

### 333. Phtalocyanine in wässriger Lösung IV<sup>1)</sup>. Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung.

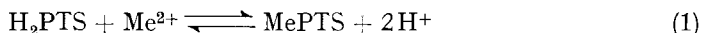
von I. Schiller und Klaus Bernauer

(5. X. 63)

Über den Mechanismus der Bildung von Metallkomplexen makrocyclischer Chelatbildner in wässriger Lösung ist bis jetzt noch recht wenig bekannt, wohl deshalb, weil bis vor kurzem nur wenige für solche Untersuchungen geeignete Verbindungen zur Verfügung standen.

PHILLIPS<sup>2)</sup> fand, dass Porphyrine in wässriger Lösung mit zweiwertigen Metallionen sehr langsam und nur mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  mit grösserer Geschwindigkeit reagieren und schliesst aus seinen Versuchen, dass bei diesen Verbindungen Metallionen mit der Koordinationszahl 4 bevorzugt eingebaut werden. CHOI & FLEISCHER<sup>3)</sup> zeigen, dass bei  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-(4-pyridyl)-porphin die Reaktionsgeschwindigkeiten mit tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem  $\text{Co}^{2+}$  nur unwesentlich voneinander abweichen.

Im folgenden sei versucht, einen für die Reaktion der Phtalocyanintetrasulfonsäure ( $\text{H}_2\text{PTS}$ )<sup>4)</sup> mit Metallionen der 3d-Reihe gültigen Mechanismus zu formulieren. Da bei der Metallkomplexbildung die beiden Pyrrolwasserstoffatome nach (1) durch ein Metallion ersetzt werden, prüften wir zunächst den Einfluss der Wasser-

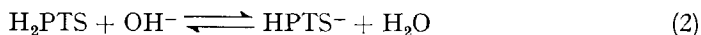


stoffionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir fanden, dass – wie bei ähnlichen Verbindungen<sup>3)</sup> – auch bei  $\text{H}_2\text{PTS}$  die Komplexbildungsgeschwindigkeit in gleichem Masse zunimmt, wie die Wasserstoffionenkonzentration des Reaktionsmilieus sinkt. Dieser Befund und die Ergebnisse einer früheren Untersuchung über die Säuredissoziation von  $\text{H}_2\text{PTS}$ <sup>1)</sup> sprechen dafür, dass die Komplexbildungsgeschwindigkeit durch die Konzentration des Monoanions  $\text{HPTS}^-$  bedingt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber auch der Metallionenkonzentration proportional. Wie Fig. 1 für  $\text{Zn}^{2+}$  zeigt, erhält man beim Auftragen von  $-\log v_0$  gegen  $-\log [\text{Zn}^{2+}]$  wenigstens im Bereich kleiner  $[\text{Zn}^{2+}]$  eine Gerade mit der Steigung  $d \log v_0 / d \log [\text{Zn}^{2+}] = 1$ . Analoge Ergebnisse erhielten wir für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Man könnte daher eine einfache bimolekulare Reaktion zwischen dem Metallion und  $\text{HPTS}^-$  annehmen.

Dass dieses einfache Bild die Verhältnisse aber nicht richtig wiedergibt, ergibt sich einerseits aus den abweichenden Ergebnissen bei der Reaktion mit  $\text{Cu}^{2+}$ , andererseits aus den Resultaten der Untersuchung über die Pyrrol-NH-Dissoziation von  $\text{H}_2\text{PTS}$ <sup>1)</sup>.

So lässt sich aus letzteren für die Dissoziationsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{PTS}$  nach (2) bei 23°, pH = 5,25, einer Ionenstärke von  $1,9 \cdot 10^{-2}$  und einer  $\text{H}_2\text{PTS}$ -



<sup>1)</sup> 3. Mitt.: K. BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* 45, 2487 (1962).

<sup>2)</sup> J. N. PHILLIPS, *Rev. pure appl. Chemistry (Australia)* 10, 35 (1960).

<sup>3)</sup> E. J. CHOI & E. B. FLEISCHER, *Inorg. Chemistry* 2, 94 (1963).

<sup>4)</sup> K. BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* 44, 1287 (1961).

Konzentration von  $5,9 \cdot 10^{-6}$  der Wert  $8,7 \cdot 10^{-14}$  Mol/l·s berechnen. Unter den gleichen Bedingungen und bei einer  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  beträgt die Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS aber  $4,2 \cdot 10^{-11}$  Mol/l·s, ist also rund 500 mal grösser.

