

**Komplexe achtfach koordinierter Lanthanoid(III,IV)-  
Tetrapyrrolverbindungen mit dem vierzähligen 2N-2O-  
Schiff-Base-Chelat-Liganden N-Salicyliden-  
N'-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation  
vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Alexander Ländner  
aus Groß-Umstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. J. W. Buchler
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Lindner
Tag der Einreichung:	18.05.04
Tag der mündlichen Prüfung:	05.07.04

Darmstadt 2004

*„Utopien sind nicht da, um sklavisch realisiert zu werden, sondern um die Möglichkeit des Schwierigen und doch Ersehnten zur Diskussion zu stellen und den Glauben an diese Möglichkeiten zu stärken.“*

*Hermann Hesse*

Die vorliegende Arbeit wurde im Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie des Fachbereichs 7 der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. W. Buchler in der Zeit von Mai 1999 bis Mai 2004 angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt meinem geschätzten Lehrer Herrn Prof. Dr. J. W. Buchler für die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Anleitung anfertigen zu können. Darüber hinaus danke ich ihm für seine stetige Hilfsbereitschaft und Diskussionsbereitschaft in fachbezogenen Fragen sowie seine Aufgeschlossenheit auch außerhalb des Fachlichen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.- F. Klein für die Bereitstellung eines Laboratoriums und die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis AC1. Ohne dies wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gilt dem Deutschen Akademischen Auslandsdienst (DAAD) für die Finanzierung meiner zwei Forschungsaufenthalte an der Chinese University of Hong Kong, China. Hierbei danke ich Herrn Prof. Dennis. K. P. Ng für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die hervorragende fachliche sowie persönliche Betreuung.

Mein Dank gilt Frau K. Jungk, Herrn Dipl.-Ing. K.-O. Runzheimer und Frau J. Wendlig für die Aufnahmen zahlreicher Kernresonanzspektren. Besonders danke ich Herrn Dr. S. Braun für die Hilfe bei deren Interpretation.

Herrn Prof. Dr. J. Fischer und Herrn Dr. A. de Cian von der Université Strasbourg (Frankreich) danke ich für die röntgenographischen Aufnahmen der Porphyrin-Verbindungen und deren Diskussionsbereitschaft.

Frau Prof. Dr. B. Eisenmann sowie Herrn Dr. G. Cordier danke ich für die Möglichkeit, zahlreiche röntgenographische Untersuchungen der Phthalocyanin-Verbindungen im Hause durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. J. J. Veith, insbesondere Frau Rudolph, danke ich für die Aufnahmen meiner ESI- und FD-Massenspektren, Frau R. Lewerenz für die Anfertigung der zahlreichen Elementaranalysen.

Desweiteren bedanke ich mich bei meinen Kollegen Herrn Dr. T. Dippel, Herrn Dr. S. D. Hoffmann, Herrn Dr. R. Beck, Herrn Dipl.-Ing. M. Frey und Frau M.Sc. S. Camadanli für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Ing. O. Ludwik für die stetige und geduldige Diskussionsbereitschaft.

Einschließen in meinen Dank möchte ich auch unsere ehemalige Sekretärin Frau D. Schmitt (i. R.) und Frau T. Solms de Bercher vom Arbeitskreis Prof. Dr. H.-F. Klein.

Schließlich gilt mein Dank vor allem meinen Eltern und auch Herrn D. Hertel.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bei folgenden Tagungen als Poster präsentiert und in den Abstracts wiedergegeben:

1. "Achtfach koordinierte Lanthanoid(III)-Monoporphyrinate mit definierten weiteren Liganden" J. W. Buchler, A. Ländner  
"12. Tage der Seltenen Erden", p. 8-1, Hamburg, 2.-4. Dezember 1999.
2. "Lanthanoid Monotetrapyrroles with a Well-Defined Tetradentate Co-Ligand"  
A. Ländner, J. W. Buchler, S. Braun, G. Cordier, O. Hetche, D. K. P. Ng, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss  
Abstracts of Papers, First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-1), 25-30 June 2000, Dijon, France; POST 476.
3. "A Novel Cerium Monoporphyrinate with a Tetradentate Salicylideniminato-2N-2O-Ligand" A. Ländner, J. W. Buchler  
Abstracts ICC35, 35th International Conference on Coordination Chemistry,  
The University of Heidelberg, Germany, 21-26 July 2002, p. 696.

<b>1. Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Der bioanorganische Hintergrund der Porphyrinchemie .....	1
1.2 Synthetische Tetrapyrrolysysteme und ihre Anwendung .....	3
1.2.1 Technische Verwendung von Tetrapyrrolyen .....	4
1.2.2 Medizinische Verwendung von Tetrapyrrolyen .....	6
1.3 Allgemeine Problemstellung und bisherige Vorarbeiten über Tetrapyrrolysysteme der Seltenen Erden .....	6
1.4 Aufgabenstellung .....	11
1.5 Formeln und Abkürzungen .....	12
<b>2. Darstellung von Lanthanoid-, Yttrium- und Zirkonium- Mono-Tetrapyrrol-Komplexen</b> .....	<b>17</b>
2.1 Synthese der Porphyrin-Liganden .....	17
2.2 Synthese der Phthalocyanin-Liganden .....	18
2.3 Die „Acetat-Methode“ zum Einbau von Lanthanoid-Ionen .....	19
2.3.1 Darstellung von Lanthanoid(III)-Mono-Tetraphenylporphyrinat- Bausteinen .....	20
2.3.2 Darstellung von Lanthanoid(III)-Mono-Tetrakis(pentafluorphenyl)- porphyrinat-Bausteinen .....	21
2.3.3 Darstellung des Lutetium(III)-Mono-Octaethylporphyrinat- Bausteins .....	22
2.3.4 Darstellung der Octakis(n-butylsulfanyl)phthalocyanin- Bausteine .....	23
2.3.5 Darstellung der Lanthanoid-Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)- phthalocyanin-Bausteine .....	25
2.3.6 Darstellung des Yttrium-Phthalocyanin-Bausteins .....	29
2.4 Darstellung der Zirkonium(IV)- und Cer(IV)-Tetrapyrrolverbindungen .....	29
2.4.1 Synthese des Zirkonium(IV)-Tetraphenylporphyrin-Bausteins .....	29
2.4.2 Versuch der Synthese des Cer(IV)-Tetraphenylporphyrin-Bausteins .....	30
2.4.3 Synthese des Zirkonium(IV)-Tetrakis(pentafluorporphyrin)-Bausteins .....	31
2.4.4 Versuch der Synthese des Cer(IV)-Tetrakis(pentafluorporphyrin)- Bausteins .....	31
2.5 Darstellung der Pseudo-Sandwich-Komplexe .....	32
2.5.1 Vereinigung der Lanthanoid(III)-Mono-Tetraphenylporphyrin- Bausteine mit dem (shed)-Liganden .....	32
2.5.2 Vereinigung der Lanthanoid(III)-Mono-Tetrakis(pentafluorphenyl)- porphyrin-Bausteine mit dem (shed)-Liganden .....	33

---

2.5.3	Vereinigung des Lutetium(III)-Octaethylporphyrin-Bausteins mit dem (shed)-Liganden .....	34
2.5.4	Vereinigung der Lanthanoid-Octakis(n-butylsulfanyl)phthalocyanin-Bausteine mit dem (shed)-Liganden .....	34
2.5.5	Vereinigung der Lanthanoid-Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-phthalocyanin-Bausteine mit dem (shed)-Liganden .....	35
2.5.6	Vereinigung des Yttrium-Phthalocyanins mit dem (shed)-Liganden .....	36
2.5.7	Vereinigung des Zirkonium-Mono-Tetraphenylporphyrinat-Bausteins mit dem (shed)-Liganden .....	36
2.5.8	Versuch der Darstellung eines Cer(IV)-Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexes über Ce(tpp)I .....	37
2.5.9	Synthese eines Cer(IV)-Pseudo-Sandwich-Komplexes .....	38
2.5.10	Synthese des Zirkonium(IV)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexes .....	38
<b>3.</b>	<b>Spektroskopische Charakterisierung der Lanthanoid-Tetrapyrrolysysteme .....</b>	<b>40</b>
3.1	Elektronenanregungsspektroskopie .....	40
3.1.1	Elektronenanregungsspektren der dargestellten Porphyrin-Komplexe .....	42
3.1.2	Elektronenanregungsspektren der dargestellten Phthalocyanin-Komplexe .....	48
3.2	Schwingungsspektroskopie .....	51
3.3	Massenspektrometrie .....	55
3.4	Elementaranalytik .....	56
3.5	Kernresonanzspektren .....	56
3.5.1	<sup>1</sup> H-Resonanzspektren der Tetraphenylporphyrinate .....	58
3.5.1.1	Dynamische Effekte .....	64
3.5.2	<sup>13</sup> C-Resonanzspektren der Tetraphenylporphyrinate .....	67
3.5.3	<sup>1</sup> H-Resonanzspektren der Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrine .....	70
3.5.4	<sup>13</sup> C-Resonanzspektren der Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrine .....	74
3.5.5	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Lutetium-Octaethylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Verbindung Lu(oep)(Hshed) .....	76
3.5.6	Kernresonanzspektren der Phthalocyanine .....	79
3.5.6.1	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Yttrium-Phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Verbindung Y(pc)(Hshed) .....	80
3.5.6.2	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Octakis(n-butylsulfanyl)-phthalocyanin-Verbindungen .....	83

---

---

<b>4. Kristallstrukturanalyse</b> .....	<b>87</b>
4.1 Kristallstruktur der Tetraphenylporphyrin Pseudo-Sandwich-Komplexe .....	88
4.2 Kristallstruktur des Phthalocyanin Pseudo-Sandwich-Komplexes .....	100
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>106</b>
<b>6. Experimenteller Teil</b> .....	<b>109</b>
6.1 Verwendete Geräte.....	109
6.2 Verwendete Chemikalien .....	110
6.3 Beschreibung der Versuche.....	111
6.4 Anhang zu den Röntgen-Strukturanalysen .....	136
<b>7. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>165</b>

---

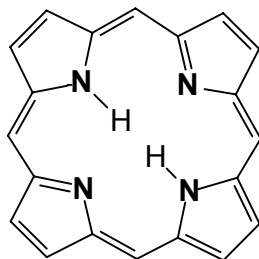
# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Der bioanorganische Hintergrund der Porphyrin-Chemie

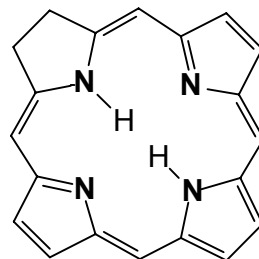
Schon vor mehr als 400 Jahren stellten sich Gelehrte eine Frage, die fast drei Jahrhunderte unbeantwortet blieb: Warum ist Gras grün? Warum nicht blau oder violett? Und warum ist Blut rot? Dieses Rätsel konnte erst im letzten Jahrhundert vollständig geklärt werden, seitdem die Verbindungsklasse der Tetrapyrrole bekannt ist.

Aus der Entdeckung der Tetrapyrrole als wichtige „Bausteine des Lebens“<sup>[1]</sup>, deren Untersuchung und Nutzung entstand die Porphyrinchemie als interdisziplinäres Forschungsgebiet.

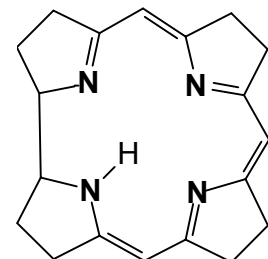
Der Grundkörper dieser biologisch relevanten Verbindungen ist das Porphin, welches aus zwei Pyrrol- und zwei Pyrrolenin-Einheiten besteht, die über Methinbrücken miteinander verknüpft sind und somit nach Deprotonierung an den Pyrrol-Ringen einen vierzähligen makrocyclischen Chelatliganden bildet (Abb. 1.1).



**Abb. 1.1:** Porphin



**Abb. 1.3:** Chlorin



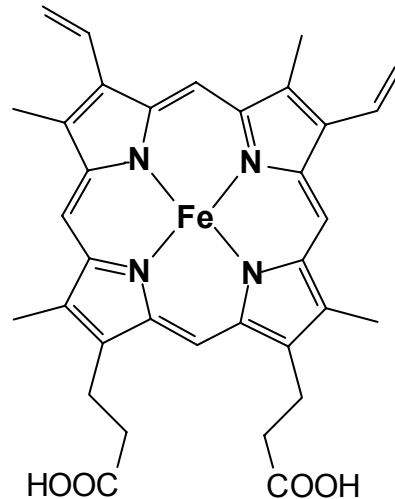
**Abb. 1.4:** Corrin

Die Hämproteine stellen hinsichtlich ihrer Vielzahl und ihrer Funktionsvielfalt die bedeutendste Gruppe der eisenhaltigen Porphyrine dar. Proteine wie Myoglobin und Hämoglobin sind für den Sauerstofftransport und -speicherung im Blut sowie im Muskelgewebe verantwortlich, während die Cytochrome für den Elektronentransport in der Atmungskette verantwortlich sind oder als Katalysatoren für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Wasser und Sauerstoff fungieren.<sup>[2]</sup>

---



Schon die Kristallstrukturanalyse des Hämins (Abb. 1.2) deutete darauf hin, daß der Häm-Cofaktor eine nicht planare Konformation aufweisen kann.<sup>[3]</sup> Klassische Beispiele sind die domed und die planare Konformation des Häms im Hämoglobin und Myoglobin.<sup>[3]</sup> Inzwischen sind eine Vielzahl von Häm- und Myoglobinstrukturen untersucht und die jeweilige räumliche Struktur bestimmt worden.<sup>[4]</sup> Vergleichbare Studien sind auch an den Cytochromen durchgeführt worden.<sup>[5]</sup>



**Abb. 1.2:** Eisen(II)-Protoporphyrin-IX (Häm)

Von ebensolcher Relevanz ist das Magnesium als Zentralatom. Magnesiumkomplexe von Chlorinen - von den Porphyrinen abgeleitet durch Hydrierung eines Pyrrolrings (2,3-Dihydroporphin, Abb. 1.3, s. o) - und Bakteriochlorinen sind die aktiven Komponenten in den Reaktionszentren und Lichtsammelkomplexen der Photosynthese.

