

162. Phtalocyanine in wässriger Lösung I

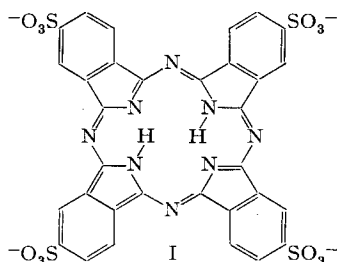
von Klaus Bernauer und S. Fallab

(31. V. 61)

Makrocyclische Systeme mit vier Pyrrolringen sind in der Natur sehr weit verbreitet und haben infolge ihrer biologisch wichtigen Funktionen immer wieder das Interesse der Forschung auf sich gezogen. Solche Verbindungen können in Form ihrer Metallchelate Wirkungsgruppen von Fermenten darstellen¹⁾. Am häufigsten wird die Funktion des zentralen Metallions in diesen Komplexen von Magnesium oder Eisen übernommen, doch konnten auch Kupfer²⁾, Mangan³⁾, Vanadium⁴⁾ und Kobalt nachgewiesen werden.

In Anbetracht der biologischen Bedeutung dieser metallionenhaltigen Ligandensysteme ist es überraschend, wie wenig wir bis heute über all die Probleme wissen, die mit der Bildung dieser Komplexe in Zusammenhang stehen⁵⁾. So sind – um nur ein Beispiel zu nennen – zwar die Basizitäten der nicht protonierten Pyrrolstickstoffatome einiger Porphyrine in wässriger Lösung bekannt⁶⁾, über die Eigenschaften von Porphyrinen als Säuren dagegen wissen wir nur sehr wenig. Die Kenntnis dieser Säure-Basen-Gleichgewichte ist aber zur Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten wie auch bei Untersuchungen über den Mechanismus der Metallkomplexbildung unerlässlich.

Wir machten es uns deshalb zur Aufgabe, diesen ganzen Problemkreis an einer wasserlöslichen Modellverbindung zu studieren; als solche wählten wir vierfach sulfuriertes Phtalocyanin⁸⁾ (I = vierwertiges Anion H₂PTS).



Die Ergebnisse solcher Modellversuche berechtigen zwar – auch bei sehr weitgehender Ähnlichkeit der Struktur – immer nur in beschränktem Ausmass zu Analogie-

¹⁾ B. FLASCHENTRÄGER, *Physiologische Chemie*, Berlin 1951, Band I, S. 851.

²⁾ H. FISCHER & J. HILGER, *Z. physiol. Chem.* **138**, 49 (1924).

³⁾ D. C. BORG & G. C. COTZIAS, *Nature* **182**, 1667 (1958).

⁴⁾ H. J. BIELIG & E. BAYER, *Liebigs Ann. Chem.* **580**, 135 (1953); A. TREIBS, *Angew. Chem.* **49**, 682 (1936).

⁵⁾ J. N. PHILLIPS, *Rev. pure appl. Chemistry (Australia)* **10**, 35 (1960).

⁶⁾ A. NEUBERGER & J. J. SCOTT, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **213**, 307 (1952).

⁷⁾ W. K. McEVEN, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1124 (1936).

⁸⁾ Im folgenden unter Vernachlässigung der vier negativen Ladungen der Sulfogruppen als H₂PTS abgekürzt.

schließen, können aber trotzdem wertvolle Hinweise für die Reaktivität der entsprechenden natürlichen Partikel im natürlichen Milieu ergeben.

Da uns für unsere Untersuchungen über das Verhalten von H_2PTS und $MePTS$ in wässriger Lösung die spektrophotometrische Methode am besten geeignet schien, studierten wir zunächst die Absorptionsspektren dieser Verbindungen genauer. Dabei fiel auf, dass sich diese Spektren, in wässriger Lösung gemessen, von denjenigen der nichtsulfierten Verbindungen in nichtwässrigem Milieu stark unterscheiden⁹⁾. Dass diese Unterschiede aber bereits in 50-proz. Äthanol oder in wässriger Lösung bei erhöhter Temperatur fast vollständig verschwinden, zeigt, dass die vier Sulfogruppen mit ihren negativen Ladungen, wenn überhaupt, nur von geringem Einfluss auf das für die Lichtabsorption verantwortliche π -Elektronensystem sein können (Fig. 1).