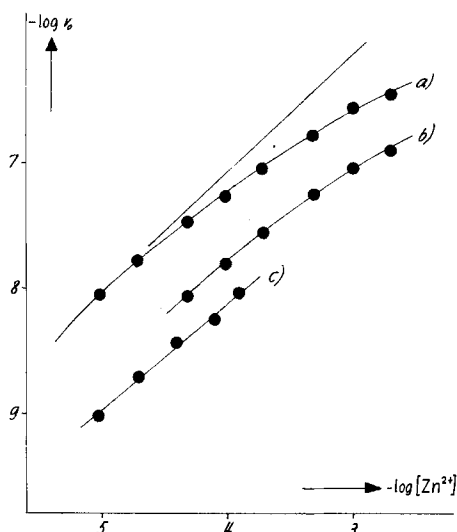


Fig. 1. Bildungsgeschwindigkeit von ZnPTS in Abhängigkeit von  $[\text{Zn}^{2+}]$   
 $[\text{H}_2\text{PTS}] = 5 \cdot 10^{-6}$  M; Ionenstärke = 0,1;  $t = 50^\circ$ ; pH: a) 4,5; b) 3,95; c) 3,6

Dieser Widerspruch lässt sich mit der Annahme erklären, dass zwar die Säuredissoziation von  $\text{H}_2\text{PTS}$  geschwindigkeitsbestimmend ist, dass sie jedoch nicht einer  $\text{OH}^-$ -spezifischen sondern einer allgemeineren Katalyse unterliegt. Diese lässt sich sehr schön zeigen, wenn man den bei unseren Versuchen sonst verwendeten Acetatpuffer durch Pufferlösungen mit Pyridin oder  $\alpha$ -Picolin ersetzt (Fig. 2). Bei konstanter Ionenstärke wird je nach der Konzentration dieser beiden Pyridinbasen die Komplexbildungsgeschwindigkeit ganz erheblich über den normalen pH-Effekt hinaus beschleunigt. Wir werden in einer späteren Mitteilung ausführlich auf diese Katalyse eingehen; an dieser Stelle seien jedoch einige Ergebnisse vorweggenommen, die hier von Bedeutung sind.

Wichtig ist die Feststellung, dass eine basische Partikel nur dann als Katalysator wirkt, wenn sie mit dem reagierenden Metall-Ion Komplexe zu bilden vermag, und dass ferner bei gleicher Konzentration des koordinativ gebundenen Katalysators die Bildung von MePTS für alle Metall-Ionen nahezu mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft. Im speziellen Fall der Beschleunigung ohne besonderen Zusatz von Liganden ist die wahrscheinlichste Deutung für die die Dissoziationsgeschwindigkeit übersteigende Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS die Annahme, dass die Abspaltung des Protons aus der  $\text{H}_2\text{PTS}$ -Molekel durch die Partikel  $\text{CuOH}^+$  katalysiert wird. Wir haben früher darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, dass die Langsamkeit der  $\text{NH}$ -Dissoziation wohl zum grössten Teil auf die hohe negative Ladung der  $\text{H}_2\text{PTS}$ -Molekel zurückzuführen ist. Es ist somit verständlich, dass ein Reaktionsablauf über einen positiv geladenen Protonenakzeptor günstiger ist, zumal dieser in unserem Fall in höherer Konzentration vorliegt, als das negativ geladene Hydroxyl-Ion.

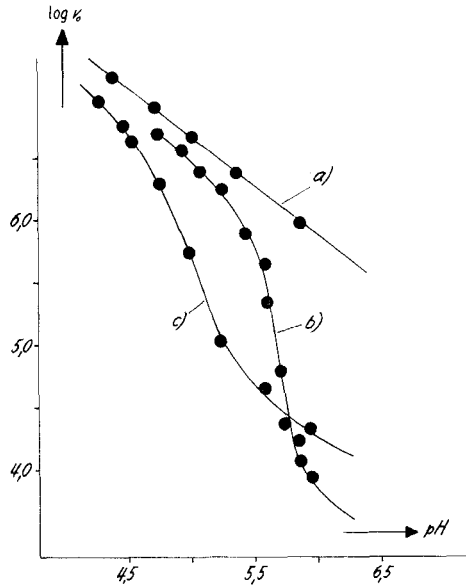


Fig. 2. *Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS*  
 $[H_2PTS] = 1,2 \cdot 10^{-5} M$ ;  $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} M$ ;  
 Ionenstärke (Puffer) 0,01; a) Acetat; b)  $\alpha$ -Picolin; c) Pyridin