Chlorophylle sind photoaktive Chromophore in Pflanzen, Algen, Cyanobakterien und anderen zur Photosynthese befähigten Bakterien. Die beiden wichtigsten Chlorophylle sind Chl *a* und Chl *b*, die in allen Organismen mit oxigener Photosynthese vorkommen. Chlorophyll *b* ist dabei in höheren Pflanzen, Grünalgen und Geißelalgen zu finden. Während Chl *a* in fast allen photosynthese betreibenden Organismen zu finden ist.<sup>[6]</sup> Die Bakteriochlorophylle, BChl *a* und *b*, die sog. Bakteriochlorine, sind Pigmente in den Reaktionszentren bzw. Antennenkomplexen<sup>[7]</sup> in photosyntheseaktiven Bakterien. Durch die kristallographische Strukturaufklärung des Photosynthesereaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis*, einem Purpurbakterium, konnte erstmals Einblick in dieses komplexe System gewonnen werden. Aufgrund

dieser Arbeit wurde im Jahre 1988 der Nobelpreis für Chemie an J. Deisenhofer, R. Huber und H. Michel verliehen.<sup>[8]</sup>

Nicht so bekannt, aber deswegen keinesfalls unbedeutend, sind die nicht-häm- und nicht-chlorophyllhaltigen Porphyrin-Protein-Komplexe, wie z. B. das wasserlösliche Vitamin B<sub>12</sub>, in welchem ein Kobalt(III)-Ion von einem Corrin-Grundgerüst komplexiert (Abb. 1.4, s.o.) wird.

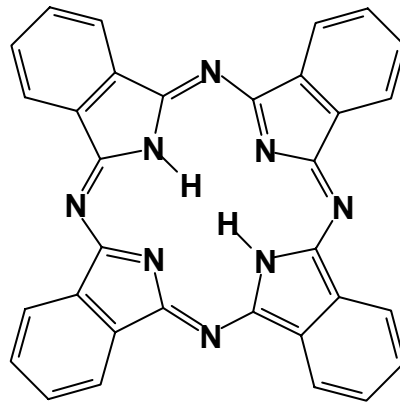
So ist dieses, nicht nur für den Menschen lebensnotwendige Vitamin, Bestandteil der Homocystein-Methyltransferase und Methylmalonyl-CoA-Mutase, d.h. es wirkt als hochselektiver Katalysator zur Bildung und Isomerisierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten.<sup>[9]</sup>

## **1.2 Synthetische Tetrapyrrolysysteme und ihre Anwendung**

Die Natur modellieren, verstehen und verbessern zu können ist schon immer ein Ziel der Forschung. So waren es vor allen Dingen die Totalsynthesen natürlich vorkommender Tetrapyrrolysysteme, welche in der organisch präparativen Chemie neue Synthesemethoden offenbarten. Oft verband sich mit der Totalsynthese eines bedeutenden Naturstoffes auch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie. So erhielt H. Fischer diesen für die Synthese des Häms 1928.<sup>[10]</sup> R. B. Woodward wurde 1965 für seine herausragenden Leistungen auf dem Gebiet der Organischen Synthese der Nobelpreis verliehen, nachdem er u. a. seine Totalsynthese des Chlorophylls 1960 vorgestellt hatte.<sup>[11]</sup> Die Darstellung des Vitamins B<sub>12</sub> wurde 1973 ebenfalls von Woodward<sup>[12]</sup> und 1977 von A. Eschenmoser<sup>[13]</sup> durchgeführt.

Einen dem Porphyrinsystem verwandter, in der Natur nicht vorkommender 18- $\pi$ -Elektronen-Makrocyclus stellt das Tetraazatetrabenzoporphyrin (TABP), besser bekannt unter dem Namen Phthalocyanin, dar (Abb. 1.5).

---



**Abb. 1.5:** Phthalocyanin, H<sub>2</sub>(pc)

Die ersten gezielten Untersuchungen an Phthalocyaninen wurden 1928 bei der Scottish Dyes Ltd. durchgeführt. Deren Anlaß war ein Kesselschaden bei der technischen Darstellung von Phthalimid. Aus Ammoniak, Phthalimid und Metallsalzen entstanden dunkelblaue, kristalline Komplexverbindungen, die sich durch eine außergewöhnliche Stabilität gegenüber Säuren, Laugen und Temperaturbelastungen auszeichneten. In den folgenden Jahren bis 1934 gelang es Linstead, die Struktur des Phthalocyanin-Moleküls aufzuklären und Synthesemethoden zu entwickeln.<sup>[14]</sup> Er prägte den Namen Phthalocyanin aus den griechischen Bezeichnungen für Erdöl: Naphtha und Blau: Kyanos.

In der Pigmentindustrie spielt vor allem das Kupfer(II)-Phthalocyanin eine entscheidende Rolle. Die großtechnische Synthese erfolgt entweder aus Phthalsäureanhydrid und Harnstoff (PSA-Methode) oder aus ortho-Phthalodinitril (o-PDN-Methode), beides jeweils in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid.

### 1.2.1 Technische Verwendung von Tetrapyrrolen

Der Anwendungsbereich natürlicher und synthetischer Tetrapyrrolsysteme hat sich in den letzten Jahren stark ausgeweitet. Eine umfassende Betrachtung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und deshalb sollen im folgenden nur stichpunktartig die wichtigsten Verwendungsmöglichkeiten genannt werden.

Untersuchungen zum Elektronentransfer gehören seit langer Zeit schon zu den Anwendungsgebieten der Porphyrinchemie. Biomimetische Modellverbindungen dienen dabei zum besseren Verständnis der Photosynthese.<sup>[15]</sup> Diese Entwicklung geht in Richtung photovoltaischer, der Photosynthese nachem-

pfundener Zellen, die effizienter und kostengünstiger als bisherige Solarzellen sind.<sup>[16]</sup>

Metallporphyrine sind auf dem Gebiet der organischen Synthese vor allem als Katalysatoren zu finden. Ihr Einsatzbereich erstreckt sich dabei auf Polymerisations- und Ringöffnungsreaktionen der makromolekularen Chemie<sup>[17]</sup> sowie auf Oxidationsreaktionen. Die Epoxidierung von Alkenen oder die Hydroxylierung von Alkanen mit Wasserstoffperoxid<sup>[18]</sup> oder photokatalytisch mit molekularem Sauerstoff<sup>[19]</sup> werden ausgiebig untersucht. Gerade in den letzten Jahren ist der Einsatz von Zink- und Rutheniumporphyrinen zur sogenannten chiralen Erkennung möglich geworden.<sup>[20]</sup>

Erwähnenswert sind Porphyrin-Zeolith-Analoga, welche durch ihre hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften formselektiv Moleküle einschließen können.<sup>[21]</sup> Die Weiterentwicklung dieser „organischen Zeolithe“ zum formselektiven Katalysator ist Ziel der aktuellen Forschung.

Auch in den Materialwissenschaften spielen Tetrapyrrole eine zunehmende Rolle.<sup>[22]</sup> Neben ihrer Eignung als optische Speichermedien und flüssigkristallinen Eigenschaften finden sie auch in chemischen Sensoren für Gase Verwendung. Die starke Phosphoreszenz von Nebengruppen- und Lanthanoid-Porphyrinen wird in Gegenwart von Sauerstoff in Abhängigkeit von dessen Konzentration mehr oder weniger ausgelöscht. Durch Fixierung dieser „druckempfindlichen“ Farben auf einem Trägermaterial (z. B. auf einer Aluminiumplatte), können Sauerstoffsensoren konstruiert werden.<sup>[23]</sup> So wurden z. B. Strömungsuntersuchungen im Flugzeugbau durchgeführt. Je höher der Strömungswiderstand, d.h. je höher der Sauerstoffdruck auf eine Tragfläche einwirkt, desto stärker findet eine Auslöschung der Phosphoreszenz statt.<sup>[24]</sup>

Tetraphenylporphyrinate der Seltenen Erden (Pr, Nd, Ho, Er, Tm, Yb), eingebunden in eine Polymer-Matrix (PLED), sind zur Herstellung von lichtemittierenden Dioden, deren Lumineszenz bei ca. 980 nm liegt, Gegenstand der aktuellen Forschung.<sup>[25,26]</sup>

Die Klasse der Phthalocyanine und Kupferphthalocyanine bildet heutzutage eine der wichtigsten Pigmentfarbstoffe. Die Weltproduktion von Phthalocyanin-Pigmenten lag 1998 bei ca. 73.000 Tonnen, davon 60.000 Tonnen Blau- und 13.000 Tonnen mit Grüntönen.<sup>[27]</sup> Diese Pigmente werden unter dem Namen

---

Heliogen<sup>®</sup> vertrieben. Je nach Halogenierungsgrad der Ringpositionen verschiebt sich der ursprüngliche blaue Farbton in das grüne Gebiet. So stellen die Heliogen-Grün-Marken völlig halogenierte Kupferphthalocyanine mit 14 bis 16 Chlor- oder Bromatomen pro Molekül dar.

### 1.2.2 Medizinische Verwendung von Tetrapyrrolen

Die Eigenschaft von porphyrinoiden Verbindungen, durch Lichtanregung Energie an ihre Umgebung abzugeben, um hierdurch u. a. Radikale zu erzeugen ist lange bekannt. H. von Tappeiner und O. Raab postulierten schon im Jahre 1900 die Notwendigkeit von Sauerstoff, eines lichtabsorbierenden Stoffes und Licht zur Auslösung einer „Photodynamischen“ Schädigung von Zellen.<sup>[28,29,30]</sup> Die heutigen Einsatzgebiete der photodynamischen Therapie umfaßt die Gebiete der Photodynamischen Diagnose (PDD), Photodynamischen Therapie (PDT) und der Photodynamischen Virenzerstörung (PVT).<sup>[31,32,33]</sup> Grundlage dieser Photosensibilisatoren sind vor allem Hämato-porphyrinderivate (HPD), Benzoporphyrinderivate (BPD), Zink-Phthalocyaninate und *meso*-Tetraphenylporphyrine.<sup>[34,35]</sup>

### 1.3 Allgemeine Problemstellung und bisherige Vorarbeiten über Tetrapyrrolysysteme der Seltenen Erden

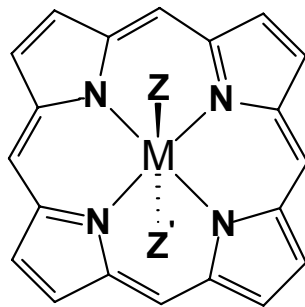
Wie in den vorangehenden Kapiteln beschrieben zeigt sich ein großes präparatives sowie technisches, bzw. medizinisches Interesse an Verbindungen der Tetrapyrrolklasse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Erkenntnisse über Monoporphyrinate und Monophthalocyaninate der „Seltenen Erden“ und des Yttriums zu erweitern.

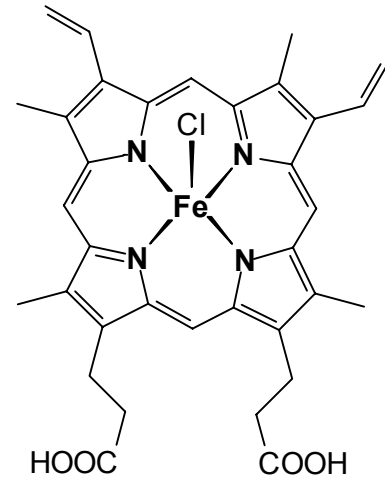
In dem schon in Abb. 1.2 gezeigten Eisen(II)-Protoporphyrin-IX-Komplex liegt das Eisen(II)-Ion in einer *in-plane*-Koordination bezüglich des Porphyrin-systems vor. Die Axial-Liganden des Eisens in diesem oxygenierten Zustand sind Histidin und Sauerstoff, woraus sich eine verzerrt oktaedrische Koordination des Zentralmetalls ergibt.<sup>[9,36]</sup>

---

Die allgemeine Voraussetzung für eine *in-plane*-Koordination des Zentralmetallions bei Porphyrinaten ist ein Ionenradius von 0.60 bis 0.65 Å<sup>[37]</sup> und eine symmetrische Koordination axialer Liganden ( $Z=Z'$ ). Dies entspricht den Komplexen  $M(p)ZZ'$  [(p)<sup>2-</sup>= Dianion des unsubstituierten oder eines beliebigen Porphyrins] kleiner Metallkationen der Haupt- und Nebengruppenelemente, welche in den durch die 4 Stickstoffatome gebildeten Hohlraum passen (Abb. 1.6).<sup>[37-42]</sup>



