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Ramansignale. So wird im ersten Schritt die Entstehung eines Sauerstoffadduktes (PFTPPBr₈)FeO₂ (ν = 398 cm⁻¹; stabil bei –80 °C) beobachtet, das einer schnellen Reaktion mit Eisen(II)porphyrinat unter Bildung des μ -Peroxo-Komplexes (ν = 478 cm⁻¹; stabil bis –40 °C) unterliegt. Zusätzlich tritt im Temperaturbereich von –80 °C bis –60 °C ein Signal bei 808 cm⁻¹ auf, das auf Grundlage bekannter Daten einem Oxo-eisen(IV)porphyrinat zugeordnet wird. Typische Wellenzahlen für Fe=O-Schwingungen werden in Abhängigkeit von weiteren axialen Liganden im Bereich von 750–850 cm⁻¹ erwartet [20].

Untersuchungen zur photokatalytischen Oxygenierung von α -Pinen in Gegenwart von Chloro-eisen(III)porphyrin-Komplexen

In Relation zu früheren Ergebnissen zur Steuerung der Selektivität der photokatalytischen Bildung von Oxygenierungsprodukten organischer Substrate [5] ist der Einfluß der Substituenten an den Porphyrinliganden auf die Oxygenierungsprodukte von α -Pinen von speziellem Interesse. Die durch Halogensubstitution bedingte Zunahme der Photoempfindlichkeit sowie die damit verbundene Änderung der Redoxpotentiale der photo-

chemisch erzeugten Eisen(II)porphyrinate stellen gute Bedingungen für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff unter Bildung von Oxo-eisen(IV)porphyrin-Komplexen dar, wie sie für den ersten Reaktionsschritt im photokatalytischen Cyclus (s. Schema 1) erforderlich sind.

Zunächst wurde der Einfluß der synthetisierten Eisen(III)porphyrin-Komplexe auf die Produktverteilung und -ausbeute untersucht. Die Reaktionsbedingungen wurden denen der photochemischen Untersuchungen angepaßt, um eine optimale Bildung von Eisen(II)porphyrinaten zu gewährleisten. Als Lösungsmittel dienten vorzugsweise Benzol bzw. Toluol, darüber hinaus wurde Bromperfluoroctan (BPFO) wegen seiner hohen Sauerstofflöslichkeit verwendet [21]. Ausgewählte experimentelle Ergebnisse, die unter Variation des Modellkatalysators und des Lösungsmittels erhalten wurden, sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Die Produktverteilung der photokatalytischen Oxygenierung wurde gaschromatographisch ermittelt und ist in Tab. 4 zusammengefaßt. Im wesentlichen wird die Produktverteilung einerseits durch die Bildung von Epoxid und andererseits von Allylalkoholen/-ketonen bestimmt; Autoxidationsprodukte werden dagegen nicht beobachtet.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen treffen. Im Vergleich mit Kontrollreaktionen, d.h. Oxygenierung in Abwesenheit von Eisen(III)porphyrin-Komplexen bzw. bei Reaktion ohne Licht-einstrahlung, zeigt sich eine 5- bis 10-fache Zunahme der Produktbildung. Für die verwendeten Lösungsmittel Benzol, Toluol und BPFO lassen sich keine Unterschiede in den prozentualen Verteilungen der Produkte feststellen, während das Substitutionsmuster am Porphyrinliganden der Eisen(III)-Komplexe von Einfluß sowohl auf die Ausbeute als auch auf die Verteilung

Tab. 3 Photokatalytische Oxygenierung von α -Pinen unter Variation der Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel)

| Serie ^{a)} | Katalysator ^{b)} | S/K ^{c)} | LM | T (°C) | TO ^{d)} |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------|--------|--------|------------------|
| 1 | TPPFeCl | 5540 | Benzol | 20 | 154 |
| 2 | PFTPPFeCl | 8371 | Benzol | 20 | 194 |
| 3 | (PFTPPBr ₈)FeCl | 9000 | Benzol | 20 | 24 |
| 4 | TMPFeCl | 5733 | Benzol | 20 | 11 |
| 5 | TPPFeCl | 5540 | Toluol | 20 | 160 |
| 6 | (TPPFe) ₂ O | 10650 | Toluol | 20 | 213 |
| 7 | TPPFeCl/Im ^{e)} 1:5 | 5540 | Toluol | 20 | 221 |
| 8 | --- ^{f)} /Im | ----- | Toluol | 20 | – |
| 9 | (PFTPPBr ₈)FeCl | 4754 | BPFO | 60 | 66 |
| 10 | TMPFeCl | 1911 | BPFO | 60 | 34 |
| 11 | --- ^{f)} | ----- | BPFO | 60 | – |
| 12 | --- ^{f)} | ----- | Benzol | 20 | – |
| 13 | H ₂ PFTPPBr ₈ | 4632 | Benzol | 20 | 222 |
| 14 | TPPMnCl | 5526 | Benzol | 20 | 50 |

