

Besonderheiten beim massenspektroskopischen Fragmentierungsverhalten von alkylsubstituierten Porphyrin- und Phthalocyanin-Metall(II)-Komplexen^{1,**}

H. Budzikiewicz^{a,*}, K. Taraz^a, H. Münster^a,
F. Wasgestian^b und R. Heucher^b

^a Institut für Organische Chemie, Universität Köln,
D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln,
D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 29. November 1984. Angenommen 10. Dezember 1984)

Peculiarities of the Mass Spectroscopic Fragmentation Behavior of Alkyl Substituted Porphyrin and Phthalocyanine Metal(II) Complexes

From the fragmentation behavior of alkyl substituted porphyrins and phthalocyanines and their metal complexes it can be seen that in contrast to, e.g., acetylacetonates or oxinates in most cases the complexed metal ion does not influence the fragment formation since ionisation occurs by removal of an electron from a ring orbital. Exceptions are porphyrin complexes of Mn^{2+} and Fe^{2+} where apparently a metal-3d-orbital is involved. The danger of misinterpretation regarding the loss of even electron fragments actually caused by pyrolytic processes is pointed out.

(*Keywords: Mass spectrometry; Metal complexes; Porphyrins; Phthalocyanines; Fragment formation; Pyrolysis*)

Einleitung

Durch seine systematischen Untersuchungen der Massenspektren von Metallkomplexen des Acetylacetons konnte Shannon zeigen², daß das Fragmentierungsverhalten von der Natur des Zentralions abhängt: Vermag dieses in stabile niedrigere Oxidationsstufen überzugehen (z. B. $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Co^+$), können nacheinander Radikalteilchen abgespalten werden, da das Metallatom ein ungepaartes Elektron aus dem

** Herrn Prof. Dr. Karl Schlögl zum 60. Geburtstag gewidmet.

organischen Teil des Moleküls übernimmt. Ist dies nicht der Fall (z. B. Mg^{2+}), folgt auf den Verlust eines Radikals aus M^+ Eliminierung von geradeelektronischen Teilchen. Komplexe von 2-*n*-Butyl-8-hydroxychinolin zeigen analoges Verhalten³: Ist das Zentralion Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} , erfolgt Radikalabspaltung, ist es Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} oder Cu^{2+} , wird ein geradeelektronisches Teilchen verloren. Bei Porphinderivaten scheint nach den bisherigen Ergebnissen die Art des zentralgebundenen Metalls keinen Einfluß zu haben, wenn Fragmentierung durch Verlust von Substituenten (Benzylspaltung, *McLafferty*-Umlagerung usw.) erfolgen kann. Nur bei rein aromatischen Systemen (Porphin selbst, *meso*-Tetraphenylporphin), bei denen Fragmentierung anscheinend das Gerüst verändert, beobachtet man bei den unkomplexierten Verbindungen ungeradzahlige, bei Metallkomplexen geradzahlige Kombinationen von Radikalabspaltungen (H^+ , C_6H_5^+)⁴.

Bei Durchsicht der Massenspektren⁵ von Tetra-*t*-butylphthalocyanin und seiner Metallkomplexe (z. B. Abb. 1) fiel nun auf, daß sowohl das freie Phthalocyanin als auch die Komplexe mit Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} und Sn^{2+} wie auch von SnI_2^{2+} , SiCl_2^{2+} und GeCl_2^{2+} ausgehend von M^+ (bei den Halogenverbindungen ausgehend von $[M-\text{Cl}/\text{I}]^+$ bzw. von $[M-2\text{Cl}/\text{I}]^+$) sukzessiv Methylradikale mit abnehmender Intensität

