

Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, LVI [1]

Synthese, Spektren und Redoxeigenschaften von Europium(III)-Bisporphyrinaten mit identischen und verschiedenen Porphyrin-Liganden

Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, LVI [1]

Syntheses, Spectra and Redox Properties of Europium(III)-Bisporphyrinates with Identical and Different Porphyrin Ligands

Johann W. Buchler* und Jürgen Löffler

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **45b**, 531–542 (1990); eingegangen am 18. Dezember 1989

Lanthanoid Porphyrins, Europium Bisporphyrinates, Porphyrin Sandwich Complexes

The reaction of tris(2,4-pentanedionato)europium(III) with a porphyrin $H_2(P)^{**}$ in boiling 1,2,4-trichlorobenzene affords a so-called "redox mixture" of europium(III) bisporphyrinates, *i. e.* porphyrin π -radicals of the type $Eu(P)_2$ and sandwiches $EuH(P)_2$ in which one of the porphyrin rings is protonated. Thus, from either tetraphenylporphyrin or its dilithium derivative, or octaethylporphyrin, or a mixture of both porphyrins, the corresponding mixtures of double-deckers with two identical or two different porphyrin rings are obtained. The transformation of the redox mixtures into the pure tetraphenylporphyrin derivatives $Eu(TPP)_2$, $EuH(TPP)_2$, and the salt $[NBu_4][Eu(TPP)_2]$, the separation of the octaethylporphyrin derivatives $Eu(OEP)_2$ and $EuH(OEP)_2$, and the purification of the "mixed" double-decker $Eu(OEP)(TPP)$ are described. The compounds are characterized by cyclic voltammetry, IR, UV/VIS/NIR, 1H NMR, and mass spectra. The obtained data indicate that the π -electrons of the two porphyrin rings behave as a common electronic system in which a defect electron is delocalized. However, in the "mixed" double-decker $Eu(OEP)(TPP)$ the defect electron is more concentrated on the OEP ring, *i. e.* the porphyrin ring which is more easily oxidized.

Daß sandwichartige Metall-Bisporphyrinate der allgemeinen Formel $M(P)_2^{**}$ (siehe Abb. 1) als Modelle für das Spezielle Paar der Bakteriochlorophyll-Moleküle im Reaktionszentrum der bakteriellen Photosynthese [2] dienen können, wurde bereits in früheren Arbeiten [3–5] herausgestellt. Die strukturelle Analogie wird durch den geringen Abstand zwischen zwei parallelen Tetrapyrrol-Einheiten [6–8] nahegelegt. Molekülorbital-Berechnungen an Bakteriochlorophyll-Dimeren gehen von starken π - π -Wechselwirkungen der beiden

dicht übereinander liegenden Tetrapyrrolsysteme aus [9–11]. Im Detail sind diese Wechselwirkungen, die die elektronischen Eigenschaften der prosthetischen Gruppe und die Ladungstrennung beeinflussen, noch nicht verstanden. Zur Klärung dieser Situation werden daher auch Metall-Bisporphyrinate untersucht. Im Hinblick auf ihren Modell-Charakter wurden auch photophysikalische Untersuchungen an Cer(IV)-Doppeldeckern [12] durchgeführt. Weiterhin zeigt die durch Lichtabsorption erhältliche, oxidierte Form des Speziellen Paares eine NIR-Absorption bei etwa 1300 cm^{-1} [13]. Eine analoge Absorption zeigen Metall-Bisporphyrinate der Form $M^{III}(P)_2$ [14–18] bzw. $[M^{IV}(P)_2]^+$ [4, 18]. In allen Fällen liegen Assoziate vor, bei denen es sich um organische Radikale handelt, d. h. im Ligandensystem liegt ein ungepaartes Elektron vor. Es ist zu diskutieren, ob das ungepaarte Elektron lokalisiert oder vollständig über beide Tetrapyrrol-Liganden delokalisiert ist.

Neuere Ergebnisse weisen bei verschiedenen Bakteriochlorophyll-Dimeren auf eine symmetrische, in anderen Fällen (Rhodospseudomonas viri-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. W. Buchler.

** Verwendete Abkürzungen für Porphyrine und deren Komplexe s. Abb. 1; ansonsten bedeuten H(acac): Acetylaceton; (Anth) $^-$: Anthracenid-Anion; Bu: *n*-Butyl-Rest; CV: cyclisches Voltammogramm; DMF: N,N-Dimethylformamid; M: Metall-Ion; NIR: Nah-Infrarot; OM: „oxidation-state-marker“; SCE: gesättigte Kalomelektrode; TCB: 1,2,4-Trichlorbenzol; THF: Tetrahydrofuran; X $^-$: allgemeines Anion.

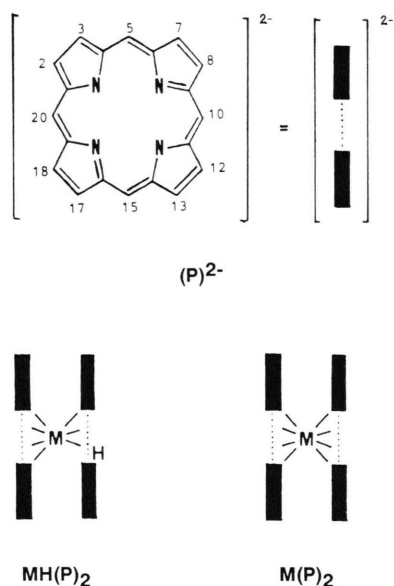


Abb. 1. Schematische Darstellung der sandwichartigen Metallbisporphyrinate MH(P)_2 und M(P)_2 , die von folgenden Tetrapyrrol-Systemen $\text{H}_2(\text{P})$ abgeleitet sind:

$\text{H}_2(\text{P})$	Name
$\text{H}_2(\text{OEP})$	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin
$\text{H}_2(\text{TPP})$	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
$\text{H}_2(\text{TPP})$	5,10,15,20-Tetra(4-methyl)phenylporphyrin
$\text{H}_2(\text{Pc})$	Tetrabenzo-5,10,15,20-tetraazaporphyrin (Phthalocyanin)

dis) auf eine unsymmetrische Verteilung des ungepaarten Elektrons im angeregten Zustand hin [19, 20]. Die Synthese unsymmetrischer Metall-Bistetrapyrrole mit zwei unterschiedlichen Tetrapyrrol-Liganden und die Untersuchung ihrer spektroskopischen Eigenschaften schienen unter diesem Gesichtspunkt von Interesse. Die ersten Systeme dieser Art enthielten Phthalocyanin- und Porphyrin-Liganden nebeneinander, z. B. der Tripeldecker $\text{Nd}_2(\text{Pc})_2$ (TAP) [21] und der gemischte Cer-Doppeldecker $\text{Ce}(\text{OEP})(\text{Pc})$ [22]. Bisporphyrinate des Cers mit einem Octaethylporphyrin- und einem Tetraarylporphyrin-Liganden wurden kürzlich von Holten *et al.* [23] und unserer Arbeitsgruppe [18] hergestellt. Hier werden Synthese, Eigenschaften und Redoxchemie des gemischten Europium(III)-Doppeldeckers $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ und des bisher ebenfalls nicht bekannten symmetrischen Systems $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ beschrieben.

Präparative Ergebnisse

Herstellung der Doppeldecker

Für die Darstellung von Metall(III)-Bisporphyrinaten sind zwei Methoden bekannt:

1. Die direkte Umsetzung eines Metall(III)-Acetylacetonats $\text{M}(\text{acac})_3$ mit dem Porphyrin $\text{H}_2(\text{P})$ zum Sandwichkomplex [24].
2. Die Synthese eines Monoporphyrins M(P)(acac) und anschließende Aufstockung mit einem Dilithiumporphyrinat $\text{Li}_2(\text{P})$ [16].

