

Das Spektrum von Porphin-Komplexen als Äußerung eines ringförmigen KUHNSchen Elektronengases

Von BOGISLAV RACKOW

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
(Z. Naturforsch. 15 a, 129—133 [1960]; eingegangen am 17. März 1960)

Nach einer kurzen historischen Übersicht wird der Unterschied der vorliegenden Arbeit zu denen früherer Autoren dargestellt, der darin besteht, daß vom hochsymmetrischen Hämochromogen-Typ unter Zugrundelegung des Innengroßringes als hauptsächlichste farbtragende Atomfolge ausgegangen wird.

Aus den röntgenographisch ermittelten Atomabständen und einer Mesomerie-Betrachtung der üblichen Grenzstrukturen werden die strukturellen Besonderheiten der π -Elektronenwolke abgeleitet, bei der sich der Innengroßring als eine bis zu einem gewissen Grade in sich abgeschlossene „voll-aromatische“ Einheit ergibt.

Ein wellenmechanischer Ansatz nach KUHN wird in Gestalt eines D_{4h} -16-Ecks gemacht. Dieser liefert die Grünbande des Hämochromogens und dessen Soret-Bande an der gemessenen Stelle, wenn man die Störung der Stickstoff-Atome in der von KUHN beschriebenen Weise mit dem von MULLIKEN berechneten Standardwert berücksichtigt. Beide entarteten Übergänge sind zu Doppelbanden aufspaltbar, deren Aufspaltung und Verschiebung durch das Zentrafeld theoretisch und experimentell gezeigt wird. Außerdem wird nachgewiesen, daß die Bandenvermehrung bei anderen Häm- und Porphyrin-Derivaten mit der Symmetrie-Erniedrigung konform geht, die durch ein exzentrisches Koordinationszentrum verursacht wird, welches sich wegen mangelnder Raumerfüllung im Inneren des Großringes in verschiedenen Lagen befinden kann.

Das Porphin sowie sein partiell hydriertes Produkt, das Bakteriochlorin, sind schon mehrmals Gegenstand wellenmechanischer Berechnung gewesen. KUHN¹ berichtet in einem umfassenden Referat unter anderem auch über die Anwendung seiner Elektronengas-Methode auf das Bakteriochlorin, bei der er die durch die konjugierte Ringkette verursachte Absorption ohne Einbeziehung der freien N-Brücken-Elektronenpaare unter Berücksichtigung der Störung durch die N-Atome berechnet hat. Das Verfahren hat KUHN eingehend beschrieben². SIMPSON³ hat das Porphin ohne Berücksichtigung der N-Atome als Ring berechnet, desgleichen PLATT⁴ nach dem SCHMIDTSchen Kastenmodell und MATLOW⁵ und SEELY⁶ nach der Molekular-Schalen-Methode und NAKASHIMA und KON⁷ als freies Elektronen-Netz.

Vorliegende Arbeit unterscheidet sich von den aufgezählten Arbeiten darin, daß wir nicht vom metallfreien Produkt ausgehen, da die H-Atome die Symmetrie des Innen-Großringes herabsetzen, sondern betrachten als Grundkörper solche Metall-Komplexe, deren Metall-Ion so groß ist, daß es das zentrale Loch gerade ausfüllt und daher ein hochsymmetri-

sches Zentrafeld erzeugt, wie es bei den zweiwertigen Ionen der ersten Übergangsgruppe, wie Zn^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} u. dgl., der Fall ist. Wir betrachten als den für die Absorption wichtigsten Bestandteil des Systems den Innen-Großring, da die Natur des Metalls, z. B. Fe^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} u. a., nur geringen Einfluß auf die Absorption hat. Dieser nahezu fehlende Einfluß des Zentralatoms auf die Absorption beruht im Gegensatz zu den Dipyridyl-Komplexen darauf, daß die π -Elektronenbahnen nicht durch die Hülle des Zentral-Atoms verlaufen, wie es bei den Dipyridyl-Komplexen der Fall ist, sondern die π -Elektronen haben bei den Porphin-Komplexen die Möglichkeit, das Zentral-Atom in einem in sich geschlossenen aromatischen Großring zu umlaufen.