^{a)} Die Seriennummern kennzeichnen die Versuchsbedingungen und beziehen sich auch auf Tab. 4; ^{b)} Reaktionsbedingungen: [α -Pinen] = 1,0 mol/l; λ_{exc} > 300 nm; Bestrahlungsquelle: HBO100; t = 8 h; ^{c)} S/K = Mol Substrat pro Mol Katalysator; ^{d)} TO = Mol Produkte pro Mol Katalysator; ^{e)} Im = Imidazol; ^{f)} ohne Katalysator

Tab. 4 Prozentuale Verteilung der Produkte bei der photokatalytischen Oxygenierung von α -Pinen (Die Seriennummern beziehen sich auf die in Tab. 3 angegebenen Versuchsbedingungen)

| Serie | Katalysator | α -Pinenoxid ^{a)} | Pin-3-en-2-ol ^{a)} | <i>trans</i> -Pino-carveol ^{a)} | <i>trans</i> -Verbenol ^{a)} | Myrthenol ^{a)} | Verbenon ^{a)} |
|-------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1 | TPPFeCl | 17 | 3 | 3 | 34 | 19 | 24 |
| 2 | PFTPPFeCl | 36 | 13 | 2 | 40 | 4 | 5 |
| 3 | (PFTPPBr ₈)FeCl | 52 | – | – | 30 | – | 18 |
| 4 | TMPFeCl | – | – | – | 68 | – | 32 |
| 5 | TPPFeCl | 17 | 4 | 4 | 33 | 18 | 24 |
| 6 | (TPPFe) ₂ O | 26 | 4 | 1 | 42 | 10 | 17 |
| 7 | TPPFeCl/Im 1:5 | 18 | 2,5 | 10 | 26 | 26 | 17,5 |
| 8 | ---/Im | 10 | – | – | 57 | 3 | 30 |
| 9 | (PFTPPBr ₈)FeCl | 68 | – | – | 23 | – | 9 |
| 10 | TMPFeCl | 22 | – | 4 | 44 | 9 | 11 |
| 11 | ---- | 18 | – | 10 | 42 | 12 | 18 |
| 12 | ---- | – | – | – | 70 | 30 | – |
| 13 | H ₂ PFTPPBr ₈ | 6 | – | 64 | – | 30 | – |
| 14 | TPPMnCl | 10 | – | 5 | 36 | 26 | 23 |

^{a)} Prozentuale Verteilung der Produkte auf Basis der gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen

der Oxygenierungsprodukte ist. Die Produktverteilung wird hauptsächlich durch α -Pinenoxid und *trans*-Verbenol/Verbenon bestimmt, wobei im Fall von TPPFeCl (Serie 1, 5, Tab. 6) größere Mengen an Verbenol und für TMPFeCl (Serie 4) ausschließlich Verbenol/Verbenon erhalten werden. Im Vergleich dazu ist unter Verwendung halogener Eisenporphyrinate (Serie 2, 3) ein höherer Epoxidanteil neben geringeren Mengen an Verbenol zu registrieren. Addition von Axialliganden (Imidazol) zu TPPFeCl (Serie 7) führt zu einer Verschiebung des Produktspektrums in Richtung einer Singulett-Sauerstoffreaktion, vergleichbar der Reaktion des freien Liganden (Serie 13). Darüber hinaus konnten minimale Verschiebungen in Richtung der Epoxid- und *trans*-Verbenolbildung im Fall von (TPPFe)₂O (Serie 6) im Gegensatz an TPPFeCl (Serie 1, 5) bei etwa gleichen Ausbeuten beobachtet werden. Von besonderer Bedeutung ist, daß sich PFTPPFeCl, (PFTPPBr₈)FeCl und (PFTPPCl₈)FeCl über einen Bestrahlungszeitraum von 48 h als photostabil erweisen.