Gegen einen einfachen bimolekularen Reaktionsmechanismus spricht im weiteren, dass die Beschleunigung der CuPTS-Bildung nicht durchwegs der  $Cu^{2+}$ -Konzentration proportional ist, sondern im Bereiche höherer Konzentrationen immer geringer wird. Diese Erscheinung kann – wesentlich schwächer – auch bei der Bildung

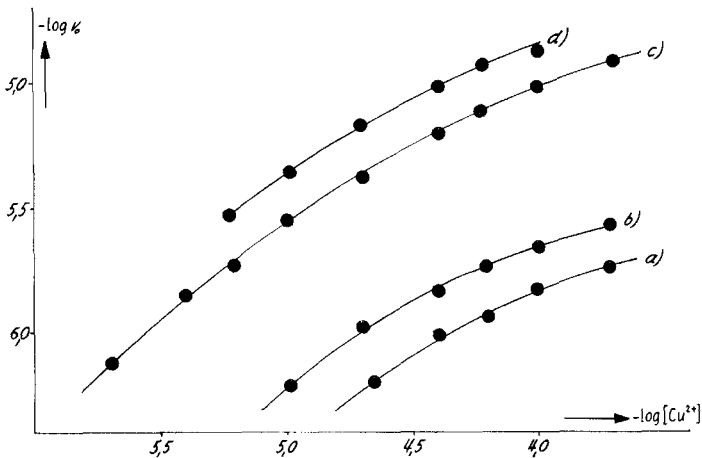
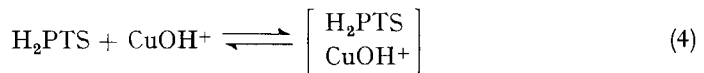
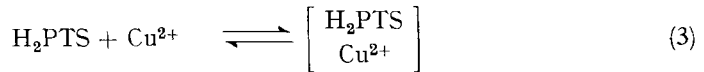


Fig. 3. *Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS in Abhängigkeit von  $[Cu^{2+}]$*   
 $[H_2PTS] = 1,2 \cdot 10^{-5} M$ ; Ionenstärke (Acetatpuffer) = 0,005;  
 $t = 35^\circ$ ; pH = a) 4,3; b) 4,5; c) 5,25; d) 5,4

von ZnPTS beobachtet werden. Im Falle von  $\text{Cu}^{2+}$  scheint die Reaktionsgeschwindigkeit geradezu einem eigentlichen Grenzwert zuzustreben. Wie aus Fig. 3 überdies ersichtlich ist, verlaufen die Kurven, die bei verschiedenen pH-Werten für die log der Reaktionsgeschwindigkeiten bei steigender  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration erhalten wurden, genau parallel.

Eine Erklärung, die mit allen Ergebnissen in Einklang steht, gibt die Annahme, dass die  $\text{H}_2\text{PTS}$ -Molekel mit kationischen Partikeln, d. h. sowohl mit dem katalytisch aktiven  $\text{CuOH}^+$  als auch mit dem katalytisch inaktiven  $\text{Cu}^{2+}$ , Assoziat in der Art von Ionenpaaren zu bilden vermag. Die Beobachtung, dass bei Zugabe von Salzen ein- oder zweiwertiger Kationen zu  $\text{H}_2\text{PTS}$ -Lösungen starke Veränderungen im Absorptionsspektrum auftreten, wobei der Einfluss zweiwertiger Kationen rund hundertmal grösser ist als derjenige einwertiger, weist ebenfalls auf die Bildung von Ionenpaaren hin. So ist beispielsweise in einer 0,12 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung das Absorptionsmaximum von  $\text{H}_2\text{PTS}$  um 30  $m\mu$  nach kürzeren Wellenlängen verschoben und die Extinktion beim Absorptionsmaximum um 41% geringer als bei einer elektrolyt-freien Lösung. Bei hoher  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration müsste somit eine kompetitive Hemmung der Komplexbildung auftreten, indem der Reaktionsraum vorwiegend durch das nichtbasische und somit unreaktive  $\text{Cu}^{2+}$  besetzt wird. Rechnerisch lässt sich diese Annahme wie folgt formulieren:



$$[\text{CuOH}^+] = K_H [\text{Cu}^{2+}] \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