Daß man von einem komplizierten π -Elektronensystem organischer Farbstoffe nur Teile desselben den wellenmechanischen Rechnungen zugrunde legt, ist von KUHN¹ begründet und in größerer Anzahl von Fällen durchgeführt worden. Es beruht auf der empirischen Erkenntnis, daß, wenn man von dem π -Elektronensystem alles bis auf die besonders farbbildende Atomfolge abstrahiert, diese Abstraktion

¹ H. KUHN, Chimica **9**, 215 [1950].

² H. KUHN, Helv. Chim. Acta **31**, 1441 [1948], **32**, 2247 [1949], **34**, 2378 [1951].

³ W. T. SIMPSON, J. Chem. Phys. **17**, 1198 [1949]. (Jahrgänge 1945—1950 sind hier nicht zugänglich.)

⁴ J. PLATT, J. Chem. Phys. **18**, 1168 [1950].

⁵ S. L. MATLOW, J. Chem. Phys. **23**, 675 [1955].

⁶ G. R. SEELY, J. Chem. Phys. **27**, 125 [1957].

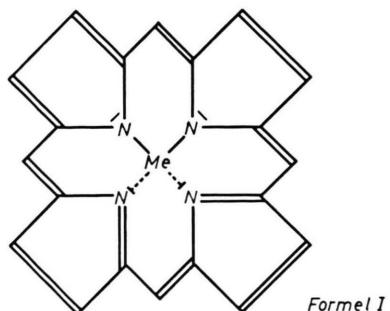
⁷ T. NAKASHIMA u. H. KON, J. Chem. Phys. **20**, 750 [1952].



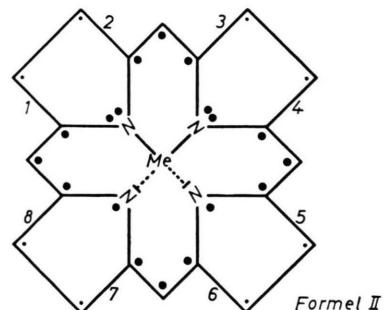
das Resultat nicht grundlegend ändert und die Absorption noch hinreichend genau wiedergegeben wird. Davon wird auch in dieser Arbeit Gebrauch gemacht.

Mesomerie und röntgenographische Struktur der Porphinkörper

Die Porphinkörper besitzen ein mesomeres System, dessen eine Grenzstruktur Formel I zeigt, wo bei die andere dazugehörige Grenzstruktur nur durch Vertauschen der Doppelbindungen mit den Einfachbindungen längs der eingezeichneten Bindungsfolge entsteht. Die freien Elektronenpaare an zwei Stickstoff-Atomen gehören ebenfalls zum Elektronengas. Die beiden anderen liegen erstens nicht in Konjugation und sind zweitens mit dem Zentral-Atom koordinativ verbunden und tragen, falls es paramagnetisch ist, zur Herabsetzung des Paramagnetismus bei. Diese beiden letztgenannten Elektronenpaare gehören also nicht zum π -Elektronengas der Molekel wie die beiden vorhergenannten. Da die Molekel sich als ganzes röntgenographisch als vierzählig symmetrisch ausgewiesen hat, so müssen noch mindestens drei weitere Grenzstrukturenpaare herangezogen werden, die in der Form dem bisher betrachteten gleich sind und nur durch Drehen desselben um $\pi/2$, π , $3/2\pi$ um das Zentrum aus dem ursprünglichen hervorgehen. Da die freien Elektronen in fluktuierenden, mesomeren Bindungen sitzen, so sind sie dem Innenring als ganzes zuzuordnen. Da im Innenring die Zahl der Elektronen größer oder gleich der Zahl der Atomabstände ist und das ganze System eben ist und die Winkel etwa denen der aromatischen Ringe entsprechen, so ist dieser Innenring als eine ebenso aromatische Abgeschlossenheit anzusehen wie Benzol, Pyrrol oder Pyridin. Das drückt sich auch im von ROBERTSON⁸ aufgestellten RÖNTGEN-Strukturbild der gut zu untersuchenden Porphinkörper (Phthalozyanine) aus. Dementsprechend besitzt die aromatische Folge der 16 Innenring-Atome die gleichen Abstände von $1,34 \pm 0,03$ Å, was für die C – N-Bindung einer π -Bindungsordnung von $\sim 0,5$ ähnlich der $1\frac{1}{2}$ -Bindung des Benzols bedeutet. Daß dagegen die π -Elektronen der Eck-Atome



