

## METALLISOTOPEN-EFFEKT BEI METALLOPORPHYRIN-SPEKTREN IM FERNEN INFRAROT\*

H. BÜRGER und K. BURCZYK

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

J. H. FUHRHOP

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH, Stöckheim

(Received in Germany 30 December 1970; Received in the UK for publication 23 March 1971)

**Zusammenfassung**—Metallderivate des Octaäthylporphyrins (OÄP) mit den Reinisotopen  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Zn}$  und  $^{68}\text{Zn}$  wurden dargestellt und in einer Alkalihalogenid-Matrix bei 300 und 80° K im fernen IR untersucht. Während beim NiOÄP die Bande mit der grössten Isotopenverschiebung bei  $356\text{ cm}^{-1}$  mehr Ringdeformations- als NiN-Valenzschwingungscharakter besitzt, tritt im ZnOÄP bei  $202\text{ cm}^{-1}$  eine Bande mit überwiegendem  $\nu\text{ ZnN}$ -Charakter auf.

**Abstract**—Metal derivatives of octaethylporphyrine (OÄP) with  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ , and  $^{68}\text{Zn}$  isotopes have been prepared and investigated in alkali halide matrices at 300 and 80° K by far IR spectroscopy. In NiOÄP, the vibration at  $356\text{ cm}^{-1}$  which exhibits the largest isotopic shift has more ring bending than NiN stretching character whereas in the  $202\text{ cm}^{-1}$  vibration of ZnOÄP metal-ligand stretching character predominates.

SYSTEMATISCHE Untersuchungen der IR-Spektren von Metalloporphyrinen blieben bisher auf den Mittel- und Nahinfrarotbereich beschränkt,<sup>1</sup> oder aber sie erbrachten keinen Aufschluss über die Zuordnung, besonders jene der Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen im fernen IR.<sup>2</sup> Raman-Spektren, über die kürzlich berichtet wurde,<sup>5</sup> sind, wenngleich bereits verbessert,<sup>4</sup> im Erwartungsbereich der Metall-Stickstoff-Schwingungen noch nicht von ausreichender Qualität, um eine genauere Vermessung und Diskussion dieser Schwingungen zuzulassen.

In der Reihe der Metallophthalocyanine haben systematische Untersuchungen im fernen IR Hinweise auf die Lage der Metall-Stickstoff-Schwingungen ergeben.<sup>5</sup> Nakamoto *et al.*<sup>6</sup> haben an einer Reihe von Cr-, Fe-, Ni-, Cu-, Zn- und Pd-Komplexen gezeigt, dass sich die Lage der Metall-Ligand-Schwingungen mit Hilfe nun zugänglicher stabiler Metallisotope unterschiedlicher Masse<sup>7</sup> eindeutig festlegen lässt.

Wir haben an Octaäthylporphyrin-Komplexen der Metalle Ni und Zn (MOÄP s. Abbildung 1) mit Hilfe von  $^{58}\text{Ni}$  (99.89%  $^{58}\text{Ni}$ ),  $^{64}\text{Ni}$  (97.92%  $^{64}\text{Ni}$ ),  $^{64}\text{Zn}$  (98.5%  $^{64}\text{Zn}$ ) und  $^{68}\text{Zn}$  (98.5%  $^{68}\text{Zn}$ ) überprüft, ob sich durch Bandenverschiebungen auch für diese Komplexe Schwingungen des Metalls gegen den vierzähligen Liganden auffinden lassen, nachdem dies für ein- und zweizählige Liganden gelungen war. Hierzu haben wir NiOÄP und ZnOÄP nach<sup>8</sup> im 20-mg-Massstab aus den Chloriden der oben erwähnten Metalle dargestellt, die erhaltenen Substanzproben massenspektrometrisch und elektronenspektroskopisch auf Reinheit und Identität überprüft und als CsJ-Presslinge im Bereich von  $150\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  untersucht.

\* Herrn Professor Dr. H. H. Inhoffen zum 65. Geburtstag gewidmet.

Messungen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung hatten gezeigt, dass auch bei weniger gleichmässiger Präparations- und Messtechnik keine  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  übersteigenden Abweichungen der Frequenzen auftraten. Es wurde mit den sorgfältig kalibrierten Beckman-Geräten IR 12 und IR 11 sowohl bei Raum-Temperatur gearbeitet als auch in einer RIIC-Tiefemperaturzelle mit Polyäthylen-Fenstern bei  $80^\circ \text{ K}$  Proben-Temperatur. Hierzu wurde die Flüssigkeitszelle gegen einen Messingblock ausgetauscht, der ein Loch zur Aufnahme der in einen Messingring von 22 mm Durchmesser gefassten Presslinge (System Leitz) besass.