Um sowohl Aussagen zum Reaktionsverlauf als auch zu einer perspektivisch in Aussicht genommenen präparativen Anwendung zu erhalten, wurde die Zeitabhängigkeit der Produktbildung untersucht. Im Zeitraum von 6–8 h bilden sich in linearer Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit typische Oxygenierungsprodukte, wie im Fall von PFTPPFeCl an der Bildung von α -Pinenoxid, *trans*-Verbenol und Verbenon gezeigt (Abb. 9).

Langzeitbestrahlungen mit TPPFeCl führten zu einem Umsatz von α -Pinen von etwa 30%. Nach einer Bestrahlungszeit von 25 Stunden war nur noch eine geringfügige Produktbildung zu beobachten. Allerdings ergaben sich nach einer Reaktionszeit von 8 h Verschiebungen in der prozentualen Produktverteilung zugunsten von α -Pinenoxid neben einer Verringerung des Anteils an *trans*-Verbenol. Als Ursache sind Schwankungen in der Katalysatorkonzentration in Betracht zu

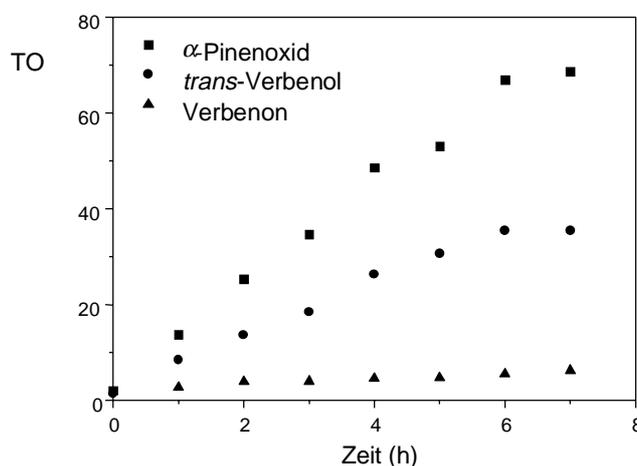


Abb. 9 Zeitabhängigkeit der Produktbildung bei der photokatalytischen Oxygenierung von α -Pinen in Gegenwart von PFTPPFeCl (polychromatische Bestrahlung mit Quecksilberstrahler HBO 100; TO: Mol Produkte/Mol Katalysator)

ziehen, da TPPFeCl (im Unterschied zu den halogenierten Porphyrinkomplexen) bei ausgedehnten Bestrahlungszeiten partiell einer photoinduzierten oxidativen Zersetzung unterliegt. Photokatalytische Oxygenierungsreaktionen unter Verwendung von TPPFeCl erfordern daher eine Kontrolle der Katalysatorkonzentration, während dies für die extrem lichtstabilen halogenierten Komplexe (PFTPPBr₈)FeCl bzw. (PFTPPCl₈)FeCl oder PFTPPFeCl nicht erforderlich ist.

Auch bei Langzeitbestrahlung zeigen sich unterschiedliche Produktverteilungen im Fall von TPPFeCl und TMPFeCl im Vergleich mit den halogenierten Eisenporphyrinaten. So überwiegt bei Verwendung von TPPFeCl und TMPFeCl die Bildung von *trans*-Verbenol und Verbenon neben α -Pinenoxid. Mit PFTPPFeCl, (PFTPPCl₈)FeCl und (PFTPPBr₈)FeCl wird dagegen bevorzugt α -Pinenoxid gebildet. Als Ur-

sache dafür wird die UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesene stärkere koordinative Wechselwirkung von α -Pinen mit den halogenierten Eisen(II)porphyrin-komplexen angesehen, wodurch eine direkte O-Übertragung unter Epoxidbildung begünstigt wird.

Photokatalytische Oxygenierungen in Gegenwart von TPPFeCl und PFTPPFeCl sind im Vergleich zu TMPFeCl und (PFTPPBr₈)FeCl wesentlich effizienter (s. Tab. 4). Da sich TPPFeCl und TMPFeCl in ihren photochemischen Eigenschaften nicht signifikant unterscheiden, sind offenbar sterische Faktoren entscheidend für die Wirksamkeit der Sauerstoffübertragung, während die unterschiedliche Reaktivität der halogenierten Komplexe PFTPPFeCl und (PFTPPBr₈)FeCl ihre Erklärung in den veränderten Standardelektrodenpotentialen findet.