Formel I



Formel II

1 bis 8 in Formel II weitgehend isoliert sind, drückt sich in den größeren Atom-Abständen 1 bis 8 aus, die $1,49 \pm 0,03$ Å betragen und einer π -Bindungsordnung $< \frac{1}{3}$ entsprechen. Wenn wir nun ähnlich, wie KUHN¹ gezeigt hat, die chromophore Kette der Molekel herausheben wollen, so liegt es nahe, die natürlichen Einschnitte als Abgrenzungen zu benutzen. Denn die Methode des ungestörten Elektronengases in dieser einfachen Form ist nur für Atomfolgen mit π -Bindungsordnungen von $\sim 0,5$ geeignet. Daher erscheint es zweckmäßig, die 18 in Formel II als verstärkte Punkte gezeichneten Elektronen als ein Elektronengas im KUHNSchen Sinne zu betrachten *.

Berechnung des Termschemas

Die um einen geschlossenen, in 16 Teile geteilten Ring verlaufende Wellenfunktion des Elektronengases lautet:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{8} l} \sin \frac{2 \mu \pi s}{l}.$$

hat Verf. die von ENDERMAN stammende Annahme von 16 π -Elektronen des Innenringes während der Korrektur verlassen und den Elektronenring entsprechend der inzwischen erschienenen Arbeiten von H. KUHN und W. HUBER (Helv. Chim. Acta **42**, 363 [1959]) und H. KUHN (Angew. Chem. **71**, 93 [1959]) mit 18 Elektronen besetzt.

⁸ J. M. ROBERTSON u. R. P. LINSTEAD, Chem. Ber. **72** A, 93 [1939].

* Auf Grund der die RÖNTGEN-Daten berücksichtigenden Arbeit von F. ENDERMAN (Z. Phys. Chem. A. **190**, 163 [1942]) ist Verf. zu dem Schluß gekommen, daß der Innenring ohne die Außenwege den Haupt-Oszillator liefert und die äußeren π -Elektronen fast isoliert sind. Jedoch

Ihre Symmetriegruppe ist D_{4h} . Die Eigenwerte μ sind, mit den gruppentheoretischen Charakteren versehen, folgende:

$$\begin{aligned} A_{2u}: & \quad 0; \frac{4}{16}; \dots \\ A_{1u}: & \quad \frac{4}{16}; \dots \\ B_{2u}: & \quad \frac{2}{16}; \dots \\ B_{1u}: & \quad \frac{2}{16}; \dots \\ E_g: & \quad \frac{1}{16}; \frac{1}{16}; \frac{3}{16}; \frac{3}{16}; \frac{5}{16}; \frac{5}{16}; \dots, \end{aligned}$$

wobei $\mu = \frac{1}{2} l \sqrt{8mE/h^2}$, sowie l = mittlerer Atom-Abstand, E = Energie, h = PLANCKSches Wirkungsquant, m = Masse des Elektrons bedeuten. Die neun Eigenwerte von 0 bis $\frac{4}{16}$ werden nach dem PAULI-Prinzip von neun Elektronenpaaren beansprucht.