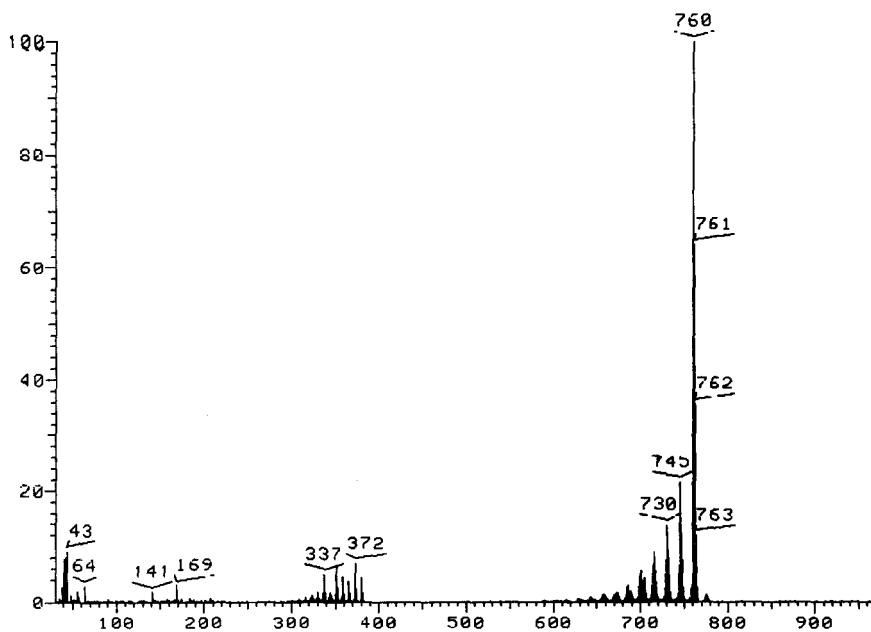


Abb. 1. Massenspektrum von Tetra-*t*-butyl-phthalocyaninato-Mg

verloren (z. B. Tetra-*t*-butylphthalocyanin M^+ : 100%, $[M-\text{CH}_3]^+$ 20%, $[M-2\cdot\text{CH}_3]^+$ 14%, $[M-3\cdot\text{CH}_3]^+$ 9%, $[M-4\cdot\text{CH}_3]^+$ 6%, $[M-5\cdot\text{CH}_3]^+$ 3%, die Fe^{2+} - und Co^{2+} -Komplexe aber neben dieser Sequenz ausgeprägten Verlust von C_4H_8 zeigten (z. B. der Co-Komplex: M^+ 100%, $[M-\text{CH}_3]^+$ 17%, $[M-2\cdot\text{CH}_3]^+$ 12%, $[M-3\cdot\text{CH}_3]^+$ 8%, $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 46%, $[M-2\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 18%, $[M-3\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 7%). Fällt schon der Unterschied Cu/Co nicht in das bekannte Schema (beide Metalle können in einer niedrigeren Oxidationsstufe als $2+$ existieren), so sprechen auch die Photoelektronenspektren⁶, denen zufolge das höchste besetzte Orbital Ring- und nicht Metall-3d-Charakter hat, sowie die identischen Ionisierungspotentiale (IP) von Phthalocyanin und seinen Metallkomplexen⁶ (6.4 eV; auch bei Fe^{2+} und Co^{2+}) gegen eine Beteiligung des Zentralions am Ionisierungsprozeß. Um diese Diskrepanz zu klären, haben wir die synthetisch leichter zugänglichen alkylsubstituierten Porphyrine und ihre Metallkomplexe näher untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Daß sich das Fragmentierungsverhalten von Octaethylporphin von dem seiner Metallkomplexe nicht unterscheidet, ist bereits berichtet worden⁷. Bei Tetramethyl-tetra-*n*-propylporphin⁸ (wahrscheinlich ein Gemisch der Typ-Isomeren⁹), bei welchem wegen der längeren Kette sowohl C_2H_5 - als auch C_2H_4 -Abspaltung möglich sein sollte, ergibt sich dasselbe Bild (s. Tabelle 1): Auch hier verändern die Metallionen nicht das allgemeine Fragmentierungsmuster, nämlich den von M^+ ausgehenden sukzessiven Verlust von Ethylradikalen mit abnehmender Intensität im einfach geladenen Bereich, während $[M-2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]^{2+}$ intensiver ist als $[M-\text{C}_2\text{H}_5]^{2+}$. Daneben treten noch Ionen entstanden durch kombinier-

Tabelle 1. Fragmentierung von Tetramethyl-tetra-*n*-propylporphin und seinen Metallkomplexen (rel. Int.)

Zentralatom	2 H	Zn	Cd	Cu	Co	Ni
M^+	100	100	100	100	100	100
— <i>Et</i>	28	29	48	26	33	29
—2· <i>Et</i>	10	11	20	11	15	11
—3· <i>Et</i>	5	8	13	8	10	6
—4· <i>Et</i>	2	4	6	4	5	4
M^{2+}	26	17	30	19	18	18
— <i>Et</i>	6	3	9	4	8	4
—2· <i>Et</i>	10	5	17	8	17	9
—3· <i>Et</i>	5	3	14	4	10	4
—4· <i>Et</i>	3	3	13	5	8	3

