

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Katalytische Aktivität verschiedener Metallion-Phthalocyanin-tetrasulfonate bei der Disproportionierung von H_2O_2 *¹

Summary

The catalytic activity in the decomposition of H_2O_2 is compared for several 3d-metal ion-phthalocyanine 4,4',4'',4'''-tetrasulfonates. Catalytically active complexes are those containing Co^{II} , Co^{III} , or Fe^{III} ; the Ni^{II} and Cu^{II} complexes are inactive. As known from the literature the respective complexes with Mn^{II} , or Zn^{II} are also inactive. The conditions (electronic configuration, coordination number) for obtaining catalytically active complexes are discussed shortly.

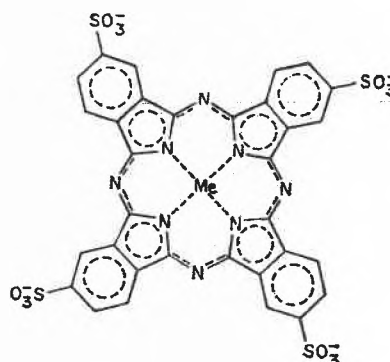
Untersuchungen des durch Cu^{2+} -Komplexe katalysierten H_2O_2 -Zerfalls (1) zeigten, daß eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten einer katalytischen



Aktivität solcher Komplexe «freie» bzw. hydratisierte Koordinationsstellen am Zentralion sind². Diese bilden die Voraussetzung für die Ausbildung ternärer Peroxo-Metallion-Ligand-Komplexe. Die Katalyse läuft also in der Koordinationssphäre des Metallions ab². In Übereinstimmung hiermit sind Chelate zwischen Cu^{2+} und vierzähligen Liganden katalytisch inaktiv^{2,3}, da dieses Metallion in wäßriger Lösung bevorzugt tetragonal planare Komplexe bildet⁴ und somit vollständig besetzt ist.

Es schien uns nun interessant, die katalytische Aktivität verschiedener Metallionen mit unterschiedlicher Koordinationszahl zu vergleichen, wobei wir einen Liganden wählten, der die Geometrie der potentiellen Katalysator-Komplexe festlegt. Die Struktur des vierzähligen, zyklischen, planaren 4,4',4'',4'''-Phthalocyanintetrasulfonats (PTS) bedingt, daß Metallionen mit Koordinationszahl 4 abgesättigt werden und daß bei solchen mit Koordinationszahl 6 die beiden «freien» Koordinationsstellen in *trans*-Stellung zueinander angeordnet sind. In den Vergleich bezogen wir die Metallionen

Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} – d. h. Ionen der zweiten Hälfte der 3d-Reihe – ein.



Metallion-4,4',4'',4'''-Phthalocyanintetrasulfonat (Me PTS)

Aus Untersuchungen von FUKADA war bekannt, daß $Mn^{II}PTS$ ⁵ und $Zn^{II}PTS$ ⁶ katalytisch inaktiv sind; diese beiden Komplexe wurden deshalb nicht weiter untersucht. $Cu^{II}PTS$ ist, wie aus einer früheren Arbeit³ bekannt, ebenfalls katalytisch inaktiv. Die Komplexe $Co^{II}PTS$, $Ni^{II}PTS$ und $Fe^{III}PTS$ ⁷ bzw. $Co^{III}PTS \cdot OH$ wurden – ebenso wie $Cu^{II}PTS$ ³ – nach den Angaben von WEBER und BUSCH⁸ synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht.

Im Falle von $Cu^{II}PTS$ wurden aus den Meßlösungen Proben entnommen und mittels Titanyl-sulfat in 3N H_2SO_4 die H_2O_2 -Konzentration spektrophotometrisch gemessen³. Die katalytische Aktivität der übrigen Komplexe wurde bestimmt durch Messen der Konzentration des entstehenden Sauerstoffs mittels eines Oxigraphen der Gilson Medical Electronics (Middleton, Wisconsin, USA) und einer Beckman-Clark-Elektrode. Ausgewertet wurde in beiden Fällen, indem aus der Steigung der Tangente der (H_2O_2 bzw. O_2)-Konzentration-Zeit-Kurven für die Zeit $t = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ($Mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$) der Reaktion entnommen wurde: $v_0 = d[O_2]/dt = -0,5 [H_2O_2]/dt$. Die Anfangsge-

* Eingegangen am 18. April 1970.

