

Trip-Multiplett-Übergänge und Resonanz-Raman-Spektren von Halogeno-2,3-naphthalocyaninato(2–)mangan(III) und Vergleich mit Halogenophthalocyaninato(2–)mangan(III)

Guido Ostendorp, Peter Bartels, Horst Grunewald und Heiner Homborg*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1997.

Inhaltsübersicht. Entwässertes Manganchlorid und -bromid reagiert mit 2,3-Dicyanonaphthalin in Ethylenglycol zu grünem, schwerlöslichen Halogeno-2,3-naphthalocyaninatomangan(III), $[\text{Mn}(\text{X})\text{nc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die magnetischen Momente ($\mu_{\text{eff}} \approx 5,3 \mu_{\text{B}}$, 300 K) bestätigen einen elektronischen high-spin- d^4 -Grundzustand für penta-kordiniertes Mn^{III} . In den elektronischen Absorptionsspektren beobachtet man (in cm^{-1}) den B- (~11200), Q- (20000–28000), N- (~35000) und L-Bereich (39600). Weitere Banden bei 5300/7200 und

16200/17600 cm^{-1} werden spinerlaubten Trip-Quintett-Übergängen (TQ1 und TQ2) zugeordnet. Die (Mn–X)-Valenzschwingung liegt bei 283 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Cl}$) und 223 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Br}$); ihre Intensität wird bei Koinzidenz der Anregungsfrequenz der Resonanz-Raman-Spektren mit dem TQ2-Übergang selektiv verstärkt. Die spektroskopischen Eigenschaften werden mit denen der analogen Mn^{III} -Phthalocyaninate verglichen.

Trip-Multiplet Transitions and Resonance Raman Spectra of Halo-2,3-naphthalocyaninato(2–)manganese(III) and Comparison with Halophthalocyaninato(2–)manganese(III)

Abstract. Dehydrated manganese chloride and bromide reacts with 2,3-dicyanonaphthalene in ethylene glycol yielding green, scarcely soluble halo-2,3-naphthalocyaninato(2–)manganese(III), $[\text{Mn}(\text{X})\text{nc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). The magnetic moment ($\mu_{\text{eff}} \approx 5.3 \mu_{\text{B}}$ at 300 K) confirms the electronic high-spin d^4 ground-state of penta-coordinated Mn^{III} . The electronic absorption spectra show (in cm^{-1}) the typical B (~11200), Q (20000–28000), N (34600) and L region (39600). Additional bands at 5300/7200 cm^{-1} and 16200/17600 cm^{-1} are attributed to spin-allowed trip-quintet transitions (TQ1,

TQ2). The Mn–X stretching vibration is at 283 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Cl}$) and 223 cm^{-1} ($\text{X} = \text{Br}$), respectively; its intensity is selectively enhanced by coincidence of the excitation frequency of the resonance Raman spectra with TQ2. The spectroscopic properties are compared to those of the structurally related Mn^{III} phthalocyaninates.

Keywords: Naphthalocyaninates; phthalocyaninates; manganese compounds; electronic absorption spectra; vibrational spectra

Einleitung

Bereits Mitte der dreißiger Jahre wurden von *Bradbrook* und *Linstead* die ersten Naphthalocyaninate

* Korrespondenzadresse:

Dr. H. Homborg
Institut für Anorganische Chemie
Olshausenstr. 40
D-24098 Kiel
Fax: Int. + 431-8 80 15 20
e-mail: NAC74@RZ.UNI-KIEL.d400.de

durch Schmelzen von Dicyanonaphthalin (DCNP) mit Metallpulvern oder Metallchloriden dargestellt [1]. Dennoch liegen über diese Chelatkomplexe bislang nur wenige Untersuchungen vor. Dies ist sicherlich zum Teil auf die aufwendige Darstellung des Ausgangsmaterials DCNP und die schwierigere Synthese, Reinigung und Handhabung der Metallnaphthalocyaninate zurückzuführen. Allerdings sind diese Komplexe wegen ihrer engen strukturellen Verwandtschaft mit Phthalocyaninaten sowohl aus theoretischer Sicht, als auch im Hinblick auf eventuelle technische Anwendungen von großem Interesse. Dies gilt insbeson-