Eine weitere Erhöhung der Ausbeute wurde bei Variation der Reaktionstemperaturen (bis 60 °C) erreicht. Dieser Effekt ist offenbar auf einer Beschleunigung von Folgereaktionen zurückzuführen. Die Variation des Lösungsmittels Benzol (inert gegenüber H-Abstraktion), Toluol, BPFO (hohe Sauerstofflöslichkeit) und *tert*-Butanol (hohe Viskosität) hatte dagegen keinen Einfluß auf die Produktselektivität.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Substituentenvariation am Tetraphenylporphyrinliganden zu bemerkenswerten photochemischen Eigenschaftsänderungen der entsprechenden Eisen(III)-Komplexe führt, die sowohl auf sterische (H₂TMP) als auch elektronische Effekte (Halogensubstitution) zurückzuführen sind. Die Zunahme der Photoempfindlichkeit und Lichtbeständigkeit der halogenierten bzw. perhalogenierten Tetraphenylporphyrinato-eisen(III)-Komplexe macht ihre Anwendung für photokatalytische Systeme attraktiv. Die durch Substituenteneffekte bedingte Möglichkeit der Koordination olefinischer Substrate am Eisen(II)-Zentrum eröffnet Möglichkeiten der Selektivitätskontrolle photokatalytischer Oxygenierungsreaktionen hinsichtlich einer bevorzugten Epoxidbildung, die gegenwärtig eingehender untersucht werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die UV/Vis-Spektren wurden mit den Spektrometern Cary III (Varian) bzw. Lambda 900 (Perkin Elmer), die IR-Spektren mit Spectrum 2000 (Perkin Elmer) und die NMR-Spektren mit dem Gerät Gemini 2000 (Varian; ¹H: 200,041 MHz, ¹³C: 50,305 MHz, ¹⁹F: 188,205 MHz) aufgenommen. Die Anfertigung der Elementaranalysen erfolgte mit einem Analysator CHN-O-S-Rapid (FOSS-HERAEUS), und die Halogenbestimmung wurde nach Schöninger vorgenommen. Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Ka-

pillargaschromatograph HP 5890II (Hewlett Packard; Säule: HP 5; 25 m/0,2 mm/0,33 ml Filmdicke; Detektor: FID) zur Verfügung. Resonanz-Ramanspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Dilor Modular XY-Gerät mit Diodenarray-Detektor durchgeführt. Die Tieftemperaturmessungen erfolgten in Schlenck-Küvetten unter Verwendung eines Oxford-Kryostaten (DN 1704 + ITC4). Die Bestrahlungsexperimente wurden mit 100 W (HBO 100) bzw. 150 W (HBO 150) Hg-Strahlern bzw. 150 W Xe-Strahlern in einer Photolyseanordnung L Ti A1020 (AMKO) unter Verwendung eines Gittermonochromators L Ti 01-001 (AMKO) bzw. von diversen Interferenzfiltern durchgeführt. Die dünn-schichtchromatographischen Trennungen erfolgten mittels Kieselgel-Alufolien (60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,2mm; Merck), die säulenchromatographischen mittels Al₂O₃ neutral, Typ 507C (Aldrich). Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden Uvasol-Lösungsmittel (Merck) nach sorgfältiger Entgasung verwendet. Alle anderen Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften gereinigt, getrocknet und entgast. Sauerstofffreie Lösungsmittel wurden durch Destillation unter Inertgas (Schlenck-Technik) bzw. Entgasen durch ca. 4–5 "freeze-pump-thaw-cycles" erhalten.

Die zu Vergleichszwecken eingesetzten Verbindungen *trans*-Pinocarveol, *cis/trans*-Pin-3-en-2-ol, *trans*-Verbenol und Verbenon wurden nach Standardvorschriften hergestellt bzw. freundlicherweise von Frau Dr. Marina Vogel (Universität Leipzig, Institut für Organische Chemie) zur Verfügung gestellt. Alle anderen angegebenen Substanzen waren kommerziell verfügbar und wurden direkt oder nach entsprechender Reinigung eingesetzt.

