

Massenspektrometrische Untersuchungen von Phthalocyaninen $Pc—MeX_n$

Von

K. Varmuza, G. Maresch und A. Meller

Aus den Instituten für Allgemeine Chemie und für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien, Österreich,

und dem

Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Dezember 1973)

Mass Spectrometric Investigation of Phthalocyanines $Pc—MeX_n$

Phthalocyanines $Pc—Me(III)X$ and $Pc—Me(V)X_3$ were obtained by reacting anhydrous metal halides with phthalodinitrile and di-lithium-phthalocyanine, resp. A phthalocyanine containing niobium(V) was prepared for the first time. Mass spectrometric investigation of the products formed show the molecular ion in the case of chloro-aluminum-, chloro-indium- and tribromo-niobium-phthalocyanine. The mass spectra of chloro-scandium-, chloro-yttrium- and tribromo-tantalum-phthalocyanine showed neither peaks of the molecular mass nor metal containing fragments of the phthalocyanine structure. Mass spectrometric results seem to depend critically on the purity of the compounds employed.

Die erstmalige Herstellung eines Halogeno-triisindolo-hexaazaboraphenalens (d. h. eines phthalocyaninartigen Borkomplexes, in dem das Zentralatom — im Gegensatz zu den Phthalocyaninen — nur von drei Isoindolylresten umgeben ist¹), ließ es von Interesse erscheinen, Phthalocyaninkomplexe weiterer drei- und auch fünfwertiger Metalle herzustellen und zu studieren. Dabei bot sich die Massenspektrometrie als besonders geeignetes Instrument für die Untersuchung der gebildeten Produkte an. Als Ausgangsverbindungen wurden die wasserfreien Halogenide gewählt, zumal bei bisherigen Arbeiten Phthalocyanine des Scandiums und Yttriums nur aus hydratisierten Chloriden dargestellt wurden^{2,3} bzw. entsprechende Phthalocyanine mit Kristallwasser bekannt⁴ sind. Phthalocyanine von Niob(V) und Tantal(V) sind unseres Wissens bislang überhaupt nicht beschrieben

worden, und die Resultate einer Arbeit⁵, nach der durch Umsetzung von NbCl_5 und TaCl_5 mit Phthalodinitril Niob(II)- bzw. Tantal(II)-Phthalocyanin entstehen soll, erscheinen uns als nicht gesichert. Die ebenfalls untersuchten Verbindungen Chlorindiumphthalocyanin⁶ und Chloraluminiumphthalocyanin⁷ sind bekannt.

Massenspektrometrische Untersuchungen von Phthalocyaninen sind bisher in der Literatur nur spärlich vertreten. Kupferphthalocyanin (PcCu) sowie chlorierte und bromierte Produkte lieferten schlecht reproduzierbare Massenspektren mit zahlreichen Ionen aus thermischen Zersetzungsprodukten^{8, 9, 10}. Das Molybdänphthalocyanin PcMoO lieferte im Massenspektrum charakteristische einfach und doppelt geladene Molekülionen¹¹. Mit Hilfe der Elektronenanlagerungs-Massenspektrometrie¹² konnten bei mehreren (chlorierten) Phthalocyaninen deutliche Molekülpeaks registriert und Reinheitsuntersuchungen der Produkte ausgeführt werden.

Chloraluminium-, Chlorindium- und das erstmals hergestellte Tribromniobphthalocyanin zeigten in den Massenspektren jeweils die Molekülpeaks und charakteristische metallhaltige Fragmente des Phthalocyaninskeletts; hingegen konnten die entsprechenden Verbindungen des Scandiums, Yttriums und Tantals massenspektrometrisch nicht zufriedenstellend charakterisiert werden. Während Chlorscandium- und Chloryttriumphthalocyanin befriedigende analytische Resultate liefern, konnte weder Tribrom- noch Trifluor-tantalphthalocyanin in analytisch reiner Form isoliert werden. Wegen der guten massenspektrometrischen Charakterisierbarkeit von Tribromniobphthalocyanin scheint vor allem im Fall des Tribromtantalphthalocyanins das unbefriedigende massenspektrometrische Resultat auf der — trotz zahlreicher Versuche zur Reinigung bzw. Herstellung auf verschiedenen Wegen — mangelhaften Einheitlichkeit der erhaltenen Produkte zu beruhen. Dies entspricht unseren Erfahrungen, daß in vielen Fällen die Kurzwegsublimation von Phthalocyaninen im Hochvakuum nur dann erfolgreich war, wenn von bereits sehr reinen Produkten ausgegangen wurde. Die von uns durchgeführten Untersuchungen brachten im einzelnen folgende Ergebnisse:

a) Chloraluminiumphthalocyanin (Pc—AlCl)