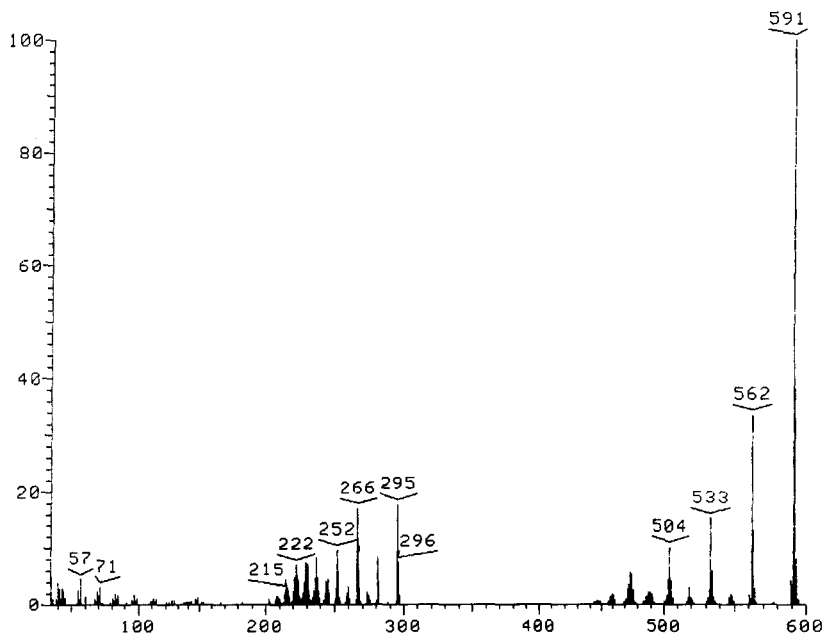
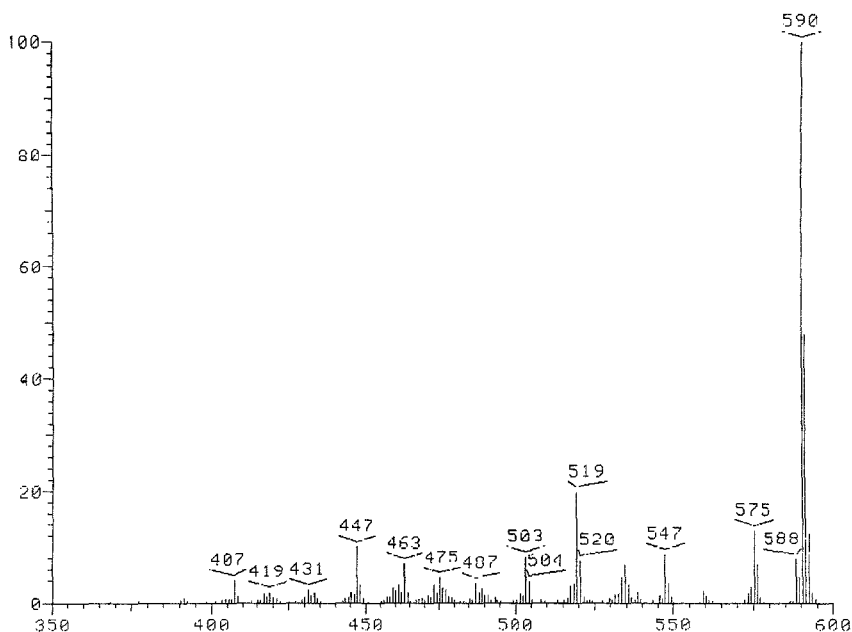


Abb. 2. Massenspektrum von Co-Tetramethyl-tetra-*n*-propylporphyrin

ten Verlust von C_2H_5 - und CH_3 -Radikalen von geringer Intensität (1—2% rel. Int. im einfach-, 3—5% im doppeltgeladenen Bereich) auf (s. z. B. Abb. 2).

Da die in der Literatur¹⁰ beschriebene Synthese von Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphyrin-II eine Ausbeute von unter 2% liefert und für diese Untersuchungen das Vorliegen eines Gemisches von Typ-Isomeren ohne Bedeutung ist, haben wir Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphyrin durch oxidative Kupplung von 4-*t*-Butyl-5-hydroxymethyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäure dargestellt (s. Exp. Teil). Sein Fragmentierungsverhalten ist insofern interessant, als es von dem des Tetra-*t*-butylphthalocyanins (s. o.) abweicht (Abb. 3): M^+ verliert $\cdot CH_3$ und dann weiter — wie auch bei *t*-Butylbenzol beobachtet¹¹ — C_2H_4 (m/z 547), sowie bis zu dreimal C_4H_8 (m/z 519, 463 und 407; vgl. die Fragmentierung von 1,3-Di-*t*-butylbenzol¹²). $[M-C_4H_8]^+$ (m/z 534) ist von geringer Intensität und — wie längeres Erhitzen in der Ionenquelle und auch Pyrolyse-Versuche (2 Std. bei 350 °C, s. u.) zeigen — nicht thermischen Ursprungs. Unerwartet ist das Auftreten von m/z 503 (formal $[M-2\cdot CH_3-C_4H_9]^+$), das nochmals C_4H_8 verliert (m/z 447). Alles in allem werden in der Hauptsache geradeelektronische Ionen gebildet. Dem entspricht auch die bevorzugte

Abb. 3. Massenspektrum von Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphyrin

Bildung von $[M-2\text{CH}_3]^{2+}$. Worin die unterschiedliche Fragmentierung von Porphyrin und Phthalocyanin begründet ist, darüber ließe sich nur spekulieren (Bindung der *t*-Butylgruppen an einem Pyrrol — zum Unterschied von einem Benzolring, unterschiedliches π -System?).