$K_H$  = Hydrolysenkonstante

Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstanten für die Gleichgewichte (3) und (4) mit  $K_i$  resp.  $K_i'$  und geht man von den sicher berechtigten Voraussetzung aus, dass die Konzentration von  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{PTS} \\ \text{CuOH}^+ \end{array} \right]$  sowohl gegenüber der  $\text{H}_2\text{PTS}$ -Gesamtkonzentration als auch gegenüber der Konzentration von  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{PTS} \\ \text{Cu}^{2+} \end{array} \right]$  in jedem Fall vernachlässigt werden kann, so erhält man bei Berücksichtigung der Dimerisierung von  $\text{H}_2\text{PTS}$  für die Konzentration des reaktiven Zwischenprodukts:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{PTS} \\ \text{CuOH}^+ \end{array} \right] = \frac{[\text{Cu}^{2+}] K_H K_i \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{PTS}]_{\text{gesamt}}}{2 K_D}}}{K_i' ([\text{Cu}^{2+}] + K_i) [\text{H}^+]} \quad (6)$$

Wenn (6) die Verhältnisse richtig wiedergibt, so sollte erstens die Konzentration des reaktiven Zwischenprodukts bei kleiner  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration dieser direkt proportional sein, bei grosser dagegen einem nur noch vom pH und der  $\text{H}_2\text{PTS}$ -Gesamtkonzentration abhängigen Grenzwert zustreben; zweitens sollte die pH-Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration unabhängig sein. In der Tat wird Formel (6) in beiden Faktoren durch das Experiment (vgl. Fig. 3) bestätigt.

Falls unsere Annahmen tatsächlich zutreffen, so muss eine die Bildung von CuPTS hemmende Wirkung auch dann auftreten, wenn man das  $\text{Cu}^{2+}$  teilweise durch ein anderes zweiwertiges Metall-Ion ersetzt. Als solches schien  $\text{Ni}^{2+}$  am besten geeignet, da es mit  $\text{H}_2\text{PTS}$  nicht mit messbarer Geschwindigkeit reagiert. Wie Fig. 4 zeigt, bewirkt tatsächlich die Zugabe einer bestimmten Menge  $\text{Ni}^{2+}$  bereits eine gewisse Sättigung des Reaktionsraumes, sodass eine steigende  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration ein wesentlich geringeres Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, als dies bei Abwesenheit von  $\text{Ni}^{2+}$  der Fall ist.

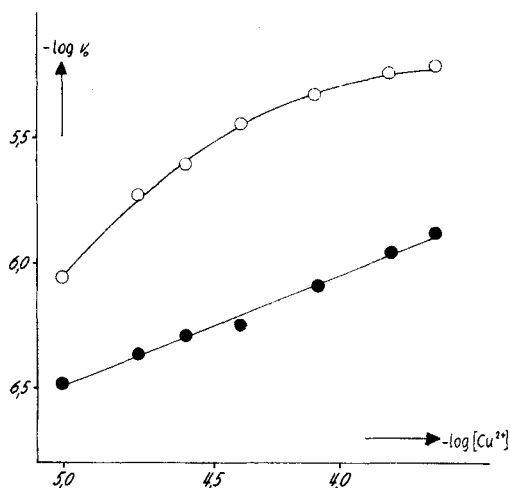


Fig. 4. Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS in Abhängigkeit von  $[\text{Cu}^{2+}]$   
 a)  $[\text{H}_2\text{PTS}] = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ; Ionenstärke = 0,005; pH = 5,2  
 b) wie a), zusätzlich  $[\text{Ni}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$

