



Doctoral Thesis

Metallporphyrine, Molybdaenthiokomplexe und deren Doppelschichtassoziate auf Silikagel

Author(s):

Zimmermann, Heinrich

Publication Date:

1984

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000342726> →

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](#).

**METALLPORPHYRINE, MOLYBDAENTHIOKOMPLEXE
UND DEREN DOPPELSCHICHTASSOZIATE
AUF SILIKAGEL**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines

DOKTORS der NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Heinrich Zimmermann

dipl. Chem. ETH

geboren am 12. September 1955

von Aetigkofen (SO) und Brügglen (SO)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Schneider, Referent

Prof. Dr. P. W. Schindler, Koreferent

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die Adsorption von Tetra(N-methylpyridyl)porphyrin und seiner Metallkomplexe (Fe(III), Cu(II)) an amorphem Silikagel wurde in wässriger Lösung, zwischen pH = 2 und 8 untersucht. Metallporphyrine werden besser adsorbiert als das freie Porphyrin und die Adsorption nimmt mit steigendem pH zu, d.h. die Anzahl deprotonierter Silanolgruppen bestimmt im hohen Masse die Menge adsorbierter Porphyrine. Die maximale Beladung von Kupferporphyrin CuP^{4+} auf Silikagel von 1.4(-4) Mol/g entspricht einer monomolekularen Belegung der Oberfläche.

Die Demetallierung des Kupferporphyrins verläuft in Salzsäurelösung rascher als in Schwefelsäure vergleichbarer Acidität: Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Demetallierung beträgt in 8 M HCl mit 4.25 M LiCl bei $T = 25^\circ\text{C}$ 1.31 Std., in 50 % v/v H_2SO_4 bei 38°C 71.7 Std.. Das an Silikagel adsorbierte Kupferporphyrin lässt sich im Dampfgemisch HCl/ H_2O demetallieren, wobei die Ausbaugeschwindigkeit von den Partialdrücken der Reaktanden HCl(g) und H_2O (g) abhängt. Für $p_{\text{HCl}} = 760$ Torr und einer mittleren Oberflächenbelegung von zwei Wasserschichten konnte eine enorm kleine Halbwertszeit der Demetallierung von 4 Minuten gemessen werden. Diese Beschleunigung wird als Auswirkung der räumlichen Einschränkungen in der Bewegung der Reaktanden im Grenzflächenfilm interpretiert.

Eine mit Metallporphyrin dotierte Silikagelgrenzfläche ist noch in der Lage, Gegenionen zu assoziieren und zwar auch negativ geladene mono- oder polynukleare Metallkomplexe (z.B.: Bis-(Brenzcatechin-3,4-disulfonat)ferrat(III) $\text{Fe}(\text{tir})_2^{5-}$, Heptamolybdat $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Solche zweikomponentigen Assoziate sind elektrostatische Doppelschichten, z.B. $(\text{FeP}(\text{Fetir}_2))$. Das Verhältnis von Metallporphyrin MP zu Metallkomplex ML wird einerseits durch den pH der wässrigen Lösung, andererseits durch den fünften axialen Liganden des Metallporphyrins (Eisen(III)-, Zink- und Vanadylporphyrin) bestimmt. Aus sterischen Gründen ist eine Assoziation an der Grenzfläche nur innerhalb gewisser Abstände der mittleren Ebene von Komplexen möglich.

Der trinukleare Komplex $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ wurde im Hinblick auf mögliche Redoxreaktionen $\text{Mo(IV)} \rightleftharpoons \text{Mo(III)}$ untersucht. Es zeigte sich, dass der Komplex in eine zentrale Einheit $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3^{4+}$ und drei periphere Disulfidgruppen zu unterteilen ist. Diese lassen sich durch starke Säuren (Bromwasserstoff

HBr, Toluol-3,4-dithiol $C_7H_8S_2$) substituieren oder durch Oxidation spalten ($RSSR + S_2^{2-} \rightleftharpoons 2 RS^- + 2 S$) und durch Thiole ersetzen. Solche Umsetzungen führten zu einer Reihe neuer Komplexe $Mo_3S(S_2)_3L_3^{2-}$ mit $L =$ Diethyldithiocarbamat dtc^- , 2-thiopyridin tpy^- , Maleonitrildithiolat mnt^{2-} , Brenzcatechin cat^{2-} und Toluol-3,4-dithiolat tdt^{2-} . Unter reduktiven Bedingungen zerfällt der Komplex $Mo_3S(S_2)_6^{2-}$, wobei in einigen Fällen als Endprodukt Molybdändisulfid MoS_2 entsteht. Die Komplexe $Mo_3S(S_2)_3L_3^{2-}$ mit $L = tdt^{2-}$, cat^{2-} und mnt^{2-} zeigen im Cyclischen Voltammogramm im positiven Potentialbereich (vs. $Ag/AgCl/LiCl$ 5 M in Äthanol) reversibles Verhalten, indem $Mo(IV)$ reversibel zu $Mo(V)$ oxidiert wird. Im negativen Potentialbereich zeigt einzig $Mo_3S(S_2)_3(MoS_4)_3^{2-}$ ausgeprägt reversibles bzw. quasi-reversibles Verhalten. Dabei werden die peripheren $Mo(VI)S_4^{2-}$ zu $Mo(V)S_4^{3-}$ reduziert. Die Assoziation des Trinuklearen $Mo_3S(S_2)_6^{2-}$ mit Metallporphyrinen führt zu ungeladenen schwerlöslichen Produkten. Begrenzte Assoziate können an der Silikagelgrenzfläche erzeugt werden, wobei Porphyrine ohne axiale Liganden (Nickel- und Kupferporphyrin) eine ausgeprägtere Assoziation zeigen als solche mit einem fünften axialen Liganden (Vanadyl-, Zink- und Eisen(III)porphyrin). Der Molybdänkomplex an der Silikagelgrenzfläche zeigt eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem homogen gelösten.

