

102. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XIV [1]. Reversible O₂-Bindung an Eisen(II)-Phtalocyanintetrasulfonsäure

von D. Vonderschmitt¹⁾, Klaus Bernauer²⁾ und S. Fallab

(4. III. 65)

Molekularer Sauerstoff kann unter gewissen Umständen mit Metallkomplexen unter reversibler Bildung eines O₂-Adduktes reagieren, ohne dass hierbei eine Redoxreaktion eintritt [2]. Vor allem bei Kobalt(II)-Chelaten ist es gelungen, Zusammensetzung und Stabilität von solchen Addukten zu bestimmen [3]. Im Bereich der synthetischen Eisen(II)-Chelate existieren bisher nur spärliche und zum Teil unsichere Angaben über die Bildung von Partikeln der allgemeinen Formel (Z)Fe^{II} · O₂, worin Z einen zur Bildung stabiler Chelate befähigten Liganden bedeutet³⁾. Wir untersuchten die Reaktivität des gut wasserlöslichen Eisen(II)-Chelats von Phtalocyanintetrasulfonsäure (= Fe^{II}PTS) (Fig. 1) gegenüber molekularem Sauerstoff und fanden, dass

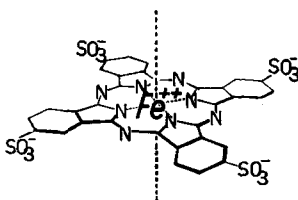
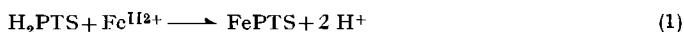


Fig. 1. Eisen(II)-Phtalocyanintetrasulfonat

es in wässriger Lösung recht stabile O₂-Addukte bildet. In Analogie zur Reaktion von Kobalt(II)-Aminkomplexen [4] zeigt sich die Tendenz zur Ausbildung eines binuclearen Adduktes Fe^{II}PTS · O₂ · Fe^{II}PTS. Eine Autoxydation zum entsprechenden Fe^{III}PTS konnte nicht beobachtet werden.

Zur Herstellung einer reinen Lösung von Eisen(II)-Phtalocyanin-4,4',4'',4'''-tetrasulfonsäure wurde eine definierte Lösung von metallfreier Phtalocyanin-4,4',4'',4'''-tetrasulfonsäure [5] unter N₂-Spülung bei 60° mit einem Äquivalent einer frischen Lösung von Mohr'schem Salz versetzt und mit NaOH auf einen bestimmten pH-Wert zwischen 6,0 und 7,0 eingestellt. Durch die sofort beginnende Komplexbildung nach (1) wird H⁺ freigesetzt, das laufend durch Basenzugabe neutralisiert wird. Der totale Basenverbrauch entspricht genau dem nach (1) zu erwartenden H⁺. Der



Gang der Reaktion kann somit nicht nur spektrophotometrisch, sondern auch titrimetrisch verfolgt werden.

Die so erhaltene Lösung von Fe^{II}PTS ist intensiv grün. Ihr Absorptionsspektrum zeigt in neutraler oder schwach saurer Lösung eine scharfe Hauptbande bei 670 nm⁴⁾ mit $\epsilon = 1,43 \cdot 10^6$ neben schwächeren Banden bei 605, 425 und 330 nm. Da die Reaktivität der Lösung gegenüber molekularem Sauerstoff enorm gross ist, muss auf sorgfältigen Luftausschluss geachtet werden.

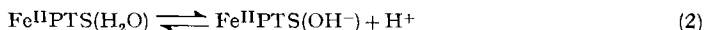
¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Scripps Clinic and Research Foundation, Division of Biochemistry, La Jolla, California.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut de Chimie, 26, Avenue du 1er mars, Neuchâtel.

³⁾ Das Chelat Bis-(diacetyldioximato)-eisen(II) bindet O₂ in wässriger Lösung [4].

Die weitere spektrophotometrische Untersuchung der Lösungen bestätigte frühere Feststellungen [5], wonach die Fe^{II}PTS-Partikel auch bei relativ hohen Konzentrationen monomer vorliegt.

Der durch pH-Titration bestimmte p*K*_s-Wert von 8,0 bei 25° ist zweifellos dem Hydrolysen-gleichgewicht (2) zuzuordnen. Die bei pH-Werten unter 4,0 beobachteten spektralen Verände-

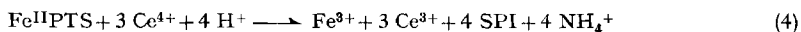


rungen dürften auf Protonierung der Brücken-N-Atome des makrocyclischen Liganden zurückzuführen sein.