Die Substanz zersetzt sich beim Aufheizen auf 330°C teilweise; oberhalb von 350° erfolgt rasche Zersetzung. Bei einer Probertemperatur von 330° wurden folgende charakteristische Peaks gefunden (Tab. 1): das Moleküliön M^+ und das Ion $(M\text{—Cl})^+$ sowie die entsprechenden doppelt geladenen Ionen M^{2+} und $(M\text{—Cl})^{2+}$. Zersetzungsprodukte (Verunreinigungen) lieferten folgende Ionen: das kernchlorierte Moleküliön bei der Masse $M + 34$, die kernchlorierten Ionen $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{Cl}_2^+$,

$C_{24}H_{11}N_6Cl^+$ und $C_8H_3N_2Cl^+$, sowie* $(PDN)_4H_2^+$, $(PDN)^+$, HCl^+ und Cl^+ .

b) *Chlorindiumphthalocyanin* ($Pc-InCl$)

Nach dem Aufheizen bis auf 400° verdampft die Substanz gleichmäßig und liefert über längere Zeit ein konstantes Massenspektrum ($Pc-InCl$ ist unersetzt sublimierbar); oberhalb von 440° erfolgt thermische Zersetzung.

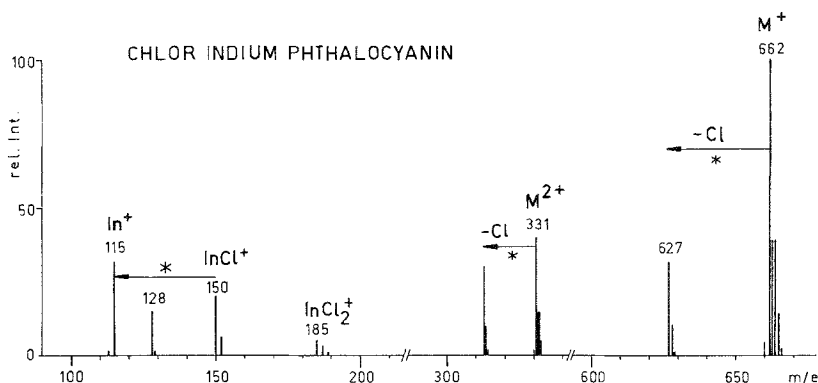


Abb. 1. Massenspektrum von Chlorindiumphthalocyanin. Temperatur der Probe: $400^\circ C$, Elektronenenergie: 70 eV

Das Massenspektrum (Abb. 1 und Tab. 2) zeigt den Molekülpeak M^+ als Basispeak und sehr intensive Peaks der doppelt geladenen Ionen M^{2+} und $(M-Cl)^{2+}$. Für die Chlorabspaltung aus M^+ und M^{2+} wurden intensive Signale metastabiler Ionen gefunden. Bei Erniedrigung der Elektronenenergie von 70 eV auf 18 eV nehmen die Intensi-

Tabelle 1. $Pc-AlCl$: Ionenmassen und Bruttoformeln

gemessen	berechnete Masse für die Bruttoformel		
$539,128 \pm 0,004$	539,131	$C_{32}H_{16}N_8Al^+$	$(M-Cl)^+$
$574,103 \pm 0,004$	574,100	$C_{32}H_{16}N_8ClAl^+$	M^+

täten der Ionen In^+ , $(PDN)^+$ und $InCl^+$ relativ zu M^+ stark ab und verschwinden bei 15 eV. Das zeigt, daß die genannten Ionen zumindest überwiegend durch Zerfall aus M^+ entstehen — und nicht aus thermi-

* $PDN = C_8H_4N_2$ (Phthalodinitril).

schen Zersetzungsprodukten (z. B. PDN , $InCl_2$, In) gebildet werden. Die im Massenspektrum von reinem PDN auftretende HCN -Abspaltung aus dem Molekülion tritt im Spektrum des $Pc-InCl$ nicht auf (ein Peak bei der Masse 101 fehlt).

Tabelle 2. $Pc-InCl$: Ionenmassen und Bruttoformeln

gemessen		berechnet für die Bruttoformel	
$313,525 \pm 0,003$	313,527	$C_{32}H_{16}N_8In^+$	$(M-Cl)^{2+}$
$331,515 \pm 0,003$	331,512	$C_{32}H_{16}N_8ClIn^+$ (ein ^{13}C)	M^{2+}
$627,047 \pm 0,006$	627,054	$C_{32}H_{16}N_8In^+$	$(M-Cl)^+$
$662,021 \pm 0,005$	662,023	$C_{32}H_{16}N_8ClIn^+$ (ein ^{13}C)	M^+
$663,023 \pm 0,005$	663,026		
$664,018 \pm 0,005$	664,020		

c) *Tribromniobphthalocyanin* ($Pc-NbBr_3$)