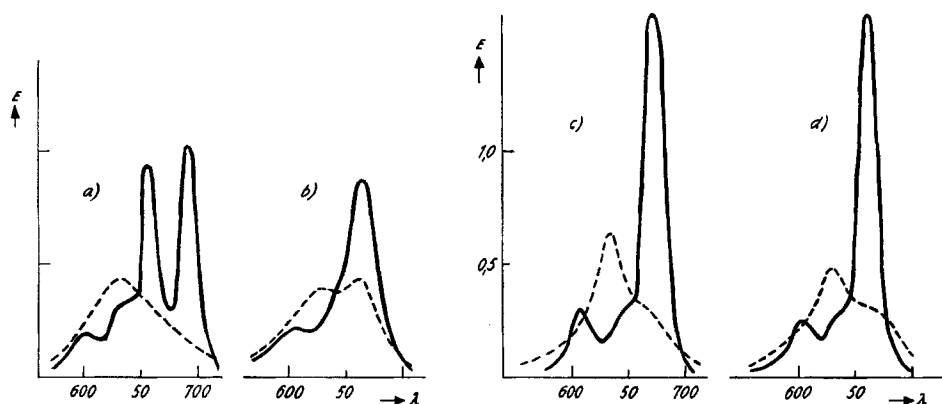


Fig. 1. Absorptionsspektren der Phthalocyanin-tetrasulfonsäuren

- a) H_2PTS
 b) $CoPTS$
 c) $ZnPTS$
 d) $CuPTS$
- in Wasser
 ————— in 50-proz. Äthanol

Konzentrationen a-d: $5,5 \cdot 10^{-6} M$

Wir vermuteten nun, dass in Analogie zu vielen in der Literatur beschriebenen Fällen von Dimerisierung geladener Farbstoffmolekeln in wässriger Lösung auch unsere Verbindungen, trotz der hohen negativen Ladung und der damit verbundenen elektrostatischen Abstossung, in Wasser als Dimere vorliegen.

SHEPPARD & GEDDES¹⁰⁾ zeigten auf Grund der konzentrationsabhängigen Veränderungen des Absorptionsspektrums sulfurierter Zinkphthalocyanine, dass eine solche Dimerisierung in wässriger Lösung bei sulfurierten Phthalocyaninen ganz allgemein wahrscheinlich ist. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen KOBAYASHI, TORII & FUKADA¹¹⁾, von deren Versuchen wir nach Beendigung dieser Arbeit Kenntnis erhielten. Sie stellten fest, dass durch Adsorption dieser Verbindungen an makromoleku-

⁹⁾ J. S. ANDERSON & R. P. LINSTAD, *J. chem. Soc.* 1938, 1151; R. P. LINSTAD, *ibid.* 1952, 4846; P. E. FIELDING & F. GUTMANN, *J. chem. Physics* 26, 411 (1957).

¹⁰⁾ S. E. SHEPPARD & A. L. GEDDES, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 1995 (1944).

¹¹⁾ H. KOBAYASHI, Y. TORII & N. FUKADA, *J. chem. Soc. Japan* 87, 694 (1960).

lare oberflächenaktive Stoffe das Gleichgewicht auf die Seite des Monomeren verschoben wird¹²⁾.

Für unsere weiteren Untersuchungen über die Reaktivität von H_2PTS und $MePTS$ war es nun von Bedeutung, die Stabilität dieser Assoziate in wässriger Lösung zu kennen. Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten wurde der molare Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge der maximalen Absorption des in wässriger Lösung bei höherer Temperatur vorliegenden Monomeren bestimmt und gegen $-\log c_{total}$ aufgetragen, wobei c_{total} die molare Gesamtkonzentration des Farbstoffs bedeutet. Aus dem Wendepunkt der erhaltenen Kurve lässt sich direkt die Assoziationskonstante entnehmen.

Zur Bestimmung von c_{total} wurde die zur vollständigen Bildung von $ZnPTS$ und $CuPTS$ benötigte Metallionenkonzentration gemessen.

Die Möglichkeit einer stärkeren Assoziation, über die Stufe des Dimeren hinaus, konnte im untersuchten Konzentrationsbereich von 10^{-7} – 10^{-5} Mol/l durch die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit des Monomeren von der Gesamtkonzentration ausgeschlossen werden. Figur 2 zeigt am Beispiel des $ZnPTS$, dass die Messpunkte mit den berechneten Werten (ausgezogene Kurve) gut übereinstimmen¹³⁾.