Oxydationsversuche mit verschiedenen Oxydationsmitteln ergaben, dass eine quantitative Oxydation zu Fe^{III}PTS (3) nicht durchführbar ist, da stets partielle Oxydation des Liganden ein-



tritt. Versetzt man eine saure Fe^{II}PTS-Lösung bei 60° mit einer Ce^{IV}-Lösung, so werden bis zur vollständigen Entfärbung genau drei Oxydationsäquivalente verbraucht, was der oxydativen Spaltung des Liganden zu 4-Sulfophthalimid (SPI) und Ammoniak und der gleichzeitigen Oxydation des Fe²⁺ zu Fe³⁺ entspricht (4). Damit ist ein weiterer Beleg für das Vorliegen der Fe^{II}-Stufe gegeben.

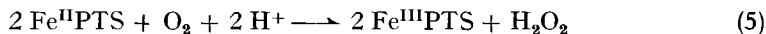


Das zu Vergleichszwecken benötigte Fe^{III}PTS haben wir wie folgt hergestellt: In einem evakuierbaren, mit Gasspülvorrichtung versehenen Gefäss wurden 5 g Triammoniumsalz der 4-Sulfophthalsäure, 0,3 g FeCl₃ und 10 g Harnstoff unter reinem N₂ auf 180–200° erwärmt. Nach ca. 1 Std. wurden aus einem seitlich angebrachten Arm weitere 10 g Harnstoff hinzugefügt und die Schmelze noch 1 Std. auf 200° gehalten. Aus dem blauen Schmelzkuchen wurde ein schwerlösliches Bariumsalz und hieraus mit Hilfe des Kationenaustauschers Dowex 50 W die freie Säure gewonnen, aus deren Lösung ein Kaliumsalz gefällt werden kann. Das Absorptionsspektrum der neutralen oder schwach sauren, intensiv blauen Lösung von Fe^{III}PTS weist eine Hauptbande bei 635 nm mit $\epsilon = 7,5 \cdot 10^4$ neben schwächeren Banden bei 580 und 345 nm auf. Die bei pH-Änderungen auftretenden spektralen Änderungen sind im Gegensatz zu Fe^{II}PTS relativ gering und vollziehen sich überdies messbar langsam. In neutraler Lösung liegt vermutlich eine polykondensierte Partikel der Formel [Fe^{III}OFe^{III}OFe^{III}...] vor. Unter Verwendung von FeSO₄ anstelle von FeCl₃ kann auf analoge Weise Fe^{II}PTS dargestellt werden. Die Aufarbeitung des Schmelzkuchens erwies sich aber als sehr umständlich und verlustreich (vgl. [6]).

Fe^{III}PTS lässt sich mit Sulfid, Dithionit, V^{II} oder Cr^{II} zu Fe^{II}PTS reduzieren. Hierbei findet aber je nach Reaktionsbedingungen partielle Reduktion des Liganden statt. Die Reduktion mit Ti³⁺ spielt sich messbar langsam ab. Es entsteht dabei zunächst ein rotes Produkt, das dann langsam zum grünen Fe^{II}PTS weiterreagiert. Da das Spektrum des roten Zwischenproduktes für Phthalocyanine atypisch ist [7], ist anzunehmen, dass hier intermediär ein Eisenchelat mit reduziertem Liganden auftritt.

Leitet man in eine grüne Lösung von Fe^{II}PTS Sauerstoff oder Luft ein, so schlägt die Farbe innert weniger Minuten nach blau um. Die Absorptionsbande bei 670 nm verschwindet und es erscheint eine neue Bande bei 632 nm. Die spektrophotometrisch verfolgte Titration einer sauerstofffreien Lösung von Fe^{II}PTS mit luftgesättigtem Wasser ergab, dass 2 Fe^{II}PTS 1 O₂ verbrauchen.