Nach beiden Methoden erhält man mit Metall(III)-Ionen sogenannte „Redoxgemische“, die aus dem Metall(III)-hydrogenbisporphyrinat MH(P)_2 und dem Metall(III)-Bisporphyrinat M(P)_2 mit π -Radikalcharakter bestehen [25]. Das Produktverhältnis wird vom jeweiligen Metall-Ion und dem Porphyrin-Liganden bestimmt. Der Syntheseverlauf wurde bereits früher ausführlich diskutiert [6, 15].

Der symmetrische Doppeldecker $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ wurde ebenso wie das bereits bekannte $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ [7] nach Methode 1 (Versuch 1) hergestellt. Nach kurzer Reaktionszeit (2 h) ließ sich auch das Monoporphyrin $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ isolieren. Das entsprechende $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{acac})$ ist hingegen nicht ausreichend stabil. Auf $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ wiederum ließ sich Methode 2 anwenden (Versuch 2). Man erhielt ebenfalls das Redoxgemisch $\text{EuH}(\text{TPP})_2/\text{Eu}(\text{TPP})_2$.

Die direkte Umsetzung (Methode 1, Versuch 3) von äquivalenten Mengen $\text{H}_2(\text{OEP})$ und $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit einem Überschuß $\text{Eu}(\text{acac})_3$ lieferte erwartungsgemäß ein Gemisch verschiedener Doppel- und Tripeldecker (siehe Tab. I). Die Auftrennung des aus acht Komponenten bestehenden Produkt-

Tab. I. Ausbeuten bei den Synthesen von $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ (Stoffmengen in μmol).

Methode ^a	A	B
Edukte ^b	250	250
$\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$	62	50
$\text{Eu}(\text{OEP})_2$	43	25
$\text{Eu}(\text{TPP})_2$	16	51
$\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$	6	–
$\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$	75	–

^a A = direkte Methode; B = Aufstockungsreaktion;

^b Molzahl einer Komponente bei jeweils äquimolaren Mengen an $\text{H}_2(\text{P})$ bzw. $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$.

gemisches gelang durch wiederholte Chromatographie (Versuch 3, Schema I) und Kristallisation. Eigentlich hätte sich die gezielte Synthese eines gemischten Doppeldeckers $M(\text{OEP})(\text{TPP})$ mit Hilfe der Aufstockungsreaktion gemäß Gl. (1) und (2) angeboten.

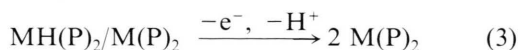


Entsprechende Versuche mit $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ (Versuch 4) und $\text{Gd}(\text{OEP})(\text{acac})$ [26b] zeigten allerdings, daß die gezielte Synthese keinen Vorteil bietet. Es entstanden jeweils die in Tab. I aufgeführten Gemische aus gemischtem Doppeldecker und den beiden symmetrischen Systemen. Offenbar fand unter den Reaktionsbedingungen ein Austausch von Porphyrin-Liganden statt. Daß die statistische 2:1:1-Verteilung nicht voll erfüllt war, dürfte zum Teil an den unterschiedlichen Reaktionszeiten gelegen haben. Während der für die direkte Umsetzung (Methode 1) notwendigen, längeren Reaktionszeit bildete sich auch der Tripeldecker $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ [7], aber kein TPP-Tripeldecker. Dies ging zu Lasten der Ausbeute an OEP-Doppeldecker. Ein gemischter Tripeldecker, der übrigens im Falle des Lanthans auftrat [26, 27], wurde für Europium nicht beobachtet.

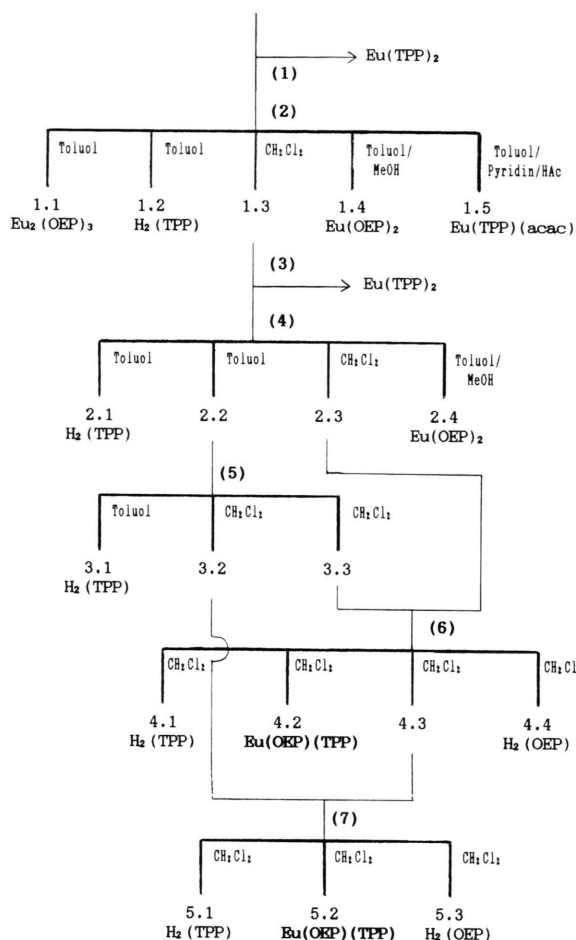
Vereinheitlichung der Redoxgemische

Bei der Synthese entstand, wie erwähnt, immer ein Redoxgemisch $\text{Eu}(\text{P})_2/\text{EuH}(\text{P})_2$. Mit Octaethylporphyrin gelang erstmals eine chromatographische Trennung der beiden Redoxstufen (Versuch 5). Zusätzlich trat eine Disproportionierung eines Teils des im Redoxgemisch enthaltenen $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ in $[\text{Eu}(\text{OEP})_2]^+$ und $[\text{Eu}(\text{OEP})_2]^-$ ein, das in Form von $\text{EuH}(\text{OEP})_2$ erhalten wurde. Diese offenbar auf dem Chromatographie-Material Aluminiumoxid eintretende Reaktion wird durch das bei der Chromatographie verwendete polare Lösungsmittel Dichlormethan begünstigt.

Weitere Möglichkeiten, um ein Redoxgemisch in ein einheitliches Produkt zu überführen, sind die vollständige Oxidation zum Radikal-Komplex $\text{M}(\text{P})_2$ oder die vollständige Reduktion zum Anion-Komplex $[\text{M}(\text{P})_2]^-$ gemäß Gl. (3) und (4) (s.w.u.).

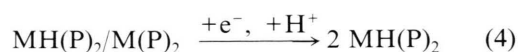


Europium(III)-Porphyrin-Gemisch



Schema I. Fraktionierte Lösungs-Schritte und chromatographische Trennung an Al_2O_3 (I, b) des Europium(III)-Porphyrin-Gemischs aus Versuch 3; (1) Reaktionsprodukt in CH_2Cl_2 aufnehmen und nicht gelöstes $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ abfiltrieren; (2): CH_2Cl_2 abziehen, Rückstand in Toluol lösen, chromatographieren; (3): CH_2Cl_2 von Fraktion 1.3 abziehen, aufnehmen in Pyridin und nicht gelöstes $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ abfiltrieren; (4): Pyridin abziehen, Rückstand in Toluol lösen, chromatographieren; (5): Fraktion 2.2 einengen, chromatographieren; (6): Fraktionen 2.3 und 3.3 vereinigen, einengen, chromatographieren; (7): Fraktionen 3.2 und 4.3 vereinigen, einengen, chromatographieren. Ausbeuten siehe Tab. I.

Zur Oxidation des Gemischs $\text{EuH}(\text{TPP})_2/\text{Eu}(\text{TPP})_2$ (Versuch 6) wurde eine Lösung von Phenoxathinium-Hexachloroantimonat, $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}][\text{SbCl}_6]$ [29], in Dichlormethan verwendet.