dere für die aus 2,3-Dicyanonaphthalin zugänglichen 2,3-Naphthalocyaninate (nc^{2-} abgekürzt). Durch die Vergrößerung des Chromophors wird die dem B-Bereich der Phthalocyaninate entsprechende Absorption beträchtlich zu niedrigerer Energie verschoben [2, 3], gleichzeitig wird das Oxydationspotential für das Redoxpaar nc^{2-}/nc^{-} um 0,3 bis 0,4 V verringert [4, 5]. Insbesondere die bathochrome Verschiebung der sonst offensichtlich identischen elektronischen Anregungen hat uns im Rahmen unserer Untersuchungen zum experimentellen Nachweis der bislang wenig beachteten Trip-Multiplett-Übergänge interessiert. Wir haben uns deshalb in letzter Zeit gezielt solchen Komplexen paramagnetischer Übergangsmetallionen, die derartige Übergänge erwarten lassen, zugewandt. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung und spektroskopischen Eigenschaften von bislang noch nicht bekanntem Halogeno-2,3-naphthalocyaninato(2-)mangan(III), $[Mn(X)nc^{2-}]$ ($X = Cl, Br$).

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

$[Mn(X)nc^{2-}]$ ($X = Cl, Br$) wird in Analogie zu den entsprechenden Phthalocyaninaten [6] durch Erhitzen der entwässerten Mn^{II} -Halogenide in Gegenwart von 2,3-Dicyanonaphthalin in Ethylenglycol dargestellt. Bereits während der Reaktion scheidet sich $[Mn(X)nc^{2-}]$ als dunkelgrüner, feinkristalliner Niederschlag aus der Lösung ab. Dieser löst sich mit grüner Farbe in kalter konz. H_2SO_4 , jedoch tritt bereits nach wenigen Minuten Braunfärbung auf, die die Zersetzung des Komplexes anzeigt. Gegenüber Basen wie KOH oder Pyridin ist es ebenfalls nicht stabil. Die Oxydation in Dichlormethan mit elementarem Chlor bzw. Brom zu $[Mn(X)_2nc^{1-}]$ gelingt auch bei längerer Reaktionsdauer nur unvollständig. Dies beruht vermutlich auf der geringen Löslichkeit in den üblichen organischen Solventien.

Die effektiven magnetischen Momente (μ_{eff}) betragen bei 300 K für $[Mn(Cl)nc^{2-}]$ $5,24 \mu_B$ und für $[Mn(Br)nc^{2-}]$ $5,31 \mu_B$. Dies ist unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungseinflüssen mit der Annahme eines high-spin $3d^4$ -Grundzustandes für Mn^{III} vereinbar (Nurspin-Wert: $\mu_{eff} = 4,90 \mu_B$).

Spektroskopische Charakterisierung

In Abb. 1 sind die UV-VIS-NIR-Spektren für festes $[Mn(X)nc^{2-}]$ ($X = Br$ (a), Cl (b)), eingebettet in KBr, demjenigen von $[Mn(Cl)pc^{2-}]$ (c) gegenübergestellt. Charakteristisch ist die bemerkenswerte bathochrome Verschiebung des B-Bereichs von 13200 nach 11200 cm^{-1} beim Übergang vom pc^{2-} - zum nc^{2-} -Komplex. Die damit einhergehende Destabilisierung des HOMO's gegenüber dem LUMO ist von Orti [7] für Tetraazaporphyrin (H_2tap), H_2pc und H_2nc berechnet worden, und die Er-

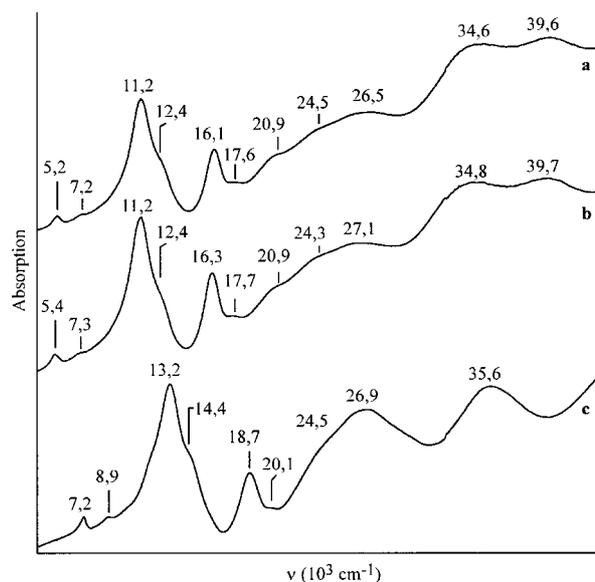


Abb. 1 Absorptionsspektrum von $[Mn(X)nc^{2-}]$ ($X = Br$ (a), Cl (b)) und $[Mn(Cl)pc^{2-}]$ (c)