Dieses Resultat lässt zunächst zwei Hypothesen zu: Entweder wird das zentrale Fe²⁺ nach (5) durch O₂ zur Fe^{III}-Stufe oxydiert oder es bildet sich ein binucleares Sauerstoffaddukt nach (6). Auf Grund der gefundenen Stöchiometrie müsste aber im Falle einer Redoxreaktion der Sauerstoff nur bis zur Peroxidstufe reduziert werden. Wie Versuche mit Wasserstoffperoxid zeigen, ist dies aber sehr unwahrscheinlich,

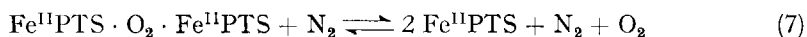


⁴) Entsprechend den IUPAC-Regeln wird die Bezeichnung mμ durch nm (= Nanometer) ersetzt.

da der makrocyclische Ligand durch Peroxid schon in geringer Konzentration zerstört wird und somit $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}$ in Gegenwart von H_2O_2 nicht stabil sein könnte.

Da das Absorptionsspektrum der bei der Umsetzung mit O_2 erhaltenen Lösung demjenigen einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}$ -Lösung sehr ähnlich ist, erlaubt ein spektraler Vergleich allein noch keine sichere Wahl zwischen den beiden Hypothesen. Folgende Versuche belegen aber eindeutig, dass es sich um die reversible Bildung eines Adduktes nach (6) handeln muss:

1. Durch Spülen einer mit O_2 behandelten Lösung mit N_2 lässt sich der Sauerstoff verdrängen (7). Die Verdrängungsreaktion (7) ist allerdings bei Zimmertemperatur



extrem langsam. Bei 70° aber wird das ursprüngliche $\text{Fe}^{\text{II}}\text{PTS}$ – erkenntlich an der wieder erschienenen Absorptionsbande bei 670 nm – ziemlich rasch und vollständig zurückerhalten. Beim Abkühlen einer solchen Lösung bleibt das Spektrum im wesentlichen unverändert.

2. Durch Zusatz von Äthanol zu einer durch Einleiten von O_2 erhaltenen Lösung kann die eingetretene Farbänderung wieder rückgängig gemacht werden. Im Gegensatz dazu bewirkt ein Zusatz eines neutralen Elektrolyten wie KCl eine Verschiebung zugunsten des Reaktionsproduktes mit Sauerstoff. Diese Beobachtungen lassen sich ohne weiteres als Einfluss der dielektrischen Eigenschaften des Milieus deuten, wenn man der beobachteten Farbreaktion das Gleichgewicht (6) zugrunde legt.

Mit diesen Versuchen ist hinreichend sichergestellt, dass die Umsetzung mit O_2 (6) durch Änderung der Reaktionsbedingungen vollständig rückgängig gemacht werden kann. Durch eine quantitative Auswertung der bei der Verschiebung des Gleichgewichts (6) beobachteten spektralen Änderungen kann man die entsprechende Gleichgewichtskonstante bestimmen, wie im folgenden experimentellen Teil beschrieben ist.

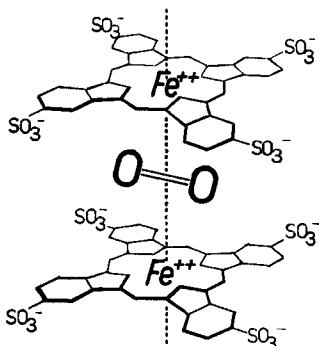
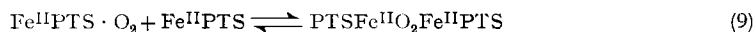
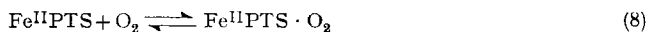


Fig. 2. Mutmassliche Struktur des binuclearen O_2 -Addukts von Eisen(II)-Phthalocyanintetrasulfonat

Das Gleichgewicht (6) wurde bei $\text{pH } 6,5$ und einer Ionenstärke von $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ bei 20° untersucht. In schwach saurer und schwach alkalischer Lösung spielen sich bei der Reaktion mit O_2 auch irreversible Vorgänge ab. Aus mechanistischen Überlegungen heraus nehmen wir an, dass sich die Bildung des binuclearen O_2 -Adduktes in zwei Stufen (8) (9) mit den Gleichgewichtskon-