¹ 23. Mitteilung über «Metallionen und H_2O_2 »; vorhergehende Mitteilung: R. GRIESSER, B. PRIJS und H. SIGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7758.

² H. SIGEL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 161; *Angew. Chem., Intern. Ed.* 8 (1969) 167.

³ H. ERLÉNMEYER†, P. WALDMEIER und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1795.

⁴ Vgl. z. B. D. D. PERRIN, I. G. SAYCE und V. S. SHARMA, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1755. Dies kann auch aus den Stabilitätskonstanten der Cu^{2+} -Komplexe geschlossen werden; vgl. *Stability Constants of Metal Ion Complexes* (L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL, eds.), Special Publication No. 17, The Chemical Society, Burlington House, London 1964.

⁵ N. FUKADA, *Nippon K. Zasshi* 79 (1958) 396; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 4612a.

⁶ N. FUKADA, *Nippon K. Zasshi* 79 (1958) 980; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 4612d.

⁷ $Fe^{II}PTS$ erschien uns für diese Untersuchungen als ungeeignet, da es mit Sauerstoff Addukte bildet; vgl. D. VONDERSCHMITT, K. BERNAUER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 951.

⁸ J. H. WEBER und D. H. BUSCH, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.

schwindigkeit v_0 ist für die einzelnen Systeme in Abhängigkeit vom pH in Abb. 1 wiedergegeben⁹.

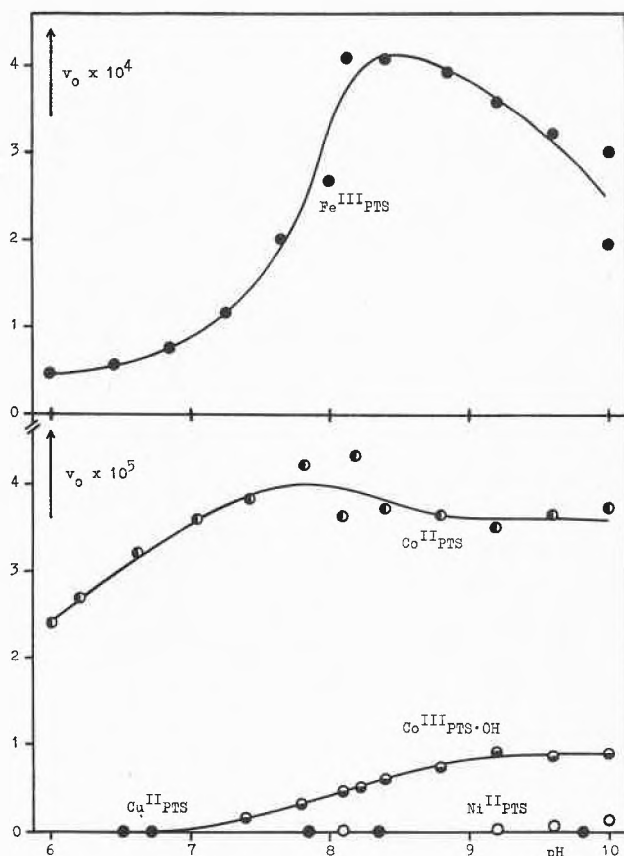


Abb. 1. Vergleich der katalytischen Aktivität (Anfangsgeschwindigkeit v_0 , ausgedrückt in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) in Abhängigkeit vom pH für verschiedene Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate⁹

Daß $\text{Cu}^{\text{II}}\text{PTS}$ katalytisch inaktiv ist, überrascht im Grunde genommen wenig², da, wie bereits erwähnt, Cu^{2+} -Komplexe im allgemeinen in wässriger Lösung Koordinationszahl 4 besitzen und somit bei $\text{Cu}^{\text{II}}\text{PTS}$ keine Haftstelle für eine Koordination des Substrates mehr zur Verfügung steht³. In Übereinstimmung hiermit konnten WEBER und BUSCH¹² in Gegenwart von Cyanid oder von

Imidazol weder eine Beeinflussung des Absorptionsspektrums noch des magnetischen Momentes von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{PTS}$ feststellen. Auch die Inaktivität von $\text{Ni}^{\text{II}}\text{PTS}$ war nach dem Befund von WEBER und BUSCH¹² – wonach es sich bei $\text{Ni}^{\text{II}}\text{PTS}$ um einen quadratisch-planaren «low-spin»-Komplex handelt, der weder mit Cyanid noch mit Imidazol ternäre Komplexe bildet – zu erwarten¹³. Bei beiden Komplexen ist somit die katalytische Inaktivität auf die relativ kleine Koordinationszahl zurückzuführen, d.h. PTS sättigt beide Metallionen koordinativ ab, was die Ausbildung von Peroxokomplexen verhindert.

