

Berechnung der Absorptionsspektren eines Phthalocyanins in verschiedenen Protonierungsstufen und eines Tetrabenzporphins

Von H. D. FÖRSTERLING und H. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

In Lösungen von 4,4', 4'', 4'''-Kupferphthalocyanintetrasulfonat (P) in aciden Lösungsmitteln (Mischungen von Wasser-Schwefelsäure, Schwefelsäure-Oleum, Eisessig-Schwefelsäure, Dioxan-Schwefelsäure) sind protonierte monomere Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ spektroskopisch unterscheidbar. Es ist anzunehmen, daß die Formen durch Anlagerung von Protonen an die N-Atome 1 bis 4 entstehen (Abb. 1, rechts). Die Spektren dieser Formen^{1, 2} sind in Abb. 2 links den Spektren der monomeren nichtprotonierten Form (P)^{1, 2, 3} und des Zinktetrabenzporphins (T)⁴ gegenübergestellt. In den Bereichen, wo die Spektren nicht gezeichnet sind, konnten sie wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels nicht gemessen werden.

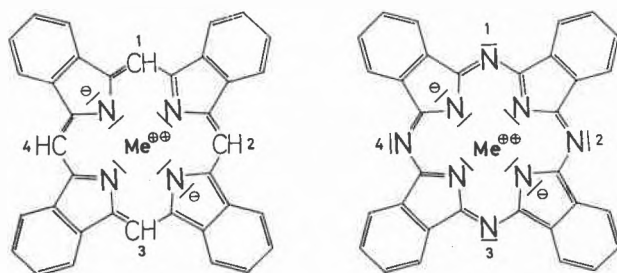


Abb. 1. Molekülgerüst von Me-Tetrabenzporphin und Me-Phthalocyanin (Me = Metall)

¹ U. AHRENS und H. KUHN, *Z. physik. Chem.* 37 (1963) 1.

² Der Farbstoff, der uns in dankenswerter Weise von der Giba AG zur Verfügung gestellt worden war, wurde bei den Versuchen in Zit. 1 bei 1 Torr und Zimmertemperatur über konz. H_2SO_4 getrocknet; die Extinktionskoeffizienten wurden unter der Annahme berechnet, daß das so erhaltene Präparat reines Cu-Phthalocyanin-Natriumtetrasulfonat sei. Nachdem uns Herr Prof. Dr. O. KRATKY, Graz, darauf aufmerksam gemacht hat, daß sich letzte Wasserreste aus dem Präparat praktisch nicht entfernen lassen, bestimmte freundlicherweise Herr Dr. W. SPERLING auf elektrolytischem Weg den Kupfergehalt einer Probe des Präparats, nachdem die organische Substanz durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure zerstört worden war. Danach ergab sich ein Gehalt der Probe von 86% Cu-Phthalocyanin-Natriumtetrasulfonat; die ϵ -Werte der in Zit. 1 gegebenen Spektren wurden daher hier mit dem Faktor $\frac{1}{0.86} = 1,16$ multipliziert.

³ UV-Bereich des Spektrums von 4,4', 4'', 4'''-Cu-Phthalocyanin-Natriumtetrasulfonat in einer Mischung von 65 Gewichts-% Äthanol in Wasser nach U. AHRENS (unveröffentlicht).

⁴ E. SCHNABEL und W. SPERLING, unveröffentlicht. Dieses Spektrum (gemessen mit Cary 14) unterscheidet sich von dem von M. GOUTERMAN (*J. Mol. Spectroscopy* 6 [1961] 138) gegebenen darin, daß alle Banden stärker sind (so ist die Oszillatorenstärke der Bande bei 432,5 $m\mu$ nach SCHNABEL und SPERLING 1,6, nach GOUTERMAN 0,9). SCHNABEL und SPERLING haben das Präparat nach der Vorschrift von LINSTEAD und WEISS (*J. Chem. Soc.* 1950, 2975) hergestellt; da der Farbstoff aus der Lösung der Reaktionsprodukte in Pyridin bei Zugabe von Methanol amorph und unrein ausfiel, wurde jedoch abweichend von jener Vorschrift die Fällungskristallisation dadurch eingeleitet, daß die Lösung, die Pyridin und Methanol im Volumenverhältnis 1:1,9 enthielt, bei 60 bis 70°C gehalten wurde. Die dann ausfallenden blaurot glänzenden Kristalle wurden durch Sublimation im Vakuum über Stickstoff gereinigt.