gebnisse sind auf die jeweiligen Metallkomplexe übertragbar. Unter der vereinfachten Annahme lokaler D_{4h} -Symmetrie weist für nc^{2-} und pc^{2-} das HOMO $a_{1u}(\pi)$ - und das LUMO $e_g(\pi^*)$ -Symmetrie auf, so daß wir die erste intensive Absorption wie üblich dem B-Bereich zuordnen, auf dessen höherenergetischer Flanke Schwingungssatelliten, beispielsweise bei 12400 cm^{-1} , erkennbar sind. Die Lage des energetisch nächsthöheren Q-Überganges ($a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$) verschiebt sich im Vergleich zum pc^{2-} -Komplex dagegen kaum. Der Bereich ist aber verbreitert, und man kann um 20900 cm^{-1} eine Bande erkennen, bei der es sich eventuell um einen $n-\pi^*$ -Übergang handelt [8]. Außerdem beobachtet man den N-Bereich bei ca. 34700 cm^{-1} (ähnlich wie im Spektrum des pc^{2-} -Komplexes) und den L-Bereich bei 39600 cm^{-1} , der wie der B-Bereich deutlich bathochrom verschoben ist.

Von besonderem Interesse sind die ungewöhnlichen Absorptionen bei etwa 5200 und 16200 cm^{-1} , denen jeweils Schwingungssatelliten bei ca. 7200 bzw. 17600 cm^{-1} folgen. Vergleichbare, allerdings hypsochrom verschobene Bandensysteme sind auch in den Spektren der analogen Mn^{III} -Phthalocyaninate vorhanden (Abb. 1 c) [9]. Diese Banden ordnen wir Elektronenanregungen zu, die man allgemein als Triplet-Multiplett-Übergänge (TM) bezeichnet. Sie sind Anfang der neunziger Jahre von Cory und Zerner [10] in bemerkenswert vorausschauender Weise ausführlich diskutiert worden. Wie im qualitativen MO-Schema in Abb. 2 dargelegt, resultieren die Übergänge der vorliegenden Beispiele aus einer Spin-Spin-Wechselwirkung des Triplet(B)-Zustandes des nc^{2-} -Liganden ($^3P_{II}$) mit Multiplizitäten von high-spin Mn^{III} ($S = 2, 1$) [10–14]. Demnach erwartet man neben dem Singulett-Übergang $^5\phi_0 \rightarrow ^5\phi_1$, dem oben erwähnten B-Bereich, weitere Übergänge bei 5200 cm^{-1} ($^5\phi_0 \rightarrow ^5\phi_{II}$

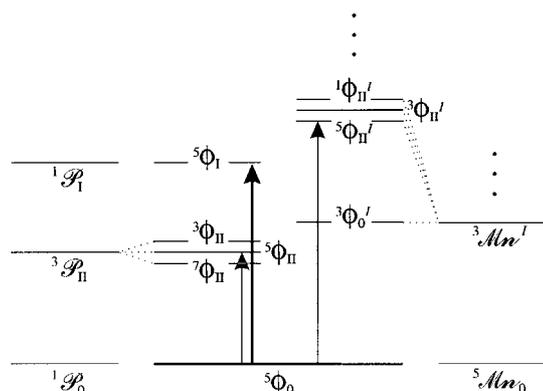


Abb. 2 Qualitatives Term-Schema für die Spin-Spin-Kopplung von *high spin* Mn^{III}

