

Diss. ETH Nr. 7015

**METALLPORPHYRINE  
KOORDINATIONSCHEMISCHE  
EIGENSCHAFTEN  
UND METALLVERTEILUNG IN  
GEOPORPHYRINEN**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von

**FELIX WILHELM FUNK**

Dipl. Chem. ETH

geboren am 30. Januar 1952

von Zürich

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Schneider, Referent  
Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

Zürich 1982

metallporphyrine  
Koordinationschemische Eigenschaften und Metallverteilung in Geoporphyrinen

Felix Wilhelm Funk

## 10. ZUSAMMENFASSUNG

1. Metalleinbau in meso-Tetra-(N-methylpyridyl)porphyrin  
(TMPyP) und Metallaustausch

Die Kinetik des Metalleinbaus in TMPyP wurde untersucht für Mg(II), VO<sup>2+</sup>, Mn(II), Co(II) und Zn(II). Es wurde für alle Aquaionen, erstmals für Mg<sup>2+</sup> und VO<sup>2+</sup>, bestätigt bzw. verifiziert, dass der Einbau in TMPyP etwa 10<sup>8</sup> bis 10<sup>9</sup> mal langsamer verläuft als der Wasseraustausch an den Aquaionen. Die optimale Ligandhülle, welche eine Beschleunigung um den Faktor 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> bewirkt, enthält einzähnig koordiniertes OH<sup>-</sup> oder eine andere Ligandgruppe, welche im koordinierten Zustand protonierbar ist.

Mg(II): Im pH-Bereich 8 bis 10 verläuft der Einbau nach dem Gesetz

$$R = k_{Mg} [Mg^{2+}] + k_{MgOH} [MgOH^+]$$

mit  $k_{MgOH} \approx 10^4 \cdot k_{Mg}$ , wobei  $k_{MgOH} = 0.9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (40 °C,  $\mu = 1$ ). Für Komplexe des Typs M(L)(OH) mit L = Iminodiacetat, Tiron ist die Ligandkatalyse in ähnlichem Masse wirksam.

MgTMPyP zerfällt unterhalb pH 8. Die Stabilitätskonstante K\* wurde bestimmt:

$$K^* = \frac{[MgTMPyP][H^+]^2}{[H_2TMPyP][Mg^{2+}]} = 10^{-12.9}$$

Mg(II) lässt sich in Anwesenheit von Zn(II) einbauen, z.B. bei pH 8 in Gegenwart von EDTA.

Mn(II): Für Mn<sub>aq</sub><sup>2+</sup> wurde im Bereich 7 < pH < 9 das analoge Gesetz wie für Mg<sup>2+</sup> gefunden mit  $k_{Mn} \approx 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{MnOH} = 360 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (25 °C,  $\mu = 1$ ).

Mn<sup>II</sup>TMPyP wird in wässriger Lösung spontan zu Mn<sup>III</sup>TMPyP oxidiert, besonders rasch durch O<sub>2</sub>. Mn<sup>III</sup>TMPyP lässt sich in leicht alkalischem Milieu reversibel mit Dithionit zu Mn<sup>II</sup>TMPyP

reduzieren bzw. mit Hypochlorit zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TMPyP}$  oxidieren. Das Redoxpotential  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMPyP}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{TMPyP}$  wurde zu  $-0.01$  V vs. NWE bestimmt.

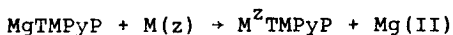
Co(II): Der Einbau von Co(II) und die Oxidation zu  $\text{Co}^{\text{III}}\text{TMPyP}$  können bei Raumtemperatur praktisch nicht separiert werden. Für das Aquaion wurde  $k_{\text{Co}} \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1$ ) ermittelt und die Reihenfolge ligandkatalytischer Wirkung Imidazol < Acetat < Histidin < Tiron  $\approx \text{OH}^-$  abgeschätzt.

Zn(II): Die hohe Reaktivität von  $\text{ZnOH}^+$  ( $k_{\text{ZnOH}} = 2750 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.5$ ) gegenüber  $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}$  ( $k_{\text{Zn}} = 0.082 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) wirkt sich nur bis etwa pH 7 aus, während bei höherem pH die Vernetzung zu trägeren Polynuklearen einsetzt. Acetato-komplexe sind bemerkenswert reaktiv, während Citrat auf den Einbau hindernd wirkt, möglicherweise aufgrund der Bildung polynuklearer Komplexe.