**Abb. 1.6:** Beispiel einer *in-plane*-Koordination,  $M(p)ZZ'$

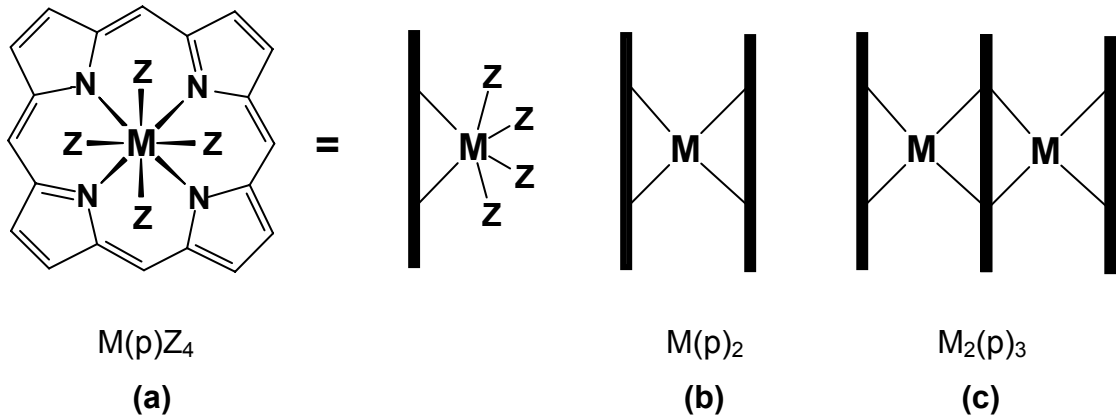


**Abb. 1.7:** Beispiel einer *out-of-plane*-Koordination (Häm)

Betrachtet man nun das Chloro-Eisen(III)-Protoporphyrin-IX (Häm), so liegt das Zentralatom Eisen(III) in einer quadratisch pyramidalen Koordination vor, wobei das Zentral-Ion aus der von vier Stickstoffatomen gebildeten Ebene des Protoporphyrin-IX herausgezogen vorliegt und an der Spitze der Pyramide ein Chlorid-Ion sitzt (*out-of-plane*-Koordination) (Abb. 1.7). Eine solche, asymmetrische Koordination findet man außerdem bei großen Zentral-Ionen, die infolge ihrer Ionenradien nicht mehr in den Hohlraum der vier Stickstoffatome der Tetrapyrrol-Liganden passen. Neben dieser am Häm-System beschriebenen Koordinationszahl von fünf, treten bei den „größeren“ Metall-Kationen der frühen, schweren Übergangsmetallionen (z. B.  $Zr^{IV}$ ,  $Hf^{IV}$ ,  $Nb^V$ ,  $Ta^V$ ) und der Lanthanoid-Ionen höhere Koordinationszahlen von bis zu acht auf [Abb. 1.8 (a)].<sup>[37,43]</sup>

Horrocks et al. und Wong et al.<sup>[44-46]</sup> synthetisierten durch Umsetzung von Seltenerdmetall-Acetylacetonaten mit Tetraphenylporphyrin  $H_2(tpp)$  (**1**) (Schema 1.1, S. 13) in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol beständige Monoporphyrinate

mit einer achtfachen Koordination des Zentralmetalls. Auch substituierte Tetraarylporphyrinate liefern Monoporphyrinate<sup>[47,48]</sup>, z. B. das Tetrakis(pentafluorporphyrin)<sup>[49]</sup>.



**Abb. 1.8:** Koordinationsmöglichkeiten von Tetrapyrrolysystemen mit Metall-Ionen der Koordinationszahl 8

Die ersten Lanthanoid(III)-Mono-Octaethylporphyrinate der Zusammensetzung  $Ln(oep)OH$  erhielten Srivastava et al.<sup>[50,51]</sup> bei der Umsetzung von Seltenerd-Metallhalogeniden mit Octaethylporphyrin (**3**) in einer Imidazol-schmelze.

Monoporphyrin-Komplexe der Zusammensetzung  $M(oep)(OAc)_2$  und  $M(oep)(acac)_2$  ( $M = Zr, Hf$ ) wurden erstmals von Rohbock<sup>[52]</sup> dargestellt. Die Acetat- bzw. Acetylacetonatreste fungieren in diesen Komplexen als zweizählige Liganden und geben den Zentralmetallen  $Zr^{IV}$  und  $Hf^{IV}$  die Koordinationszahl acht.

Die von Mak et al.<sup>[53]</sup> durchgeführten Kristallstrukturanalysen der Lanthanoid-Monoporphyrinate  $[Ln(p)(H_2O)_3]Cl$  ( $Ln = Y, Yb, Er$ ;  $p = 5,10,15,20$ -Tetrakis-(*p*-methoxyphenyl)porphyrin, 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-tolyl)porphyrin) bestätigen die achtfache Koordination kleiner Lanthanoid-Ionen in Porphyrinsystemen.

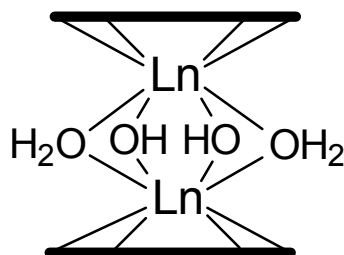
Die Empfindlichkeit der Lanthanoid-Monoporphyrinate gegenüber Brönstedt-Säuren, nimmt mit steigendem Ionenradius des Zentralmetalls stark zu. Ebenfalls nimmt die Stabilität dieser Komplexe mit zunehmenden Ionenradius des Zentralmetalls deutlich ab. So konnten beim Octaethylporphyrin, dessen Lanthanoid-Monoporphyrinato-Komplexe unbeständiger als die des Tetraphenylporphyrins sind, die Komplexe  $Ln(oep)(acac)$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ )

bisher nicht als stabile Verbindungen erhalten werden. Sie stellen jedoch eine wichtige, nicht isolierbare, Zwischenverbindung für die erstmals in unserem Arbeitskreis dargestellten Lanthanoid- „Doppel- und Tripeldecker-Systeme“,  $M(p)_2$ ,  $M_2(p)_3$  [Abb. 1.7 (b), (c)] dar.<sup>[54,55]</sup> Die Doppeldecker-Verbindungen werden als Modells-substanzen zum Verständnis der bakteriellen Photosynthese herangezogen.<sup>[56]</sup>

Im Falle der stabileren Mono-Tetraphenylporphyrin-Verbindungen konnten mittels der Acetylacetonat-Methode in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) die entsprechenden Verbindungen von Lutetium bis Samarium verwirklicht werden.<sup>[47,48,57]</sup> Unabhängig vom Porphyrinsystem entstehen bei Verwendung von Lanthanoid-Acetylacetonaten als Metallspender um so größere Anteile an Sandwich- und Tripel-Decker-Komplexen, je größer der Ionenradius des eingesetzten Lanthanoids ist.

Abweichend von der Acetylacetonat-Methode verwendeten Ricciardi et al.<sup>[58]</sup> Metallacetate als Metallierungsagens zur Darstellung von Lanthanoid- Octaethyltetraazaporphyrin- und Octaethylsulfanyltetraazaporphyrin-Doppeldeckern. Wendet man diese Acetat-Methode auf Octaethylporphyrine an so unterbleibt die Bildung von Sandwich-Komplexen und Tripeldeckern. Als einziges Produkt erhält man jeweils nur das gewünschte Monoporphyrinat.<sup>[59]</sup>

Allen Lanthanoid-Monoporphyrinaten, die mittels Chromatographie mit  $CHCl_3$ -EtOH/ $H_2O$  gereinigt werden, ist gemeinsam, daß sie jeweils uneinheitliche Proben der Zusammensetzung  $Ln(p)XL_3$  [ $X = acac^-$ ,  $OAc^-$ ,  $OH^-$ ;  $L = H_2O$ , EtOH] ergeben. Für  $X = OH^-$  tritt desweiteren eine Kondensation zu zweikernigen  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -Aqua-Komplexen ein (Abb. 1.9). Dies verursacht vor allem in nicht koordinierenden Lösungsmitteln eine Abweichung vom Lambert-Beer-schen Gesetz und erschwert, bzw. macht eine exakte UV/Vis-spektroskopische Auswertung unmöglich.



**Abb.1.9:** Zweikerniger Lanthanoid(III)  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ - Aqua-Komplex



Aufgrund des Chelat-Effektes können diese einzähnig bzw. zweizähnig gebundenen Liganden, durch einen vierzähnigen Liganden des Typs  $(L-4)^{n-}$  ( $n = 1, 2$ ) substituiert werden. Nach einer von Hammerschmitt<sup>[60]</sup> entwickelten Methode wurde der vierzählige Ethylenbis(salicylidenaldiminat)-Ligand (Salen), zur Darstellung von sog. „Pseudo-Sandwich-Komplexen“ des Typs  $M(tpp)(salen)$  ( $M = Zr, Hf$ ) verwendet. Für die Darstellung stabiler, neutraler Lanthanoid-Pseudo-Sandwich-Komplexe wird ein tetravalenter einfach negativ geladener Ligand benötigt. Als geeignet hierzu erscheint der Schiff-Base-Ligand N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethyldiamin,  $H_2(shed)$ .<sup>[61]</sup>

Monophthalocyanin-Komplexe der Lanthanoide weisen ähnliche strukturelle Merkmale wie auch die Lanthanoid-Monoporphyrinate auf. Dies bekräftigt die Kristallstrukturanalyse von  $Lu(pc)(OAc)(H_2O)_2$ ,<sup>[43]</sup> in der ebenfalls, wie für die Monoporphyrinate beschrieben, eine zusätzliche Koordination von Wassermolekülen an das Seltenerd-Ion vorliegt. Ebenfalls liegt das Lutetium-Ion deutlich oberhalb der durch die vier Stickstoffatome gebildeten Ebene.

Bei den bisher dargestellten und charakterisierten Monophthalocyaninaten der Seltenen Erden ( $Ln = Sm-Lu$ ) liegt der Schwerpunkt bei den Verbindungen des unsubstituierten Phthalocyanin-Systems.<sup>[43,62-65]</sup>

Zur Darstellung von heteroleptischen-Lanthanoid-Doppeldeckern, in denen jeweils ein Phthalocyanin- und ein Porphyrin-Ligand zusammen in einem Molekül vorliegen, wurden eine Vielzahl von Monophthalocyaninaten als Zwischenverbindungen synthetisiert und charakterisiert.<sup>[66-68]</sup>

In einer Arbeit von Lindsey et al.<sup>[69]</sup> wird eine interessante „in situ“ Aufstockung auf einen Komplex  $Cer(III)(tpp)(X)$  [ $X = I^-$  oder  $N(SiMe_3)_2$ ] beschrieben. Via UV-Vis-Spektroskopie konnte das Cer(III)-Monoporphyrinat unter einer Schutzgasatmosphäre identifiziert werden, bevor es mit der lithiierten Phthalocyaninato-Spezies,  $Li_2(pc)$ , zur Ausbildung eines stabilen heteroleptischen Sandwich-Komplexes, versetzt wurde. Diese Beobachtung der Bildung eines Cer-Monoporphyrinats ist von besonderer Bedeutung, da die bisher auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten, nicht nachvollziehbar sind.<sup>[70,71]</sup>

---

## 1.4 Aufgabenstellung

Aus dem in Kapitel 1.3 gegebenen Überblick über die Porphyrin- und Phthalocyanin-Komplexe der Lanthanoide ergeben sich folgende Problemstellungen:

**1)** Die Darstellung von Lanthanoid-Monotetrapyrrol-Komplexen erfolgte bisher weitgehend mit Ln(III)-Acetylacetonaten als Metallspender. Hierbei kommt es bei den größeren Homologen zu einer vermehrten Ausbildung von Sandwich-Komplexen. Es stellte sich nun die Frage, einen geeigneten Metallspender und optimale Reaktionsbedingungen zu finden, die die Bildung der Sandwich-Komplexe unterdrückt, um somit die Ausbeuten an Monotetrapyrrolsystemen zu erhöhen.

**2)** In der Reihe der Lanthanoid-Ionen sind bisher alle Ionen bis auf Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym in Monotetrapyrrol-Komplexen verwirklicht worden. Man weiß z. B. von den elektronenarmen *meso*-Pentafluorotetraphenylporphyrinen, daß sich wegen sterischer Effekte der Halogenatome die Konformation des Porphyrins stark verändert und das Molekül nicht mehr planar vorliegt.<sup>[49]</sup> Desweiteren üben die Halogenatome einen zusätzlichen elektrostatischen Effekt auf das Porphyrinsystem aus. Es sollte daher, durch Variation der Tetrapyrrol-Liganden, also der Porphyrin- und Phthalocyanin-Systeme, untersucht werden, inwieweit eine Umsetzung zum Monotetrapyrrol-System mit den Lanthanoiden durchführbar ist und wo dessen Grenzen zu finden sind. Weiterhin soll eine umfangreiche Übersicht über die Synthesen und Eigenschaften dieser Metallkomplexe erarbeitet werden.

**3)** Ungeachtet der Vielzahl an bisherigen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Monotetrapyrrolsysteme ist die axiale Koordinations-Chemie dieser Systeme bisher nicht zufriedenstellend untersucht worden. Wie schon in Kapitel 1.3 erwähnt, bilden sich, jeweils abhängig von der Polarität des Lösungsmittels Zweikern-Komplexe mit einer nicht genau definierten Anzahl an Wasser, Hydroxid-, Acetat- oder Acetylacetonat-Ionen aus. Um diese „Axialligandenunsicherheit“ zu beheben und eine wohldefinierte stabile Koordination zu erreichen, sollte der Versuch unternommen werden, die ein- oder zweizähligen Liganden durch einen vierzähligen einfach negativ geladenen Schiff-Base-Chelat-Liganden zu ersetzen. Die diesbezüglichen Versuche zur Darstellung der „Pseudo-Sandwichkomplexe“ sollten auch das Ziel erreichen, aufgrund des

---

stabilisierenden Effektes dieses Chelat-Liganden die zuvor nicht zugänglichen Lanthanoid-Monotetrapyrrolsysteme mit größeren Lanthanoid-Ionen zu erhalten. Weiterhin soll durch diese Methode eine spektroskopische und kristallographische Auswertung dieser Verbindungen ermöglicht werden.