(TQ1)) und bei 16200 cm^{-1} (${}^5\varphi_0 \rightarrow {}^5\varphi_{II}^I$ (TQ2)), die nunmehr spin-erlaubt sind und folglich in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund mit beträchtlicher Oszillatorstärke auftreten. Sowohl die dem B-Bereich vergleichbar große Verschiebung der beiden TQ-Übergänge, als auch die Tatsache, daß das Schema für die pc^{2-} -Komplexe von Mn^{III} gleichermaßen gültig ist, werten wir als eine überzeugende experimentelle Bestätigung der Richtigkeit der Zuordnung. Die Ergebnisse stimmen schließlich auch mit jüngsten Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis überein, nach denen derartige Übergänge zumindest bei Phthalocyaninaten unter Umständen in bislang ungeahntem Ausmaß absorbieren können [15]. Die Übereinstimmung der Kontur der NIR- mit der der B-Bande, auf die bereits ebenfalls an anderer Stelle ausdrücklich hingewiesen worden ist [15], ist hier wegen der schlechteren Auflösung der Festkörperspektren nur andeutungsweise in den schwachen Absorptionen der Schwingungssatelliten bei ca. 7200 und 17600 cm^{-1} erkennbar. Eine Zuordnung der Banden um 16200 cm^{-1} als $X \rightarrow Mn-CT$ ist auch deshalb auszuschließen, weil man für diese Übergänge eine merkliche Abhängigkeit von der Elektronegativität des axialen Liganden (Cl bzw. Br) prognostiziert, die hier aber gerade nicht gegeben ist; außerdem würde man $X \rightarrow Mn-CT$ -Übergänge bei signifikant höherer Energie erwarten. Ein $Mn \rightarrow N_p-CT$ oder $N_p \rightarrow Mn-CT$ (N_p : Pyrrol-N-Atom) kommt sehr wahrscheinlich gleichfalls nicht in Betracht, denn in den Resonanz-Raman(RR)-Spektren werden kaum andere als die üblichen nc^{2-} -Gerüstschwingungen angeregt. Umso bemerkenswerter ist also die Tatsache, daß man bei der Anregung der RR-Spektren im Bereich von TQ2 eine selektive Verstärkung der Intensität der (Mn-X)-Valenzschwingung ($\nu(Mn-X)$; Rasse A_1) beobachtet, wie dieses in der Gegenüberstellung der jeweiligen FIR- und RR-Spektren im Bereich dieser Fundamentalschwingungen in Abb. 3 dargelegt ist. Demnach läßt sich $\nu(Mn-X)$, das bei lokaler C_{4v} -Symmetrie erwartungsgemäß sowohl IR- als auch Raman-aktiv ist,

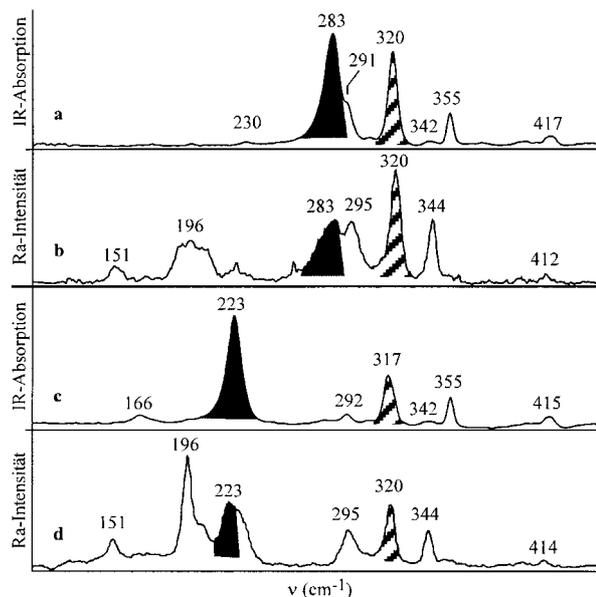


Abb. 3 Schwingungsspektren von $[Mn(X)nc^{2-}]$ ($X = Cl$ (a, b), Br (c, d)); FIR-Spektrum (a, c); RR-Spektrum (b, d); ■: $\nu(Mn-X)$

bei 223 cm^{-1} ($X = Br$) bzw. 283 cm^{-1} ($X = Cl$) zuordnen. Im Vergleich mit den analogen pc^{2-} -Komplexen ist $\nu(Mn-X)$ um 12 (Br) bzw. 14 cm^{-1} (Cl) hypsochrom verschoben [6, 9]. Die gegenüber dem Bromo-Komplex höhere Intensität der Bande des Chloro-Komplexes bei 320 cm^{-1} weist darauf hin, daß ähnlich wie bei einer Vielzahl chloridhaltiger pc^{2-} -Komplexe [16, 17] eine Schwingungskopplung mit $\nu(Mn-Cl)$ vorliegt. Bedauerlicherweise ist die Zuordnung der Bande bei 320 cm^{-1} noch unklar. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Aus-der-Ebene-Deformationsschwingung des nc^{2-} -Liganden gleicher Symmetrie.