Synthesen

Liganden

Die Darstellung der Liganden *meso*-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (H₂TPP) [22], *meso*-5,10,15,20-Tetramesitylporphyrin (H₂TMP) [23], *meso*-5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (H₂PFTPP) [24], [27], [28], 2,3,7,8,12,13,17,18-Octa- β -brom[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorphenyl)]-porphyrin (H₂PFTPPBr₈) [25], [26] und 2,3,7,8,12,13,17,18-Octa- β -chlor-[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorphenyl)]-porphyrin (H₂PFTPPCl₈) [25] erfolgte modifiziert nach den angegebenen Literaturvorschriften. Die synthetisierten Liganden wurden nach Reinigung mittels Säulen- bzw. Dünnschichtchromatographie, Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR- sowie UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert und wiesen die für die Komplexsynthesen erforderliche Reinheit auf.

Chloro-(porphyrinato)eisen(III)-Komplexe

Die Synthese der Eisen(III)porphyrinate Chloro-[5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]eisen(III) (TPPFeCl), Chloro-[5,10,15,20-tetramesitylporphyrinato]eisen(III) (TMPFeCl), Chloro-[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrinato]eisen(III) (PFTPPFeCl), Chloro-{2,3,7,8,12,13,17,18-octa- β -bromo-[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorphenyl)]porphyrinato}eisen(III) [(PFTPPBr₈)FeCl] und Chloro-{2,3,7,8,12,13,17,18-octa- β -chloro-[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorphenyl)]porphyrinato}eisen(III) [(PFTPPCl₈)FeCl] erfolgte modifiziert nach folgender Standardvorschrift: 2,5 mmol Porphyrinligand wurden mit 5 g wasserfreiem

Eisen(II)chlorid in 50 ml DMF 8 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wurden 350 ml halbkonzentrierte Salzsäure zugesetzt und nach einer weiteren Stunde 1 l destilliertes Wasser. Nach 24 Stunden wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, in 50 ml Chloroform aufgenommen, zweimal filtriert (zur Abtrennung von überschüssigem Eisensalzen) und nach Einengen auf ein minimales Volumen mit *n*-Hexan ausgefällt. Die erhaltenen Komplexe (Ausbeute ca. 75%) wurden unter Vakuum getrocknet und mittels Mikroelementaranalyse und UV/Vis- bzw. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch charakterisiert. In Abhängigkeit von diesen Daten erfolgte gegebenenfalls eine weitere säulen- bzw. dünn-schichtchromatographische Reinigung bis zur für die photochemischen bzw. -katalytischen Untersuchungen erforderlichen Reinheit.

μ-Oxo-[tetraphenylporphyrinato]eisen(III)-Komplexe

Die Synthese von *μ*-Oxo-[5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]eisen(III) [(TPPFe)₂O] und *μ*-Oxo-[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrinato]eisen(III) [(PFTPPFe)₂O] erfolgte nach Fleischer [29]. Die erhaltenen Komplexe wurden mittels Säulenchromatographie bzw. durch Umkristallisation so lange gereinigt, bis die Analysendaten (Mikroelementaranalyse, IR- UV/Vis-Spektroskopie) den photochemischen Erfordernissen entsprachen.

Eisen(II)porphyrinate

Die Synthese von (PFTPPBr₈)Fe und (PFTPPCl₈)Fe erfolgte nach folgender Standardvorschrift: Der jeweilige Ligand (0,2 mmol) wurde in 25 ml DMF gelöst und anschließend mit 0,05 g (0,25 mmol) reinem FeCl₂·4H₂O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter starkem Rühren für ca. 2 Stunden unter Rückfluß gehalten. Die Umsetzung des Liganden wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Nach Ende der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit *n*-Hexan versetzt. Zur Kristallisation wurde die Lösung kühl gestellt. Die Reinheit der erhaltenen Komplexe wurde UV/Vis-spektroskopisch bestimmt.