Durch Reduktion des Redoxgemisches nach einer modifizierten Vorschrift [25] mit überschüssigem Hydrazin in Dichlormethan/Hydrazin wurde $\text{EuH}(\text{TPP})_2$ erhalten (Versuch 7). Die vollständige Reduktion zeigte sich am Verschwinden der NIR-Bande des $\text{Eu}(\text{TPP})_2$.

Die weitere Untersuchung von $\text{EuH}(\text{TPP})_2$ ist, wie bei allen Hydrogen-Bistetraarylporphyrinaten [27], durch seine extrem schlechte Löslichkeit erschwert. Die entsprechenden Tetra-*n*-butylammoniumsalze $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}(\text{TPP})_2]$ [24, 27] sind in allen organischen Lösungsmitteln viel besser löslich als die Hydrogen-Verbindungen $\text{MH}(\text{TPP})_2$. Daher wurde $\text{EuH}(\text{TPP})_2$ durch Deprotonierung mit Natriummethanolat und Einwirkung von Tetrakis-(*n*-butyl)ammoniumbromid in das Salz $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{TPP})_2]$ überführt (Versuch 8) und in dieser Form elektrochemisch untersucht (s. u.).

Für die NMR-Untersuchungen sollten die $\text{EuH}(\text{P})_2$ direkt im NMR-Röhrchen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Redoxgemisch hergestellt werden (Versuch 9). Hierbei zeigte sich, daß sich primär ein Addukt aus Hydrogen-Bisporphyrinat und Hydrazin bildet, das man als $[\text{N}_2\text{H}_5][\text{Eu}(\text{P})_2]$ beschreiben könnte. Dieses ist in Lösung stabil, zerfällt jedoch beim Abziehen des Lösungsmittels. Das jeweilige Hydrogen-Bisporphyrinat $\text{EuH}(\text{P})_2$ bleibt dabei zurück.

Schließlich wurde zur Reduktion im NMR-Röhrchen Natrium-Anthracenid, $\text{Na}(\text{Anth})$, in THF [7, 28] eingesetzt (Versuch 10). Dabei bildet sich $\text{Na}[\text{Eu}(\text{P})_2]$, das zwei Sätze von ^1H -NMR-Signalen für die Porphyrin-Ringe aufweist. Somit scheint ein Na^+ -Ion an einem der Porphyrinringe fixiert zu sein. Diese Komplexe konnten nicht isoliert werden, da sie mit Spuren von Feuchtigkeit zu den Hydrogen-Bisporphyrinaten $\text{EuH}(\text{P})_2$ hydrolysiert werden.

Elektronenanregungsspektren

Die UV/VIS/NIR-Spektren der Verbindungen sind in Tab. II zusammengestellt. $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ zeigt, wie alle Radikal-Sandwichkomplexe des TPP-Systems [27], die schon für die entsprechenden OEP-Komplexe [14, 15, 17] beschriebene Absorptionsbande im NIR-Bereich bei 1396 nm. Die NIR-Bande des $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ ist gegenüber $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ um *ca.* 150 nm bathochrom, die Soret-Bande andererseits gegenüber $\text{EuH}(\text{TPP})_2$ 8 nm hypsochrom verschoben. Im sichtbaren Bereich ist das Spektrum wenig strukturiert. Die einzigen deutlich ausgeprägten, aber intensitätsschwachen Banden erscheinen bei 712 nm und 816 nm.

Das Spektrum von $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ ist von zwei Soretbanden geprägt, die in ihrer jeweiligen Lage etwa denen der beiden symmetrischen Systeme $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ und $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ entsprechen. Im sichtbaren Bereich erinnert das Spektrum von $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ weder an $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ noch an $\text{Eu}(\text{TPP})_2$. Es wird nur eine breite Bande bei 578 nm beobachtet. Sie ist intensiver als ihr Gegenstück bei den VIS-Banden des $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ und typisch für den π -Radikal-Zustand des gemischten Systems. Im NIR-Bereich findet man die für Bisporphyrin-Radikale typische starke und breite Bande bei 1265 nm.

Beim Vergleich der Bandenlagen für die in Tab. II aufgeführten Komplexe ist zu beachten, daß die NIR-Bande eine negative Solvatochromie zeigt und nicht alle Spektren im gleichen Lösungsmittel aufgenommen wurden. Im stärker polaren Lösungsmittel tritt eine hypsochrome Verschiebung ein. Doch auch so wird deutlich: die Lage der NIR-Bande des gemischten Systems entspricht nicht dem Mittelwert der beiden symmetrischen Komplexe, sondern liegt sehr nahe dem Wert für

Komplex	Lösens	Wellenlänge					
		Soret			NIR		
$\text{Eu}(\text{OEP})_2$	Toluol	376 5,05		540 3,69	674 3,37	1250 3,85	
$\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$	CH_2Cl_2	380 5,11	398 5,11	578 3,88		1265 3,87	
$\text{Eu}(\text{TPP})_2$	CH_2Cl_2		402 5,10	508 3,87	712 3,32	816 3,31	1396 3,75

Tab. II. Elektronenanregungsspektren der Europium-Bisporphyrinate $\text{Eu}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ und $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$; erste Zeile Wellenlänge λ_{max} in nm, zweite Zeile $\log \epsilon$.

den OEP-Komplex. Das könnte ein Hinweis darauf sein, daß sich das Defektelektron „näher“ am OEP- als am TPP-Ring befindet. Daß nur eine NIR-Bande und nicht, wie bei der Soretbande, eine für jedes Porphyrinsystem gefunden wurde, zeigt eine Beteiligung beider Porphyrinsysteme an diesem Elektronenübergang.

Infrarotspektren

Wie schon für Ce(OEP)(TPP) gezeigt [18], lassen sich die IR-Spektren der gemischten Sandwichkomplexe aus der Addition der Spektren der jeweiligen symmetrischen Systeme verstehen (Abb. 2). Sie zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden beider beteiligter Porphyrinsysteme. Diese Aussage ist streng gültig, wenn beide Porphyrin-Liganden im gleichen Oxidationszustand (P^{2-}) vorliegen. Zum π -Radikal oxidierte Porphyrin-Liganden ($P^{\cdot-}$) geben bei den symmetrischen Doppeldeckern zur Ausbildung der für jeden Porphyrintyp charakteristischen, zusätzlichen „oxidation state marker“-Banden (OM-Banden) [30] Anlaß. So erscheinen z. B. für Doppeldecker $M^{III}(\text{OEP})_2$ zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} zwei zusätzliche, breite OM-Banden [7, 16, 31]. An Radikalkation-Komplexen des TPP-Systems beobachteten Goff *et al.* [30] eine OM-Bande im Bereich 1270–1300 cm^{-1} . Bei den Doppeldecker-Radikalen ($M(\text{TPP})_2$) findet sich diese OM-Bande in Form einer Doppelbande bei 1275 und 1300 cm^{-1} . Als weit charakteristischer erweisen sich beim Vergleich mit den reduzierten Bisporphyrinaten $[M(\text{TPP})_2]^-$ jedoch die intensive, sehr breite Bande bei 1155 cm^{-1} und die intensive Bande bei 1395 cm^{-1} (Abb. 2).

Der gemischte Radikal-Komplex Eu(OEP)(TPP) zeigt ausschließlich die OM-Banden des OEP-Systems (Abb. 2) bei 1530 und 1595 cm^{-1} . Die beiden OM-Banden der $M^{III}(\text{TPP})_2$ bei 155 und 1395 cm^{-1} werden nicht beobachtet. Aus den IR-Spektren der gemischten Radikal-Doppeldecker läßt sich der Schluß ziehen, daß das ungepaarte Elektron eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am elektronenreicheren OEP-Ring besitzt.