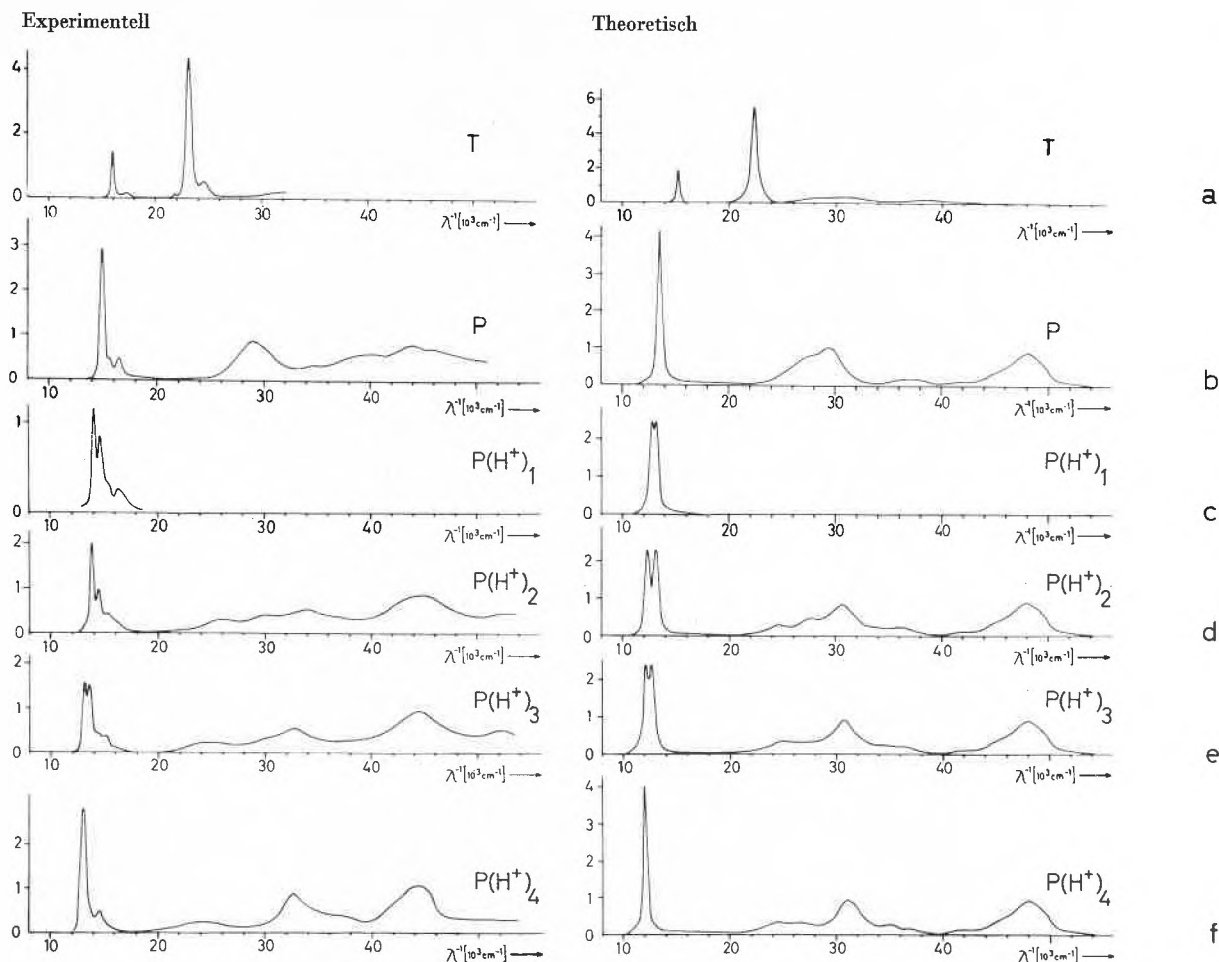


Abb. 2. Absorptionsspektren der Metallkomplexe des Tetrabenzporphyrins (T), des Phthalocyanins (P) und der protonierten Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ (links: experimentell, rechts: theoretisch). Abszisse: Wellenzahl $1/\lambda$; Ordinate: molarer Extinktionskoeffizient ϵ in $[10^5 \text{ l}/(\text{Mol} \cdot \text{cm})]$. Die experimentellen Kurven beziehen sich auf Zn-Tetrabenzporphyrin in Pyridin (a); 4,4', 4'', 4'''-Cu-Phthalocyaninnatriumtetrasulfonat in einer Mischung von 65 Gewichts-% Äthanol und 35 Gewichts-% H_2O (b), in einer Mischung von 8,65 Gewichts-% H_2SO_4 , 82,53 Gewichts-% Eisessig und 8,82 Gewichts-% H_2O nach Korrektur für 16% Assoziatgehalt des Farbstoffs gemäß Zit. 1 (c), in 10,29 molarer H_2SO_4 in H_2O (d), in 14,35 molarer H_2SO_4 in H_2O (e), in H_2SO_4 mit 5,69 Gewichts-% freiem SO_3 (f)

Auf Grund des eindimensionalen Elektronengasmodells lassen sich Lage und Struktur der Banden dieser Stoffe im Sichtbaren ermitteln¹. Für eine Berechnung des gesamten π -Elektronenspektrums ist eine verfeinerte Betrachtung notwendig, in der die Kopplung der π -Elektronenübergänge berücksichtigt wird. Eine solche Betrachtung ist im Falle des Farbstoffes P durchgeführt worden⁵. Auf Grund des zweidimensionalen Elektronengasmodells wurden zunächst die Bindungsabstände festgelegt und dann der Absorptionsverlauf berechnet, wobei die Sulfogruppen unberücksichtigt blieben; das berechnete Spektrum ist in Abb.2b rechts dargestellt.

Die Betrachtung wurde nunmehr auf die Verbindung T und die Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ übertragen; im Falle der Protonierungsstufe $P(H^+)_2$, wo im Gegensatz zu den anderen Fällen zwei Isomere (Protonierung an den Stellen 1,2 oder 1,3 in Abb. 1,

rechts) in Betracht gezogen werden müssen, wurde zur Berechnung des Spektrums willkürlich nur die an den Stellen 1,3 protonierte Form zugrunde gelegt.

