



Doctoral Thesis

## **Kinetik und Mechanismus der Bildung von Kupfer-, Nickel- und Eisenporphyrinen**

**Author(s):**

Blöchlinger, Roman

**Publication Date:**

1975

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000084811> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH 5318

**KINETIK UND MECHANISMUS DER BILDUNG VON  
KUPFER-, NICKEL- UND EISENPORPHYRINEN**

**A B H A N D L U N G**

zur Erlangung des Titels eines Doktors  
der technischen Wissenschaften der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

**ROMAN BLÖCHLINGER**  
Dipl. Chem. ETH

geboren am 17. November 1943  
von Goldingen (Kt. St. Gallen)

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

Clausthal-Zellerfeld  
Bönecké-Druck  
1975

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

In wässrigen Medien wurde der Einfluss der Ligandsphäre von Kupfer(II) und Nickel (II) auf die Bildung der Komplexe mit Tetra - (N - methylpyridyl) - porphin untersucht. Der Einbau von Fe (II) in dasselbe Porphyrin wurde im Medium Dimethylsulfoxid / Aethanol verfolgt.

Zur chemischen Variation der Ligandsphäre wurden im Falle von Cu(II) die Liganden Ammoniak,  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, Acetat, Azid, Tironat und Hydroxid herangezogen. Die beschleunigenden Effekte nehmen in dieser Reihe zu.

Im Falle von Ni(II) wurden bemerkenswerte Effekte nicht mit einzähnigen Liganden allein erzielt, sondern mit den Dipeptiden, Glycylglycin und Glycylsarcosin. Als eigentlich kinetisch wirksame Partikeln wurden mononukleare Hydroxokomplexe erkannt, welche durch Deprotonierung von Ni (II) - Dipeptid - Komplexen entstehen.

Die Stabilität der Komplexe von Ni (II) mit Glycylglycin wurde neu bestimmt.

Im Zusammenhang zeigen die ermittelten kinetischen Daten, dass Geschwindigkeitsunterschiede auf drei Faktoren zurückzuführen sind, nämlich die Bildung der Begegnungskomplexe, das Substitutionsverhalten des Metallkomplexes und die Protonenübertragung vom Porphyrin auf die nähere Umgebung.

Bezogen auf das Aquoion lässt sich durch Aenderung der Ligandsphäre die Reaktivität um 5 bis 7 Grössenordnungen für Cu(II) bzw. Ni(II) steigern.