^1H -NMR-Spektren

Tabelle III zeigt die ^1H -NMR-Spektren der Europium-Bisporphyrinat-Anionen $[\text{Eu}(\text{P})_2]^-$ ver-

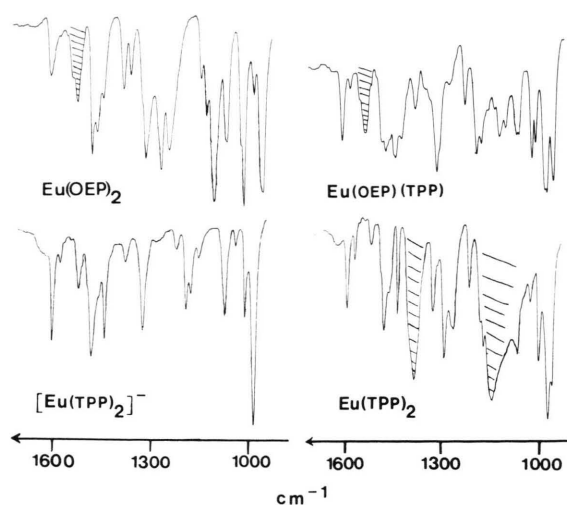


Abb. 2. IR-Spektren von (a) $\text{Eu}(\text{OEP})_2$, (b) $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$, (c) $[\text{Eu}(\text{TPP})_2]^-$ und (d) $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ (OM-Banden schraffiert).

schiedener Salze, deren chemische Verschiebungen und Linienbreiten teils durch die gegenseitigen Ringstromeffekte der Porphyrinringe, teils durch den Paramagnetismus des Eu^{III} -Ions geprägt werden. Die grundsätzliche Interpretation der Spektren diamagnetischer Referenzverbindungen ist für Ce(TTP)₂ [24], Ce(OEP)₂ [6] oder $[\text{Y}(\text{OEP})_2]^-$ [16] bereits dokumentiert und an anderer Stelle mit den Spektren des paramagnetischen Na[Eu(OEP)₂] [7] verglichen. Die beim Übergang vom Doppeldecker-Anion $[\text{Eu}(\text{P})_2]^-$ zum Radikal $\text{Eu}(\text{P})_2$ als zusätzlicher Effekt hinzukommende isotrope Verschiebung durch das π -Radikal ist ebenfalls früher schon herausgearbeitet worden [7], so daß eine detaillierte Interpretation der ^1H -NMR-Spektren hier unterbleiben kann. Tabelle IV und Abb. 3 geben einen Vergleich der Radikalspezies $\text{Eu}(\text{P})_2$ für gleiche und gemischte Porphyrin-Liganden wieder. Die beobachteten Daten stehen im Einklang mit den angenommenen Sandwich-Strukturen. Auf einige Befunde sei allerdings besonders hingewiesen.

1. Die für einen axial symmetrischen Sandwich $M(\text{OEP})_2$ ($M = \text{Ce}, \text{Eu}$) beobachteten 4 Signale [6, 7] sind in den Anionen $[\text{Eu}(\text{OEP})_2]^-$ verdoppelt (s. Tab. III). Dies deutet auf Verlust der axialen Symmetrie durch einseitige Koordination mit N_2H_5^+ (vermutlich über Wasserstoffbrücken zwischen Hydrazin- und Porphyrin-Stickstoff-Atomen)

	1	2	3	4	5	6
CH	14,29 12,22	14,65 11,47	14,35 <u>12,57</u> [§]	14,49 11,25		
CH ₂ ^{endo}	5,93* 5,93*	5,83 5,28	<u>5,93</u> <u>5,51</u>	5,36 5,17		
CH ₂ ^{exo}	4,07 3,90	3,97 3,66	<u>3,93</u> 3,79	3,69 3,55		
CH ₃	2,23 1,96	2,11 1,85	<u>1,90</u> 1,84	1,67* 1,67*		
H(pyr)			8,66 <u>6,77</u>	7,95 6,32	8,08 5,86	7,39
<i>o,m</i> -H ¹			<u>12,33</u> 12,15	11,80 11,66	11,44 11,32	13,18
<i>o,m</i> -H ²			9,06	8,78	8,66	9,05
<i>o,m</i> -H ³			8,25 <u>7,59</u>	— [#] 7,46	7,51 7,25	7,22
<i>o,m</i> -H ⁴			7,02 <u>6,52</u>	7,00 6,55	6,69 6,24	6,34
<i>p</i> -H			8,14	8,02	7,93	8,13
					[NBu ₄]-Signale 3,15; 1,57, 1,21; 0,81	
Solvens	Toluol-d ₈	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	CDCl ₃	C ₅ D ₅ N	

Tab. III. ¹H-NMR-Spektren verschiedener Europium-Bisporphyrinat-Salze
 Na[Eu(OEP)₂] (1),
 [N₂H₅][Eu(OEP)₂] (2),
 Na[Eu(OEP)(TPP)] (3),
 [N₂H₅][Eu(OEP)(TPP)] (4),
 [N₂H₅][Eu(TPP)₂] (5),
 [NBu₄][Eu(TPP)₂] (6);
 δ-Werte in ppm.

§ Intensitätsverhältnis von unterstrichenen zu nicht unterstrichenen Signalpaaren beträgt 3:1.

* Signale fallen zusammen.

Signal nicht gefunden.

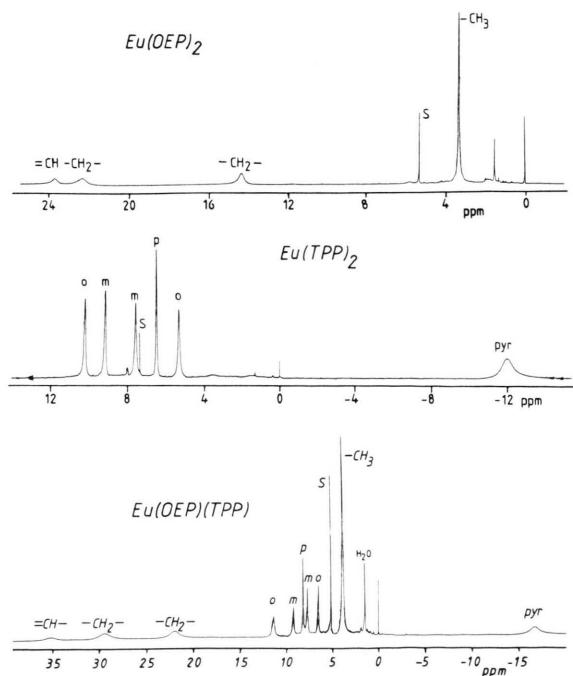


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektren von (a) Eu(OEP)₂ in CD₂Cl₂, (b) Eu(TPP)₂ in CDCl₃ und (c) Eu(OEP)(TPP) in CD₂Cl₂ (S: Solvens).

bzw. mit Na⁺ – eine Erscheinung, die am Heterobimetall-Bisporphyrinat Tl[Pr(OEP)₂] [28] schon aufgeklärt wurde.

2. Eine Koordination oder Ionenpaarbildung unterbleibt beim Tetrabutylammoniumsalz [NBu₄][Eu(TPP)₂] in Pyridin. Das Salz verursacht die erwartete Zahl von 6 Signalen für einen axial symmetrischen Doppeldecker des Typs M(TPP)₂ [18] (Tab. III). Eine einseitige Assoziation des N₂H₅⁺-Ions von [N₂H₅][Eu(TPP)₂] in Chloroform behebt dagegen die axiale Symmetrie, so daß die Signale der Pyrrolringe und ein Teil der Phenylsignale aufgespalten sind.

3. Daß die vom OEP-Teil ebenso wie die vom TPP-Teil stammenden Signale in den Anionen [Eu(OEP)(TPP)][−] weitgehend aufgespalten sind, weist darauf hin, daß Na⁺ und N₂H₅⁺ teils auf dem OEP-Ring, teils auf dem TPP-Ring sitzen. Unter der Prämisse, daß die Assoziation am stärker basischen OEP-Liganden bevorzugt erfolgt, lassen sich die gegenüber den restlichen Signalen mit dreifacher Intensität auftretenden Signale (s. Tab. III) der Spezies zuordnen, die das Kation am OEP-Ring trägt.