Bei den Komplexen des Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphyrins mit Cu^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} werden die bei der Ausgangsverbindung beobachteten Fragmente wiedergefunden, nur nimmt in der angegebenen Reihenfolge die Intensität von $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ zu (12, 25 bzw. 26% rel. Int.). Daß es sich hierbei um keine (bzw. nicht ausschließlich) Fragmentierung ausgehend von M^+ , sondern vielmehr um eine Pyrolyse vor der Ionisation handelt, zeigt einmal die Zunahme der Intensität von $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ mit der Meßdauer, zum anderen, daß nach Erhitzen des Zn^{2+} -Komplexes für 2 Stunden auf 350°C M^+ nur mehr 14%, dafür $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 70%, $[M-2\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 100% (vorher 6%), $[M-3\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 60% und $[M-4\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 25% rel. Int. ausmachte. Außerdem wird nur ein metastabiler Übergang für $M^+ \rightarrow [M-\text{CH}_3]^+$, nicht aber für $M^+ \rightarrow [M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ beobachtet. Beim Co^{2+} -Komplex ist der Buten-Verlust bedeutend stärker ausgeprägt (M^+ 90%, $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 100%, $[M-2\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 98%, $[M-3\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 71%, $[M-4\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 69%). Nach Pyrolyse (2

Stunden, 350 °C) findet man im Molekülonenbereich eine Reihe homologer Ionen (m/z 395, 409, 423, 437 und mit geringerer Intensität 451, 465 usw.). Offensichtlich sind alle vier *t*-Butylgruppen verloren worden (m/z 423), zusätzlich ist es noch zu einer Transalkylierung gekommen, wie sich auch beim Erhitzen des VO^{2+} -Komplexes von Octaethylporphin beobachtet worden ist¹³. Auch hier konnte durch Metastabilen-Untersuchung gezeigt werden, daß nur der Verlust von $\cdot\text{CH}_3$, nicht aber von C_4H_8 ausgehend von M^+ als echte Fragmentierung erfolgt. Cu^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} sind somit als Komplex-Kationen auf das Fragmentierungsverhalten ohne Einfluß; beim Co^{2+} -Komplex wird durch die Überlagerung der Spektren der verschiedenen Pyrolyseprodukte das Gesamtbild so unübersichtlich, daß detaillierte Aussagen nicht mehr möglich sind.

Bei dem Verlust von C_4H_8 ausgehend von M^+ handelt es sich somit im wesentlichen um einen thermischen und nicht einen elektronenstoß-induzierten Zerfall. Damit lassen sich auch die bei den Tetra-*t*-butylphthalocyanin-Komplexen von Fe^{2+} und Co^{2+} beobachteten Anomalien erklären. In der Tat erhält man auch bei vorsichtiger Messung der Massenspektren die charakteristische Sequenz von $\cdot\text{CH}_3$ -Abspaltungen mit abnehmender Intensität und keinen Verlust von C_4H_8 ausgehend von M^+ , welcher erst bei längerem Erhitzen in der Ionenquelle eintritt. Für die thermische Buten-Abspaltung spricht auch, daß sublimierte Proben des Co-Tetra-*t*-butylphthalocyanin-Komplexes von Anfang an „ $[M-56]^+$ “ neben M^+ zeigen.

Damit wäre eigentlich die frühere Beobachtung, daß bei aromatischen Systemen, bei denen das höchste besetzte Orbital auch bei abgeleiteten Metallkomplexen vom Aromaten stammt, das Metallion das Fragmentierungsverhalten nicht durch Übernahme eines Elektrons (Übergang in eine niedrigere Oxidationsstufe) beeinflußt, bestätigt. In dieses Schema passen jedoch nicht die Spektren des Fe^{2+} - und des Mn^{2+} -Tetra-*t*-butylporphins: Bei diesen beiden Verbindungen werden nur geradelektronische Kombinationen von eliminierten Teilchen beobachtet, wie aus Abb. 4 und Tabelle 2 hervorgeht. Zum Unterschied von allen anderen Metallkomplexen findet sich auch im doppelt geladenen Bereich nicht Verlust von *zwei*, sondern nur von *einem* Methylradikal!

Sowohl der Mn^{2+} - wie auch der Fe^{2+} -Komplex zeichnen sich durch hohe Oxidationsempfindlichkeit aus (Darstellung ist nur unter Ar-Atmosphäre möglich). Bei beiden erfolgt offensichtlich Ionisation zu M^+ durch Übergang von Met^{2+} in Met^{3+} und nicht durch Entfernen eines Elektrons aus dem Aromatensystem (M^+). Diese Annahme wird bestätigt durch das Fragmentierungsverhalten von Chloro-[tetra-*t*-butyl-tetramethylporphinato]-eisen (III): Ausgehend von $[M-\text{Cl}]^+$ finden sich dieselben Ionen wie im Spektrum des Fe(II)-Komplexes. Es kommt somit hier nicht wie bei den Acetylacetonaten (s. o.) darauf an, daß das