Interessanterweise verhält sich $\nu(Mn-X)$ der entsprechenden pc^{2-} -Komplexe bei Anregung der RR-Spektren in Koizidenz mit TQ2 sehr ähnlich, was die Annahme grundsätzlich gleicher Elektronenanregungen in den nc^{2-} - und pc^{2-} -Komplexen nochmals bekräftigt. Die Selektivität der Intensitätsverstärkung von $\nu(Mn-X)$ tritt sogar, wie Abb. 4c zeigt, für $[Mn(Cl)pc^{2-}]$ aufgrund der guten Koizidenz der Anregungsenergie mit der von TQ2 noch prägnanter in Erscheinung, denn zusätzlich zur intensiven Fundamentalschwingung bei 269 cm^{-1} ($\nu(Mn-Cl)$: ν_1) sind zwei Obertöne bei 533 und 800 cm^{-1} ($2\nu_1, 3\nu_1$) sowie Kombinationen mit den intensiveren Raman-Linien bei 298 cm^{-1} (ν_2 ; $562, 831\text{ cm}^{-1}$) und 1395 cm^{-1} (ν_3 ; 1663 cm^{-1}) vorhanden, wobei es sich bei ν_2 und ν_3 um pc^{2-} -Gerüstschwingungen handelt. Damit ist die $\nu(Mn-X)$ betreffende Selektivität des RR-Effektes unzweifelhaft eine Folge der obigen Spin-Spin-Kopplung, die ihrerseits offensichtlich beachtliche Konfigurationswechselwirkungen mit höherenergetischen $X \rightarrow Mn-CT$ -Zuständen ermöglicht.

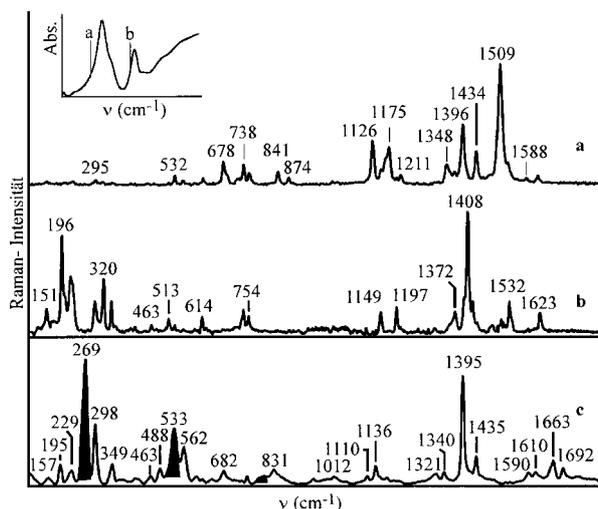


Abb. 4 RR-Spektren von $[\text{Mn}(\text{Br})\text{nc}^{2-}]$ (a, b) und $[\text{Mn}(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ (c); $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ (a), $647,1 \text{ nm}$ (b); $530,9 \text{ nm}$ (c); ■: $\nu(\text{Mn}-\text{Cl})$ ($n = 1-3$)

Erwartungsgemäß hat der RR-Effekt auch einen großen Einfluß auf die Gerüstschwingungen des nc^{2-} -Liganden, wie es der Vergleich der beiden ausgewählten RR-Spektren von $[\text{Mn}(\text{Br})\text{nc}^{2-}]$ in Abb. 4 a und b verdeutlicht. Je nach Koizidenz mit den im eingefügten Absorptionsspektrum erkennbaren Elektronenanregungen werden in der für den RR-Effekt typischen Weise sehr unterschiedliche nc^{2-} -Gerüstschwingungen angeregt. Ohne auf Einzelheiten der sehr komplizierten Schwingungsspektren einzugehen, die zudem von kleineren hypsochromen Verschiebungen ($<15 \text{ cm}^{-1}$) abgesehen in weiten Bereichen mit denen der pc^{2-} -Komplexe übereinstimmen, ist nochmals hervorzuheben, daß der Raman-Streutensor von gleichartigen Elektronenanregungen beeinflusst werden muß, da sowohl für den nc^{2-} - als auch den pc^{2-} -Komplex grundsätzlich sehr ähnliche RR-Spektren gemessen werden. Besonders auffällig gilt dies für die RR-Spektren in Abb. 4 b und c, in denen bei Anregung in TQ2 jeweils sehr selektiv hauptsächlich die Raman-Linie bei 1408 (nc^{2-}) bzw. 1395 cm^{-1} (pc^{2-}) verstärkt wird, bei der es sich vermutlich um die totalsymmetrische ($\text{C}-\text{N}_p$)-Valenzschwingung handelt [18].