Komplex	Solvens	=CH–	–CH ₂ –	–CH ₃			
Eu(OEP) ₂	CD ₂ Cl ₂	23,2 132	21,4 216	13,73 120	3,18 25		
(OEP)		35,43 430	29,58 450	22,13 390	3,96 36		
Eu (TPP)	CD ₂ Cl ₂	– 16,58 330	11,50 66	6,71 29	9,36 45	7,90 27	8,34 20
Eu(TPP) ₂	CDCl ₃	– 12,12 225	10,16 26	5,24 27	9,11 24	7,53 27	6,43 18
		H(pyr)	<i>o</i> -H	<i>m</i> -H	<i>p</i> -H		

Tab. IV. ¹H-NMR-Daten der Europium(III)-Bisporphyrinate (erste Zeile δ /ppm, zweite Zeile Halbwertsbreite $w_{1/2}$ in Hz; TMS, 300 MHz).

4. Im Gegensatz zum in Toluol-*d*₈ gemessenen Spektrum [7] von Eu(OEP)₂ sind in CD₂Cl₂ alle vier Signale getrennt (Tab. IV und Abb. 3a). Das Auftreten von 6 Signalen im neuen Eu(TPP)₂ deutet ebenfalls auf axiale Symmetrie und damit Delokalisation des Radikal-Zustandes über beide Ringe auf der NMR-Zeitskala (Abb. 3b). Das Signal der Pyrrol-Protonen ist im Vergleich zu [NBu₄][Eu(TPP)₂] deutlich hochfeldverschoben und verbreitert. Die nahezu unveränderte Lage der Phenylprotonen-Signale zeigt eine nur geringe Spindichte des ungepaarten Elektrons an den Phenylringen an.

5. Das ¹H-NMR-Spektrum von Eu(OEP)(TPP) (Abb. 3c) läßt sich auf den ersten Blick als Addition der Spektren der symmetrischen Doppeldecker Eu(OEP)₂ und Eu(TPP)₂ auffassen. Sieht man sich jedoch die OEP-Signale von Eu(OEP)(TPP) etwas genauer an, so fällt auf, daß sie gegenüber Eu(OEP)₂ zum Teil deutlich tieffeldverschoben sind (Tab. III). Auch sind die Halbwertsbreiten $w_{1/2}$ für Methin- und Methylen-Signale mehr als doppelt so groß. Ein Grund dafür könnte eine größere Spindichte des ungepaarten Elektrons auf dem OEP-Ring sein. Dem widerspricht jedoch die

Lage des Pyrrolprotonen-Signales des TPP-Rings. Dieses ist ebenfalls stärker verschoben, allerdings nach hohem Feld, und besitzt eine größere Halbwertsbreite als bei Eu(TPP)₂. Statt durch elektronische Effekte könnten die Unterschiede in den Spektren auch strukturell bedingt sein. Auf jeden Fall ist auch in Eu(OEP)(TPP) das Defektelektron auf der NMR-Zeitskala über beide Ringe verteilt.

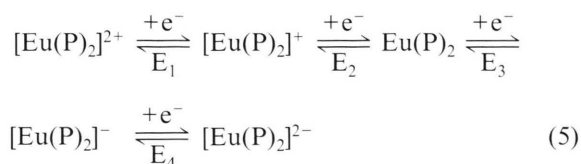
Cyclische Voltammetrie

Cyclische Voltammogramme der Verbindungen Eu(OEP)₂ [14], Eu(OEP)(TPP) und [Bu₄N]-[Eu(TPP)₂] wurden sowohl in CH₂Cl₂ als auch in DMF vermessen. Das Salz [NBu₄][Eu(TPP)₂] wurde wegen seiner besseren Löslichkeit eingesetzt. Das Redoxverhalten der Verbindungen ist in Gl. (5) zusammengefaßt. Die entsprechenden Redoxpotentiale sind in Tab. V zusammengestellt. Für Eu(OEP)(TPP) lassen sich ebenso wie für Eu(OEP)₂ und [Eu(TPP)₂][–] in CH₂Cl₂ drei reversible Redoxschritte beobachten, nämlich die erste, zweite und dritte Ringoxidation (E₃, E₂ und E₁) sowie die erste Ringreduktion (E₄). In DMF erhält man zwei reversible Potentiale für Ring-

Komplex	Solvens	E ₁ ⁰	E ₂ ⁰	E ₃ ⁰	E ₄ ⁰
Eu(OEP) ₂	DMF	–	+0,185	–0,150	–1,970
	CH ₂ Cl ₂	+1,110	+0,080	–0,300	–
Eu(OEP)(TPP)	DMF	–	+0,409	+0,069	–1,770
	CH ₂ Cl ₂	+1,155	+0,299	–0,134	–
[Bu ₄ N] ⁺ - [Eu(TPP) ₂] [–]	DMF	–	+0,565	+0,325	–1,635
	CH ₂ Cl ₂	+1,273	+0,438	+0,158	–

Tab. V. Redoxpotentiale der Europium(III)-Bisporphyrinate Eu(OEP)₂, Eu(OEP)(TPP), [NBu₄][Eu(TPP)₂] (V, gegen SCE, Leitsalz NBu₄PF₆).

oxidationen (E_2 und E_3). Wie Tab. V zeigt, lassen sich Potentiale in unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht vergleichen, daher sind die Redoxpotentiale der Referenzsysteme $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{TPP})_2]$ in beiden Lösungsmitteln angegeben. Man sieht, daß die Redoxpotentiale des gemischten Systems nahe den Mittelwerten der Potentiale der symmetrischen Komplexe liegen. Anzahl und Lage der Redoxpotentiale des gemischten Doppeldeckers $\text{Eu}(\text{OEP}(\text{TPP}))$ belegen, daß es sich um ein einziges Redoxsystem handelt. Das heißt, die beiden unterschiedlichen Porphyrin-Liganden lassen sich nicht getrennt voneinander oxidieren.



Schlußfolgerung

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des gemischten Doppeldeckers $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ bestätigen die Vorstellung gekoppelter π -Elektronensysteme im Doppeldecker. Die elektrochemischen Messungen zeigen, daß nicht zwischen den beiden unterschiedlichen Porphyrin-Systemen unterschieden werden kann, sondern daß ein gemeinsames π -Elektronen-System vorliegt. Die ^1H -NMR-Spektren der π -Radikal-Doppeldecker weisen Spindichte des ungepaarten Elektrons an beiden Liganden aus. Das Defektelektron ist demnach auf der NMR-Zeitskala delokalisiert. Die IR- und NIR-Spektren deuten jedoch auf eine unsymmetrische Verteilung. Im IR-Spektrum der gemischten Doppeldecker $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ und $[\text{Ce}(\text{OEP})(\text{TPP})][\text{SbCl}_6]$ [18] werden ausschließlich die den oxidierten Zustand des OEP-Systems anzeigenden OM-Banden beobachtet. Die NIR-Absorption, ebenfalls ein Charakteristikum der π -Radikal-Doppeldecker, liegt nahe dem Wert, der beim entsprechenden symmetrischen OEP-Doppeldecker gefunden wird. Beides weist ebenso wie die elektrochemischen Ergebnisse auf eine stärkere Beteiligung des leichter oxidierbaren OEP-Liganden im oxidierten Zustand, d. h. auf eine unsymmetrische Verteilung des Defektelektrons, hin.

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der Massenspektren, Elektronenanregungsspektren, Kernresonanzspektren, Infrarotspektren und cyclischen Voltammogramme erfolgte wie bereits früher beschrieben [25]. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der TH Darmstadt durchgeführt.