Abb. 1 zeigt die Symmetrieverhältnisse der am

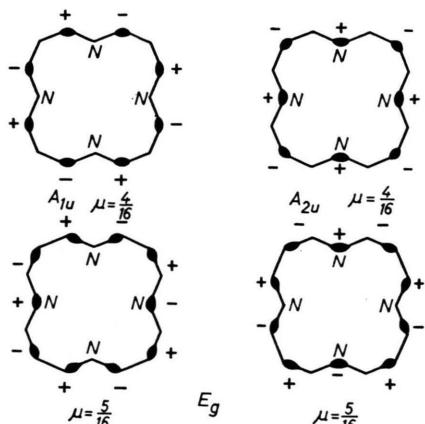


Abb. 1.

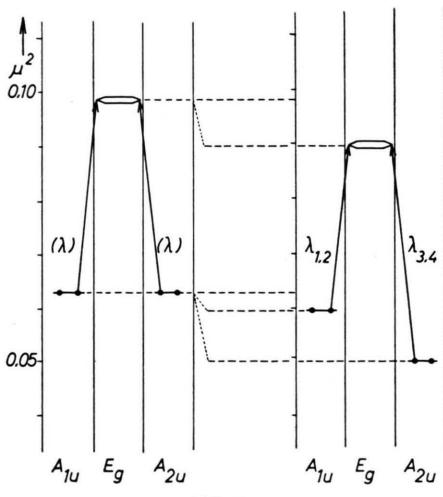


Abb. 2.

Elektronensprung beteiligten Wellen um das D_{4h} -16-Eck. Da sich um eine eckige Figur schlecht Wellen zeichnen lassen, wurden nur die Maxima und Minima durch mit Vorzeichen versehene Verdickungen markiert. Das Elektronensprung-Termschema ohne Berücksichtigung der N-Störung zeigt Abb. 2. Nach der Gleichung $\lambda = 159,3 \Delta(\mu^2)^{-1}$ errechnet sich ein

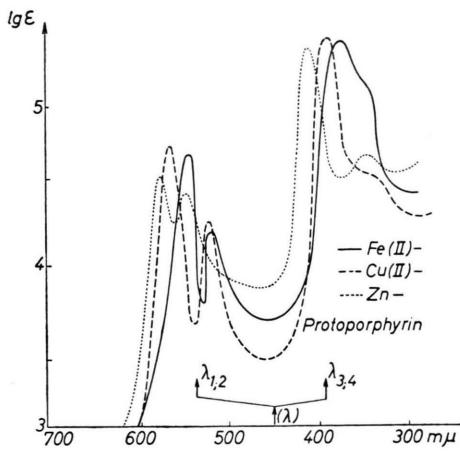


Abb. 3.

vierfacher Übergang mit $\lambda = 453 \text{ m}\mu$. Er liegt ungefähr im Schwerpunkt der experimentell bekannten 4 Banden, wie Abb. 3 zeigt. In dieser Figur sind die Spektren, die dieses System mit dem komplexen Zentrum liefert, dargestellt. Es handelt sich um eine Doppelbande im Grün, die sog. Hämochromogen-Bande, und eine Doppelbande im nahen UV, die sog. SORET-Bande, die allen Porphinen eigen ist und bei den Häm-Homologen von RACKOW und KÜNNERT⁹ vermessen wurde.