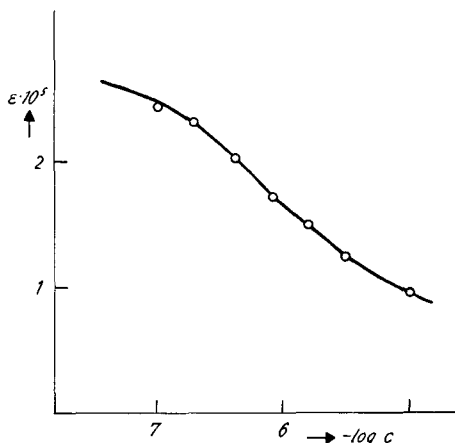


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit von E_{max} bei $ZnPTS_{monomer}$

Auf diese Weise wurden die Dimerisierungskonstanten von H_2PTS , $CuPTS$, $ZnPTS$ und $CoPTS$ bestimmt. Zu den in der Tabelle zusammengestellten Werten ist zu bemerken, dass nur diejenigen von $ZnPTS$ und $CoPTS$ mit einer befriedigenden Genauigkeit ermittelt werden konnten, da nur in diesen Fällen eine Spaltung des Dimeren zu ca. 90% bei spektrophotometrisch noch messbaren Konzentrationen erreicht werden konnte. Bei H_2PTS und $CuPTS$ betrug die messbare Spaltung maximal etwa 50–60%.

¹²⁾ Der Einfluss der Assoziation sulfurierter Phtalocyanine auf die Absorptionsspektren wurde kürzlich auch von H. KUHN, *Chimia* 15, 53; 56, Fussnote 7 (1961), erwähnt.

¹³⁾ Eine vorläufige Untersuchung über die Reaktivität von H_2PTS in konzentrierteren Lösungen (10^{-2}) gegenüber basischen Reagenzien lässt dagegen auf eine wesentlich stärkere Assoziation schliessen.

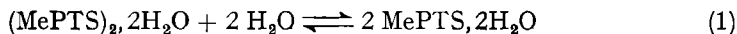
Im Vergleich zu anderen dimeren Farbstoffionen sind die hier gefundenen Stabilitäten überraschend gross, insbesondere wenn man die hohe negative Ladung der gebildeten dimeren Partikel berücksichtigt¹⁴⁾.

Dimerisierungskonstanten

	H ₂ PTS	CoPTS	CuPTS	ZnPTS
<i>t</i> °C . . .	62	58	61	58
log <i>K</i> . .	7 ± 0,2	5,3 ± 0,05	7,2 ± 0,2	6 ± 0,05

Dass tatsächlich alle Sulfogruppen bei den pH-Werten der untersuchten Lösungen vollständig dissoziiert vorliegen, konnte durch Titration der freien Säure bewiesen werden; schon bei kleinen pH-Werten werden genau 4 Äquivalente NaOH verbraucht. Durch die negative Ladung wird es daher verständlich, weshalb diese Assoziate trotz ihrer grossen Stabilität im Vergleich zu anderen dimeren Farbstoffionen viel empfindlicher auf Änderungen der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels reagieren. So beträgt der Anteil des Dimeren von H₂PTS bei einer Gesamtkonzentration von 10⁻⁶ in 30-proz. Äthanol bei 25° weniger als 3%. Die Gleichgewichtskonstante beträgt dementsprechend in diesem Milieu ~10⁴. Errechnet man aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren die Gleichgewichtskonstante in Wasser bei derselben Temperatur, so erhält man einen Wert von 10⁹. Somit ist log (*K*/*K*₀) ~ 5, wobei *K* die Dimerisierungskonstante in 30-proz. Äthanol, *K*₀ diejenige in Wasser bedeutet. Der Wert für Thionin beträgt unter den gleichen Bedingungen 1,8¹⁵⁾.