## 1.5 Formeln und Abkürzungen

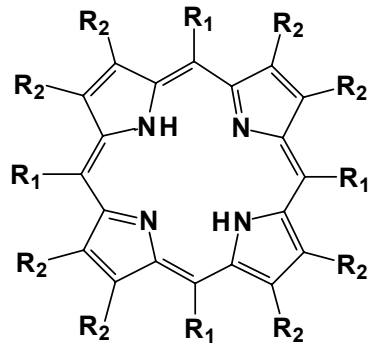
Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liganden handelt es sich um einen vierzähligen Chelatliganden des Salen-Typs sowie um Porphyrin- und Phthalocyaninsysteme. In den Schemata 1.1 und 1.2 sind die Strukturen, Namen und Abkürzungen der benutzten metallfreien Tetrapyrrol-Liganden und in den Schemata 1.3 und 1.4 die metallierten Spezies zusammengestellt. Im Schema 1.5 wird der Schiff-Base-Ligand „H<sub>2</sub>(shed)“ und seine deprotonierten Formen vorgestellt.

Die Bezifferung der metallierten Tetrapyrrolderivate wird durch Hinzufügen des jeweiligen Metall-Symbols zur Ziffer des Tetrapyrrol-Systems gebildet, wobei die Ladungen unberücksichtigt bleiben. Axial-Liganden am Metalltetrapyrrolbaustein bleiben, wenn nicht anders erwähnt, undefiniert. So steht z. B. **1-Lu** für das Monotetraphenylporphyrinat des Lutetiums und **(1-Lu)(acac)** für den entsprechenden Acetylacetonat-Komplex.

Wird an den Komplex als Axial-Ligand das Anion (Hshed)<sup>-</sup> oder das Dianion (shed)<sup>2-</sup> angefügt, werden die Verbindungen durch Hinzufügen des Buchstabens A bzw. B zur Ziffer des Tetrapyrrols mit dem jeweiligen Metallsymbol versehen [z. B. Lu(oep)(Hshed) = **3A-Lu**; Zr(tfpp)(shed) = **2B-Zr**].

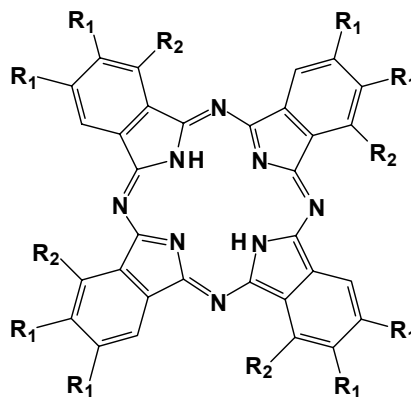
---

Schema 1.1: Verwendete Porphyrinsysteme



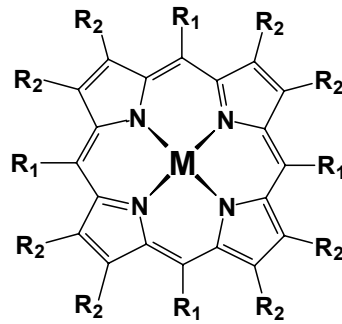
Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Kurzformel	Systematischer Name
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H <sub>2</sub> (tpp)	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
2	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H	H <sub>2</sub> (tfpp)	5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)-porphyrin
3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> (oep)	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin

Schema 1.2: Verwendete Phthalocyaninsysteme



Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Kurzformel	Systematischer Name
4	S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H <sub>2</sub> (oBuSpc)	2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-(butylthio)phthalocyanin
5	H	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H <sub>2</sub> [pc(OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub> ]	Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-phthalocyanin
6	H	H	H <sub>2</sub> (pc)	Phthalocyanin

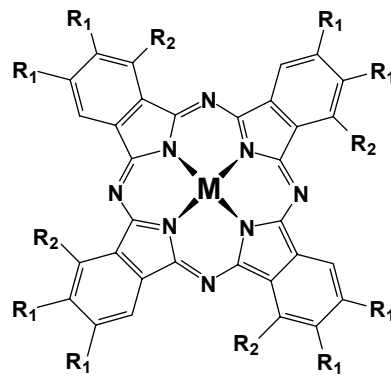
Schema 1.3: Metallporphyrin-Bausteine



Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	Kurzformel
1-M	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Y, Yb, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Zr	M(tpp) <sup>n</sup>
2-M	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	H	Lu, Gd, Sm, Nd, Pr, Ce La, Zr	M(tfpp) <sup>n</sup>
3-M	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Lu	M(oep) <sup>n</sup>

<sup>n</sup>: +1, +2 (je nach Metallion)

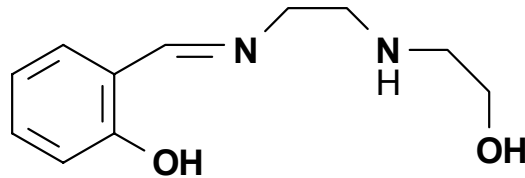
Schema 1.4: Metallphthalocyanin-Bausteine



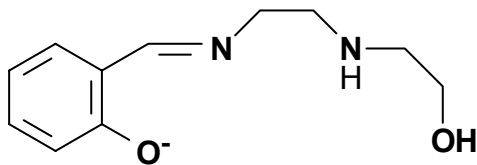
Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	Kurzformel
4-M	S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Y, Lu, Dy, Eu	M(oBuSpc) <sup>n</sup>
5-M	H	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Y, Lu, Dy	M[pc(OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>n</sup>
6-M	H	H	Y	M(pc) <sup>n</sup>

<sup>n</sup>: +1, +2 (je nach Metallion)

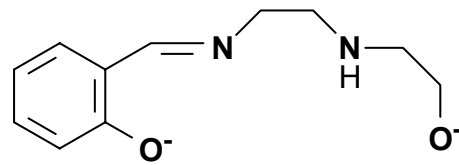
**Schema 1.5:** Formel des für die Bildung der Pseudo-Sandwich-Komplexe verwendeten Salicyliden-Aldimin-Derivats  $H_2(\text{shed})$  sowie der durch schrittweise Deprotonierung entstehenden Anionen  $(\text{Hshed})^-$  und  $(\text{shed})^{2-}$ , die allgemein als  $(\text{shed})$ -Liganden bezeichnet werden



N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylenediamin,  $H_2(\text{shed})^* \mathbf{7}$



$(\text{Hshed})^-$ , **A**



$(\text{shed})^{2-}$ , **B**

\* Die Abkürzung „shed“ entsteht aus den im rationellen Namen N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylenediamin fettgedruckten Anfangsbuchstaben wesentlicher Silben und geht auf V. L. Pecoraro<sup>[61]</sup>, den erstmaligen Benutzer dieses Ligand-Systems, zurück.

**In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen:**

(acac) <sup>-</sup>	Acetylacetonat-Anion
BuLi	Butyllithium
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMF	Dimethylformamid
EtOH	Ethanol
HOAc	Essigsäure
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
L	Axialligand
(L-4) <sup>2-</sup>	Dianion eines vierzähligen Chelatliganden
Ln	Lanthanoid-Metall
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Zentralmetall
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrum
NIR	Naher Infrarot Bereich
NMR	magnetische Kernresonanz
OAc <sup>-</sup>	Acetat-Anion
OPh <sup>-</sup>	Phenolat-Anion
PhOH	Phenol
r <sub>i</sub>	Ionenradius
RT	Zimmertemperatur
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	ultravioletter und sichtbarer Bereich des Spektrums
X <sup>-</sup>	allgemeines Anion
δ	Chemische Verschiebung
ε	dekadischer molarer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
v <sub>s</sub>	symmetrische Valenzschwingung
v <sub>as</sub>	asymmetrische Valenzschwingung

---

## 2. Darstellung von Lanthanoid-, Yttrium-, und Zirkonium-Mono-Tetrapyrrol-Komplexen

### 2.1 Synthese der Porphyrin-Liganden

Eine einfache Synthese symmetrischer meso-substituierter Porphyrine ist die Kondensation von Pyrrol mit vorzugsweise aromatischen Aldehyden und wurde bereits 1935 von Rothmund beschrieben.<sup>[72]</sup> Aufgrund der geringen Ausbeuten von 1-9 Prozent wurde 1964 von Adler und Longo ein neues Verfahren entwickelt. Diese mittlerweile als Adler-Longo bekannte Standardmethode wird in siedender Propionsäure mit Pyrrol und Aldehyd durchgeführt, wobei die Oxidation durch Luftsauerstoff erfolgt. Sie erlaubt Ausbeuten von bis zu 40 Prozent.<sup>[73,74]</sup>

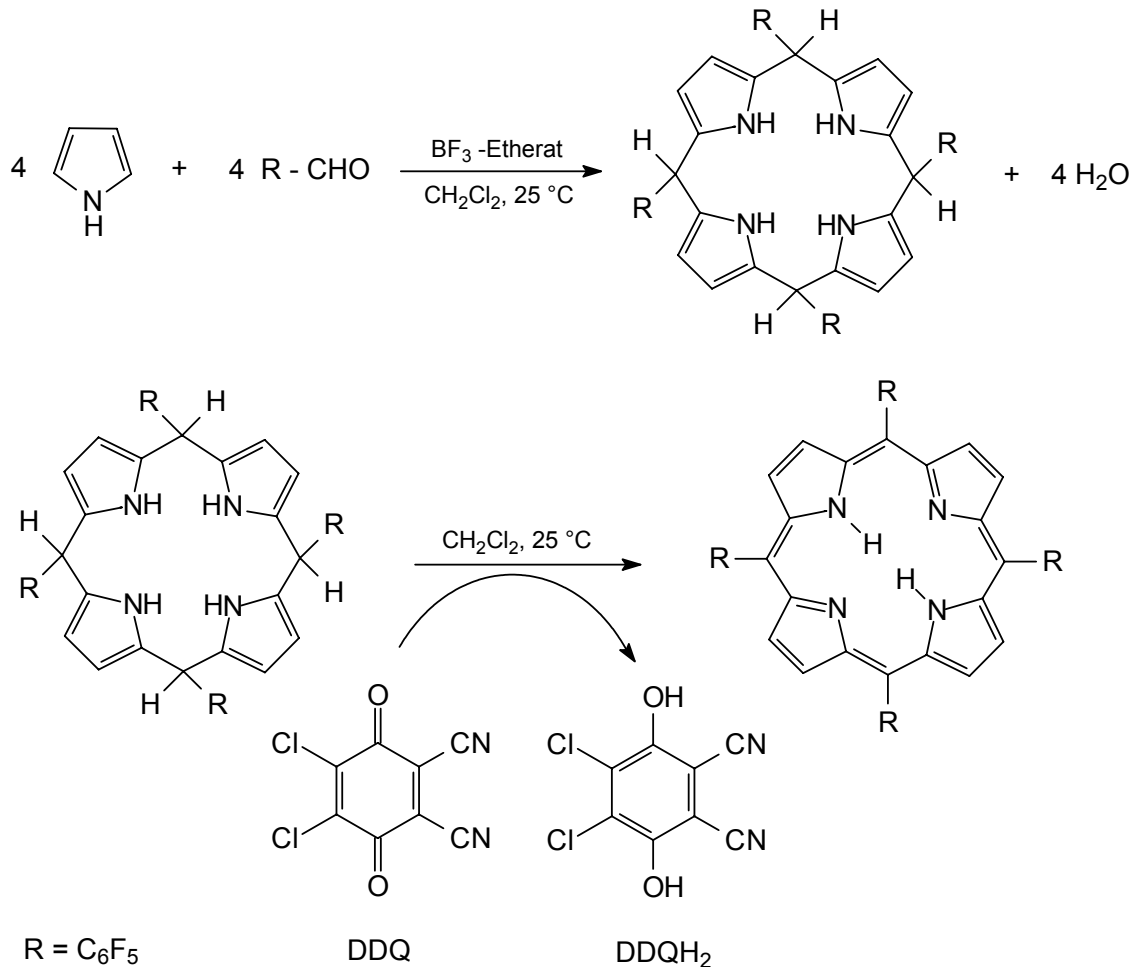
Die Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrins (**2**) erfolgte nach einer von Lindsey und Mitarbeitern 1986 entwickelten Synthesemethode, in der die Cyclisierung des Tetrapyrrols und die Oxidation zum Porphyrin voneinander getrennt ablaufen.<sup>[75]</sup> Hierbei wird eine Lösung, bestehend aus Pyrrol und Pentafluorbenzaldehyd in Dichlormethan unter Zusatz von Bortrifluor-Etherat zur Reaktion gebracht. Nach der Kondensation (ca. 10 h) erfolgt der Oxidationsschritt durch Zusatz von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (Abb. 2.1). Durch mehrere anschließende chromatographische Trennprozesse mit Chloroform als Eluens und Aluminiumoxid als stationäre Phase erhielt man eine literaturübliche Ausbeute von 60%.<sup>[76]</sup>

Grundsätzlich lassen sich mit dieser säurekatalysierten Kondensation von Pyrrolen mit Aldehyden auch unsymmetrische Porphyrine darstellen, aber aufgrund der Reversibilität der Cyclisierungsreaktion und der damit einhergehenden statistischen Verteilung der möglichen Produkte, sind diese nur in geringeren Ausbeuten zu erhalten.

Das in dieser Arbeit verwendete Tetraphenylporphyrin (**1**) wurde von der Degussa AG hergestellt und als Spende überlassen. Das Octaethylporphyrin wurde vom Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université de Bourgogne, Dijon (Frankreich) nach Literaturmethoden hergestellt.