Im Falle der Verbindung T wurde vereinfachend angenommen, daß die Bindungen alle gleich lang wie die entsprechenden Bindungen in P sind; den C-C-Bindungen im Innenring wurde die Länge 1,39 Å zugeschrieben. Im übrigen wurde, wie in Zitat 5 näher beschrieben, vorgegangen. Das sich so ergebende Spektrum stimmt mit dem experimentellen Spektrum gut überein (Abb.2a). Die beim Übergang von T nach P entstehende bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande hängt damit zusammen, daß die Elektronenwelle im obersten besetzten Zustand an den Stellen 1 bis 4 je einen Knoten hat, was im Falle des nächsthöheren Zustandes nicht zutrifft. Werden also an diesen Stellen die CH-Gruppen durch die elektronegativeren N-Atome ersetzt, so wird der letztere Zustand stärker stabilisiert als der erstere.

⁵ H. MARTIN, H. D. FÜRSTERLING und H. KUHN, *Tetrahedron* 19 (1963) Suppl. 2, S. 243.

Umgekehrt ist bei der Ermittlung der Lichtabsorption der Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$, $P(H^+)_4$ zu berücksichtigen, daß den protonierten N-Atomen eine größere Elektronegativität zuzuschreiben ist als den unprotonierten. Im zweidimensionalen Elektronengasmodell muß also der atomare Potentialtopf eines protonierten äußeren N-Atoms tiefer sein als der eines nichtprotonierten N-Atoms.

Mit a sei der Betrag bezeichnet, um den der Atompotentialtopf eines Heteroatoms tiefer ist als der eines Kohlenstoffatoms. Es wurde angenommen, daß die Tiefen a im Fall eines nichtprotonierten bzw. protonierten N-Atoms im Verhältnis der Werte stehen, die im eindimensionalen Elektronengasmodell den Heteroatom-Störungsparametern A der nichtprotonierten bzw. protonierten äußeren N-Atome zugeschrieben worden sind¹.

Zur Vereinfachung der Rechnung wurde weiter angenommen, daß die Wellenfunktionen der π -Elektronenzustände der protonierten Formen praktisch durch die Wellenfunktionen des Farbstoffes P ersetzt werden können. Die Änderung der Energiewerte beim Übergang von der nichtprotonierten Form zu den protonierten Formen wurde auf Grund der einfachen Störungstheorie berechnet. Ferner wurde angenommen, daß alle Übergangsmomente und Kopplungsintegrale im Falle der protonierten Formen gleich groß sind wie im Falle der unprotonierten Form. Diese Annahmen konnten durch Vergleich der Werte der Übergangsmomente und Kopplungsintegrale von P und T begründet werden.