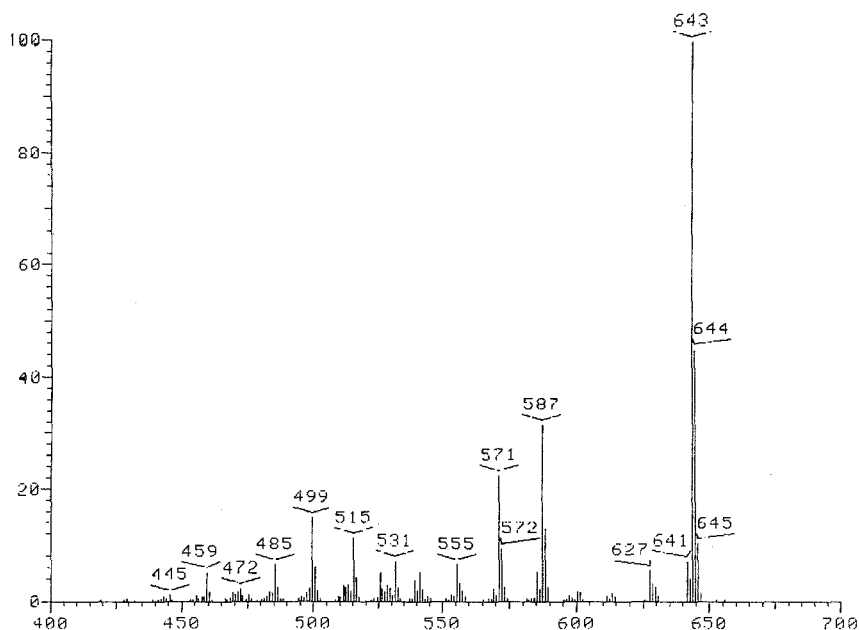


Abb. 4. Massenspektrum von Mn^{2+} -Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphyrin

Zentralatom im Zuge der Fragmentbildung ein oder mehrere Elektronen übernehmen, also in eine niedrigere Wertigkeitsstufe übergehen kann, sondern vielmehr darauf, aus welchem Orbital die Ionisierung erfolgt. Der Verlust von nur einem Methylradikal aus dem doppelt geladenen Molekülion deutet dann darauf hin, daß das zweite Elektron aus dem aromatischen π -System entfernt worden, daß also, was den Liganden betrifft, M^{2+} (zum Unterschied von dem geradeelektronischen M^{2+} bei den übrigen Komplexen) entstanden ist; dieses geht dann durch Verlust eines Radikals in ein geradeelektronisches Ion über.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die photoelektronenspektroskopisch bestimmten IP's von Phthalocyanin und seinen Metallkomplexen (einschließlich Fe^{2+}) gleich sind (ca. 6.4 eV) und aus den Spektren selbst geschlossen worden ist, daß das höchste besetzte Orbital Ring- und nicht Metall-3 d-Charakter hat⁶. Eine Messung von Photoelektronenspektren der entsprechenden Porphyrinkomplexe wäre in diesem Zusammenhang von Interesse (in der Literatur¹⁴ finden sich nur Angaben über Porphyrin und seinen Zn^{2+} -Komplex, deren niedrigste Maxima (und entsprechend IP's) bei 5.8 bzw. 5.7 eV liegen]; einen Hinweis geben aber schon die Absorptionsspektren, die in den meisten Fällen vom Porphyrin-

Tabelle 2. *Fragment-Ionen von Mn²⁺- und Fe²⁺-Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphin: m/z (rel. Int.)*

Fragment	Mn ²⁺	Fe ²⁺ (⁵⁶ Fe)	Fe ³⁺ Cl ⁻
M ⁺	643 (100)	644 (100)	679 (100)
M—Cl			644 (93)
M—CH ₃ —H	627 (6)	628 (1)	628 (30)*
M—C ₄ H ₈	587 (32)	588 (37)	588 (23)
M—C ₄ H ₉ —CH ₃	571 (32)	572 (10)	572 (26)
M—C ₄ H ₉ —CH ₃ —C ₄ H ₈	515 (12)	516 (10)	516 (13)
M—2·C ₄ H ₉ —2·CH ₃	499 (15)	500 (12)	500 (26)
M—C ₄ H ₉ —3·CH ₃ —C ₄ H ₈	485 (6)	486 (7)	486 (10)
M—C ₄ H ₉ —CH ₃ —2 C ₄ H ₈	459 (5)	460 (8)	460 (11)
M ²⁺	321.5 (8)	322 (6)	322 (0.6)
[M—CH ₃] ²⁺	314 (7)	314.5 (2)	

* Fragmente ausgehend von [M—Cl]⁺.

π -System bestimmt werden, wobei aber u. a. Fe²⁺ und Mn²⁺ aus der Reihe fallen¹⁵. Zum Unterschied zu den Metall-Phthalocyaninen liegen bei den Metallporphyrinen die Aromaten- π - und die Metall-3 d-Orbitale so nahe beisammen, daß Ionisation nicht unbedingt durch Entfernung eines Elektrons aus dem ersteren erfolgt.

