

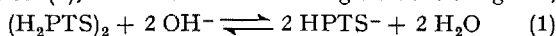
Phthalocyanine in wässriger Lösung¹. Zum Mechanismus der Metallkomplexbildung

Nach einigen in letzter Zeit erschienenen Arbeiten sind Komplexe der Porphyrine mit Metallionen der ersten Übergangsreihe ausserordentlich stabil. Austauschreaktionen laufen nur sehr langsam oder überhaupt nicht ab^{2,3}, auch Isotopenaustauschversuche mit Fe³⁺-, Co²⁺-, Cu²⁺- und Zn²⁺-Porphyrinkomplexen belegen diese grosse Stabilität⁴. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass die Selektivität des Einbaus von Metallionen in Porphyrine, wie sie aus dem Vorkommen von Eisen in natürlichen Verbindungen abzuleiten ist, nicht auf Grund unterschiedlicher Beständigkeitskonstanten zu deuten ist, sondern eher ein kinetisches als ein thermodynamisches Problem darstellt.

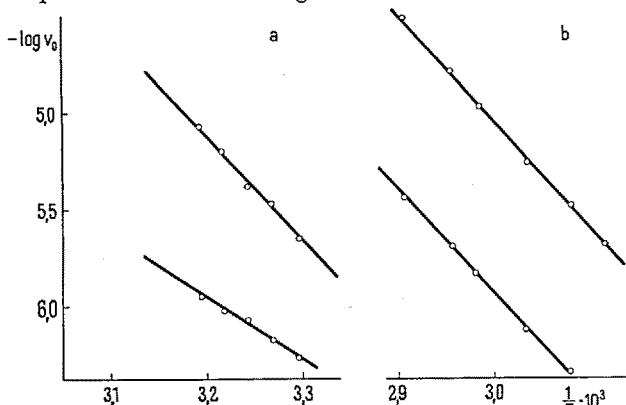
Es scheint uns deshalb von Interesse, die Kinetik der Metallkomplexbildung solcher Systeme zu untersuchen. Nach LOWE und PHILLIPS⁵, die kürzlich die Metallkomplexbildung der Porphyrine studierten, wird die Geschwindigkeit dieser Reaktionen vor allem durch zwei Faktoren bestimmt: die dielektrischen Eigenschaften des Milieus und den koordinativen Zustand der reagierenden Metallionen.

Um unsere Untersuchungen über die Kinetik der Metallkomplexbildung solcher Systeme, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden, in wässriger Lösung durchführen zu können, wählten wir die Phthalocyanintetrasulfonsäure¹ (H₂PTS) als Modellverbindung.

Da bei der Metallkomplexbildung mit H₂PTS zwei Protonen freigesetzt werden, untersuchten wir zunächst die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v_0 von der Wasserstoffionenkonzentration. Die Versuche ergaben, dass sich v_0 umgekehrt proportional zu [H⁺] verhält. Wir schliessen daraus, dass der Ligand im untersuchten pH-Bereich von 2,5–6,5 nur in der einfach dissoziierten Form HPTS⁻ reagiert und dass das zweite Proton in einer S_N2-Reaktion durch das Metallion verdrängt wird. Die Partikel HPTS⁻ lässt sich in wässriger Lösung spektrophotometrisch direkt nachweisen; sie bildet sich bei pH > 10. Zweifach dissoziiertes PTS²⁻ dagegen konnten wir nicht feststellen. Die Untersuchung der Reaktion (1), bei deren Formulierung berücksichtigt ist,

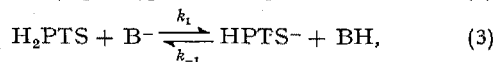


dass H₂PTS in wässriger Lösung vorwiegend dimerisiert vorliegt, ergab die überraschende Tatsache, dass es möglich ist, die Kinetik mit den für langsame Reaktionen gebräuchlichen Messmethoden zu studieren. Die Halbwertszeit τ beträgt bei Zimmertemperatur und einer OH⁻-Aktivität, die das Gleichgewicht zu 90% auf die Seite des Anions verschiebt, ca. 20 sec, während bei andern prototropen Reaktionen τ im allgemeinen < 10⁻⁶ sec ist⁶.