Experimenteller Teil

Es wurden handelsübliche Chemikalien ohne besondere Reinigung verwendet. $[\text{Mn}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ [6, 9] und 2,3-Dicyanonaphthalin (DCNP) [19] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Darstellung von Halogenonaphthalocyaninatomangan(III), $[\text{Mn}(\text{X})\text{nc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)

Eine Lösung von $\text{MnX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) in 25 ml Ethylenglykol wird 15 min bei 200°C gerührt. Dann

wird portionsweise DCNP (0,9 g; 5 mmol) zugefügt und 45 min zum Sieden erhitzt. Der dunkelgrüne Niederschlag wird zentrifugiert, mehrfach mit Methanol und Aceton/Ether (1:1) gewaschen und 10 min mit kalter 10-proz. Halogenwasserstoffsäure gerührt. Anschließend wird mit Wasser, Methanol, Aceton/Ether (1:1) und zuletzt mit Ether gewaschen. Die Ausbeute beträgt ca. 50%. Analyse $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{ClMn}$ (803,17): C 71,8 (ber. 71,78), H 2,96 (3,01); N 14,6 (13,95); Cl 4,41 (4,41)%; $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{BrMn}$ (847,62): C 66,8 (68,02); H 3,11 (2,85); N 13,7 (13,22); Br 8,73 (9,43)%.

Instrumentelles

UV-VIS-NIR-Spektren: Zweikanal-Spektralphotometer Cary 5 der Fa. Varian Techtron Pty. Ltd; KBr-Preßling. MIR-Spektren: Fourier-Transform-Interferometer Genesis Series der Fa. ATI Mattson; KBr-Preßling. FIR-Spektren: Fourier-Transform-Interferometer IFS66 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH; Polyethylen-Preßling. Raman-Spektren: Fourier-Transform Raman-Spektrometer IFS66 mit FRA106-Zusatz der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH; Nd-YAG-Laser, 1064 nm; Vielkanal-Raman-Spektrometer XY der Fa. Dilor GmbH; Raman-Spektrometer U-1000 der Fa. Instruments SA GmbH; Argon-Laser, Modell 2016 und 2025, sowie Krypton-Laser, Modell 165 und 171 der Fa. Spectra Physics GmbH; rotierende oder oszillierende Raman-Küvette bei ca. 80 oder 10 K [20, 21]. Magnetwaage: Faraday-Curie-Magnetwaage BSU 20 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH; 150–300 K. CHN-Bestimmung: CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus GmbH. Halogenid-Bestimmung: Potentiometrisch nach Schöniger-Aufschluß [22].

Für die Mitarbeit danken wir Frau U. Cornelissen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] E. F. Bradbrook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1744.
- [2] N. Kobayashi, S. Nakajima, T. Osa, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *210*, 131.
- [3] E. I. Kovshev, E. A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **1972**, *42*, 691.
- [4] R. Behnisch, M. Hanack, *Synth. Met.* **1990**, *36*, 387.
- [5] M. Hanack, A. Lange, M. Rein, *Synth. Met.* **1989**, *29*, F1.
- [6] H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45 b*, 483.
- [7] E. Orti, M. C. Piqueras, R. Crespo, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 110.
- [8] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 279.
- [9] H. Grunewald, *Dissertation*, Universität Kiel, 1990.
- [10] M. G. Cory, M. C. Zerner, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 813.
- [11] S. Sievertsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 682.
- [12] S. Sievertsen, H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1729.
- [13] T. Ohno, S. Kato, S. Kaizaki, I. Hanazaki, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3853.
- [14] S. Sievertsen, B. Aßmann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1685.

- [15] M. Gorsch, A. Kienast, H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1433.
- [16] S. Sievertsen, H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1064.
- [17] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 279.
- [18] H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1558.
- [19] E. I. Kovshev, V. A. Puchnova, E. A. Luk'yanets, *Zh. Org. Khim.* **1971**, 7, 369.
- [20] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 17.
- [21] W. Preetz, E. Parzich, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1737.
- [22] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* **1955**, 123.