Durchführung der photochemischen Untersuchungen

Die Porphyrinkomplexe wurden direkt in Schlenckküvetten gegeben und ca. 10 min evakuiert. Anschließend wurden 3,5 ml des entsprechenden Substrates in die Küvette unter Inertgas eingespritzt. Die Bestimmung der Startkonzentration des jeweiligen Komplexes erfolgte UV/Vis-spektroskopisch. Die Bestrahlung wurde an der genannten Apparatur unter Thermostatierung durchgeführt und die UV/Vis-Spektren in Zeitintervallen aufgenommen, bis keine Veränderungen mehr zu registrieren waren.

Die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte bei λ_{irr} = 365 nm unter Nutzung eines entsprechenden Interferenzfilters mittels UV/Vis-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung nach Gl. 11. I₀ wurde aktinometrisch mit Tris(oxalato)ferrat(III) bestimmt [30].

$$\Phi(t) = \frac{c_0 V \left[1 - \left(\frac{E_t - E_\infty}{E_0 - E_\infty} \right) \right]}{I_0 t (1 - 10^{-E_b})} \quad (11)$$

(c₀: Anfangskonzentration, V: Reaktionsvolumen, E₀: Extinktion bei Reaktionsstart, E_t: Extinktion nach Bestrahlungszeit t, E_∞: Extinktion nach Reaktionsende, E_b: Extinktion bei λ_{irr}, I₀: Lichtintensität bei λ_{irr})

Tieftemperaturuntersuchungen

Die jeweiligen Reaktionslösungen wurden unmittelbar in Schlenckküvetten vorbereitet, indem der entsprechende Porphyrin-Komplex in die Küvette gegeben, ca. 15 min evakuiert und anschließend das entsprechende Substrat unter Inertgas mit einer gasdichten Hamilton-Spritze dosiert zugesetzt wurde. Die photolytische Erzeugung der Eisen(II)porphyrine erfolgte bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die Küvette in den Kryostaten überführt, der bereits auf die Untersuchungstemperatur eingestellt (−50 °C bei α-Pinen, −80 °C bei Toluol/CH₂Cl₂) war und das UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Sauerstoff wurde über das Ventil der verwendeten Gasflasche dosiert und über einen dünnen Teflonschlauch in die Reaktionslösung eingeleitet. Es wurde 1–2 min eingeleitet und danach der Verlauf der Reaktion UV/Vis-spektroskopisch kontrolliert. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde mittels schrittweiser Temperaturerhöhung um 10 K (20 – 30 min zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes) vorgenommen.

Resonanz-Ramanspektroskopie

Aufgrund gegebener technischer Möglichkeiten (Anregungswellenlängen λ_{exc} ≥ 457,9 nm) erwiesen sich ausschließlich die Untersuchungen an (PFTPPBr₈)FeCl als sinnvoll. Dieser Eisenkomplex wurde sowohl bei Raumtemperatur unter Verwendung einer "spinning cell" als auch temperaturabhängig unter Einhaltung der folgenden Parameter untersucht: "spinning cell" (CHCl₃): λ_{exc} = 457,9 nm; Laser-Leistung: 90 mW; Spaltbreite: 251 fm; spektroskopische Spaltbreite: 10,54 cm⁻¹; Integrationszeit: 1,0 s; Akkumulationen: 20; Kryostat (CH₂Cl₂): λ_{exc} = 457,9 nm; Laser-Leistung: 40 mW; Spaltbreite: 76 fm; spektroskop. Spaltbreite: 10,53 cm⁻¹; Integrationszeit: 1,0 s; Akkumulationen: 20.

Photokatalytische Oxygenierung

Als Reaktionsgefäß diente eine thermostatisierbare Spezialküvette mit Gaseinleitung, die eine Konstanzhaltung des Lösungsmittelvolumens ermöglicht. In Analogie zur Photolyse der Eisenporphyrinate unter anaeroben Bedingungen wurden die gleichen Bestrahlungsanordnungen verwendet. Der Katalysator wurde direkt in die Küvette eingewogen und anschließend im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Der Zusatz von Substrat erfolgte durch Einspritzen definierter Mengen. Die Oxygenierungsreaktion wurde gaschromatographisch kontrolliert, indem nach Aufnahme der Startprobe (t = 0 h) die Reaktionslösung im 1-Stunden-Abstand analysiert wurde. Sauerstoff wurde über eine Pumpe so in die Küvette eingeleitet, daß gleichmäßig feinverteilte Gasbläschen entstehen (Gasfluß: 50 ml/h). Die Gesamtreaktionszeit betrug im Durchschnitt 8 h, für Langzeitbestrahlungen 36 h. Wellenlängenabhängige Untersuchungen wurden durch den Einsatz von Monochromatoren bzw. entsprechenden Filtern realisiert.