---





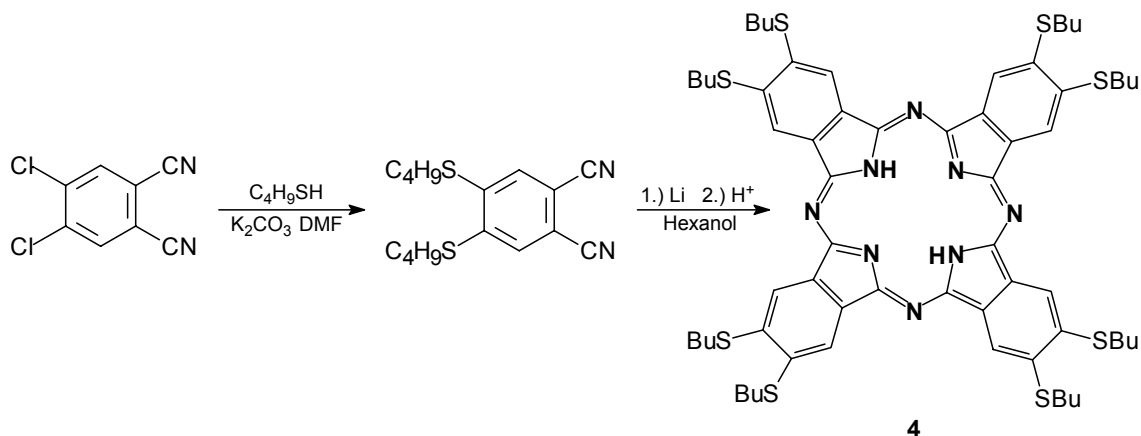
**Abb. 2.1:** Darstellung von Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin nach Lindsey

## 2.2 Synthese der Phthalocyanin-Liganden

Synthesen metallfreier Phthalocyanine erfolgen im allgemeinen durch Tetramerisierung eines Phthalsäuredinitrils unter basischen Bedingungen in einem hochsiedenden Alkohol.<sup>[77]</sup>

Die Darstellung des metallfreien Phthalocyanins  $\text{H}_2(\text{oBuSpc})$  (**4**) erfolgte ausgehend von 4,5-Dichlorphthalodinitril, Umsetzung mit 1-Butanthiol, anschließender Tetramerisierung mit Lithiumhexanolat und darauffolgender Protonierung mit einigen Tropfen verd. HCl in einer moderaten Ausbeute von 30% (Abb. 2.2).<sup>[78,79]</sup>

Eine saure Aufarbeitung mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist vonnöten, um das nach der Tetramerisierung entstandene Lithium-Phthalocyaninat zu entmetallisieren und zu protonieren.<sup>[77]</sup>



**Abb. 2.2:** Darstellung von  $H_2(oBuSpc)$  (4)

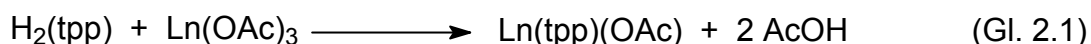
Alle weiteren in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyaninsysteme wurden nicht als metallfreie Liganden synthetisiert sondern mittels der „DBU-Methode“ (siehe Kap. 2.3.5. und 2.3.6) sofort als Komplexe erzeugt.

### 2.3 Die „Acetat-Methode“ zum Einbau von Lanthanoid-Ionen

Sämtliche Metalleinbaureaktionen wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) durchgeführt. Dieses Benzolderivat löst sowohl das Porphyrinsystem als auch die als Metallspender verwendeten Lanthanoid-Acetate in ausreichendem Maße und garantiert mit seiner Siedetemperatur von 220 °C die für den Metalleinbau notwendigen hohen Temperaturen. Abweichend von den früher von Horrocks und Wong<sup>[44-46]</sup> sowie in unserer Arbeitsgruppe<sup>[52,54,55,59]</sup> als Metallspender verwendeten Acetylacetonaten wurden in dieser Arbeit ausschließlich Lanthanoid-Acetate verwendet, um die Bildung von Sandwich-Verbindungen zu verhindern.<sup>[59]</sup> Desweiteren wurde bei allen Versuchen während der gesamten Reaktionszeit ein Kühlgas über die Reaktionslösung geleitet, um das vorzeitige Verkohlen der Edukte an der Glaswand zu verhindern und die während der Reaktion entstehende Essigsäure auszutreiben.

### 2.3.1 Darstellung von Lanthanoid(III)-Monotetraphenylporphyrinat-Bausteinen

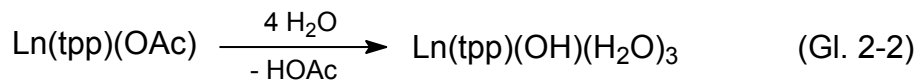
Der Einbau der Lanthanoid-Metalle ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu, Yb, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm}$ ) in Tetraphenylporphyrin, läßt sich nach (Gl. 2.1) allgemein formulieren. Dieser geht von 10 h bei den schwereren Homologen und bis zu 16 h bei den leichteren sehr langsam vonstatten.



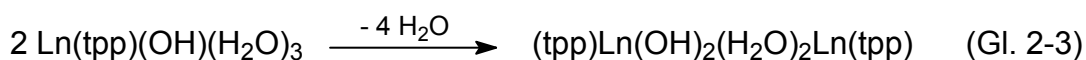
Ein Grund hierfür sind die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome des starren, geschlossenen Porphyrin-Liganden, die radial in die „Öffnung“ des Liganden weisen und so wenig zugänglich sind. Als weiterer Faktor muß die steigende Tendenz der Ionradien der „Seltene Erden“ ( $\text{Lu}^{3+}$ : 97 pm,  $\text{La}^{3+}$ : 118 pm) berücksichtigt werden, welche bei großen Ionen eine zusätzliche Verzerrung, bzw. eine gewölbte (domed) Struktur des Porphyrin-Systems erzwingen. Die angegebenen Ionenradien beziehen sich auf die Koordinationszahl 8 und sind in den Tabellen von Shannon und Prewitt<sup>[80]</sup> nachzulesen.

Versuche zur Verkürzung der Reaktionszeit unter zusätzlicher Verwendung von Butyl-Lithium als Base erwiesen sich als nicht vorteilhaft. Zwar sank die Reaktionszeit der Metallierung mit Yttrium- und Lutetium-Acetat auf 90 min, jedoch fielen die Ausbeuten der entsprechenden Monoporphyrinate **1-Y** und **1-Lu** um ca. 10% geringer aus, als dies ohne Zusatz von Butyl-Lithium der Fall gewesen ist. Die Ursache hierfür war die Ausbildung der entsprechenden Sandwich-Komplexe und ein durch das Butyl-Lithium verursachter Porphyrin-Abbau.<sup>[81]</sup>

Während der Reinigung der Rohprodukte  $\text{Ln}(\text{tpp})(\text{OAc})$  mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und der anschließenden Kristallisation aus  $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erlitten die nach Gl. 2.1 erhaltenen rohen Acetat-Komplexe eine Hydrolyse und die Acetat-Liganden wurden gegen Hydroxid-Gruppen und Wasser-Liganden ausgetauscht (Gl. 2.2).



Im Falle der hier untersuchten Lanthanoid-Monoporphyrinate **1-Y** bis **1-Sm** wurde für das Metall-Ion durchweg eine Koordinationszahl von 8 gefunden. Das Produkt aus Gl. 2-2 kann nur als ein Zwischenprodukt aufgefaßt werden und konnte nur in verdünnten Lösungen UV/Vis-spektroskopisch (siehe Kap. 3.1.1) nachgewiesen, nicht aber in fester Form isoliert werden. Stattdessen fand bei höherer Konzentration eine Dimerisierung zu  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -Aqua-Zweikern-Komplexen (siehe Abb. 1.9) statt (Gl. 2-3).



In Tabelle 2.1 sind die Ausbeuten der dargestellten Tetraphenylporphyrinate zusammengefaßt.

**Tab. 2.1:** Ausbeuten der Lanthanoid- Zweikernkomplexe des tpp-Systems

Verbindung	1-Y	1-Lu	1-Yb	1-Er	1-Ho	1-Dy	1-Tb	1-Gd	1-Eu	1-Sm
<b>Ausbeute</b>	83%	79%	73%	71%	72%	70%	70%	73%	68%	59%

Der Metall-Einbau der größeren dreiwertigen Homologen Nd, Pr, Ce und La in das Tetraphenylporphyrinsystem (**1**) scheiterte. Selbst nach einer Reaktionszeit von bis zu 72 h konnte auch eine Ausbildung zu Sandwich-Komplexen nicht beobachtet werden.

### 2.3.2 Darstellung von Lanthanoid(III)-Mono-Tetrakis(pentafluorphenyl)-porphyrinat-Bausteinen

Da die Synthese von Mono-Tetraphenylporphyrinaten der leichteren Lanthanoide des Nd, Pr und Ce nicht gelungen war sollte der Versuch unternommen werden, das Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (**2**) bezüglich der Metallierungsfähigkeit mit Lanthanoid-Metallen zu Monoporphyrinaten zu untersuchen. Aufgrund der durch die Fluor Atome verursachten elektrostatischen Effekte<sup>[49]</sup>

sollte untersucht werden, inwieweit auch die leichteren und somit größeren Homologen (Nd, Pr, Ce, La) die Fähigkeit besitzen, Monoporphyrinate mit dieser fluorierten Spezies auszubilden. Weiterhin lag es nahe, diese Komplexe daraufhin zu untersuchen, ob sie ebenfalls zur Bildung von mehrkernigen Addukten neigen, wie die analogen Tetraphenylporphyrinate.

Die Metallierung des tfpp-Systems erfolgte wie üblich in TCB mit den Acetaten des dreiwertigen Lutetiums, Gadoliniums, Samariums, Neodyms, Praseodyms und Lanthans unter den für das tpp-System erarbeiteten Reaktionsbedingungen (Kap. 2.3.1). Bemerkenswert ist, daß sich die Reaktionszeit der Metallierung mit Lutetium-Acetat im Vergleich zu der tpp-Verbindung um ca. vier Stunden auf 8 h verkürzte. Die Insertion von Lanthan gelang innerhalb von 10 Stunden.

Die anschließende Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid. Im Gegensatz zu den tpp-Derivaten gelang es nicht, die Rohprodukte aus Chloroform/Ethanol-Mischungen umzukristallisieren. Dies kann man mit der höheren Polarität des tfpp-Systems im Vergleich zum weniger polaren tpp-System erklären. Erst nach Zusatz von ca. 5 Volumenprozent Wasser fielen die Produkte aus. In Tabelle 2.2 sind die Ausbeuten an den jeweiligen Zweikernkomplexen aufgelistet.

**Tab. 2.2:** Ausbeuten der Lanthanoid- Zweikernkomplexe des tfpp-Systems

Verbindung	2-Lu	2-Gd	2-Sm	2-Nd	2-Pr	2-La
<b>Ausbeute</b>	79%	72%	71%	81%	48%	46%

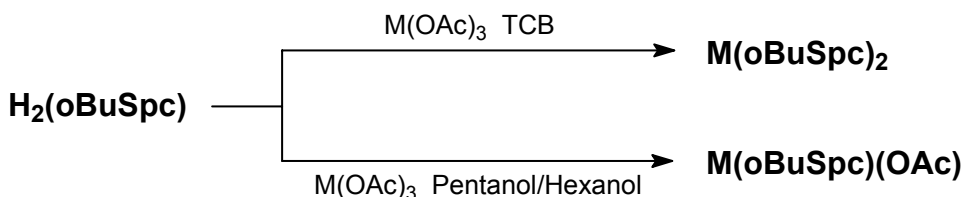
### 2.3.3 Darstellung des Lutetium(III)-Mono-Octaethylporphyrinat-Bausteins

Analog den tpp- und tfpp-Derivaten neigen auch die Lanthanoid-Mono-Octaethylporphyrinate zur Ausbildung zweikerniger Aggregate und sind in den Arbeiten von Srivastava<sup>[51]</sup> und Kihn-Botulinski<sup>[55]</sup> genauer untersucht worden (siehe Kap. 1.3). Die Grenze der Metallierung dieses Liganden mit Lanthanoid-Ionen zur Darstellung eines stabilen Monoporphyrinats liegt beim Europium. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der Lutetium-Mono-Octaethylporphyrinat-

Baustein **3-Lu** dargestellt um eine diamagnetische Porphyrin-Verbindung für weitere Folgereaktionen zu erhalten (siehe Kap. 2.5.3). Die Synthese von **3-Lu** erfolgte ebenfalls mit Lutetium-Acetat als Metallspender in siedendem TCB und ergab eine Ausbeute von 81%.

### 2.3.4 Darstellung der Octakis(n-butylsulfanyl)phthalocyanin-Bausteine

Die Metallierung des Phthalocyanins **4** erfolgte ebenfalls durch die Metallacetate ( $M = Y, Lu, Dy, Eu$ ). In der Literatur sind bisher die Metallkomplexe  $M(oBuSpc)$  ( $M = Zn^{[79]}$  und  $Co^{[82]}$ ) beschrieben. Lanthanoid-Verbindungen mit diesem Liganden sind bisher nicht bekannt. Hierbei war im Unterschied zu den Porphyrinsystemen zu beachten, daß die Reaktionstemperatur nicht zu hoch gewählt sein durfte, da sonst die Bildung von Sandwich-Komplexen begünstigt wurde. So führten Reaktionen in siedendem TCB (Sdp. 205 °C) ausschließlich zu Sandwich-Komplexen.<sup>[82]</sup> Hierdurch konnte man feststellen, daß die Reaktionstemperaturen zur Darstellung von Mono-Phthalocyaninsystemen um ca. 50 °C niedriger sein mußten als bei den bisher verwendeten Porphyrinsystemen **1**, **2** und **3**. Die Verwendung von niedriger siedenden Lösungsmitteln wie Hexanol oder Pentanol lieferten jeweils die gewünschten Monophthalocyaninate (Abb. 2.3) in ähnlichen Ausbeuten im Vergleich zu den bisher besprochenen Porphyrinsystemen. Eine Metallierung mit den größeren Lanthanoid(III)-Acetaten ( $Ln = Sm, Nd, Pr, Ce, La$ ) gelang allerdings nicht.