Eine Anmerkung verdient noch die Frage der Ausbildung geradelektronischer Systeme durch mehrfache Radikalabspaltung. Ausgehend von M²⁺ ist mit Ausnahme der Fe²⁺- und Mn²⁺-Komplexe, s. o., bei allen hier diskutierten Verbindungen [M—2·R]²⁺ intensiver als [M—R]²⁺ (für Octaethylporphin s. Ref.^{7,16}). Im einfach geladenen Bereich ist bei Octaethylporphin [M—3·CH₃]⁺ etwas intensiver als [M—2·CH₃]⁺^{7,16,17}, dies trifft aber nicht zu bzgl. der ·C₂H₅-Abspaltung bei Tetramethyltetra-*n*-propylporphin (s. Tabelle 1). Beim Tetra-*t*-butyl-tetramethylporphin findet sich keine sequentielle Methylabspaltung; die großen Substituenten bieten andere Möglichkeiten zur Ausbildung geradelektronischer Fragmente. Mehrfache Radikalabspaltung, um ein geradelektronisches System zu bilden, scheint somit besonders ausgeprägt zu sein bei Systemen, die nicht mehr die 2 π -Elektronen des Porphins enthalten (M²⁺, partiell in der Peripherie gesättigte Porphine¹⁸), ansonsten aber von der Art der Substituenten, ihrer Fragmentbildungsmöglichkeiten und den dabei auftretenden Energiebilanzen (z. B. Energieaufwand beim Bindungsbruch gegenüber Energiegewinn durch Bildung von „closed shell“-Ionen) (s. Tabelle 2) abzuhängen (vgl. auch oben das Tetra-*t*-butylphthalocyanin). Bei größeren π -Systemen ist offensichtlich die Ausbildung von Radikalkationen weniger kritisch.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — sowie dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen (F. W.) möchten wir für die Unterstützung unserer Arbeiten bestens danken.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: Massenspektrometer CH 7 A, Varian-MAT. $^1\text{H-NMR}$: WP 60, Bruker (60 MHz). $^{13}\text{C-NMR}$: CFT 20, Varian (20 MHz). UV/VIS: Beckmann Modell 25.

Tetramethyl-tetra-n-propylporphin

Herstellung nach der Vorschrift von Jackson et al.⁹. Schmp. 196—198 °C. UV/VIS: λ nm ($\log \epsilon$) 395 (5.19), 495 (4.11), 530 (3.98), 563 (3.79), 617 (3.69) (CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) — 4.0 (2 H, br. s): NH; 1.13 (12 H, t): CH_3 ; 2.20 (8 H, m): CH_2 ; 3.77 (8 H, m): benzyl. CH_2 ; ~ 3.30 (12 H, 4 s): CH_3 ; 9.70 (4 H, s): CH (CDCl_3). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 144.3: α -Pyrrol; 140.1: β -Pyrrol (*Pr*-subst.); 135.4: β -Pyrrol (*Me*-subst.); 96.3: CH; 28.5, 26.3, 14.6: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; 11.7: CH_3 (CDCl_3 ; bzgl. der Zuordnung vgl. Refs.^{19,20}).

4-t-Butyl-5-hydroxymethyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäure

5 g 5-Acetoxyethyl-4-*t*-butyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäureethylester¹⁰ wurden mit 200 ml 10% methanolischer KOH-Lösung bis zur vollständigen Verseifung (20 h; Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. V. wurde der Rückstand in 150 ml H_2O aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Ether ausgeschüttelt, die wäßrige Phase unter Eiskühlung und Rühren mit 300 ml verd. HCl versetzt, die ausgefallene Säure abgesaugt und mit wenig H_2O und wenig CH_3COONa -Lösung gewaschen. Ausbeute 3.6 g (95%), Schmp. 134 °C. UV: 263 nm, $\log \epsilon$ 3.77 (CH_3OH); $^1\text{H-NMR}$: 1.33 (9 H, s): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 3.42 (3 H, s): CH_3 ; 4.55 (2 H, s): CH_2OH ($\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$). MS: m/z (% rel. Int.) 211 (18): M^+ , 194 (8): $[M-\text{OH}]^+$, 178 (45): $[M-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$, 160 (100) $[m/z$ 178— $\text{H}_2\text{O}]^+$.

Tetra-t-butyl-tetramethylporphin

3.6 g 4-*t*-Butyl-5-hydroxymethyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäure wurden mit einer Lösung von 1 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 40 ml Eisessig 2 h bei 100 °C gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der feste Rückstand wurde abfiltriert und mit CHCl_3 gewaschen, das Filtrat zur Trockene eingengt und restliche Essigsäure nach Zusatz von Toluol azetrop abdestilliert. Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Kieselsäure mit CHCl_3 als Laufmittel. Ausbeute 530 mg (21%). Schmp. 284—286 °C. UV/VIS: λ nm ($\log \epsilon$) 411 (5.18), 500 (3.76), 535 (3.61), 568 (3.46), 622 (3.32). (CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) — 3.5 (2 H, br. s): NH; 2.33 (36 H, s): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 3.80 (12 H, s): CH_3 ; 10.03 (1 H, s): CH (zwischen zwei CH_3 -Gruppen), 10.54 (2 H, s): CH [zwischen einer CH_3 - und einer $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe], 10.93 (1 H, s); CH [zwischen zwei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen (vgl. Ref.²⁰)]. Alle drei CH-Singulets sind schwach aufgespalten, was auf das Vorliegen eines Gemisches von Typ-Isomeren hindeutet (CDCl_3). $^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm) 146.3: α -Pyrrol [neben $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 145.0: α -Pyrrol (neben CH_3); 144.4: β -Pyrrol [neben $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 134.5: β -Pyrrol (neben CH_3); 102.6: CH