Die erste Aufspaltung

Die N-Atome besitzen für das Elektronengas eine Potentialmulde und wirken daher stärker anziehend auf ihre freien π -Elektronen als die C-Atome. Abb. 1 zeigt, daß die ψ^2 -Maxima, d. h. die ψ -Maxima und -Minima bei A_{1u} gar nicht, bei E_g zweimal und bei A_{2u} viermal auf die N-Atome fallen. Dadurch sinkt die Energie von E_g stärker als von A_{1u} , desgl. die von A_{2u} stärker als von E_g . Dadurch erhalten auch die beiden Übergänge $A_{1u} \rightarrow E_g$ und $A_{2u} \rightarrow E_g$ verschiedene Wellenlängen. Das Elektronensprung-Termschema mit Berücksichtigung der N-Störung zeigt Abb. 2 rechts. Die Berechnung erfolgte nach

⁹ B. RACKOW u. B. KÜNNERT, Z. physik. Chem. **206**, 281 [1957].

der Gleichung

$$E = \frac{\hbar^2}{2m l^2} \mu^2 - \varepsilon,$$

wobei ε die Störenergie bedeutet. ε ist dann die Summe der 4 Integrale über $\psi_0^2 ds$ an den Stellen der 4 N-Atome von $s = -\frac{1}{2}l$ bis $s = +\frac{1}{2}l$. Also ist

$$\varepsilon = -\sum U \int_{-l/2}^{+l/2} \psi_0^2 ds,$$

wobei sich ψ_0^2 auf die ungestörte Welle bezieht und U hier im Bereich von $-\frac{1}{2}l$ bis $+\frac{1}{2}l$ als konstanter Mittelwert eingesetzt wird. Die Potentialdifferenz zwischen N- und C-Atomen errechnet sich nach KUHN² auf Grund der quantenmechanischen Berechnungen von MULLIKEN zu $U = -2,64$ eV. Die hier-nach berechneten Bandenschwerpunkte beider Doppelbanden (Grün- und Soret-Bande) stimmen praktisch mit den gemessenen überein, wie Abb. 3 zeigt. Dadurch verschiebt sich der A_{1u} -Term auf der μ^2 -Skala auf 0,05942 entsprechend $\varepsilon = 0,2400$ eV, der A_{2u} -Term auf 0,04864 entsprechend $\varepsilon = 1,0802$ eV sowie der E_g -Term auf 0,08918 entsprechend $\varepsilon = 0,6600$ eV. Für $\lambda_{1,2}$ errechnet sich 536 m μ und für $\lambda_{3,4}$ 394 m μ . Die 2. Aufspaltung, d. h. die der Doppelbanden, darf nicht schon durch den Elektronenring selbst erfolgen, sondern darf in ihm nur potentiell stecken. Auch darin stimmt die Rechnung mit der Natur überein, wie der nächste Abschnitt zeigen wird, da die E_g -Terme erst dann aufspalten, wenn die Atome N_I und N_{III} ein anderes Potential besitzen als N_{II} und N_{IV} , oder allgemeiner, wenn die vierzählige Symmetrie des Zentralfeldes gestört ist.

Die zweite Aufspaltung

Die Bandenaufspaltung würde zunächst dadurch zustande kommen, daß man auf N_I und N_{III} eine andere Störung wirken lassen würde als auf N_{II} und N_{IV} . Da das bei unserem bisherigen Ansatz entsprechend der hohen Symmetrie der ebenen Molekel nicht der Fall ist, müssen wir in der Natur den Fall suchen, wo ein Ion mit einer elastischen Atom-Hülle und geeignetem Ion-Radius genau in das zentrale Loch paßt. Es darf dann keine Bandenaufspaltung eintreten. Ein solches Ion ist das Fe^{II} . Wenn man aber dieses Ion durch Durchdringungsliganden stört, die senkrecht zur Molekel-Ebene in 5. und 6. Koordination angeordnet sind und durchweg keine vierzählige Symmetrie um die senkrechte Drehachse be-

sitzen (O_2 , Pyridin u. a.), so tritt erst dann in der Tat Bandenaufspaltung ein. Das zeigt folgender, von DRABKIN und AUSTIN¹⁰ vermessener Vergleich zwischen O_2 -freiem und O_2 -Hämoglobin in Abb. 4. In der O_2 -freien Verbindung wirken nur H_2O und der