Ein Vergleich der verschiedenen Dimerisierungskonstanten (s. Tabelle) lässt überdies die interessante Tatsache erkennen, dass Metallkomplexe, von denen bekannt ist, dass sie auch an der sechsten Koordinationsstelle Ligandmolekeln noch verhältnismässig stark zu binden vermögen, relativ instabile Dimere bilden. So lässt sich annehmen, dass durch Anlagerung einer zweiten Wassermolekel die monomere Form der Komplexe ZnPTS und CoPTS stabilisiert wird (1), woraus sich umgekehrt die unge-



fähre Stabilität der Bindungen zwischen dem komplex gebundenen Metallion und der an der sechsten Koordinationsstelle haftenden Wassermolekel abschätzen lässt. Dass (CuPTS)₂ und (H₂PTS)₂ ungefähr dieselbe Stabilität besitzen, stimmt mit dieser Annahme überein, denn Kupferkomplexe sind nach Anlagerung von vier Liganden koordinativ praktisch abgesättigt. Gleichzeitig ist diese Tatsache ein Hinweis dafür, dass der Einbau von Metallionen in H₂PTS für die Stabilität der entsprechenden Dimeren von geringer Bedeutung ist, wenn man von der zusätzlichen Koordinationsmöglichkeit des Monomeren absieht.

Man wird nun erwarten, dass die Absorptionsspektren der Monomeren in Wasser, die sich aus den Gleichgewichtskonstanten und den molaren Extinktionskoeffizienten berechnen lassen, mit denjenigen in 50-proz. Äthanol, wie sie in Figur 1 dargestellt sind, ungefähr übereinstimmen. Für die untersuchten Metallkomplexe trifft dies tat-

¹⁴⁾ Eine Erklärung hierfür ist wohl vor allem in der hohen Symmetrie der Molekeln und in ihrem ausgedehnten π-Elektronensystem zu suchen. Von SHEPPARD & GEDDES¹⁰⁾ wird auch die Möglichkeit einer Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbildung diskutiert.

¹⁵⁾ E. RABINOWITCH & L. F. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 63, 69 (1941).

sächlich zu. Bei der metallfreien Verbindung hingegen lassen sich starke Unterschiede erkennen. In alkoholischer Lösung besitzt H_2PTS hauptsächlich zwei intensive Banden, die bei den Metallkomplexen in eine einzige zusammenfallen. Diese Aufspaltung lässt sich aus der niedrigeren Symmetrie der Molekel verstehen, welche durch die an zwei gegenüberliegenden Pyrrolstickstoffatomen stehenden H-Atome bewirkt wird. Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, zeigt das Absorptionsspektrum des Monomeren in wässriger Lösung diese Aufspaltung nicht mehr; es ist demjenigen der Metallkomplexe sehr ähnlich. Da das Spektrum des Monomeren infolge der Unsicherheit der Konstanten nicht genau bestimmt werden kann, wählten wir in Figur 3 dasjenige einer $2 \cdot 10^{-7}$ M-Lösung bei 58° , welche zwischen 40 und 50% Monomeres enthält. Da das Dimere bei der maximalen Absorption des Monomeren eine verhältnismässig geringe, unspezifische Absorption besitzt, ist dies für die folgenden Überlegungen aber nicht von Bedeutung. Zum Vergleich ist auch das Spektrum des Monomeren in 50-proz. Alkohol bei der gleichen Temperatur eingezeichnet.

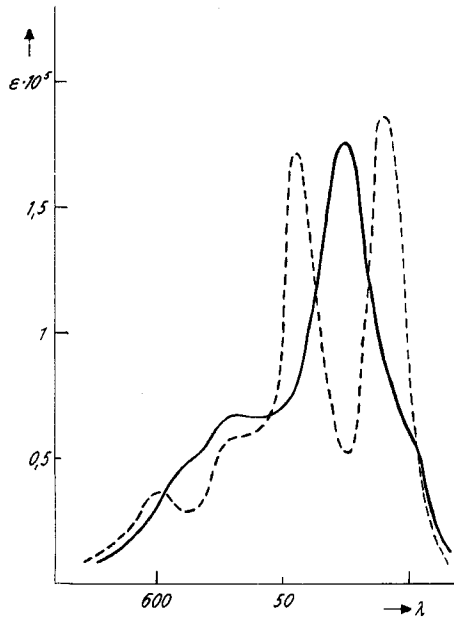


Fig. 3. Absorptionsspektren von $H_2PTS_{monomer}$

— $2 \cdot 10^{-7}$ M in Wasser
 - - - $5,5 \cdot 10^{-6}$ M in 50-proz. Äthanol

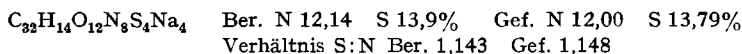
Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von $H_2PTS_{monomer}$ und $MePTS_{monomer}$ in Wasser deuten wir dahin, dass an der H_2PTS -Molekel eine strukturspezifische Hydratisierung erfolgt, bei welcher die beiden Pyrrolwasserstoffatome in einer Weise beteiligt sind, die die Molekel wieder der vierzähligen Symmetrie der Metallkomplexe näher bringt. Eine Bestätigung dieser Vermutung sehen wir darin, dass die Unterschiede zwischen einer wässrigen und einer alkoholischen Lösung von H_2PTS bei hohen pH-Werten verschwindet; in beiden Fällen tritt dann nur noch eine Bande auf.