Tabelle 3. Eigenschaften der untersuchten

Tetramethyl-tetra- <i>n</i> -propylporphin									
	Ausb. %	Schmp. °C	<i>M</i> ⁺ <i>m/z</i> *	UV/VIS		¹ H-NMR (δ ppm) (CDCl ₃)			
				λ nm (log ε) (CHCl ₃)	CH	CH ₃	CH ₂ —	CH ₂ —CH ₃	
Co ²⁺	52	178—180	591	383 (4.85), 516 (3.66), 550 (3.93)					
Ni ²⁺	80	170—172	590	388 (5.00), 516 (3.70), 550 (4.20)		9.67	3.37	3.79	2.18 1.20
Cu ²⁺	87	199—201	595	395 (5.26), 521 (3.81), 557 (4.11)					
Zn ²⁺	96	224—226	596	397 (5.10), 528 (3.82), 566 (3.95)		9.77	3.51	3.90	2.22 1.25
Cd ²⁺	93	168—170	646	407 (5.04), 541 (3.93), 576 (3.86)		9.73	3.50	4.00	2.22 1.30

Tetra- <i>t</i> -butyl-tetramethylporphin										
	Ausb. %	Schmp. °C	<i>M</i> ⁺ <i>m/z</i> *	UV/VIS		¹ H-NMR (δ ppm) (CDCl ₃)				
				λ nm (log ε) (CHCl ₃)	CH(2 <i>Bu</i>)	CH(<i>Me/Bu</i>)	CH(2 <i>Me</i>)**	CH ₃	C(CH ₃)	
Co ²⁺	64	> 320	647	392 (4.75), 518 (3.58), 555 (3.85)						
Ni ²⁺	93	304—306	646	398 (4.93), 520 (3.67), 557 (4.04)		10.38	9.95	9.45	3.58	2.17
Cu ²⁺	80	312—315	651	399 (5.28), 525 (3.83), 562 (4.10)						
Zn ²⁺	78	> 320	652	401 (5.22), 530 (3.89), 569 (4.02)		11.13	10.71	10.21	3.85	2.38
Mn ²⁺			643							
Fe ²⁺			644							

* Häufigstes Isotop.

** S. Exp. Teil.

[zwischen zwei C(CH₃)₃-Gruppen]; 99.3: CH [zwischen einer CH₃- und einer C(CH₃)₃-Gruppe]; 95.3: CH (zwischen zwei CH₃-Gruppen); 36.2: C(CH₃)₃; 35.4: C(CH₃)₃; 14.8: CH₃ (CDCl₃; s. Ref.^{19,20}).

Darstellung der Porphyrinkomplexe

Diese erfolgte nach Literaturvorschriften²¹ entweder durch Umsetzen einer Lösung des Porphyrins in CHCl₃ mit einer siedenden gesättigten Lösung des Metall-(II)-Acetats (bzw. von FeCl₃ im Falle des Fe³⁺-Komplexes) in Eisessig und Reinigung der Komplexe durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel (Co, Ni, Cu, Zn) oder Zugabe von Metall-(II)-Acetat zu einer Lösung des Porphyrins in Pyridin (Cd). Für die Darstellung der Oxidationsempfindlichen Mn²⁺- und Fe²⁺-Komplexe wurde bis zur Probenvorbereitung für die massenspektroskopischen Messungen unter Schutzgas (Ar) gearbeitet und auch die Lösungsmittel durch 30minütiges Durchleiten von Ar von Luft befreit. Der Mn²⁺-Komplex wurde durch Kochen einer Lösung von 30 mg Porphyrin in 15 ml CHCl₃ nach Zusatz von 1 ml einer gesättigten Mn(CH₃COO)₂-Lösung in CH₃OH für 2 h unter Rückfluß, der Fe²⁺-Komplex durch Kochen einer Lösung von 30 mg Porphyrin in 20 ml Eisessig nach Zusatz von 20 ml einer Lösung von Fe(CH₃COO)₂ (bereitet durch Kochen von 2 g Fe-Spänen in 20 ml Eisessig für 20 h unter Rückfluß) für 6 h unter Rückfluß dargestellt. Die Daten der untersuchten Metallkomplexe sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tetra-*t*-butylphthalocyaninato-Magnesium

Nach *Mikhalenko*²² aus aktiviertem Magnesium und 4-*t*-Butylphthalodinitril dargestellt; abweichend von der Literaturvorschrift wurde das Reaktionsgemisch

Porphyrin-Metall-Komplexe

α	$\beta(Me)$	$\beta(Pr)$	CH	^{13}C -NMR (δ ppm) ($CDCl_3$)			CH ₂	—	CH ₃
				CH ₃	CH ₂	—			
141.2	134.0	136.5	96.9	11.7	28.4		26.2		14.5
147.4	135.8	140.6	96.8	11.7	28.5		26.2		14.6