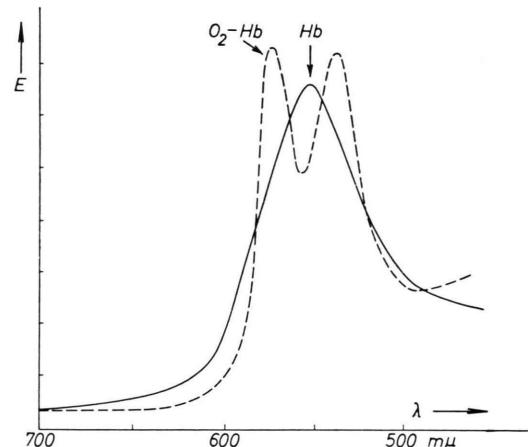


Abb. 4.

Hetero-Stickstoff in Form von Ion-Dipol-Wechselwirkung, die keinesfalls schwach, aber viel weitreichender und nicht so stark richtungsabhängig wie die Durchdringung ist. Das erkennt man bekanntlich am Paramagnetismus der Verbindung. Wenn aber O_2 oder Pyridin u. a. statt H_2O als magnetokritische Liganden angelagert werden, so findet ein Eingriff in die Elektronenhülle durch beide Liganden statt, wie der Diamagnetismus zeigt. Die von der Kante des Liganden gesehene zweizählige Anordnung prägt sich der Elektronenhülle des Fe^{II} auf und läßt die gegenüberliegenden N-Atome ungleich werden. Falls also entweder das Zentral-Ion zu klein ist oder von Natur aus im Aufbau seiner Elektronenhülle die Vierzähligkeit nicht erfüllt oder durch Anlagerung gestört wird, tritt die Aufspaltung der E_g -Entartung und Bandenaufspaltung ein, und das ist der allgemeine Fall, bei dem beide Banden aufgespalten sind. Das UV-Spektrum des Blutfarbstoffes wird leider durch die Eigenabsorption der Globin-Komponente mitbestimmt. Daß die Ursache der Bandenaufspaltung außerhalb des Großringes liegen muß, beweist also nicht nur die Rechnung, sondern auch der spektrale Unterschied zwischen dem arteriellen und venösen Blut.

¹⁰ D. L. DRABKIN u. J. AUSTIN, J. Biol. Chem. **112**, 51, 67, 89 [1935].

Deutung der Spektren weiterer Häm-Derivate

Von dem hier als Standardtyp höchster Symmetrie erkannten Hämtyp weichen nun die Spektren anderer Porphin-Derivate ab. Die Spektren des Häm-Hämin-Systems in Abhängigkeit vom magnetokritischen Ligangen wurden von uns¹¹ in einer früheren Arbeit aufgenommen. Aus deren Abb. 1 und 2 ersieht man folgendes: Der Stickstoffligand in 5. und 6. Koordination bewirkt ein Zweibandenspektrum. Dasselbe gilt auch für das gelöste Hämatin und das dissozierte Parahämatin mit Fe^{III} mit dem Unterschied, daß die einfach positive Ladung des Zentralions die Elektronen noch stärker in die Molekelmitte zieht als die N-Atome, so daß dadurch das kaum aufgespaltene $\lambda_{1,2}$ vom Grün in das Gelb verschoben

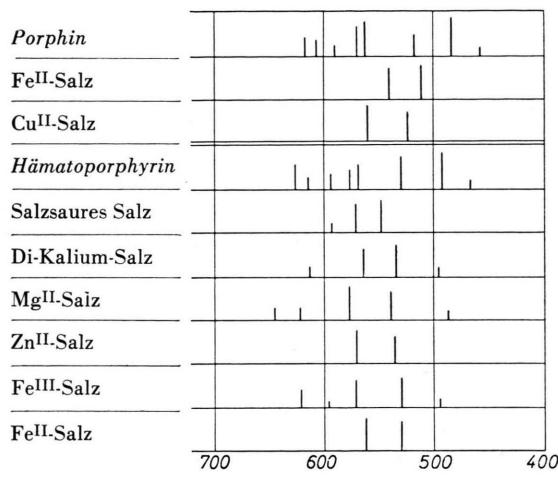


Abb. 5.