Nach bekannten Literaturmethoden wurden folgende Ausgangsverbindungen hergestellt: Aquatris(2,4-pentandionato)-europium(III) [32] aus Europium(III)oxid (99,99%) Johnson Matthey); Phenoxathiiniumhexachloroantimonat aus Dibenzo-1,4-oxathiin, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}$ (Eastman Kodak) [29]; 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin und 5,10,15,20-Tetra(4-methylphenyl)porphyrin [33]. Eine 0,25 M Natriumanthracenidlösung in THF wurde nach Vorschrift [34] hergestellt.

Die folgenden Chemikalien stammten von den in Klammern angegebenen Firmen: Octaethylporphyrin (Strem Chemicals, Andover/Mass./USA), Benzol- d_6 , Chloroform- d_1 , Dichlormethan- d_2 , Toluol- d_8 , Pyridin- d_5 , Lithiumbutyl (15-proz. Lösung in *n*-Hexan), Hydrazinmonohydrat, Tetra(*n*-butyl)ammoniumbromid, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ (alle Merck). Als Trägermaterial zur präparativen Säulenchromatographie kam Aluminiumoxid des Typs W 200 (super I, basisch) (ICN, Eschwege) zum Einsatz. 1,2,4-Trichlorbenzol (Fluka, Buchs CH) wurde über eine Säule aus Al_2O_3 (super I, b, 3×50 cm) gereinigt. Chloroform und Dichlormethan wurden vor Gebrauch destilliert und anschließend mit Al_2O_3 (super I, b) von Wasser befreit. Alle weiteren für die präparativen Arbeiten benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Als Inertgas für die präparativen Arbeiten wurde, wenn nicht anders vermerkt, Stickstoff verwendet.

Versuch 1: Umsetzung von Tris(2,4-pentandionato)europium(III)-hydrat, $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, $\text{H}_2(\text{TPP})$

310 mg (0,5 mmol) $\text{H}_2(\text{TPP})$ und 700 mg (1,5 mmol) $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ml TCB 18 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. löste man den Rückstand in etwa 300 ml Toluol, filtrierte und chromatographierte die Lösung an Al_2O_3 (II, b, 4×15 cm). Mit warmem Toluol ließ sich unumgesetztes $\text{H}_2(\text{TPP})$ abtrennen. Nach Aufgabe von CHCl_3 wurde eine konzentrierte, grünbraune Lösung eines Gemischs von $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ und $\text{EuH}(\text{TPP})_2$ eluiert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und durch Waschen des Rückstandes mit Toluol Reste von $\text{H}_2(\text{TPP})$ abgetrennt. Es verbleiben 165 mg

(0,12 mmol, 48% d. Th.) des „Redoxgemischs“ $\text{Eu}(\text{TPP})_2/\text{EuH}(\text{TPP})_2$.

UV/VIS (CH_2Cl_2), λ_{max} : 408 (I), 514 (II), 556 (III), 1396 (IV) nm; rel. Int. $\text{I} \gg \text{III} > \text{II} > \text{IV}$.

Am Kopf der Chromatographiesäule blieb ein roter Ring aus $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ sitzen. Dieses konnte mit einem Gemisch Toluol/Pyridin/Eisessig (50:20:3) eluiert werden. Die Lösung wurde mit einer 1 M KOH-Lösung neutralisiert, mit Wasser mehrmals gewaschen, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst und filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieben 190 mg (0,22 mmol, 44% d. Th.) $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ in Form eines roten Pulvers.

UV/VIS (Toluol), λ_{max} : 420 (I), 518 (II), 554 (III), 592 (IV) nm; rel. Int. $\text{I} \gg \text{III} > \text{IV} > \text{II}$. – IR (KBr): 1600, 1520 cm^{-1} (acac-Banden). – Massenspektrum: $A = 862$ [$^{151}\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})^+$].

Versuch 2: Umsetzung von (2,4-Pentandionato)-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)euro-pium(III), $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$, mit 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, $\text{H}_2(\text{TPP})$, unter Verwendung von Lithiumbutyl als Base

Zu einer Lösung von 154 mg (0,25 mmol) $\text{H}_2(\text{TPP})$ in 50 ml TCB tropfte man unter Argon 1 ml einer 1,6 M LiBu-Lösung in *n*-Hexan zu. Während des zehnminütigen Rührens änderte sich die Farbe der Lösung nach braungrün unter Bildung von $\text{Li}_2(\text{TPP})$. Nach Zugabe von 250 mg (0,25 mmol) $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ wurde 3 h zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Reaktionslösung enthielt Eu-Doppeldecker neben $\text{H}_2(\text{TPP})$. Sie wurde wie in Versuch 1 beschrieben aufgearbeitet. Bei der Chromatographie wurde kein unumgesetztes $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ beobachtet. Nach dem Trocknen i. Hochvak. wurden 260 mg (0,19 mmol, 76% d. Th.) des Redoxgemisches $\text{EuH}(\text{TPP})_2/\text{Eu}(\text{TPP})_2$ erhalten.

Versuch 3: (2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato)-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)euro-pium(III), $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$

134 mg (0,25 mmol) $\text{H}_2(\text{OEP})$, 154 mg (0,25 mmol) $\text{H}_2(\text{TPP})$ und 500 mg (1,07 mmol) $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ml TCB zum Sieden erhitzt. Nach 18 h wurde das Lösungsmittel bei 60 °C i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand, bestehend aus einem Gemisch verschiedener Europium(III)-Porphyrine, wurden in mehreren fraktionierten Löse- [siehe Schema I (1) und (3)] und Chromatographie-Schritten [siehe Schema I (2), (4)–(7)] in die dort aufgeführten Produkte aufgetrennt.

Identische Produkte, die im Laufe der Reinigungsprozedur erhalten wurden, vereinigte man und verarbeitete sie wie folgt weiter:

(1): Aus dem verbliebenen Rückstand wurde mit CHCl_3 ein Gemisch aus $\text{Eu}(\text{TPP})_2$ und $\text{EuH}(\text{TPP})_2$ extrahiert, das nach dem Abdestillieren des CHCl_3 16 mg eines violetten Feststoffes bildete.

(2): Aus Fraktion 1.5 wurde nach dem Eluieren mit Toluol/Pyridin/Eisessig (50:20:3) durch zweimaliges Ausschütteln mit einer 1 M KOH-Lösung und anschließendem Waschen mit Wasser Essigsäure und Pyridin extrahiert. Die verbleibende Toluollösung wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es verblieben 65 mg $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$. $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{acac})$ zerfiel zum größten Teil während der Aufarbeitung durch Entmetallierung und konnte deshalb nicht isoliert werden.

(4): Fraktion 2.4, bestehend aus $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ und einem kleinen Anteil $\text{H}_2(\text{OEP})$, wurde an Al_2O_3 (I, b, 4×10 cm) mit Toluol chromatographiert. Nachdem $\text{H}_2(\text{OEP})$ vollständig eluiert war, konnte mit Toluol/Methanol (100:1) $\text{Eu}(\text{OEP})_2$ als rotbraune Lösung erhalten werden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen. Es verblieben 52 mg $\text{Eu}(\text{OEP})_2$.

(7): $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ wurde aus Pyridin/ CH_2Cl_2 (2:1) umkristallisiert. Durch Waschen des tiefvioletten, feinkristallinen Produkts mit Toluol wurden anhaftende Reste von $\text{H}_2(\text{TPP})$ und $\text{H}_2(\text{OEP})$ abgetrennt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren verblieben 81 mg $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ (siehe auch Tab. I).

IR (KBr): 2960, 2910, 2860, 1595, 1525, 1460, 1310, 1055, 950, 840 cm^{-1} (charakteristische Banden für den OEP-Liganden; OM-Banden unterstrichen); 3050, 1435, 975, 795, 700 cm^{-1} (charakteristische Banden für den TPP-Liganden; keine OM-Banden). – Massenspektrum: $A = 1297$ [$^{153}\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})^+$].