ABSTRACT

The adsorption of tetra(N-methylpyridyl)porphyrin and its metal complexes (Fe(III), Cu(II)) on amorphous silica was studied in aqueous solution between pH = 2 and 8. The adsorption of metalporphyrins is stronger than those of porphyrin free base and it increases with increasing pH, i.e. the fraction of deprotonated silanol groups determines the surface concentration of adsorbed porphyrin to a high degree. The maximum concentration of copperporphyrin CuP^{4+} on the silica Merck HR 60 is 1.4(-4) Mol/g and corresponds to a monomolecular surface layer. The demetalation of the copperporphyrin is faster in hydrochloric acid than in sulfuric acid of comparable acidity: the half-life-time of the demetalation in 8 M HCl containing 4.25 M LiCl at 25°C is 1.31 h, whereas it is 71.7 h in H_2SO_4 , 50% v/v, at 38°C. The copperporphyrin on silica can be demetalated in a HCl/ H_2O vapour mixture, whereby the rate of demetalation depends on the partial pressure of the reactants HCl(g) and H_2O (g). In an atmosphere of gaseous HCl (760 Torr) an extremely short half-life-time of the demetalation for four minutes was observed when the surface was covered, on the average, by two water layers. This acceleration is interpreted as the consequence of sterical restriction of the diffusion of the reactants in the interfacial film.

A silica surface endowed with porphyrin is still capable to associate negatively charged mono- and polynuclear metal complexes, e.g. bis(pyrocatechol-3,4-disulfonato)iron(III) $\text{Fe}(\text{tir})_2^{5-}$ and polymolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Binary associates such as $(\text{FeP}^{5+})(\text{Fetir})_2^{5-}$ are electrostatic double layers. The ratio of metalporphyrin MP^{2+} to the metal complex ML^{V-} will depend on the pH of the aqueous solution and the specific metalporphyrin. Low ratios for pyramidal iron(III)-, zinc- and vanadylporphyrins indicate subtle steric effects which determine the distances between the complexes in the double layer. The trinuclear complex $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6$ was investigated with regard to redox reactions $\text{Mo(IV)} \rightleftharpoons \text{Mo(III)}$ and ligand substitution. It appeared that the complex is to subdivide into a central unit $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3^{4+}$ and three peripheric disulfide groups. These groups can be removed by strong acids, cleaved by oxidation ($\text{RS-SR} + \text{S}_2^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{RS}^- + 2 \text{S}^0$), and substituted by thiols. A variety of new complexes $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\text{L}_3^Z$ with L = diethyldithiocarbamate dtc^- , 2-dithiopyridin tpy^- , maleonitrildithiolate mnt^{2-} , pyrocatechol cat^{2-} and

toluol-3,4-dithiol tdt^{2-} were prepared in this way. In strongly reducing media, the complex $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6^{2-}$ decomposes whereby frequently molybdenum-disulfid MoS_2 is formed as the final product. In the cyclic voltammogram the complexes $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3\text{L}^{2-}$ with $\text{L} = \text{tdt}^{2-}$, cat^{2-} and mnt^{2-} show reversible behaviour in the positive potential range (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{LiCl}$ 5 M in Ethanol) where Mo(IV) is reversible oxidised to Mo(V) . In the negative potential range $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3(\text{MoS}_4)_3^{2-}$ shows clearly a quasi reversible behaviour involving electron transfer $\text{Mo(VI)S}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Mo(V)S}_4^{3-}$. The interaction of the trinuclear $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6^{2-}$ with positively charged metalporphyrins yields uncharged, slightly soluble products. Ion association on the silica surface however, is limited to triple ions. Porphyrins without axial ligands (nickel- and copperporphyrin) show stronger association than pyramidal iron(III)-, zinc- and vanadylporphyrin containing an axial ligand. The complex $\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6^{2-}$ is more reactive in the adsorbed state at the silica-solution interface than in homogeneous solution.