Von den Metallionen mit Koordinationszahl 6 (vgl. auch¹²) zeigen die Komplexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{PTS}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{PTS} \cdot \text{OH}$ und $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}$ eine – wenn auch unterschiedlich große – katalytische Aktivität. Daß $\text{Zn}^{\text{II}}\text{PTS}$ – entsprechend den Angaben von FUKADA⁶ – katalytisch inaktiv ist, war auf Grund seiner d^{10} -Elektronenkonfiguration zu erwarten¹⁴; diese ist für Elektronentransfer-Reaktionen wohl nicht geeignet. Ein d^5 -System zeigt in dieser Hinsicht offenbar ähnliche Eigenschaften, da FUKADA⁵ auch bei $\text{Mn}^{\text{II}}\text{PTS}$ keine katalytische Aktivität beobachtete¹⁵. Katalytisch aktiv sind somit jene Ionen, die keine halb- oder ganz gefüllte 3d-Schale aufweisen und eine größere Koordinationszahl als 4 besitzen. Eine nicht gefüllte 3d-Schale ist somit offenbar die Voraussetzung für den Ablauf eines Elektronentransfers, während die Bindung des Substrates an den Katalysator «freie» Koordinationsstellen am Zentralion erfordert – nur beide Eigenschaften, im gleichen Metallion vereinigt, führen zu katalytischer Aktivität.

Erstaunlich ist die geringe katalytische Aktivität von $\text{Co}^{\text{III}}\text{PTS} \cdot \text{OH}$, verglichen mit derjenigen von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}$. Dies kann jedoch kaum auf die bekannte kinetische Inertheit von Co^{3+} -Komplexen zurückgeführt werden, da ein ähnlich gebauter Komplex, das Co^{III} -Hämatoporphyrin IX, eine katalytische Aktivität aufweist¹⁰, die in der Größenordnung von derjenigen des $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}$ liegt. Der Grund der geringen Aktivität von $\text{Co}^{\text{III}}\text{PTS} \cdot \text{OH}$ ist somit eher in der Besetzung einer der beiden *trans*-Koordinationsstellen durch ein Hydroxylion zu suchen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

PETER WALDMEIER und HELMUT SIGEL

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, Spitalstraße 51, CH-4000 Basel (Schweiz)

⁹ Die Aktivität von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}$ wurde gemessen in Lösungen bei $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{PTS}] = 10^{-4}\text{M}$ und $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$, diejenige von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{PTS}$ und $\text{Co}^{\text{III}}\text{PTS} \cdot \text{OH}$ bei $[\text{MePTS}] = 4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ und $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Auf die letztgenannten Bedingungen wurde mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes¹⁰ die in der Figur dargestellte Aktivität von $\text{Co}^{\text{II}}\text{PTS}$ umgerechnet (gemessen wurde bei $[\text{Co}^{\text{II}}\text{PTS}] = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ und $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$). $\text{Ni}^{\text{II}}\text{PTS}$ wurde bei $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{PTS}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ und $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}\text{M}$ untersucht. Im Falle von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{PTS}$ wurde das pH durch Tüpfeln mit konzentrierter NaOH eingestellt (vgl.^{3,11}), in den übrigen Fällen wurden 0,05M Phosphat- (pH 6 bis 8) bzw. Boratpuffer (pH 8 bis 10) verwendet. Daß die Puffer die katalytische Aktivität nicht beeinflussen, wurde durch Messen in Lösungen ohne Pufferzusatz sichergestellt.

¹⁰ P. WALDMEIER und H. SIGEL, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹¹ H. SIGEL und U. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 671.

¹² J. H. WEBER und D. H. BUSCH, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 472.

¹³ Katalytisch aktive Ni^{2+} -Komplexe sind bekannt: R. ZELL und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 870.

¹⁴ J. A. CONNOR und E. A. V. EBSWORTH, *Advances Inorg. Chem. & Radiochem.* 6 (1964) 279; H. B. JONASSEN und H. THIELEMAN, *Z. anorg. allg. Chem.* 320 (1963) 274.

¹⁵ Allerdings muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß $\text{Mn}^{\text{II}}\text{PTS}$ einer der seltenen Fälle ist, in denen das Mn^{2+} -Ion in Spin-gepaartem Zustand vorliegt³.