Infolge der zusätzlichen zentral gelegenen negativen Ladungen ist es verständlich, dass, wie wir fanden, die Partikel H_2PTS^- auch in Wasser monomer vorliegt.

Über die Dissoziation der N-H-Bindung im H_2PTS werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

Experimentelles. – *Phthalocyanin-tetrasulfonat.* LINSTEAD¹⁶⁾ erhielt durch Erhitzen von o-Cyanobenzamid mit Antimon metallfreies Phthalocyanin. Zur Darstellung von H_2PTS führten wir die gleiche Reaktion mit einem sulfurierten Ausgangsmaterial durch. 5 g 4-Sulfophtalsäure-triammoniumsalz¹⁷⁾ wurden mit 6 g Harnstoff und 0,2 g fein verteiltem Antimon auf 195–200° erhitzt. Nach etwa 30 Min. begann sich die Schmelze grün zu färben. Nach ca. 2 Std. wurden nochmals 6 g Harnstoff zugegeben und die Temperatur so lange auf 200–210° gehalten, bis die Reaktionsmasse dick und spröde geworden war. Sie wurde fein zerrieben und so lange mit kochendem Wasser extrahiert, bis der Filtrückstand nicht mehr grün, sondern gelbbraun gefärbt war. Die Lösungen wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und filtriert. Der Farbstoff liess sich nun mit BaCl_2 als Bariumsalz aus der Lösung ausfällen. Dieses wurde abzentrifugiert und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde es in Wasser suspendiert, mit einer ausreichenden Menge eines Kationenaustauschers Dowex-50 versetzt und 1 Std. geschüttelt. Dabei ging der Farbstoff als freie Sulfosäure in Lösung. Diese Lösung wurde nach dem Abtrennen des Ionenaustauschers mit NaOH neutralisiert und das Natriumsalz von H_2PTS mit NaClO_4 ausgefällt. Zur Reinigung wurde wiederholt umgefällt und schliesslich das NaClO_4 durch Kochen mit Äthanol entfernt.

Da diese Darstellung von H_2PTS nur in kleinen Ansätzen gelingt und sehr geringe Ausbeuten liefert, haben wir 20 Ansätze mit den anfangs angegebenen Mengen gemeinsam aufgearbeitet und erhielten dabei 2,15 g H_2PTS -Tetranatriumsalz, was einer Ausbeute von 2,5% entspricht. Die Reinheit der Verbindung wurde durch eine Verbrennungsanalyse bestätigt.



Darstellung von MePTS: Zur Darstellung der Metallkomplexe wurden H_2PTS -Lösungen bekannter Konzentration mit einem geringen Überschuss einer Metallsalzlösung versetzt und so lange auf 45° erwärmt, bis sich im Absorptionsspektrum keine Veränderung mehr feststellen liess. Darauf wurden die überschüssigen Metallionen mit Hilfe von Kationenaustauscher entfernt, die Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und schliesslich auf das gewünschte Volumen verdünnt.

Alle spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem UNICAM-Spektrophotometer SP 500 ausgeführt, die Schichtdicke der gemessenen Lösungen betrug je nach Konzentration 0,1, 1 oder 4 cm.

Herrn Prof. H. ERLÉNMEYER sind wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. B. PRIJS für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts dankbar. Frl. U. MÜLLER danken wir für die sorgfältige Durchführung vieler spektrophotometrischer Messungen.

SUMMARY

The behaviour of metal-free phthalocyanine-tetrasulfonate and some metal derivatives in aqueous solution has been investigated. It was found that most of these compounds dimerize in diluted aqueous solution. The stabilities of these dimers have been determined by spectrophotometric measurements.

Universität Basel,
Institut für anorganische Chemie

¹⁶⁾ G. T. BYRNE, R. P. LINSTEAD & A. R. LOWE, J. chem. Soc. 1934, 1017.

¹⁷⁾ A. RÉE, Liebigs Ann. Chem. 233, 216 (1886).