Es ergeben sich dann für die Formen $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$ und $P(H^+)_4$ die theoretischen Spektren in Abb. 2 c bis f. Die Formen der berechneten Absorptionsbanden in Abb. 2 sind nicht unabhängig davon, wie groß die Dämpfungskonstanten der Oszillatoren gewählt werden, die man in dem zugrunde gelegten Modell den einzelnen π -Elektronenübergängen zuordnet. Bekanntlich ergeben sich mit zunehmender Größe dieser Dämpfungskonstanten zunehmend breitere und niedrigere Banden; doch ist die Fläche, welche im Bereich einer Bande von der Absorptionskurve mit der Frequenzachse eingeschlossen wird, und damit die berechnete Oszillatorenstärke der Bande, unabhängig von der Wahl der Dämpfungskonstanten. In den in Abb. 2 betrachteten Fällen wurde allen Oszillatoren, die für die Banden im ultravioletten Bereich maßgebend sind, je derselbe Wert der Dämpfungskonstanten zugeschrieben, bei den Banden im sichtbaren Bereich die Hälfte [$P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$] bzw. ein Viertel [T , P , $P(H^+)_4$] dieses Wertes.

Der Vergleich der experimentellen und der berechneten Spektren in Abb. 2 zeigt, daß sich die Maxima der langwelligen Bande von P mit zunehmendem Protonierungsgrad nach längeren Wellen hin verschieben und daß diese Bande bei $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$ und $P(H^+)_3$ zwei Maxima besitzt. Die Größe der Verschiebung und der

Tabelle 1. Wellenlängen der Absorptionsmaxima λ_{max} und Oszillatorenstärken f von T, P, $P(H^+)_1$, $P(H^+)_2$, $P(H^+)_3$ und $P(H^+)_4$

Molekül	Experimentell		Theoretisch	
	λ_{max} [m μ]	f	λ_{max} [m μ]	f
T	628	0,3	660	0,3
	433	1,4	450	2,2
	312	0,5	330	0,7
P	674	0,9	740	1,3
	345 } 287 }	2,0	340 } 280 }	2,6
$P(H^+)_1$	709 } 683 }	0,7	780 } 760 }	1,3
$P(H^+)_2$	726 } 694 }	0,9	810 } 760 }	1,2
	390 } 330 }	1,1	410 } 360 }	0,8
	293	1,3	330	1,7
$P(H^+)_3$	762 } 738 }	0,9	820 } 790 }	1,1
	410	0,5	400	0,6
	306	1,7	330	1,9
$P(H^+)_4$	769	1,1	820	1,1
	415	0,6	410 } 380 }	0,7
	307	2,1	320	1,8

Aufspaltung werden von der Theorie richtig wiedergegeben; allerdings sind die berechneten Werte der Wellenlänge der Absorptionsmaxima um etwa 60 m μ größer als die gemessenen. Bei den experimentellen Spektren treten auf der kurzwelligen Seite der langwelligen Bande Nebenbanden auf, die als Schwingungsbanden zu deuten sind¹ und von der hier betrachteten Theorie, in der die Schwingung nicht berücksichtigt wird, naturgemäß nicht wiedergegeben werden. Die langwellige Ultraviolettbände von P wird von mehreren π -Elektronenübergängen hervorgerufen; diese Übergänge liegen so dicht beieinander, daß bei der angenommenen Dämpfung nur eine einzige breite Bande erscheint; bei den protonierten Formen liegen die entsprechenden Übergänge weiter auseinander und erscheinen daher bei gleicher Dämpfung als getrennte Banden, wobei die kürzerwellige die größere Intensität hat. Dieser Effekt wird bei den experimentellen Spektren tatsächlich beobachtet. Es ist bemerkenswert, daß nicht nur die Wellenlängen, sondern auch die Oszillatorenstärken der berechneten Banden mit denen der beobachteten Banden gut übereinstimmen (Tabelle 1). Im Bereich unterhalb 250 m μ treten in den gemessenen und berechneten Spektren weitere Banden auf; Lage und Intensität dieser Banden sind vom Protonierungsgrad nur wenig abhängig.