$\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{Eu}$ (1297,53)

Ber. C 74,06 H 5,60 N 8,63,

Gef. C 74,19 H 5,44 N 8,18.

Versuch 4: (2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato)-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)euro-pium(III), $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$, durch Aufstockungsreaktion mit LiBu

Zu einer Lösung von 134 mg (0,25 mmol) $\text{H}_2(\text{OEP})$ in 50 ml TCB tropfte man unter Argon 1 ml einer 1,6 M LiBu-Lösung in *n*-Hexan zu. Nach zehnminütigem Rühren wurden 250 mg (0,25 mmol) $\text{Eu}(\text{TPP})(\text{acac})$ zugegeben und zum

Sieden erhitzt. Nach 3 h Reaktionszeit wurde das TCB bei 60 °C i. Vak. abkondensiert. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend der direkten Synthese gemäß Schema I. Im Unterschied dazu wurden im Vorlauf der Trennoperation 2 Abbauprodukte der Porphyrine als gelb-orangefarbene Lösung erhalten. Monoporphyrine und Tripeldecker entstanden nicht. Die Ausbeuten (mg/ μ mol) betrugen Eu(OEP)(TPP) (65/50), Eu(OEP)₂ (30/25), Eu(TPP)₂ (70/51).

Versuch 5: Bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)europium(III), Eu(OEP)₂, und Hydrogenbis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)-europium(III), EuH(OEP)₂

Darstellung des Redoxgemischs
Eu(OEP)₂/EuH(OEP)₂

300 mg (0,56 mmol) H₂(OEP) und 700 mg (1,5 mmol) Eu(acac)₃·H₂O wurden in 60 ml TCB 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkondensieren des TCB löste man den Rückstand in Toluol, filtrierte und gab die Lösung auf Al₂O₃ (I, b, 4×6 cm). Als erste Fraktion wurden mit Toluol geringe Mengen Eu₂(OEP)₃ erhalten. Mit Toluol/MeOH (100:1) erhielt man die Hauptfraktion, 240 mg EuH(OEP)₂/Eu(OEP)₂. Durch Intensitätsvergleich von Soret- und NIR-Bande wurde ein Anteil von ca. 20% EuH(OEP)₂ bestimmt. Der auf der Säule verbliebene Rest wurde nach Aufgabe von Essigsäure als H₂(OEP) eluiert.

Chromatographische Trennung von Eu(OEP)₂ und EuH(OEP)₂

Ein Teil der bei der vorstehenden Chromatographie erhaltenen Lösung von Eu(OEP)₂/EuH(OEP)₂ wurde auf Al₂O₃ (I, b, 4×10 cm) gegeben. Mit CH₂Cl₂ eluierte man sehr schnell als erste Fraktion EuH(OEP)₂. Auf der Säule verblieben ein bräunlicher und ein rotvioletter Rückstand. Mit Toluol/MeOH (100:1) erhielt man als zweite Fraktion eine braune Lösung von Eu(OEP)₂. Mit reinem MeOH ließ sich eine dritte, rote Fraktion, [Eu(OEP)₂][X], eluieren. Das Lösungsmittel wurde jeweils abgezogen. Eu(OEP)₂ und EuH(OEP)₂ ließen sich als braune Feststoffe isolieren, [Eu(OEP)₂][X] zersetzte sich teilweise unter Entmetallierung.

Verhältnis der erhaltenen Produkte:

EuH(OEP) ₂	Eu(OEP) ₂	[Eu(OEP) ₂][X]*
40%	40%	20%

* aus Differenz zu 100% berechnet.

Spektroskopische Daten

EuH(OEP)₂

UV/VIS (Toluol), λ_{max} : 346 (I), 390 (II), 490 (III), 540 (IV), 580 (V) nm; rel. Int. I > II $\gg$ IV > III $\approx$ V. – IR (KBr): 3300 cm⁻¹ (NH-Valenzschwingung). – ¹H-NMR (Toluol-d₈): δ 1,88 (CH₃), 3,98 (CH₂), 5,84 (CH₂), 14,54 (CH)ppm.

[Eu(OEP)₂][X]

UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} : 352 (I), 568 (II), 864 (III); rel. Int. I/II/III $\approx$ 10/1/1.2 (vgl. [Pr(OEP)₂][AuI₂] [25]).

Versuch 6: Bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)europium(III), Eu(TPP)₂

Zu einer Lösung von 40 mg (20 μ mol) des beim Metalleinbau entstandenen Gemischs Eu(TPP)₂/EuH(TPP)₂ in 40 ml CH₂Cl₂ gab man 3 ml Pyridin. Zur Oxidation wurde unter Rühren mit einer gesättigten Lösung von [C₁₂H₈SO][SbCl₆] in CH₂Cl₂ titriert. Die Reaktionsverfolgung erfolgte durch Probennahme und Aufnahme von UV/VIS/NIR-Spektren. Im Laufe der Reaktion änderte sich die Farbe der Lösung von grün nach braun. Im UV/VIS-Spektrum verschwand die Bande bei 556 nm. Die Soret-Bande verschob sich von 408 nm nach 402 nm. Die NIR-Bande nahm an Intensität zu. Die vollständige Oxidation zeigte sich durch maximale Intensität der NIR-Bande. Nach erfolgter Oxidation engte man die Lösungsmittelmenge auf 10 ml ein, setzte 10 ml Toluol zu und filtrierte das ausgefallene Eu(TPP)₂ ab. Nach dem Trocknen i. Hochvak. verblieben 30 mg (22 μ mol, 75% d. Th.) Eu(TPP)₂ in Form eines violetten Pulvers.

IR (KBr): 1390, 1300, 1270, 1150 cm⁻¹ (OM-Banden). – Massenspektrum: A = 1375 [¹⁵¹Eu(TPP)₂⁺].

C₈₈H₅₆N₈Eu (1377,48)

Ber. C 76,73 H 4,10 N 8,13,
Gef. C 76,53 H 4,24 N 7,87.

Versuch 7: Hydrogenbis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)europium(III), [EuH(TPP)₂]

Zu einer Lösung von 20 mg (15 μ mol) des Redoxgemischs EuH(TPP)₂/Eu(TPP)₂ in 20 ml CH₂Cl₂ und 5 ml Pyridin gab man 0,3 ml (6 mmol) N₂H₄·H₂O und ließ 1 h bei R.T. rühren. Anschließend wurde mit 5 ml Toluol versetzt, das CH₂Cl₂ abdestilliert und filtriert. Der verbliebene Rückstand wurde mehrmals mit wenig Toluol gewa-

schen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt 16,5 mg (12 μmol , 80% d. Th.) $\text{EuH}(\text{TPP})_2$.

UV/VIS (CHCl_3), λ_{max} : 410 (I), 510 (II), 554 (III) nm; rel. Int. $\text{I} \gg \text{III} > \text{II}$. – IR (KBr): 3300 cm^{-1} (NH-Valenzschwingung). – Massenspektrum: $A = 1376 [^{151}\text{EuH}(\text{TPP})_2]^+$.

Versuch 8: Tetra-n-butylammoniumbis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)europat (III), $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{TPP})_2]$

Eine Lösung von 30 mg (22 μmol) des Redoxgemisches $\text{EuH}(\text{TPP})_2/\text{Eu}(\text{TPP})_2$ in 20 ml CHCl_3 wurde mit einer Lösung von 50 mg (2 mmol) Na in 2 ml Ethanol unter Rühren versetzt. Die Lösung zeigte ein deutlich verändertes UV/VIS-Spektrum: λ_{max} : 338 (I), 410 (II), 562 (III), 614 (IV) nm; rel. Int. $\text{II} \gg \text{I} > \text{III} > \text{IV}$. Zur Hydrolyse des überschüssigen Ethanolats wurden 10 ml Ethanol/Wasser (1:1) zugegeben. Das UV/VIS-Spektrum der Lösung blieb unverändert. Nach Zugabe von 32 mg (0,1 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ ließ man 30 min rühren, trennte die organische Phase ab und destillierte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde in MeOH aufgeschlämmt und filtriert. Nach dem Umkristallisieren aus CHCl_3 wurden 26 mg (16 μmol ; 80% d. Th.) $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Eu}(\text{TPP})_2]$ zum Teil in Form schwarzer, rechteckiger Kristalle erhalten.