**Abb. 2.3:** Versuche zur Darstellung von Mono-Phthalocyaninaten,  $M = Y, Lu, Dy, Eu$

Die anschließende Aufarbeitung der Phthalocyaninato-Rohprodukte erfolgte an einer mit Chloroform gesättigten Kieselgel-Säule. Analog zu den entsprechenden Porphyrinaten wurde zuerst das weniger polare, nicht umgesetzte Phthalocyanin eluiert. Durch Zusatz von Ethanol oder auch Methanol wurde die hellgrüne Produktfraktion erhalten, die durch umkristallisieren aus Ethanol-

Chloroform/Wasser gereinigt wurde. Im Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen weniger polaren Zink-Derivat<sup>[79]</sup> war hier Wasserzusatz zur Abscheidung erforderlich. In den UV/Vis-Spektren der erhaltenen Zwischenprodukte konnte keine konzentrationsabhängige Bandenverschiebung beobachtet werden, d.h. eine Ausbildung mehrkerniger Addukte fand im Gegensatz zu den Porphyrinaten nicht statt (Kap. 3.1.2). Auch der von Weiss et al.<sup>[43]</sup> mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchte Acetat-Komplex  $\text{Lu}(\text{pc})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  zeigte ebenfalls keine Ausbildung von zweikernigen Aggregaten. Zur Darstellung von  $\mu$ -Hydroxo- oder  $\mu$ -oxo-verbrückten Lanthanoid-Phthalocyanin-Verbindungen muß man, im Gegensatz zu den Porphyrinaten, auf bis zu 240 °C erhitzen.<sup>[43]</sup>

Da bei den auf diese Weise erhaltenen Komplexen die Identität der Axial-Liganden wegen der chromatographischen Reinigung nicht eindeutig gesichert ist, beziehen sich die erhaltenen Ausbeuten an **4-Y**, **4-Lu** **4-Dy** und **4-Eu** auf die Formel  $\text{Ln}(\text{oBuSpc})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})$  (Tab. 2.3).

Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum und mehrmaligem umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol/Wasser konnten keine pulverförmigen Substanzen erhalten werden, wie es bei den metallierten Porphyrin-systemen üblich war. Es wurden jeweils leicht ölige Verbindungen erhalten, die selbst nach Trocknungsbedingungen von 100 °C im Vakuum über einem Zeitraum von einer Woche ihr Erscheinungsbild nicht veränderten. Dies ist mit den noch koordinierten aus der Synthese her stammenden Lösungsmittel-Molekülen Pentanol bzw. Hexanol zu erklären. Hierauf folgende <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten, daß noch weitere, längere Alkylketten enthaltene Liganden außer OH<sup>-</sup>-und Wasser-Liganden an diese Systeme koordiniert sein müssen. Auf eine genauere Identifizierung der Axial-Liganden wurde verzichtet, da es sich um Zwischenprodukte handelte.

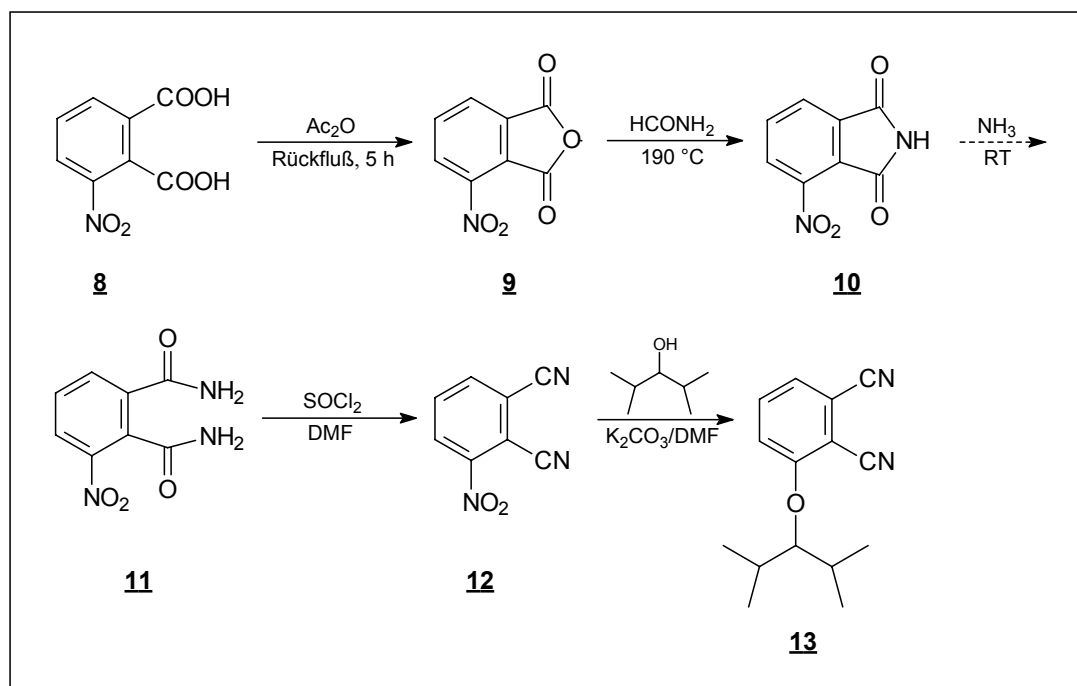
**Tab. 2.3:** Ausbeuten der Octakis(*n*-butylsulfanyl)phthalocyanin-Bausteine

Verbindung	4-Y	4-Lu	4-Dy	4-Eu	4-Nd-Ce
Ausbeute	77%	84%	70%	60%	0%

### 2.3.5 Darstellung der Lanthanoid-Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-phthalocyanin-Bausteine

Von der bereits in dem letzten Kapitel beschriebenen Darstellungsmöglichkeit von Lanthanoid-Phthalocyaninaten weisen die Alkyloxy-substituierten Phthalocyanine bezüglich ihrer Synthese abweichende Eigenschaften auf. So war eine direkte Tetramerisierung des Dinitrils 3-(2,2-dimethyl-3-pentyloxy)dicyanobenzol (**13**) (siehe Schema 2.1) zum metallfreien Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanin (**5**) mittels Lithiumhexanolat nicht möglich (vgl. Abb. 2.2).

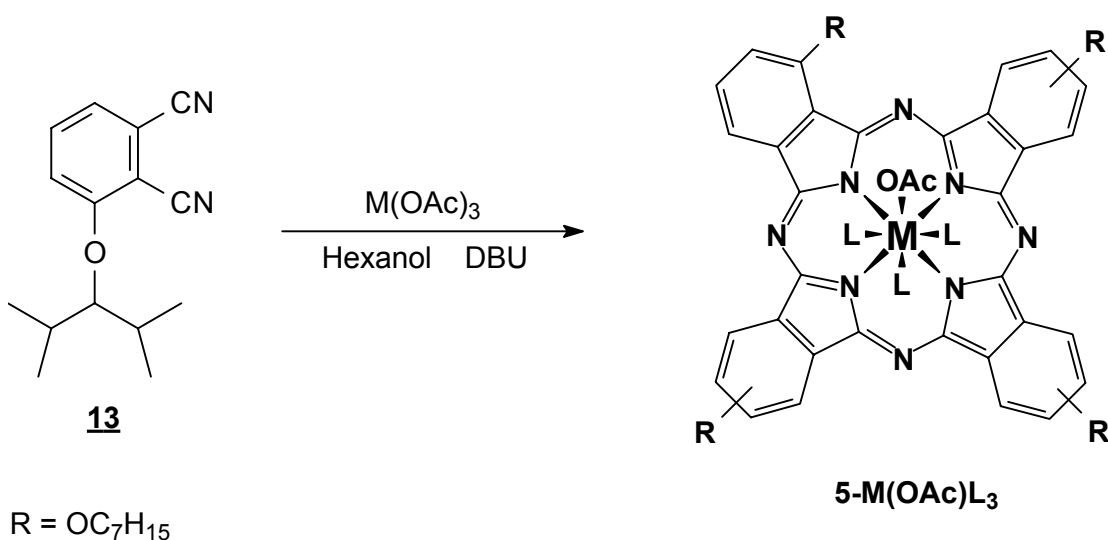
Die Ausgangsverbindung zur Synthese des Cyclisierungsprodukts **13** war 3-Nitrophthalsäure (**8**). Die Synthese wird in Schema 2.1 beschrieben.

**Schema 2.1:** Darstellung von 3-(2,2-dimethyl-3-pentyloxy)dicyanobenzol (**13**)<sup>[84]</sup>



Das nach der Umsetzung von **8** in Essigsäureanhydrid in einer Ausbeute von 80% erhaltene 4-Nitro-1,3-isobenzofurandion (**9**) wurde in siedendem Formamid zum 4-Nitro-1H-isoindol-1,3-dion (**10**) umgesetzt. Eine anschließende 24-stündige Behandlung in einer konzentrierten Ammoniak-Lösung führte unter Ringöffnung zum 3-Nitro-1,2-benzodicarbonylamin (**11**). Dessen Umsetzung ergab mit Thionylchlorid in absolutiertem DMF nach wässriger Aufarbeitung das Dinitril **12**. In einer hierauf folgenden nucleophilen aromatischen *ipso*-Substitution wurde die Nitro-Gruppe von **12** durch 2,4-Dimethyl-3-pentanolat unter Ausbildung des aromatischen Ethers **13** verdrängt.

Die Synthese der Metall-Komplexe **5-Y**, **5-Lu** und **5-Gd** erfolgte nun durch reduzierende Tetramerisierung des Dinitrils **13** in Gegenwart von DBU und des entsprechenden Metall-Acetats in Pentanol oder Hexanol (Abb. 2.4).



**Abb. 2.4:** Darstellung der Metall-Mono-Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyaninate **5-M(OAc)L<sub>3</sub>**,  $M = \text{Y, Lu, Gd}$

Im Vergleich zum direkten Metalleinbau in  $\text{H}_2(\text{oBuSpc})$  (**4**), bei dem ein Farbwechsel von dunkelgrün nach blaugrün rein optisch den Fortschritt der Metallierung anzeigte, war hier bei der Verwendung von DBU als Base eine Verfärbung von farblos nach schwarz zu beobachten, was auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen war. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Kristallisation aus einem Ethanol-Chloroform/Wasser-Gemisch.

Da auch bei diesen Komplexen die Identität der Axial-Liganden nicht gesichert war, beziehen sich die erhaltenen Ausbeuten (Tab. 2.4) von **5-M** auf die Formel  $M[\text{pc}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_4](\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})$  ( $M = \text{Y, Lu, Gd}$ ). Diese Primärprodukte wurden lediglich durch UV/Vis-, IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie charakterisiert. Eine mit steigenden Konzentrationen erfolgende Bildung von mehrkernigen Aggregaten konnte UV/Vis-spektroskopisch in verschiedenen polaren Lösungsmitteln ebenfalls nicht beobachtet werden.

**Tab. 2.4:** Ausbeuten der Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyaninate

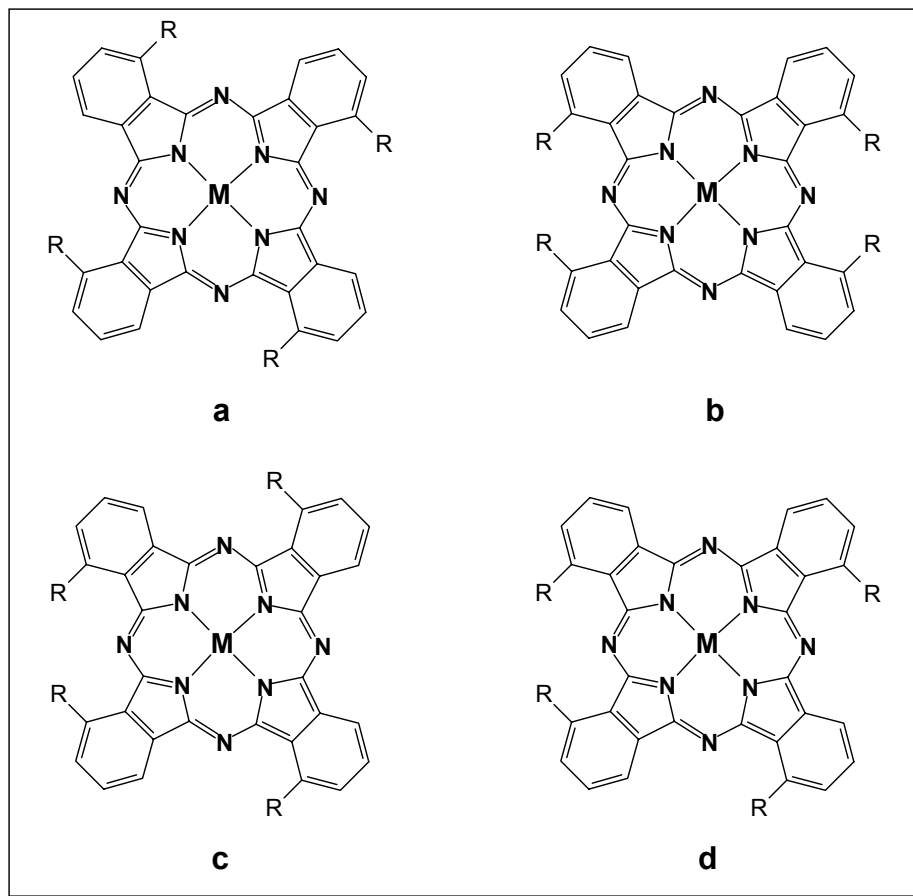
Verbindung	5-Y	5-Lu	5-Gd
<b>Ausbeute</b>	72%	71%	65%

In einer erst kürzlich erschienen Arbeit von Ng et al.<sup>[85]</sup> wurde zur Darstellung des metallfreien Phthalocyanins **5** eine Verwendung von  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  nach Abb. 2.4 beschrieben, ohne daß ein Cer-Einbau ins Phthalocyanin-System beobachtet werden konnte. Vielmehr wurde durch dessen Verwendung eine neue Methode zur Erhöhung der Ausbeute, im Gegensatz zu früheren Arbeitsweisen, beschrieben.