$\alpha(Me)$	$\alpha(Bu)$	$\beta(Me)$	$\beta(Bu)$	^{13}C -NMR (δ ppm) ($CDCl_3$)			CH ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃
				CH(2Bu)	CH(Me/Bu)	CH(2Me)**			
140.2	140.9	135.9	139.5	101.8	98.5		14.8	35.8	34.8
147.2	148.5	134.9	146.8	103.7	99.7		14.9	36.2	35.5

zunächst 2 h bei 220 °C und dann 1 h bei 250 °C gehalten. Die Reinigung erfolgte durch Sublimation in Hochvakuum (380 °C, 10⁻⁹ bar). Ber. für C₄₈H₄₈N₈Mg · H₂O: C 73.98, H 6.47, N 14.38, O 2.05, Mg 3.12%. Gef. C 74.01, H 6.30, N 14.42, O 2.16, Mg 3.05%. UV/VIS λ nm (log ϵ) 679 (5.14), 649 (4.64), 614 (4.48), 590 sh (4.06), 570 sh (3.79), 350 (4.85) (Toluol). Massenspektrum: s. Abb. 1.

Literatur

- ¹ Teil XXX der Reihe „Massenspektroskopische Fragmentierungsreaktionen“. Teil XXIX s. *Budzikiewicz H., Lange E.*, Org. Mass. Spectrom., im Druck.
- ² *Shannon J. S., Swan J. M.*, Chem. Commun. **1965**, 33; *McDonnald C. G., Shannon J. S.*, Aust. J. Chem. **19**, 1545 (1966).
- ³ *Budzikiewicz H., Plöger E.*, Org. Mass Spectrom. **3**, 709 (1970).
- ⁴ *Budzikiewicz H.*, in: The Porphyrins (*Dolphin D.*, Hrsg.), Bd. III, S. 437 ff. und dort angegebene Literatur. New York: Academic Press. 1978.
- ⁵ *Hanack M., Metz J., Pawlowski G.*, Chem. Ber. **115**, 2836 (1982); *Heucher R.*, Diplomarbeit Univ. Köln, 1980; *Drygalla Ch.*, Diplomarbeit Univ. Köln, 1984; *Jerwin K.*, unveröffentlicht.
- ⁶ *Berkowitz J.*, J. Chem. Phys. **70**, 2819 (1979).
- ⁷ *Budzikiewicz H.*, in: Recent Developments in Mass Spectrometry (*Ogata K., Hayakawa T.*, Hrsg.), S. 1210. Tokyo: Univ. of Tokyo Press. 1970.
- ⁸ *Jackson A. H., Kenner G. W., Smith K. M., Aplin R. T., Budzikiewicz H., Djerassi C.*, Tetrahedron **21**, 2913 (1965).
- ⁹ *Jackson A. H., Johnston P., Kenner G. W.*, J. Chem. Soc. **1964**, 2264.

- ¹⁰ *Treibs A., Schulze L.*, Liebigs Ann. Chem. **751**, 127 (1971).
- ¹¹ *Grubb H. M., Meyerson S.*, in: Mass Spectrometry of Organic Ions (*McLafferty F. W.*, Hrsg.), S. 453 ff. New York: Academic Press. 1963.
- ¹² Spektrum 1202 der Sammlung „Mass Spectral Data“, Hrsg. American Petroleum Institute (Research Project 44), Pittsburgh, Pa.
- ¹³ *Bonnett R., Brewer P., Noro T.*, Chem. Commun. **1972**, 562; *Bonnet R.*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **206**, 670 und 722 (1973).
- ¹⁴ *Gouterman M.*, in: The Porphyrins (*Dolphin D.*, Hrsg.), Bd. III, S. 122. New York: Academic Press. 1978.
- ¹⁵ Ref.¹⁴, S. 11.
- ¹⁶ *Smith K. M.*, in: Porphyrins and Metallo-porphyrins (*Smith K. M.*, Hrsg.), S. 382. Amsterdam: Elsevier. 1975.
- ¹⁷ *Clezy P. S., Lim C. L., Shannon J. S.*, Aust. J. Chem. **27**, 1103 (1974).
- ¹⁸ *Budzikiewicz H.*, Adv. Mass Spectrom. **4**, 313 (1968).
- ¹⁹ *Chamberlin K. S., LeGeoff E.*, Heterocycles **12**, 1567 (1979).
- ²⁰ *Abraham R. J., Hawkes G. E., Smith K. M.*, J. Chem. Soc. Perkin II **1974**, 627.
- ²¹ *Buchler J. W.*, in: The Porphyrins (*Dolphin D.*, Hrsg.), Bd. I, S. 406 ff. New York: Academic Press. 1978.
- ²² *Mikhaleenko S. A., Barkanova S. V., Lebeder O. L., Luk'yanets E. A.*, Zh. Obshch. Khim. **41**, 2735 (1971).