UV/VIS (CHCl_3), λ_{max} (log ϵ): 332 (4,41), 410 (5,69), 560 (4,04), 614 (3,81) nm. – IR (KBr): $2960, 2930, 2870, 1190\text{ cm}^{-1}$ (Banden des $[\text{NBu}_4]^+$ -Ions).

$\text{C}_{104}\text{H}_{92}\text{N}_9\text{Eu}$ (1619,98)

Ber. C 77,11 H 5,73 N 7,78,

Gef. C 76,15 H 5,35 N 7,64.

Versuch 9: Umsetzung von Bisporphyrinatoeuropium(III)-Komplexen, $\text{Eu}(\text{P})_2$, mit Hydrazinhydrat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, im NMR-Röhrchen

Die in Tab. VI aufgeführten Doppeldecker $\text{Eu}(\text{P})_2$ wurden jeweils in einem NMR-Röhrchen in 0,6 ml des dort genannten deuterierten Lösungsmittels gelöst. Zu den entstandenen Lösungen gab man einen Überschuß $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Arbeiten unter Inertgas war nicht nötig. Es wurde jeweils vor und nach der Zugabe ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen (siehe Tab. III). Von den Lösungen wur-

Tab. VI. Bedingungen der Umsetzung von $\text{Eu}(\text{P})_2$ mit Hydrazinhydrat.

Eu(P) ₂	Zugabe N ₂ H ₄ · H ₂ O		μmol	Solvens	
	mg	mmol × 10 ³			
Eu(OEP)(TPP)	1,7	1,3	0,1	2	C ₆ D ₆
Eu(OEP) ₂	6	4,9	0,4	8	Toluol-d ₈
Eu(TPP) ₂	1,5	1,1	0,15	3	CDCl ₃

den anschließend Proben entnommen, in eine Küvette gefüllt, verdünnt und zur Kontrolle der vollständigen Reduktion ein UV/VIS/NIR-Spektrum aufgenommen.

Versuch 10: Reduktion von (2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)europium(III), $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$, mit Natriumanthracenid im NMR-Röhrchen

Unter Argon wurden 1,5 mg $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ im NMR-Röhrchen in 0,5 ml C_6D_6 gelöst. Das NMR-Röhrchen wurde mit einer Septumkappe verschlossen und mit Neskoe-Film abgedichtet. Mit einer Hamilton-Spritze wurden zuerst 5 μl und dann noch einmal 10 μl einer ca. 0,2 M Na-Anthracenid-Lösung in THF zugegeben. Jeweils vor und nach der Zugabe wurden NMR-Spektren aufgenommen. Nach Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Teil der Lösung an der Luft in eine Küvette gefüllt und verdünnt. Das aufgenommene UV/VIS/NIR-Spektrum zeigte, daß $\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})$ vollständig zu $[\text{Eu}(\text{OEP})(\text{TPP})]^-$ reduziert wurde.

λ_{max} : 402 (I), 502 (II), 556 (III), keine NIR-Bande, rel. Int. $\text{I} \gg \text{III} > \text{II}$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, der Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Priv.-Doz. Dr. J. J. Veith für die Massenspektren, Herrn Dipl.-Ing. P. Hammerschmitt für die Messung der cyclischen Voltammogramme und Herrn Professor D. Holten für die Überlassung von Manuskripten vor der Veröffentlichung.

- [1] LV. Mitteilung: J. W. Buchler und S. B. Kruppa, *Z. Naturforsch.* **45b**, 518 (1990).
- [2] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber und H. Michel, *Nature* **318**, 618 (1985).
- [3] a) J. W. Buchler, *Comments Inorg. Chem.* **6**, 175 (1987);
b) J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert und S. Tansil, *ACS Symp. Ser.* **321**, 94 (1986).
- [4] J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski und B. Scharbert, *Angew. Chem.* **98**, 257 (1986), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 286 (1986).
- [5] G. S. Girolami, S. N. Milam und K. N. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2011 (1988).
- [6] J. W. Buchler, A. de Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus und R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3652 (1986).
- [7] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski und R. Weiss, *Inorg. Chem.* **27**, 339 (1988).
- [8] G. S. Girolami, S. N. Milam und K. N. Suslick, *Inorg. Chem.* **26**, 343 (1987).
- [9] M. Plato, E. Tränkle, W. Lubitz, F. Lendzian und K. Möbius, *Chem. Phys.* **107**, 185 (1986).
- [10] W. Zinth, E. W. Knapp, S. F. Fischer, W. Kaiser, J. Deisenhofer und H. Michel, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 1 (1985).
- [11] W. W. Parson und A. Scherz, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6152 (1987).
- [12] X. Yan und D. Holten, *J. Phys. Chem.* **92**, 409 (1988).
- [13] M. S. Davis, A. Forman, L. K. Hanson, J. P. Thornber und J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **83**, 3325 (1979).
- [14] J. W. Buchler und B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4272 (1988).
- [15] J. W. Buchler, M. Knoff, in G. Blauer, H. Sund (eds), „Optical Spectra and Structure of Tetrapyrroles“, S. 91, de Gruyter, Berlin (1985).
- [16] J. W. Buchler, J. Hüttermann und J. Löffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 71 (1988).
- [17] J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski und B. Scharbert, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **106**, 321 (1987).
- [18] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hamerschmitt, J. Löffler, B. Scharbert und R. Weiss, *Chem. Ber.* **122**, 2219 (1989).
- [19] M. Huber, F. Lendzian, W. Lubitz, E. Tränkle, K. Möbius und M. R. Wasielewski, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 467 (1986).
- [20] F. Lendzian, W. Lubitz, H. Scheer, A. J. Hoff, M. Plato, E. Tränkel und K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **148**, 377 (1988).
- [21] M. Moussavi, A. De Cian, J. Fischer und R. Weiss, *Inorg. Chem.* **25**, 2107 (1986).
- [22] M. Lachkar, A. De Cian, J. Fischer und R. Weiss, *Nouv. J. Chem.* **12**, 729 (1988).
- [23] O. Bilsel, J. Rodriguez und D. Holten, submitted to *J. Phys. Chem.*
- [24] J. W. Buchler, M. G. Kapellmann, M. Knoff, K. L. Lay und S. Pfeifer, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1339 (1983).
- [25] J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski und B. Scharbert, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1371 (1988).
- [26] a) J. W. Buchler und J. Löffler, Publikation in Vorbereitung;
b) J. Löffler, Dissertation, TH Darmstadt (1989).
- [27] J. W. Buchler, I. Kaufeld, J. Löffler und B. Scharbert, in Vorbereitung.
- [28] J. W. Buchler, B. Scharbert, U. Englert und J. Strähle, *Chem. Ber.* **121**, 2077 (1988).
- [29] P. Gans, J.-C. Marchon, C. A. Reed und J.-R. Regnard, *Nouv. J. Chim.* **5**, 203 (1981).
- [30] E. T. Shimomura, M. A. Phillipi und H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6778 (1981).
- [31] M. Kihn-Botulinski, Dissertation, TH Darmstadt (1986).
- [32] J. G. Stites, C. N. McCarty und L. L. Quill, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3142 (1948).
- [33] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour und L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32**, 476 (1967).
- [34] J. W. Buchler und L. Puppe, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 141 (1970).