VO<sup>2+</sup>: Der Einbau von  $\text{VO}^{2+}$  wird eingeschränkt durch (i) die Oxidation zu Vanadat (pH > 3), (ii) die Hydrolyse (pH > 4) und (iii) limitierte stereochemische Möglichkeiten infolge des Oxoliganden. Die Effekte (i) und (ii) können unterbunden werden, wenn stabile Komplexe erzeugt werden, die jedoch in der Regel inerte sind als  $\text{VO}_{\text{aq}}^{2+}$ . Relativ günstige Verhältnisse liegen vor, wenn 1:1-Komplexe mit zweizähligen Liganden wie z.B. Tiron bei pH ca. 4 eingesetzt werden.

Es zeigte sich, dass kinetische Studien zur Bildung von Metallporphyrinen ein empfindliches Instrument darstellen zur Erfassung von (i) gemischten Komplexen des Typs  $\text{M(L)(OH)}$ , (ii) Vernetzungen, z.B.  $(\text{Zn})_{\text{p}}(\text{OH})_{\text{q}}^{2\text{p}-\text{q}}$ , (iii) sterischen Verhältnissen in Komplexen, z.B. vollständige/unvollständige Umhüllung usw., (iv) Assoziaten von Porphyrin mit andern gelösten Komponenten.

Der Metallaustausch ist ein noch langsamerer Prozess als der Einbau. Der Austausch



wurde verifiziert für Cu(II), Zn(II) und Ni(II). Aus thermodynamischen bzw. kinetischen Gründen lassen sich die Zentralatome von  $\text{Co}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ ,  $\text{NiTMPyP}$ ,  $\text{CuTMPyP}$  und  $\text{VOTMPyP}$  in Lösung praktisch nicht ersetzen.

Es wurden 110 Austausch-Reaktionssysteme



taxiert bezüglich der thermodynamischen und kinetischen Verhältnisse einschliesslich der Variation der Ligandhüllen von  $\text{M}'$ , wobei geochemisch relevante Verbindungen betrachtet wurden.

## 2. Beurteilung der Metallverteilung in Geoporphyrinen

Die erwähnte Taxation war Grundlage zur Beurteilung der koordinationschemischen Prozesse von Porphyrinen im Meer zwischen Biozone und oberer Sedimentschicht. Aus den Sedimentationszeiten von Metallen und Porphyrinen sowie der Reaktivität der im Meer vorliegenden bzw. möglichen Spezies wird klar, dass jene Schritte, welche im Meer ablaufen, noch nicht die Geoporphyrine als Produkte ergeben. Aus kinetischen Gründen würde man in erster Linie ZnP als Bestandteil frischer Sedimente am Meeresboden erwarten, falls die Reaktanden nicht durch getrennte Adsorption maskiert werden.

In den Sedimenten sollte die Kinetik weniger bestimmend sein. Eine wesentliche Rolle muss das Redoxpotential spielen. In oxidierendem Medium sollten sich  $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$  anreichern, in reduzierendem hingegen NiP und VOP. Letztere Verteilung wird tatsächlich in Erdölen gefunden, und diese werden bekanntlich unter reduzierenden Bedingungen gebildet. Die gefundene und die modellmässig erwartete Metallverteilung in den Geoporphyrinen stimmen somit überein.

## S U M M A R Y

=====

1. Incorporation and exchange of metals in meso-Tetra-  
(N-methylpyridyl)porphyrine (TMPyP)

The kinetics of the metal incorporation in TMPyP have been investigated for Mg(II),  $\text{VO}^{2+}$ , Mn(II), Co(II), and Zn(II). For every aquo ion -for the first time in case of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$ - it was confirmed or verified that the incorporation in TMPyP proceeds approximately  $10^8$  to  $10^9$  times more slowly than the exchange of water with the same aquo ion. The incorporation is accelerated by a factor of  $10^4$  to  $10^5$  when the ligand sphere contains monodentate  $\text{OH}^-$  or any other ligand which can be protonated in its coordinated form.

Mg(II): The incorporation obeys the following rate law between pH 8 and 10:

$$R = k_{\text{Mg}} [\text{Mg}^{2+}] + k_{\text{MgOH}} [\text{MgOH}^+]$$

with  $k_{\text{MgOH}} \approx 10^4 \cdot k_{\text{Mg}}$  and  $k_{\text{MgOH}} = 0.9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (40 °C,  $\mu = 1$ ). For complexes of the form  $\text{M(L)(OH)}$  where L = iminodiacetate, tiron the catalytic effect of the ligand is similarly effective.

