

ZUR WEITEREN KENNTNIS DES CHLOROPHYLLS UND DES HÄMINS, XXIX (29)

Die reversible Änderung der optischen und magnetischen Eigenschaften von
Titanyl-Octaäthylporphin durch Protonierung

Jürgen H. Fuhrhop

Institut für Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik
Stöckheim über Braunschweig

(Received in Germany 1 July 1969; received in UK for publication 8 July 1969)

Titanyl-octaäthylporphin (TiO-OÄP) (Molpeak Massenspektrum m/e 596) gelöst in Chloroform zeigt das für Metalloporphyrine typische Absorptionsspektrum (Abb. 1), sowie eine intensive Fluoreszenzbande bei 576 nm. Bei Zugabe methanolischer Salzsäure schlägt die Farbe der Lösung von leuchtend rot nach braungrün um und entspricht dann einem hämatinähnlichen Spektrum (Abb. 1); gleichzeitig verschwindet die Fluoreszenz. Da die gleichen Erscheinungen bei Zusatz verschiedener Säuren beobachtet werden (z. B. H_2SO_4 , HNO_3 , $FeCl_3$), dürfte eine Protonierung vorliegen, während eine Reduktion ausscheidet. Die Reaktion ist mit Basen ($NaOCH_3$, $(CH_3)_4NOH$, $(C_2H_5)_3N$) quantitativ umkehrbar, und auch bei Wasserzusatz verschiebt sich das Gleichgewicht der Protonierung in Richtung zum TiO-OÄP. Bei der Titration einer $2,2 \times 10^{-6}$ molaren Chloroformlösung von TiO-OÄP wurde durch Photometrie im Soretbandenbereich eine Dissoziationskonstante $K_{Diss} = \frac{[TiOH-OÄP]}{[TiO-OÄP][H^+]} = 1 \times 10^5 [Mol^{-1}]$ gefunden (Abb. 1 A). Eine analoge Titration in zehnfach konzentrierter Lösung ergab keine scharfen isosbestischen Punkte im sichtbaren Bereich des Spektrums und keine einheitliche Dissoziationskonstante, was wahrscheinlich auf zunehmende Assoziation deutet.

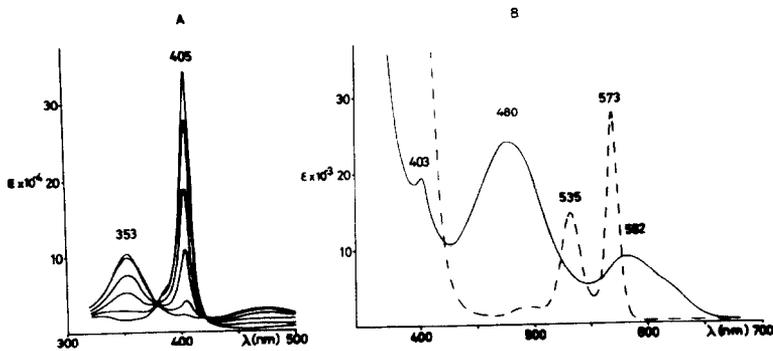


Abb. 1

A: Titration einer $2,2 \times 10^{-6}$ molaren Lösung (5,0 ml) mit $5,5 \times 10^{-2}$ n methanolischer HCl (insgesamt 0,02 ml). Die 405 nm Bande entspricht TiO-OÄP, diejenige bei 353 nm der protonierten Form.

B: - - - - - TiO-OÄP in CHCl_3
 ————— TiO-OÄP in CHCl_3 plus HCl-MeOH im Überschuß

TiO-OÄP in CDCl_3 zeigt ein gut aufgelöstes Protonenresonanzspektrum (CH_3 : Triplet bei 8,01 τ ; CH_2 : Quartett bei 5,82 τ ; Methinprotonen: Singulett bei -0,48 τ) und erweist sich damit als diamagnetisch. Bei Zusatz einiger Tropfen CF_3COOD degenerieren die Alkylmultipletts zu breiten Haufensignalen ohne Feinstruktur. Das Methinprotonensignal wird derart verschmiert, daß es im Rauschen des Spektrums verschwindet; jedenfalls konnte es zwischen -10 und +20 τ nicht gefunden werden. Außerdem zeigt das ESR-Spektrum ein allerdings wenig intensives, 10 Gauss breites, unstrukturiertes Signal, das bei Zusatz von Tetramethylammoniumhydroxid verschwindet.