(a) Bildungsgeschwindigkeit v_0 von CuPTS. [H₂PTS] = 1,24 · 10⁻⁵ M, [Cu²⁺] = 2 · 10⁻⁴ M (oben) bzw. 4 · 10⁻⁶ M (unten). – (b) Bildungsgeschwindigkeit v_0 von ZnPTS. [H₂PTS] = 10⁻⁵ M, [Zn²⁺] = 2 · 10⁻⁴ M (oben) bzw. 2 · 10⁻⁵ M (unten).

Da die Geschwindigkeit der Reaktion (1) der OH⁻-Konzentration des Milieus direkt proportional ist und somit mit sinkendem pH-Wert kleiner wird, besteht die Möglichkeit, dass die Geschwindigkeit der Bildung von HPTS⁻ auch für die Geschwindigkeit der Metallkomplexbildung massgebend sein kann. Für die Komplexbildung lässt sich somit vorläufig folgender Mechanismus formulieren:



Unter Anwendung der Näherung des «stationary state» ($d[HPTS^-]/dt = 0$) erhält man in einem pH-Bereich, bei welchem [(H₂PTS)₂] ≫ [HPTS⁻] ist, für die Geschwindigkeit der Bildung von MPTS:

$$v = \frac{k_1 k_2 [M^{2+}] [B^-] \sqrt{K_{D/2} [H_2PTS]_{\text{gesamt}}}}{k_2 [M^{2+}] + k_{-1} [BH]} \quad (5)$$

K_D bedeutet die Dimerisierungskonstante, B⁻ die aktive basische Partikel.

Ein erster Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten von MPTS bei den einzelnen Metallionen ergibt folgende Reihe: Cu²⁺ ≫ Zn²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ ≫ Ni²⁺. Zu erwähnen ist, dass Cu²⁺ gegenüber den andern Metallionen bei dieser Reaktion ein scheinbar völlig andersartiges kinetisches Verhalten zeigt. Unter Berücksichtigung der Temperaturfaktoren der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten lässt sich dieses jedoch ebenfalls sehr gut durch Gleichung (5) wiedergeben. Wir fanden, dass der Temperaturfaktor stark von der Cu²⁺-Konzentration abhängt (Figur a). Diese Tatsache kann nur dadurch erklärt werden, dass sich der Einfluss der die Komplexbildungsgeschwindigkeit bestimmenden einzelnen Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Cu²⁺-Konzentration ändert. Wenn $k_2 [M^{2+}] \sim k_{-1} [BH]$ ist, kann, wie aus (5) zu ersehen ist, eine solche Abhängigkeit resultieren.

Ein analoges Verhalten konnte bei der Reaktion mit Zink nicht beobachtet werden, da hier $k_2 [M^{2+}] \ll k_{-1} [BH]$ ist, so dass (5) in (6) übergeht,

$$v = \frac{k_1 k_2 [M^{2+}] [B^-] \sqrt{K_{D/2} [H_2PTS]_{\text{gesamt}}}}{k_{-1} [BH]}, \quad (6)$$

wobei der Temperaturfaktor von der Metallionenkonzentration unabhängig wird (Figur b).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die untersuchte Reaktion den wohl seltenen Fall einer Metallkomplexbildung darstellt, deren Geschwindigkeit durch die Dissoziationsgeschwindigkeit einer verhältnismässig polaren N-H-Bindung (pK ~ 9,15) mitbestimmt wird.

Summary. The mechanism of incorporation of different metal ions into phthalocyaninetetrasulfonic acid in aqueous solution has been investigated. It was found that the rate of the reaction with Cu²⁺ depends on the dissociation rate of the N-H-bond of this porphyrin-like chelating agent, whereas the reaction rate with other metal ions, like Zn²⁺, does not.

I. SCHILLER, K. BERNAUER und S. FALLAB⁷

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz), 15. September 1961.

¹ II. Mitt. Siehe I. Mitt.: K. BERNAUER und S. FALLAB, *Helv.* **44**, 1287 (1961).

² J. W. BARNES und G. D. DOROUGH, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4045 (1950).

³ W. S. CAUGHEY und A. H. CORWIN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1509 (1955).

⁴ D. R. STRANKS und R. G. WILKINS, *Chem. Rev.* **57**, 743 (1957).

⁵ M. B. LOWE und J. N. PHILLIPS, *Nature* **190**, 263 (1961).

⁶ Vgl. dazu: H. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie* (Verlag Chemie 1959), p. 607.

⁷ Herrn Prof. Dr. H. ERLIENMEYER sind wir für sein reges Interesse an dieser Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.