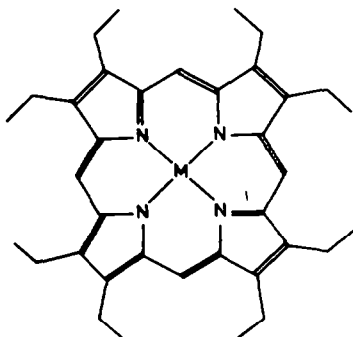


ABB 1. Strukturformel von MOÄP

Darüber hinaus haben wir auch noch von anderen Metallo-octaäthylporphinen (teilweise an Nujol-Verreibungen) Spektren im fernen IR aufgenommen; die in Tabelle 1 auszugswise wiedergegebenen Spektren werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert. Die Wellenzahlgenauigkeit beträgt bei den Proben mit natürlicher Isotopenzusammensetzung  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , bei den Reinisotop-Proben absolut  $\pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ , relativ  $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Differenzen zwischen  $0.1$  und  $1 \text{ cm}^{-1}$ , die sich zwischen den unterschiedlichen Isotopen ergeben, treten teilweise bei sehr schwachen Banden auf; sie sollten wegen der grösseren Messunsicherheit nicht überbewertet werden.

Genauere Messungen der Isotopenverschiebungen liessen sich bei  $80^\circ \text{ K}$  durchführen, da die in Frage kommenden Banden schärfer und intensiver sind. Die Lage der  $356\text{-cm}^{-1}$ -Bande des NiOÄP wurde unter diesen Bedingungen bei  $357.6$  ( $^{58}\text{Ni}$ ) und  $355.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{64}\text{Ni}$ ) ermittelt. Die Halbwertsbreite dieser Bande liegt dabei in der Grössenordnung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  und ist somit schon deutlich von der Spaltbreite abhängig.

Auf Grund der in Tabelle 1 aufgeführten Messungen muss gefolgert werden, dass nur für jeweils eine Bande eine grössere Isotopenverschiebung sicher nachgewiesen werden konnte:  $2.3 \text{ cm}^{-1}$  bei  $356 \text{ cm}^{-1}$  für NiOÄP und  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  bei  $202 \text{ cm}^{-1}$  für ZnOÄP. Da NiOÄP auch bei höherer Schichtdicke und tiefer Temperatur keine weiteren Banden  $< 200 \text{ cm}^{-1}$  zeigte und ebenso wie ZnOÄP nicht in ausreichender Menge zur weiteren Untersuchung  $< 150 \text{ cm}^{-1}$  zur Verfügung stand, kann nicht ausgeschlossen werden, dass  $< 356$  bzw.  $< 202 \text{ cm}^{-1}$  noch weitere, teilweise bisher nicht aufgefundene Banden eine Isotopenverschiebung zeigen.

Geht man für eine Überschlagsrechnung von  $D_{4h}$ -Symmetrie des  $\text{MN}_4$ -Systems aus, so liegen 2 ramanaktive Valenzschwingungen ohne Bewegung des Metalls in

TABELLE 1. FERN-INFRAROT-SPEKTREN EINIGER METALLOPORPHYRINE IN  $\text{CM}^{-1}$

| $\text{H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $\text{Co}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $\text{Ni}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $\text{Cu}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $\text{Zn}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $^{58}\text{Ni}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $^{64}\text{Ni}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $\Delta\nu$ | $^{64}\text{Zn}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $^{68}\text{Zn}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{A}}\text{P}$ | $\Delta\nu$ |
|---|---|---|---|---|--|--|-------------|--|--|-------------|
| 92 vw                                       |   |   |   | 122 s   |  |  |             |  |  |             |
| 179 vw <b>b</b>                             | 163 w   |   | 142 m   | 145 w   |  |  |             |  |  |             |
|   | 267 m   |   | 235 m   | 202 s   |  |  |             | 203.6 ssp  | 201.8 vssp   | +1.8        |
| 285 vw                                      |   |   |   | 245 sh  |  |  |             |  |  |             |
| 315 m                                       |   |   |   | 314 sh  |  |  |             |  |  |             |
| 328 m                                       | 351 vs  | 356 vs  | 338 s   | 337 vs  | 355.9 vssp   | 353.6 vssp   | +2.3        | 334.5 vssp   | 334.7 vssp   | -0.2        |
|   |   |   | 353 m   |   |  |  |             |  |  |             |
| 440 vw                                      | 451 w   | 453 w   | 442 w   | 443 m   | 448.2 w  | 447.4 w  | +0.8        | 438.8 m  | 439.0 s  | -0.2        |
| 472 m                                       | 477 w   | 476 w   | 475 vw  | 474 w   | 472.4 m  | 473.5 m  | -1.1        | 471.0 mb   | 471.5 wb   | -0.5        |
| 487 m                                       | 526 vw  | 508 w   | 521 vw <b>b</b>                                   | 517 w   |  |  |             | 514.9 wb   | 515.0 wb   | -0.1        |
| 538 vw                                      | 541 w   | 526 vw  | 539 vw <b>b</b>                                   | 532 m   | 523.3 w  | 522.9 w  | +0.4        | 528.5 wb   | 529.4 wb   | -0.9        |
| 572 w                                       |   |   |   |   |  |  |             |  |  |             |

sp = scharf, b = breit.