Beim Aufheizen der Substanz tritt Zersetzung ein. Bei einer Proben-temperatur von 400° bis 440° konnten jedoch folgende charakteristische Peaks gefunden und teilweise ausgemessen werden (Tab. 3): der Molekülpeak M^+ mit den entsprechenden Isotopenpeaks, die intensiveren Peaks von $(M-Br)^+$, $(M-Br_2)^+$ und $(M-NbBr_2)^+$, sowie die doppelt geladenen Ionen $(M-Br)^{2+}$ und $(M-Br_2)^{2+}$. Als weitere Peaks sind die Ionen $(PDN)_2NbBr^+$, $(PDN)_2NbBr^{2+}$, $(PDN)NbBr^+$, PDN^+ , Nb^+ vorhanden. Die Ionen $(PDN)_4NbO^+$, $(PDN)_4H_2^+$, $NbBr_x^+$ ($x = 1, 2, 3$), $NbBr_xO^+$ ($x = 1, 2, 3$), NbO^+ , HBr^+ und Br^+ zeigen Zersetzungsprodukte und Verunreinigungen an.

Tabelle 3. $Pc-NbBr_3$: Ionenmassen und Bruttoformeln

gemessen		berechnet für die Bruttoformel	
$621,054 \pm 0,005$	621,051	$C_{32}H_{16}N_8ONb^+$	$(PDN)_4NbO^+$
$669,972 \pm 0,005$	669,971	$C_{32}H_{16}N_7BrNb^+$	$(M-NbBr_2)^+$
$683,974 \pm 0,005$	683,974	$C_{32}H_{16}N_8BrNb^+$	$(M-Br_2)^+$
$685,969 \pm 0,005$	685,972		
$764,889 \pm 0,006$	764,890	$C_{32}H_{16}N_8Br_2Nb^+$	$(M-Br)^+$
			(^{81}Br)
			$(^{79}Br^{81}Br)$

d) *Chlorscandiumphthalocyanin* ($Pc-ScCl$), *Chloryttriumphthalocyanin* ($Pc-YCl$), *Tribromtantalphthalocyanin* ($Pc-TaBr_3$)

Diese 3 Substanzen zersetzen sich beim Aufheizen offenbar vollständig, da in den Massenspektren keine Ionen, die das Metall enthalten, gefunden wurden. Es treten intensive Peaks für die Ionen $(PDN)_4H_2^+$, $(PDN)^+$, HBr^+ bzw. HCl^+ und Br^+ bzw. Cl^+ auf; teilweise entspricht das Spektrum des Phthalocyanins demjenigen von reinem PDN .

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-SM 1B aufgenommen. Die Elektronenenergie war, wenn nicht anders angegeben, 70 eV; der Elektronenstrom am Auffänger betrug 300 μ A. Die Ionenquelle wurde auf 250° geheizt; die Proben wurden mit dem Direkteinlaßsystem eingeführt und je nach Verdampfbarkeit auf 350° bis 500 °C aufgeheizt. Die exakten Ionenmassen wurden bei einer Auflösung von 10 000 mit dem Peak-match-Verfahren bestimmt (Vergleichssubstanz: Perfluorkerosin). Die angeführten Ionenbruttoformeln wurden aus den ermittelten exakten Massen, aus den Intensitäten der Isotopenpeaks und aus Plausibilitätsüberlegungen abgeleitet. Zur Berechnung der Isotopenpeakintensitäten wurde ein Computerprogramm verwendet¹³. Die Zerfälle metastabiler Ionen in der Driftstrecke zwischen Eintrittsspalt und Kondensator wurden nach der Defokussierungstechnik gemessen. Die untersuchten Substanzen verunreinigten die Ionenquellenteile des Massenspektrometers stark.

Herstellung der Verbindungen

Ausgangsverbindungen

Handelsübliches Phthalsäuredinitril wurde mit 5 Gew% P_4O_{10} unter Rühren aufgeschmolzen, nach 4 Stdn. im Wasserstrahlvakuum sublimiert und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Die wasserfr. Metallhalogenide waren handelsübliche Substanzen der Fa. Research Organic/Inorganic Chemical Corp., Sun Valley (Cal.). 1-Chlornaphthalin wurde über P_4O_{10} getrocknet und anschließend destilliert, ebenso Chinolin nach Trocknen über KOH.

Darstellungsmethoden der Phthalocyanine

1. In einem 250 ml Dreihalsrundkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurden 0,20 Mol Phthalsäuredinitril mit 0,05 Mol des entsprechenden Metallhalogenides in 100 ml 1-Chlornaphthalin suspendiert und 4—6 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Danach wurde heiß filtriert und die Lösung erkalten gelassen. Bei mehrstündigem Stehen kristallisiert das entsprechende Phthalocyanin aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde aus Chinolin umkristallisiert.