MgTMPyP decays below pH 8. The stability constant  $K^*$  has been determined:

$$K^* = \frac{[\text{MgTMPyP}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{TMPyP}][\text{Mg}^{2+}]} = 10^{-12.9}$$

Mg(II) may be incorporated in the presence of Zn(II), e.g. at pH 8 in a solution containing EDTA.

Mn(II): The rate law for the incorporation of  $\text{Mn}^{2+}$  (pH 7 to 9) was found to be analogous to that for  $\text{Mg}^{2+}$  with

$$k_{\text{Mn}} \approx 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ and } k_{\text{MnOH}} = 360 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (25 °C, } \mu = 1 \text{)}.$$

In aqueous solutions  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{TMPyP}$  is oxidized spontaneously to  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ . The reaction proceeds rapidly in the presence of  $\text{O}_2$ .

$\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMPyP}$  may be reduced reversibly by dithionite to  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{TMPyP}$  in slightly basic solutions. The compound is oxidized reversibly to  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TMPyP}$  by hypochlorite. The redox potential for  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMPyP}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{TMPyP}$  was determined to be  $-0.01$  V vs the SHE.

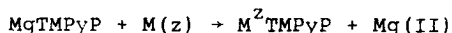
Co(II): The incorporation of Co(II) and the oxidation to  $\text{Co}^{\text{III}}\text{TMPyP}$  can practically not be separated at room temperature. A rate constant  $k_{\text{Co}}$  for the aquo ion could be measured:  $k_{\text{Co}} \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1$ ). The estimated catalytic effect of the ligand increases in the order: imidazole < acetate < histidine < tiron  $\approx \text{OH}^-$ .

Zn(II): The high reactivity of  $\text{ZnOH}^+$  ( $k_{\text{ZnOH}} = 2750 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.5$ ) as opposed to  $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}$  ( $k_{\text{Zn}} = 0.082 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) is effective only up to pH 7. At higher pH values the condensation to less reactive polynuclear complexes becomes more important. Acetato complexes are remarkably reactive, whereas citrate was found to restrict the incorporation, possibly by forming polynuclear complexes.

$\text{VO}^{2+}$ : Three factors limit the incorporation of  $\text{VO}^{2+}$ : (i) oxidation to vanadate ( $\text{pH} > 3$ ), (ii) hydrolysis ( $\text{pH} > 4$ ), and (iii) restricted stereochemical possibilities due to the oxo ligand. Effects (i) and (ii) may be cancelled by the formation of stable complexes which are, however, in general more inert than  $\text{VO}_{\text{aq}}^{2+}$ . Favorable conditions prevail when 1:1 complexes of bidentate ligands, such as tiron, are used at approx. pH 4.

It was demonstrated that kinetic studies of the formation of metalloporphyrins are a sensitive tool for the investigation of: (i) mixed complexes of the form  $\text{M}(\text{L})(\text{OH})$ , (ii) condensation reactions, such as to  $(\text{Zn})_{\text{p}}(\text{OH})_{\text{q}}^{2\text{p}-\text{q}}$ , (iii) stereochemical behaviour in complexes, e.g. complete/incomplete envelopment etc., (iv) association of porphyrins with other solutes.

The exchange of metals is an even slower process than the incorporation. The exchange reaction



was observed for Cu(II), Zn(II), and Ni(II). For thermodynamic and kinetic reasons it is extremely difficult to exchange the central atoms in  $\text{Co}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ ,  $\text{NiTMPyP}$ ,  $\text{CuTMPyP}$ , and  $\text{VOTMPyP}$ .

110 exchange reaction systems of the type



were evaluated with respect to their thermodynamic and kinetic properties, including the variation of the ligand sphere of  $\text{M}'$ . The study took into account geochemically relevant compounds.

## 2. Judgement of the distribution of metals in geoporphyrins

The above investigation enabled the judgement of the coordination chemistry of porphyrins in the sea, between the biozone and the upper sediment level. When the sedimentation times of metals and porphyrins and the reactivity of the prevailing and possible species in the sea are considered, it can be shown that the reaction steps which take place in the sea do not form the geoporphyrins. For kinetic reasons one should expect primarily  $\text{ZnP}$  in fresh sediments on the sea floor if the reaction partners have not been masked by separate adsorption.

Kinetics should be of lesser importance in the sediments, whereas the redox potential is expected to play an essential role. Oxidizing media should favor the enrichment of  $\text{Co}^{\text{III}}\text{P}$  and  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ ; reducing media, however, are expected to yield  $\text{NiP}$  and  $\text{VOP}$ . The latter distribution is found in crude oils which in fact are formed under reducing conditions. An agreement between metal distributions in geoporphyrins as predicted from chemical models and as determined experimentally can therefore be established.