wird (sog. Hämatin-Spektrum). Wird aber die positive Ladung durch ein Cl⁻ am Fe^{III} kompensiert, kehrt die Doppelbande wieder in das Grün zurück. $\lambda_{3,4}$ ist noch nicht vermessen. Auch diese Befunde gibt unser Modell vom Standpunkt der Störtheorie richtig wieder. Weitere bandenreichere Derivate sind in Abb. 5 nach Angaben von FISCHER und ORTH¹² zusammengestellt worden. Den Hinweis, wodurch diese Bandenvermehrung entsteht, liefert die Tatsache, daß die Zn-Derivate der Porphyrine den

Hämochromogen-Typ zeigen, während die Mg-Derivate allgemein bandenreicher sind. Das bedeutet, daß das Mg-Ion infolge seiner Kleinheit nicht zentriert ist im Gegensatz zum Zn-Ion, sondern sich in verschiedenen Lagen im Innenraum aufhalten kann. Dasselbe trifft für das Fe^{III}-Ion zu, das wesentlich kleiner als das Fe^{II}-Ion ist. Ist das Fe^{III}-Ion nicht durch Liganden in 5. und 6. Koordination zentriert, so ergibt sich noch eine schwächere Rotbande, die, wie KEILIN¹³ fand, bei flüssiger Luft stark temperaturabhängig ist, sowie noch angedeutete Nebenbänder bei Methämoglobin, die von der Einwirkung des 6. Liganden, seiner Natur und dem Zustande des Eiweißnetzes abhängen. Bei den metallfreien 2 H-Verbindungen haben wir die größte Umlagerungsmöglichkeit der H-Atome und die größte Abweichung des Zentralfeldes von der Symmetrie und somit den größten Bandenreichtum, wie es beim Porphin und dem Hämatoporphyrin der Fall ist. Dadurch entstehen Elektronengase verschiedenen Energieinhaltes. Werden aber noch zwei weitere Protonen von 2 HCl dazu geliefert, so ergibt sich wieder eine Vierzähligkeit der Protonen und im Falle der fehlenden Dissoziation eine Vierzähligkeit der H-Atome, und die Bandenvermehrung geht wieder zurück, wie man am Spektrum des salzauren Salzes erkennt. Ebenfalls wird die Symmetrie erhöht und die Bandenzahl dementsprechend vermindert, wenn die beiden Protonen ganz entfernt werden, wie es beim Dikaliumsalz der Fall ist, wobei die K⁺-Ionen abdissoziert sind.

Das Hämoglobin, die Häm-Hämin-Komplexe und obige Zusammenstellung weiterer Porphin-Derivate zeigen, daß die angenäherte Beschreibung des Häm-Systems als aromatischer 16-Ring sämtliche experimentellen Erscheinungen der Blutfarbstoff-Chemie erklärt.

Außerdem wird die Hauptaussage dieser Arbeit, daß ein *molecular orbit* um eine unverzweigte quadratische Figur, die auf 16 Atom-Abständen 18 Elektronen besitzt, unter Einbeziehung der Stickstoff-Störung ein Zwei-Doppelbandenspektrum zwischen 300 und 600 m μ liefern muß, durch das Experiment bestätigt.

¹¹ B. RACKOW, H. PRÖGER u. G. JUNGHÄNNEL, Z. Elektrochem. 61, 1335 [1957].

¹² H. FISCHER u. H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Akad. Verlagsges., Leipzig 1937.

¹³ J. KEILIN, Nature, Lond. 170, 161 [1949].