$A_{1g}$  und  $B_{2g}$  sowie eine IR-aktive Schwingung in  $E_u$ . Zur Eingrenzung der für eine reine  $MN_4$ -Valenzschwingung erwarteten Isotopenverschiebung kann man von folgenden Extremfällen ausgehen:

(1) Die N-Atome der Porphyrine können sich frei bewegen, d.h. ihre Bewegung ist nicht durch eine gleichzeitige Deformation des Makrocyclus behindert. Für diesen Fall lautet das Diagonalelement der G-Matrix  $\mu_N + 2\mu_M$ .

(2) Der Porphyrin-Makrocyclus ist so starr, dass die Metallatome praktisch gegen eine starre Wand schwingen:  $\mu_N$  ist dann null.

Im Realfall ist die Verschiebung bei einer charakteristischen  $MN_4$ -Schwingung in  $E_u$  dann zwischen folgende Werte einzugrenzen:

$$\begin{array}{ll} {}^{58/64}\text{Ni bei } 356 \text{ cm}^{-1}: & 5.50 < \Delta\nu < 17.10 \text{ cm}^{-1} \\ {}^{64/68}\text{Zn bei } 202 \text{ cm}^{-1}: & 1.82 < \Delta\nu < 6.03 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Die kleineren Werte haben dabei eine grössere Wahrscheinlichkeit.

Betrachtet man die gemessenen Verschiebungen von 2.3 bzw. 1.8  $\text{cm}^{-1}$  unter diesen Aspekten, so lässt sich klar feststellen, dass nur beim ZnOÄP die 202- $\text{cm}^{-1}$ -Bande einen hohen Anteil ( $\sim 50$ – $100\%$ ) ZnN-Valenzschwingungscharakter trägt, während beim NiOÄP die 356- $\text{cm}^{-1}$ -Bande überwiegend Skelettdeformationscharakter und nur zu  $\sim 20$ – $40\%$   $\nu\text{NiN}$ -Charakter besitzt. Die Teller-Redlich-Regel legt somit nahe, dass zumindest beim NiOÄP noch eine oder mehrere Schwingungen  $< 356 \text{ cm}^{-1}$  eine  ${}^{58/64}\text{Ni}$ -Isotopenverschiebung aufweisen sollten.

Auch im  $\text{H}_2\text{OÄP}$ -Spektrum finden sich 2 relativ starke IR-Banden bei 315 und 328  $\text{cm}^{-1}$ , die auf eine Deformation des Skelettes zurückgehen, auch im ZnOÄP bzw. CuOÄP nahezu unverändert auftreten und beim ZnOÄP keine Isotopenverschiebung zeigen, da  $\nu\text{ZnN}$  ( $E_u$ ) wesentlich tiefer liegt. Im Falle des NiOÄP mit der festeren MN-Bindung und vermutlich auch im CoOÄP rückt  $\nu\text{NiN}$  (CoN) an diese Deformationsschwingung heran, diese steigt dabei an, erhöht ihre Intensität und übernimmt 20–40% NiN-Streckschwingungscharakter. Diese Interpretation steht mit den Messungen von Boucher und Katz<sup>2</sup> im Einklang; diese fanden allerdings auf Grund der spezifischen Eigenschaften ihrer Liganden Proto- und Hämato-porphyrin-IX-dimethylester nur eine sehr geringe Abhängigkeit der 350- $\text{cm}^{-1}$ -Bande von M. Eine Zunahme der MN-Bindungsfestigkeit vom Zn über das Ni zum Fe wurde auch für oktaedrische Dipyridyl- und Phenanthrolin-Komplexe nachgewiesen<sup>6c</sup>

$$\nu \text{ZnN } 175\text{--}235 \text{ cm}^{-1}, \nu \text{NiN } 243\text{--}302 \text{ cm}^{-1}, \nu \text{FeN } 359\text{--}386 \text{ cm}^{-1}.$$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> I. F. Gurinovich und G. P. Gurinovich, *Optics and Spectroscopy* **2**, 100 (1963)
- <sup>2</sup> L. J. Boucher und J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1340 (1967)
- <sup>3</sup> H. Bürger, K. Burczyk, J. W. Buchler, J. H. Fuhrhop, F. Höfler und B. Schrader, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **6**, 171 (1970)
- <sup>4</sup> s.z.B. Raman-Spektrum des NiOÄP im Spectrovar-Prospekt der Fa. Steinheil-Lear Siegler AG, Ismaning/München
- <sup>5</sup> T. Kobayashi, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1313 (1970)
- <sup>6</sup> <sup>a</sup> K. Nakamoto und K. Shobatake, *Chem. Commun.* 1451 (1969);  
<sup>b</sup> K. Shobatake und K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3332 (1970);

- <sup>c</sup> B. Hutchinson, J. Takemoto und K. Nakamoto, *Ibid.* **92**, 3335 (1970);
- <sup>d</sup> K. Shobatake und K. Nakamoto, *Ibid.* **92**, 3339 (1970);
- <sup>e</sup> K. Nakamoto, C. Udovich und J. Takemoto, *Ibid.* **92**, 3973 (1970)
- <sup>7</sup> Oak Ridge National Laboratory, Isotopes Development Center, Oak Ridge, Tennessee
- <sup>8</sup> J. E. Falk, *Porphyryns and Metalloporphyryns*. Elsevier, Amsterdam (1964)