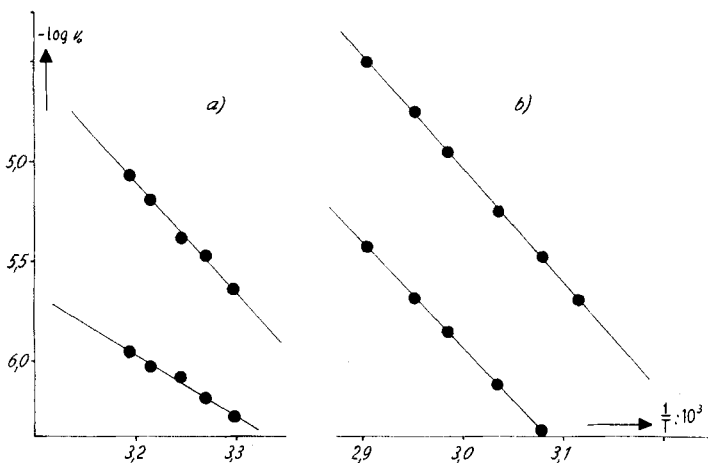


Fig. 5. Bildungsgeschwindigkeiten a) von CuPTS:  
 $[\text{H}_2\text{PTS}] = 1,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (oben) bzw.  $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (unten)  
 b) von ZnPTS:  $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$  (oben) bzw.  $2 \cdot 10^{-5}$  (unten)

Die Kinetik der Bildung von MePTS kann somit wie folgt dargestellt werden:

$$v_{\text{beob.}} = k_v \frac{[\text{Me}^{2+}] K_H K_i \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{PTS}]_{\text{gesamt}}}{2 K_D}}}{K_i' ([\text{Me}^{2+}] + K_i) [\text{H}^+]} \quad (7)$$

Leider ist es nicht möglich die Geschwindigkeitskonstante  $k_v$  zu bestimmen, da die Gleichgewichtskonstanten  $K_i$ ,  $K_i'$  und teilweise auch  $K_H$  nur ungenau oder gar nicht bekannt sind.

Unter diesen Bedingungen ist die Angabe einer scheinbaren Aktivierungsenergie zwecklos, da der Reaktion mehrere temperaturabhängige Gleichgewichte vorgelagert sind. Wenn wir hier dennoch die Temperaturabhängigkeit angeben, so deshalb, weil dabei nochmals die bereits besprochene Sonderstellung von  $\text{Cu}^{2+}$  deutlich wird. Fig. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS und ZnPTS jeweils bei zwei verschiedenen Metallionenkonzentrationen. Auch in diesem Fall kann das spezielle Verhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  durch Gleichung (7) erklärt werden.

**Experimentelles.** - Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte bei ZnPTS durch Messung der Extinktionszunahme bei  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ .

Da sich die Absorptionsspektren der Dimeren von CuPTS und  $\text{H}_2\text{PTS}$  nur wenig, diejenigen der Monomeren dagegen stark unterscheiden<sup>4)</sup>, wurden zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS konstante Mengen der Reaktionslösung in das gleiche Volumen äthanolischer Essigsäure pipettiert, sodass  $\text{H}_2\text{PTS}$  und CuPTS vorwiegend monomer vorlagen; dann wurde die jeweils vorhandene Menge an CuPTS aus der Extinktion bei  $\lambda = 685 \text{ m}\mu$  berechnet.

Wenn eine solche Bestimmung nicht möglich war (z. B. bei hoher Elektrolytkonzentration), bestimmten wir die Menge des noch nicht verbrauchten  $\text{Cu}^{2+}$ . Dazu wurden 4 ml der Reaktionslösung mit 14 ml gepufferter Diäthylthiocarbamatlösung versetzt und mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Abtrennen und Filtration der organischen Phase durch Watte wurde deren Extinktion bei  $\lambda = 430 \text{ m}\mu$  bestimmt. Die Diäthylthiocarbamatlösung enthielt pro Liter 200 g sek. Ammoniumcitrat, 70 mg Na-Diäthylthiocarbamat; der pH-Wert wurde mit  $\text{NH}_3$  auf 9,2 eingestellt. Diese Lösung wurde jeweils nach 2 Tagen frisch hergestellt.

Alle verwendeten Reagenzien waren analysenreine Präparate der Firmen MERCK und RIEDEL DE HAEN. Äthanol, Essigsäure, Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff wurden nach den üblichen Methoden gereinigt.

Den Herren Proff. H. ERLNMEYER und S. FALLAB sprechen wir für ihr Interesse und ihre zahlreichen Ratschläge, Herrn Dr. B. PRIJS für die Bearbeitung des Manuskriptes unseren besten Dank aus.

#### SUMMARY

The mechanism of metal ion incorporation into phthalocyanine tetrasulfonic acid has been investigated. The rate determining step of these reactions is the pyrrole-NH-dissociation of the ligand, which is catalysed by particles like  $\text{MeOH}^+$ .

Institut für Anorganische Chemie,  
Universität Basel