stanten K_1 bzw. K_2 abspielt. Die Variation der totalen Konzentration C_{tot} an $\text{Fe}^{\text{II}}\text{PTS}$ über den Bereich von 10^{-6} – 10^{-4} Mol/l ergab zunächst eine Bestätigung der angenommenen Stöchiometrie der Reaktion: die spektrophotometrisch bestimmbare Konzentration an binuclearem Addukt ist bei konstanter $[\text{O}_2]$ tatsächlich dem Quadrat von C_{tot} proportional. Die Untersuchung dieser Funktion bei zwei $[\text{O}_2]$, und zwar in luftgesättigter und in sauerstoffgesättigter Lösung, erlaubte die numerische Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_1 und K_2 zu $2 \cdot 10^4$ Mol $^{-1}$ l bzw. $4 \cdot 10^7$ Mol $^{-1}$ l. Die durchschnittliche Streuung der Messwerte der oben erwähnten Verdünnungsfunktion ist, bedingt durch die experimentellen Schwierigkeiten, relativ gross. Durch Variation der molaren Extinktionskoeffizienten des mononuclearen und des binuclearen Sauerstoffadduktes wurde versucht, die den experimentellen Werten optimal angepasste Funktion zu finden. Die oben angegebenen Werte für K_1 und K_2 müssen daher zunächst als grobe Richtwerte aufgefasst werden. Die numerischen Rechnungen wurden auf dem IBM-Computer 1620 des Rechenzentrums der Universität Basel durchgeführt.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Grössenordnung der Stabilität eines niedermolekularen O_2 -Adduktes (Fig. 2)⁵⁾ legt einen Vergleich mit den in der Natur vorkommenden hochmolekularen Sauerstoffträgerenzymen nahe. Für das Myoglobin- O_2 -Gleichgewicht wird eine Stabilitätskonstante von ca. 10^5 Mol $^{-1}$ l angegeben [10]. Eine der Funktionen des Proteinteils dürfte zweifellos in der Schaffung eines Reaktionsraumes mit niedriger H_2O -Aktivität zu suchen sein. Da die H_2O -Molekel bei der Bindung von O_2 an das im Porphyrinteil sitzende Eisen als Konkurrent auftritt, wird durch die Wirkung des Proteins die Gleichgewichtslage zugunsten des O_2 -Adduktes verschoben. Die Resultate unserer Reaktionsstudie zeigen nun aber, dass mit einem niedermolekularen Modell ein O_2 -Addukt von vergleichbarer Stabilität erhalten werden kann. Die reversible Bindung einer O_2 -Molekel an das Fe^{2+} erscheint also als im wesentlichen durch die Elektronenstruktur der allernächsten Koordinationssphäre des Metall-Ions bedingt.

SUMMARY

Oxidation and reduction properties of iron(II) and iron(III) phthalocyanine-tetrasulphonic-acids are described. The reversible reaction of the iron(II) compound with molecular oxygen leads to a binuclear complex $\text{Fe}^{\text{II}} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}$. At a neutral pH no oxidation to the iron(III) state occurs. The stability of the O_2 -complex has been determined.

Universität Basel
Institut für Anorganische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIII: K. TREFZER & S. FALLAB, *Helv.* **48**, 945 (1965).
- [2] L. H. VOGT, H. M. FAIGENBAUM & E. S. WIBERLEY, *Chem. Rev.* **63**, 269 (1963).
- [3] O. BEKAROGLU & S. FALLAB, *Helv.* **46**, 2120 (1963).
- [4] M. J. COWAN, J. M. F. DRAKE & R. J. P. WILLIAMS, *Disc. Faraday Soc.* **27**, 217 (1959).
- [5] KLAUS BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 1287 (1961).
- [6] Diss. KLAUS BERNAUER, Basel 1963.
- [7] G. EIGENMANN, *Helv.* **46**, 298 (1963).
- [8] J. S. GRIFFITH, *Proc. Roy. Soc. A235*, 22 (1956).
- [9] A. A. VLCECK, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 1137 (1960).
- [10] Q. H. GIBSON & F. J. W. ROUGHTON, *Disc. Faraday Soc.* **20**, 195 (1955).

⁵⁾ Die räumliche Orientierung der O_2 -Molekel quer zur Bindungsachse $\text{Fe}^{2+} \dots \text{Fe}^{2+}$ ist nicht nachgewiesen. Bindungstheoretische Überlegungen von GRIFFITH [8] lassen eine solche Konfiguration im Oxyhämoglobin energetisch günstig erscheinen. Eben solche Überlegungen führen VLCECK [9] im Falle der binuclearen O_2 -Addukte des Kobalts zur Annahme einer analogen Struktur.