Literatur

- [1] I. Tabushi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 1; M. J. Gunter, P. Turner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 115; S. Fox, A. Nanthakumar, N. Wei, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *65*, 2935
- [2] D. Mansuy, J. F. Bartolini, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *22*, 2781; M. J. Nappa, C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4711; J. A. Stevenson, A. C. G. Westlake, C. Whitthock, L. L. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12846; C. Slebodnick, J. Ibers, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 521
- [3] K. S. Suslick, R. A. Watson, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 633
- [4] A. Maldotti, R. Amadelli, C. Bartocci, V. Carassiti, E. Polo, G. Varani, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 1126; A. Maldotti, C. Bartocci, G. Varani, A. Molinari, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1126
- [5] T. Berthold, D. Rehorek, H. Hennig, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 183; D. Rehorek, T. Berthold, J. Behling, L. Weber, H. Hennig, T. J. Kemp, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 331; L. Weber, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig, *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 267; L. Weber, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 502; L. Weber, J. Behling, G. Haufe, H. Hennig, *J. prakt. Chem.* **1992**, *334*, 138; L. Weber, I. Imiolczyk, G. Haufe, D. Rehorek, H. Hennig, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 301; L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, H. Hennig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2400; J. Behling, L. Weber, H. Hennig, *J. Inf. Recording* **1994**, *21*, 535; H. Hennig, J. Behling, R. Meusinger, L. Weber, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 229; H. Hennig, D. Scholz, *J. Inf. Recording* **1996**, *23*, 135; H. Hennig, M. Ecke, S. Knoblauch, *J. Inf. Recording* **1996**, *23*, 131; H. Hennig, S. Knoblauch, D. Scholz, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 701
- [6] O. Q. Munro, H. M. Marques, P. G. Debrunner, K. Mohanrao, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 935
- [7] M. W. Grinstaff, M. G. Hill, E. R. Birnbaum, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4896
- [8] E. K. Woller, S. G. DiMagno, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1588
- [9] J. Takeda, M. Sato, *Chem. Lett.* **1995**, *10*, 939
- [10] K. M. Kadish, F. O'Sonza, A. Villard, M. Antret, E. V. Caemelbecke, P. Bianca, A. Antonini, E. R. Tagliatesta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5169
- [11] R. M. Richman, M. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5795
- [12] C. R. Guest, K. D. Straub, J. A. Hutchinson, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5276
- [13] P. K. Shanta, A. L. Verma, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2723
- [14] C. Bartocci, A. Maldotti, G. Varani, P. Battioni, V. Carassiti, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1255
- [15] H. Hennig, D. Lupp; Publikation in Vorbereitung
- [16] D. N. Hendrickson, M. G. Kinnaird, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1243
- [17] A. L. Balch, Y.-W. Chan, R.-J. Cheng, G. N. La Mar, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7779
- [18] L. Latos-Grazynski, R.-J. Cheng, G. N. La Mar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5992
- [19] K. Nakamoto, T. Watanabe, T. Ama, M. W. Urban, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3744
- [20] K. Bajdor, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3045
- [21] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2147
- [22] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finavells, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476
- [23] J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828
- [24] H. Volz, S. Schneckenburger, *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 283
- [25] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1808
- [26] E. R. Birnbaum, J. A. Hodge, M. W. Grinstaff, W. P. Schaefer, L. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3625
- [27] S. Tsuchiya, M. Seno, *Chem. Lett.* **1989**, 263
- [28] W. Bockemüller, in "Neuere Methoden in der präparativen organischen Chemie", Band I, Verlag Chemie, Weinheim 1963, S. 217
- [29] E. B. Fleischer, T. B. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2403
- [30] H. G. O. Becker (Hsg.), Einführung in die Photochemie, 3. Aufl., Deutscher Verlag d. Wissensch., Berlin 1991

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Hennig
Universität Leipzig
Institut für Anorganische Chemie
Johannisallee 29
D-04103 Leipzig
Fax: Internat. code (0)341/9604600
e-mail: hennigho@sonne.tachemie.uni-leipzig.de