### 2.3.5.1 Exkurs: Das Problem der Isomerie bei tetrasubstituierten Phthalocyaninen

Die Tatsache, daß zwei Moleküle in ihrer Summenformel identisch sein können, aber ihre Atome in der Reihenfolge verschieden angeordnet sind, ist schon lange Zeit bekannt und wird als Konstitutionsisomerie bezeichnet. Bei der Kondensation von unsymmetrischen *ortho*-Dinitrilen zu tetrasubstituierten Phthalocyaninen vermuteten schon in den 30-iger Jahren Linstead et al.<sup>[86,87]</sup>, daß sich ein Isomerengemisch, bestehend aus 4 verschiedenen Phthalocyaninen ergeben könnte (Abb. 2.5), welche jedoch zur damaligen Zeit noch nicht identifiziert werden konnten. Erste <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektren ergaben Mitte der 80-iger Jahre ein genaueres Bild über die Isomerenverteilung

von tetrasubstituierten Phthalocyaninen.<sup>[88]</sup> Hierauf basierend vermutete man eine statistische Verteilung von 1:1:2:4 (**a**:**b**:**c**:**d**) für die in Abbildung 2.5 gezeigten Isomere. Untersuchungen des Zink-Derivates von Tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporphyrazin durch Wöhrle et al.<sup>[89]</sup> widersprechen dieser Theorie und nahmen eine nichtstatistische Verteilung aufgrund von sterischen Effekten an, die von System zu System variiert. Abbildung 2.5 zeigt die möglichen Isomeren eines tetrasubstituierten Phthalocyanins.



**Abb 2.5:** Mögliche Isomere von in *ortho*-Position tetrasubstituierten Phthalocyaninen

Neuere Untersuchungen zur Isomerentrennung mittels Säulenchromatographie von Zink-, Cobalt(II)- und Palladium(II)-Komplexen des Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanins ergaben ausschließlich das Vorliegen der Isomere **a** und **c** mit der Symmetrie  $C_{4h}$  bzw.  $C_{2v}$ , während die  $D_{2h}$  **b** und  $C_s$  **d** Isomere nicht beobachtet werden konnten.<sup>[90]</sup>

Die in dieser Arbeit dargestellten Lanthanoid-Analoga besitzen im Gegensatz zu den Zn-, Pd- oder Co-Phthalocyaninaten aufgrund der Ionengröße und ihrer

Dreiwertigkeit polare Axial-Liganden wie Acetat- oder Hydroxyl-Gruppen. Eine Trennung der verschiedenen Isomere mittels Säulenchromatographie gelang aus diesem Grunde nicht. Daß es sich bei den dargestellten Verbindungen **5-Y**, und **5-Lu** um ein Isomerengemisch handelt, ist in ihren  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren (Kap. 3.5.6) erkennbar.

### 2.3.6 Darstellung des Yttrium-Phthalocyanin-Bausteins

Nachdem zwar die Herstellung der bisher beschriebenen Lanthanoid-Phthalocyanin-Systeme in guten Ausbeuten, nicht aber die röntgenographische Strukturaufklärung der entsprechenden Pseudo-Sandwich-Komplexe (siehe Kap. 4.0) gelang, wurde nach einem einfachen System ohne störende Substituenten am Pc-Grundgerüst gesucht, um weniger polare Derivate des (shed)-Liganden zu erhalten

Das einfachste System stellt das unsubstituierte Phthalocyanin  $\text{H}_2(\text{pc})$  (**6**) dar, welches aber aufgrund seiner extrem schlechten Löslichkeit in organischen Solventien nicht direkt metalliert werden konnte. Es bedurfte nun der schon in Kap. 2.3.5 besprochenen Synthesemethode. So führte die Umsetzung von Phthalsäuredinitril mit Yttrium-Acetat in Gegenwart von DBU in einer 65% -igen Ausbeute zu dem entsprechenden Monophthalocyaninat **6-Y**.

## 2.4 Darstellung der Zirkonium(IV)-und Cer(IV)-Tetrapyrrol-Verbindungen

### 2.4.1 Synthese des Zirkonium(IV)-Tetraphenylporphyrin-Bausteins

Die Darstellung des Zirkoniumkomplexes **1-Zr** erfolgte nach einer von Hammerschmitt erarbeiteten Synthesemethode.<sup>[60]</sup> Hierbei wurde der in TCB gelöste Metallspender  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  mit einem Überschuß an Phenol versetzt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Chromatographie an Aluminiumoxid sowie anschließender Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol konnte keine eindeutige Aussage über Identität der Axial-Liganden gegeben werden, da es im Zuge der Aufarbeitung zu einem teilweisen Austausch der aus dem Metallierungsschritt stammenden Acetylacetonat- und Phenolat-Liganden kommt.<sup>[52c]</sup> Auf eine genauere Charakterisierung dieses Primär-

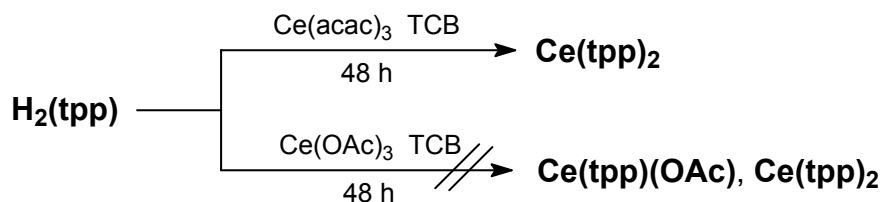
produktes wurde verzichtet und die erhaltene Verbindung durch die Formel  $Zr(tpp)XY$  bezeichnet, wobei zur Berechnung der Ausbeute und des Reaktionsansatzes willkürlich die Zusammensetzung  $Zr(tpp)(acac)(OPh)$  angenommen wurde. Bezüglich dieser Formel ergibt sich eine Ausbeute von 77%.

### 2.4.2 Versuch der Synthese des Cer(IV)-Tetraphenylporphyrin-Bausteins

Cer(IV)-Monoporphyrinat-Komplexe des Tetraphenylporphyrins und des Tetra-*p*-chlorphenylporphyrins wurden laut Wang, Zhang und Qing<sup>[71]</sup> mit Ce(III)-Acetylacetonat als Metallspender in TCB mit einer Ausbeute von 7-9% dargestellt und mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Da es im Rahmen dieser Dissertation nicht gelang, die im Vergleich zum dreiwertigen Cer kleineren Homologen Neodym und Praseodym in das tpp-System einzubauen, wurde nun ebenfalls versucht, mittels  $Ce(acac)_3$  dieses Monoporphyrinat darzustellen. Selbst nach Reaktionszeiten von bis zu 48 h konnte mit Hilfe des UV/Vis- Spektrums der Reaktionslösung keine Umsetzung zum Monoporphyrinat festgestellt werden. Nach der chromatographischen Trennung der Produkte an Aluminiumoxid konnte außer schwarzen Zersetzungsprodukten des Porphyrins auch ein kleiner Anteil von ca. 7% der Doppeldeckerverbindung  $Ce(tpp)_2$  isoliert werden (Abb. 2.6).

Bei Verwendung von  $Ce(OAc)_3$  als Metallspender konnte ebenfalls keine Bildung von **1-Ce** festgestellt werden, ebenso wenig wurde eine Doppeldeckerbildung beobachtet (Abb. 2.6).



**Abb. 2.6:** Umsetzung von **1** mit  $Ce(acac)_3$  und  $Ce(OAc)_3$

### 2.4.3 Synthese des Zirkonium(IV)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Bausteins

Zur Darstellung des Zirkonium-Komplexes wird analog der schon beschriebenen Metalleinbaureaktion in das Tetraphenylsystem (Kap. 3.4.1) der Metallspender,  $Zr(acac)_4$ , in einem TCB/Phenol-Gemisch mit  $H_2(tfpp)$  zur Reaktion gebracht. Auffallend im Vergleich zum Tetraphenylporphyrin ist wiederum die Tendenz der Reaktionszeitverkürzung von 18 h auf nun 12 h. Desweiteren ergibt sich eine Erhöhung der Ausbeute von  $Zr(tfpp)(acac)(OPh)$  um 6% auf 83%.

### 2.4.4 Versuch der Synthese des Cer(IV)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Bausteins

Nachdem der Versuch der Darstellung von **1-Ce** (Kap. 2.4.2) mißlungen war, aber das Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin im Vergleich zum tpp-System die Synthesen der Neodym, Praseodym- und Lanthan- Analoga in guten Ausbeuten zuließ, war es von Interesse, die Metallierung mit  $Ce(OAc)_3$  bei diesem Porphyrinsystem zu untersuchen.

Nach einer Reaktionszeit von 12 h zeigte das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung eine quantitative Umsetzung zum Cer- Monoporphyrinat. Jedoch war nach der Abkondensation des Lösungsmittels der gewünschte Komplex UV/Vis-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Aufgrund der Instabilität dieser Cer-Verbindung lag es nun nahe, eine in situ-Reaktion zur Erzeugung eines stabileren Pseudo-Sandwich-Komplexes vorzunehmen und somit ein stabiles Analogon zu den beständigen homoleptischen sowie heteroleptischen Cer-Doppeldeckern<sup>[54c,54j]</sup> zu synthetisieren (siehe Kap. 2.5.9).

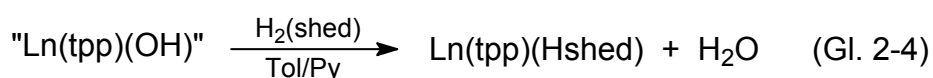
## 2.5 Darstellung der Pseudo-Sandwich-Komplexe

### 2.5.1 Vereinigung der Lanthanoid(III)-Mono-Tetraphenylporphyrin-Bausteine mit dem (shed)- Liganden

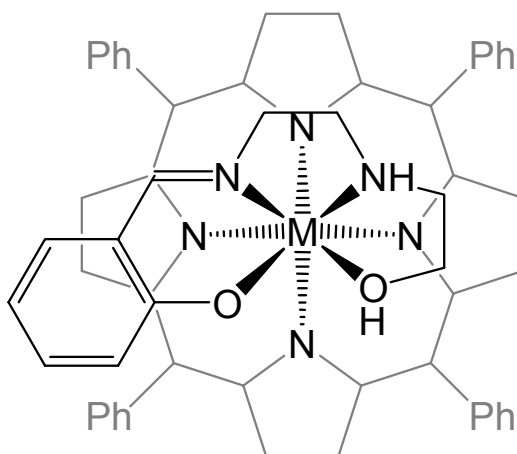
Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die „Axial-Ligandenunsicherheit“ von  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -Aqua-Komplexen der Lanthanoid-Tetraphenylporphyrinate unter Verwendung eines vierzähligen einfach negativ

geladenen Chelat-Liganden entgegenzuwirken. Als Ligand wurde die Schiff-Base N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin H<sub>2</sub>(shed) (**7**) vom Salen-Typ gewählt, der laut der Literatur befähigt ist mit den Metall-Ionen V<sup>5+</sup>[61,91] sowie mit Cu<sup>2+</sup>[92] stabile Koordinationsverbindungen auszubilden.

Die Umsetzung von „Ln(tpp)OH“ (Ln = Y, Lu, Eu, Gd) mit einem 3-fachen Überschuß von H<sub>2</sub>(shed) in einem Toluol/Pyridin-Gemisch führte in guten Ausbeuten zur Bildung der gewünschten Komplexe **1A-Y**, **1A-Lu**, **1A-Eu** und **1A-Gd** (Gleichung 2-4).



Aufgrund der Analogie zu den Sandwich-Komplexen, in denen ein Metall-Ion durch zwei Porphyrinsysteme koordiniert wird, wurde für die gemischten Porphyrin/Schiff-Base-Ligand-Systeme die Bezeichnung „Pseudo-Sandwich-Komplex“ verwendet. Die Struktur (siehe auch Kap. 4.1) ist in Abb. 2.7 schematisch dargestellt.



**Abb. 2.7:** Strukturvorschlag der dargestellten Pseudo-Sandwich-Komplexe

Zur Abtrennung des im Überschuß eingesetzten Schiff-Base-Liganden wurde zuerst das Toluol/Pyridin-Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt, das Produkt aus einem Toluol/Ethanol-Gemisch umkristallisiert und das erhaltene rote Pulver nochmals in einer Glasfritte mit einer Ethanol/Wasser-Lösung solange gespült, bis die Waschlösung ihre durch den Liganden verursachte typisch gelbe Farbe verloren hatte. Eine Abtrennung des überschüssigen

Liganden mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (basisch, neutral) oder auch Silikagel erwies sich als nicht durchführbar, da eine Abspaltung des Liganden vom Monoporphyrinat im Laufe der chromatographischen Trennung stattfand und auch optisch auf der Säule zu beobachten war. Die erhaltenen Ausbeuten an Pseudo-Sandwich-Verbindungen des Tetraphenylporphyrins sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

**Tab. 2.5:** Erhaltene Ausbeuten der Tetraphenyl-Pseudo-Sandwich-Komplexe

Verbindung	1A-Y	1A-Lu	1A-Eu	1A-Gd
Ausbeute	85%	83%	86%	85%

Die für die Kristallstrukturanalyse verwendeten Kristalle der Verbindungen **1-Lu**, **1-Eu** und **1-Gd** wurden durch Diffusionskristallisation aus Toluol bzw. Chloroform und Ethanol erhalten (siehe Kap. 4.1).