Das IR-Spektrum des TiO-OÄP enthält zwei intensive Banden bei 960 und 1020 cm^{-1} (in CHCl_3). Die erstere kann einer Ti=O-Schwingung zugeordnet werden⁽¹⁾; sie nimmt beim Einleiten von HCl-Gas stark ab.

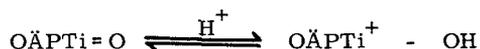
Ein braungrünes Hydrochlorid des TiO-OÄP wurde in fester Form gewonnen. Dessen IR-Spektrum als KBr- bzw. CsJ-Pressling zeigt die gleiche Abnahme der 960 cm^{-1} -Bande gegenüber der unprotonierten Form und zusätzlich bei 360 cm^{-1} eine Bande, die wesentlich stärker ist als im TiO-OÄP und wahrscheinlich auf eine neue Titan-

Ligand-Schwingung zurückgeht. Auf der GOUY-Waage zeigte TiO-OÄP · HCl temperaturunabhängiges (R.T. und -65°) diamagnetisches Verhalten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß TiO-OÄP sich in konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe löst und normale orange Fluoreszenz zeigt. Bei einstündigem Stehenlassen in H_2SO_4 bei 50° wurde der Komplex zu etwa 30% entmetalliert.

Die Darstellung des TiO-OÄP gelang mit mehr als 90% Ausbeute durch einstündiges Erhitzen eines Gemischs von OÄP⁽²⁾ und Dicyclopentadienyl-titandichlorid in Diäthylenglykol unter Stickstoff auf 210° und anschließende übliche Aufarbeitung. Das ist eine vereinfachende Variante des Tsutsui'schen Verfahrens, das von Titandiphenyl ausgeht⁽³⁾. Das feste Hydrochlorid wurde durch Eindampfen einer stark salzsauren methyalkoholischen Lösung von TiO-OÄP gewonnen.

Für die geschilderten experimentellen Ergebnisse wird folgende Deutung vorgeschlagen: TiO-OÄP liegt in Chloroformlösung zum großen Teil in monomerer Form mit einer Ti=O-Bindung vor. Bei der Protonierung wird diese Ti=O-Bindung aufgehoben, und es resultiert ein positiv geladenes Titan-Zentralion:



In verdünnten Lösungen mit Solventien niedriger Dielektrizitätskonstante stabilisiert sich dieses Kation, indem die positive Ladung über das π -Elektronensystem des Liganden verschmiert wird. Das wird besonders dadurch erleichtert, daß die d-Orbitale des Zentralions bis auf das d_z^2 -Orbital unbesetzt sind, so daß ein Elektron des OÄP leicht aufgenommen werden kann⁽⁴⁾. Dieser charge transfer hat wenigstens teilweise paramagnetische Eigenschaften des Liganden (in $CHCl_3$ -Lösung) zur Folge. Bei steigender Konzentration und vor allem im festen Zustand oder bei steigender Polarität des Lösungsmittels tritt diese intramolekulare Ladungsverschiebung gegenüber der Assoziatbildung mit anderen TiO-OÄP-Molekülen, Lösungsmittel-Molekülen oder den Anionen der zugegebenen Säure zurück, so daß das feste Hydrochlorid keinen ausgeprägten Paramagnetismus zeigt.

Diese beschriebene Reaktion des Titanyl-octaäthylporphins scheint die erste Umwandlung eines diamagnetischen Metallkomplexes in einen, wenn auch bedingt paramagnetischen, durch Protonierung zu sein. Die Reaktivität von TiO-OÄP und seinem Hydrochlorid gegenüber Liganden mit π -Elektronen wie CO, CN^- , C_2H_2 und N_2 soll untersucht werden.

Dem Land Niedersachsen danke ich für die Bereitstellung von Mitteln.

L I T E R A T U R
=====

1. R. J. H. Clark: The Chemistry of Titanium and Vanadium
P. 197, Elsevier 1968.
2. H.H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt und H. Brockmann, jr.,
Ann. Chem. 695, 133 (1966)
3. M. Tsutsui, R. A. Velapoldi, K. Suzuki und T. Koyano,
Angew. Chem. 80, 914 (1968)
4. J. Selbin, L.H. Holmes, jr. und S. P. McGlynn,
J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1359 (1963)

J. A. Elvidge und A. B. P. Lever,
J. Chem. Soc., 1257 (1961)

Diese Arbeiten enthalten relevante Diskussionen der Bindungsverhältnisse
in Komplexen der ersten Übergangsmetallionen.