2. In 100 ml 1-Chlornaphthalin wurden 0,05 Mol Dinatrium- bzw. Dilithiumphthalocyanin suspendiert, mit 0,05 Mol des entsprechenden Metallhalogenids versetzt, zum Rückfluß erwärmt und 15 Min. gekocht. Danach wurde heiß abfiltriert und aus Chinolin umkristallisiert.

Chloraluminiumphthalocyanin wurde nach *Linstead et al.*⁷ (Methode 1) hergestellt; es entsprach den Literaturangaben⁷.

Chlorscandiumphthalocyanin

Darstellung: Methode 1.

$C_{32}H_{16}ClN_8Sc$. Ber. C 64,81, H 2,72, N 18,89, Cl 6,00, Sc 7,58.
 Gef. C 63,24, H 3,32, N 16,80, Cl 8,55, Sc 8,09 (Rest).
 C 63,48, H 3,57, N 17,10, Cl 9,56, Sc 6,29 (Rest).

Das Chlorscandiumphthalocyanin zersetzte sich beim Versuch der Hochvakuumsublimation.

Chloryttriumphthalocyanin

Darstellung: Methode 1.

$C_{32}H_{16}ClN_8Y$. Ber. C 60,30, H 2,53, N 17,59, Cl 5,56, Y 14,02.
Gef. C 59,30, H 3,21, N 15,84, Cl 5,69, Y 15,96 (Rest).

Auch dieses Phthalocyanin konnte nicht unzersetzt sublimiert werden. Beide Phthalocyanine konnten nur nach der Methode 1 dargestellt werden.

Chlorindiumphthalocyanin

Darstellung: Methode 1.

$C_{32}H_{16}ClInN_8$. Ber. C 57,96, H 2,43, N 16,90, Cl 5,34.
Gef. C 58,25, H 2,74, N 16,30, Cl 6,84.

Im Hochvakuum ($p = 10^{-4}$ Torr) bei 400° gut sublimierbar.

Methode 2.

$C_{32}H_{16}ClInN_8$. Ber. C 57,96, H 2,43, N 16,90, Cl 5,34.
Gef. C 55,65, H 2,57, N 15,92, Cl 6,76.

Ebenfalls im Hochvakuum gut sublimierbar.

Tribromniobphthalocyanin

Darstellung: Methode 1.

$C_{32}H_{16}Br_3N_8Nb$. Ber. C 45,48, H 1,90, N 13,26, Br 28,36.
Gef. C 47,28, H 2,32, N 13,24, Br 26,46.

Im Hochvakuum sublimierbar.

Die aus Tantalpentafluorid und Tantalpentabromid erhaltenen Phthalocyanine (Methode 2) waren offensichtlich keine Reinprodukte, die Substanzen konnten weder durch Umlösen aus Chinolin in reiner Form erhalten werden, noch ließen sie sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Auch die massenspektrometrische Untersuchung ergab keine verwertbaren Resultate. Über weitere Untersuchungen an diesen Verbindungen werden wir berichten.

Der Oesterreichischen Nationalbank wird für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers gedankt.

Literatur

- ¹ A. Meller und A. Ossko, *Mh. Chem.* **104**, 1055 (1973).
- ² L. P. Shklover und V. E. Plyushchev, *J. Fiz. Khim.* **39**, 2924 (1965).
- ³ S. D. Nasirdinov, E. A. Shugam, L. I. Berger, L. P. Shklover und M. Z. Gurevich, *J. Fiz. Khim.* **40**, 2614 (1966).
- ⁴ W. E. Plyushew und L. P. Shklover, *J. Neorg. Khim.* **9**, 2015 (1964).
- ⁵ Y. A. Buslaev, A. A. Kuznetsova und L. F. Goryachova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **3**, 1701 (1967).
- ⁶ P. Mühl, *Kristall und Technik* **2**, 431 (1967).
- ⁷ P. A. Barret, C. E. Dent und R. P. Linstead, *J. Chem. Soc. [London]* **1936**, 1719.

- ⁸ *H. C. Hill* und *R. I. Reed*, *Tetrahedron* **20**, 1359 (1964).
⁹ *H. C. Hill* und *R. I. Reed*, *Appl. Spectrosc.* **21**, 122 (1967).
¹⁰ *J. H. Beynon*, *R. A. Saunders* und *A. E. Williams*, *Appl. Spectrosc.* **17**, 63 (1963).
¹¹ *H. A. O. Hill* und *M. M. Norgett*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1476.
¹² *M. Starke* und *R. Tümmler*, *Z. Chem.* **7**, 433 (1967).
¹³ *K. Varmuza* und *P. Krenmayr*, *Mh. Chem.* **103**, 1055 (1972).

Dr. K. Varmuza
Institut für Allgemeine Chemie
Technische Hochschule Wien
Lehár-gasse 4
A-1060 Wien
Österreich