### 2.5.2 Vereinigung der Lanthanoid(III)-Mono-Tetrakis(pentafluorphenyl)-porphyrin-Bausteine mit dem (shed)- Liganden

Die Umsetzung der in Kap. 2.3.2 beschriebenen fluorierten Lanthanoid-Monoporphyrinate mit dem Ligandensystem  $H_2(\text{shed})$  (**7**) zu Pseudo-Sandwich-Komplexen läßt sich gemäß Gleichung 2-4 durchführen [(tpp)  $\rightarrow$  (tfpp)]. Auch bezüglich der Aufarbeitung ist keine Änderung im Vergleich zur (tpp)-Spezies erforderlich (siehe Kap. 2.5.1). Es soll hier ein Vergleich der Komplexe des schwersten Lanthanoid-Metalls Lutetium, des mittelschweren Gd und des leichten Lanthans ausreichen. Die Darstellung von  $\text{Lu}(\text{tfpp})(\text{Hshed})$  (**2A-Lu**) und  $\text{Gd}(\text{tfpp})(\text{Hshed})$  (**2A-Gd**) gelang in guten Ausbeuten über 80%, die des  $\text{La}(\text{tfpp})(\text{Hshed})$  (**2A-La**) lag bei 71%. Die bei den (tpp)-Derivaten erfolgreich angewandte Diffusionskristallisation aus Chloroform oder Toluol mit Ethanol, mit dem Ziel einer späteren Röntgenstrukturanalyse, blieb allerdings erfolglos. Sämtliche sich anschließenden Kristallisationsversuche aus Lösungsmitteln verschiedenster Polarität führten jeweils zu verwachsenen, viel zu dünnen Nadeln.

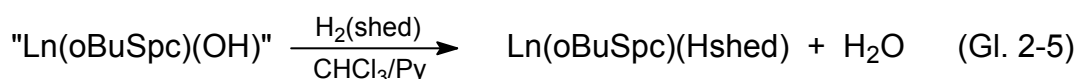


### 2.5.3 Vereinigung des Lutetium(III)-Octaethylporphyrin-Bausteins mit dem (shed)-Liganden

Ähnlich den Tetraphenylporphyrinaten und ihren fluorierten Verbindungen neigen auch die Lanthanoid-Mono-Octaethylporphyrinate zur Ausbildung zweikerniger Aggregate.<sup>[51]</sup> Der anschließende Ligandenaustausch mit dem Ziel, eine definierte Verbindung zu erhalten, mit H<sub>2</sub>(shed) zu **3A-Lu** erfolgte nach der bereits bei den Monoporphyrinaten des Systems **1** und **2** bewährten Methode (Kap. 2.5.1 und 2.5.2). Die Ausbeute an **3A-Lu** betrug 81%.

### 2.5.4 Vereinigung der Lanthanoid-Octakis(n-butylsulfanyl)phthalocyanin-Bausteine mit dem (shed)-Liganden

Es liegt nun nahe, diese dem Porphyrinsystem ähnlichen Komplex-Verbindungen daraufhin zu untersuchen, ob eine Verdrängung der Wasser- und Hydroxid-Liganden durch den vierzähligen Chelat-Liganden H<sub>2</sub>(shed) ebenfalls möglich ist, mit dem Ziel eine genau definierte Spezies zu erhalten. Die Umsetzung zu den entsprechenden Pseudo-Sandwich-Komplexen wurde in einem Chloroform/Pyridin-Gemisch mit dreifachem molarem Überschuß von H<sub>2</sub>(shed) bei 60 °C durchgeführt (Gl. 2-5).



Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches wurden die dunkelgrünen zähflüssigen Massen zuerst in Chloroform gelöst und danach solange mit einer wässrigen Ethanol-Mischung versetzt bis keine Sedimentationen der Produkte mehr zu beobachten war. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Porphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexen war die Löslichkeit dieser Verbindungen in Ethanol oder Methanol sehr gut, was durch die acht funktionellen Thio-Ether-Gruppen des Phthalocyanins **4** zu erklären ist. Die sich anschließende Reinigung zur Abtrennung des noch im Rohprodukt anhaftenden H<sub>2</sub>(shed)-Liganden erfolgte ebenfalls wie bei den Porphyrinaten in einer Fritte, jedoch mußte nun eine Waschlösung von 40% Wasser und 60% Ethanol verwendet werden, um den überschüssigen (shed)-Liganden auszuwaschen. Vorversuche an den Rohprodukten hatten gezeigt, daß sich die Phthalo-

cyaninate **4A-M** (M = Y, Lu, Dy, Eu) in diesem Lösungsmittelverhältnis nicht lösten aber der Ligand H<sub>2</sub>(shed) noch gut abtrennbar war.

Die erhaltenen Ausbeuten dieser Pseudo-Sandwich-Komplexe liegen mit knapp über 80% in dem Bereich der dargestellten Porphyrin-Komplexe und sind in Tabelle 2.6 aufgeführt.

**Tab. 2.6:** Erhaltene Ausbeuten der Lanthanoid-Octakis(*n*-butylsulfanyl)phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Komplexe

Verbindung	4A-Y	4A-Lu	4A-Dy	4A-Eu
Ausbeute	81%	84%	81%	81%

### 2.5.5 Vereinigung der Lanthanoid-Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-phthalocyanin-Bausteine mit dem (shed)-Liganden

Die Umsetzung der Verbindungen **5-Y**, **5-Lu** und **5-Gd** mit H<sub>2</sub>(shed) in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Pyridin ergaben die „Pseudo-Sandwich-Komplexe **5A-Y**, **5A-Lu** und **5A-Gd** in guten Ausbeuten (Synthese und Aufarbeitung analog Kap. 2.5.4) (Tab. 2.7).

**Tab. 2.7:** Erhaltene Ausbeuten der Lanthanoid-Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)-phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Komplexe

Verbindung	5A-Y	5A-Lu	4A-Gd
Ausbeute	85%	81%	82%

### 2.5.6 Vereinigung des Yttrium-Phthalocyanins mit dem (shed)-Liganden

Die Verdrängung der Wasser- und Hydroxid-Liganden von **6-Y** mit H<sub>2</sub>(shed) erfolgte in einem Chloroform/Pyridin-Lösungsmittelgemisch und ergab eine Ausbeute von 87% des dunkelgrünen Pulvers **6A-Y**. Im Gegensatz zu den

polareren Komplexen Ln(oBuSpc)(Hshed) und Ln[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>](Hshed) ließ **6A-Y** sich ohne Wasserzusatz aus Chloroform und Ethanol umkristallisieren.

Die für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle wurden durch Diffusionskristallisation aus Benzol und Ethanol erhalten (Kap. 4.2).

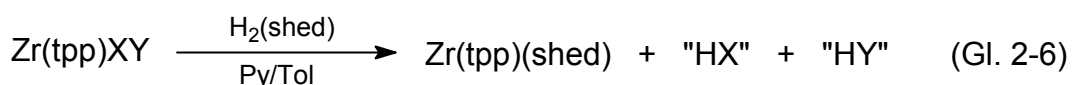
### 2.5.7 Vereinigung des Zirkonium-Mono-Tetraphenylporphyrinat-Bausteins mit dem (shed)-Liganden

Bei allen bisher in diesem Kapitel beschriebenen Synthesen wurden dreiwertige Lanthanoid-Ionen in das Dianion der Porphyrinsysteme **1**, **2** und **3** unter Ausbildung eines einfach positiven Porphyrin-Moleküls verwendet. Durch Koordination mit dem einfach negativ geladenen Schiff-Base-Liganden **7**, unter Ausbildung einer achtfachen Koordination bezüglich des Metall-Ions, wurde die Ladung des Moleküls neutralisiert.

Bei dem Zirkonium(IV)-Porphyrinat **1-Zr**, unter Vernachlässigung seiner Axial-Liganden, handelt es sich formell nun um einen dikationischen Komplex. Hammerschmitt<sup>[60]</sup> wählte den Liganden „Salen“, der unter basischen Bedingungen als typischer zweifach negativer Chelat-Ligand aufgrund seiner zwei aciden phenolischen OH-Funktionen agieren kann.

Inwieweit der H<sub>2</sub>(shed)-Ligand auch als dianionischer Ligand fungieren könnte, indem eine Deprotonierung an der funktionellen alkoholischen OH-Gruppierung stattfindet, war bisher nicht bekannt.

Hierzu wurde der Komplex Zr(tpp)XY (**1-Zr**) (Kap. 2.4.1) mit dem dreifachen Überschuß an H<sub>2</sub>(shed) in einer Toluol/Pyridin-Lösung versetzt und bei 60 °C eine Stunde gerührt (Gl. 2.6). Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus einem Toluol/Ethanol-Gemisch und anschließendem Spülen des roten Pulvers in einer Fritte mit einem EtOH/Wasser-Gemisch. Die Ausbeute an **1B-Zr** beträgt 65%.



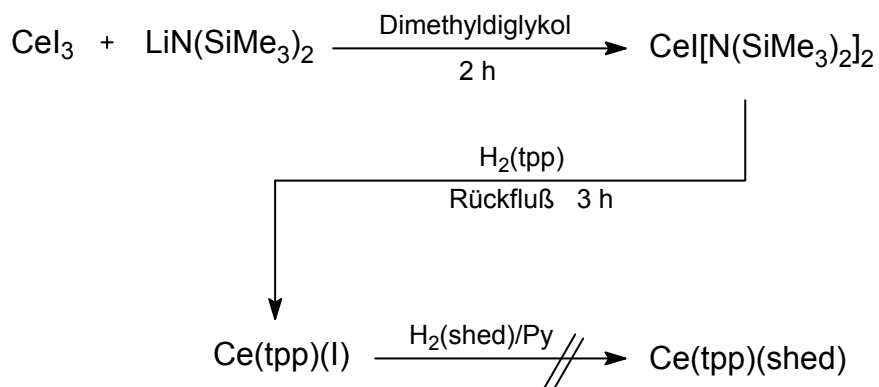
Bei den in Gleichung 2-6 aufgeführten Molekülen „HX“ und „HY“ handelt es sich um vom Monoporphyrinat **1-Zr** durch den (shed)-Liganden verdrängte, nicht

weiter untersuchte protonierte Axial-Liganden (siehe Kap. 2.4.3), z. B. H(acac) oder Phenol.

### 2.5.8 Versuch der Darstellung eines Cer(IV)-Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexes über Ce(tpp)I

Lindsey et al.<sup>[69]</sup> beschrieben Synthesewege zur Darstellung heteroleptischer Cer-Doppeldecker unter Verwendung von Ce(I)<sub>3</sub> als Metallspender und LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Base in dem Lösungsmittel Bis(2-methoxyethyl)ether (Dimethyldiglykol). Durch UV/Vis-spektroskopische Messungen an der Reaktionslösung konnte er nach 2 h das vermutlich entstandene Ce(tpp)(I) Monoporphyrinat als Zwischenprodukt quantitativ nachweisen. Die anschließenden Aufstockungsreaktionen zu homo- oder heteroleptischen Doppeldecker-systemen wurden erfolgreich mit verschiedenen lithiierten Tetrapyrrol-Liganden unter einer Inertgasatmosphäre in situ durchgeführt.<sup>[69]</sup>

Es wurde nun versucht, diese Methode auch für die Darstellung des Cer-Pseudo-Sandwich-Komplexes **1B-Ce** anzuwenden. Hierbei wurde zuerst erfolgreich das Cer-Monoporphyrinat **1-Ce(I)** analog der Methode von Lindsey dargestellt und nun in situ mit dem zuvor in abs. Pyridin gelösten H<sub>2</sub>(shed)-Liganden versetzt. Dies führte zu einer spontanen Entmetallierung, was sehr gut am einem Farbumschlag der Reaktionslösung von kirschrot nach braun zu erkennen war (Abb. 2.8).



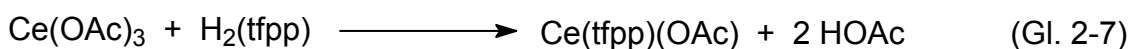
**Abb. 2.8:** Versuch der Darstellung von Ce(tpp)(shed) **1B-Ce**

Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisationsversuchen aus Toluol/Ethanol konnten im UV/Vis-Spektrum nur noch die Absorptionsbanden des metallfreien Porphyrins **1** detektiert werden.

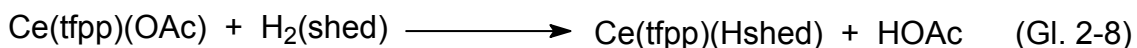
### 2.5.9 Synthese eines Cer-Pseudo-Sandwich-Komplexes

Aufgrund der beobachteten erfolgreichen Metallierung von Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin (**2**) mit  $\text{Ce}(\text{OAc})_3$  (Kap. 2.4.4) zu **2-Ce**, aber wegen dessen Unbeständigkeit bezüglich der Aufarbeitung wurde nun eine in situ-Reaktion zur Darstellung des Pseudo-Sandwich-Komplexes **2B-Ce** vorgenommen.

Hierzu wurde das Porphyrin **2** ebenfalls mit einem dreifachen molarem Überschuß an  $\text{Ce}(\text{OAc})_3$  in TCB, unter einer Schutzgasatmosphäre, versetzt und solange unter Rückflußbedingungen erhitzt, bis im UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung nur noch die Banden des Cer-Monoporphyrinats zu beobachten waren (Gl. 2-7).

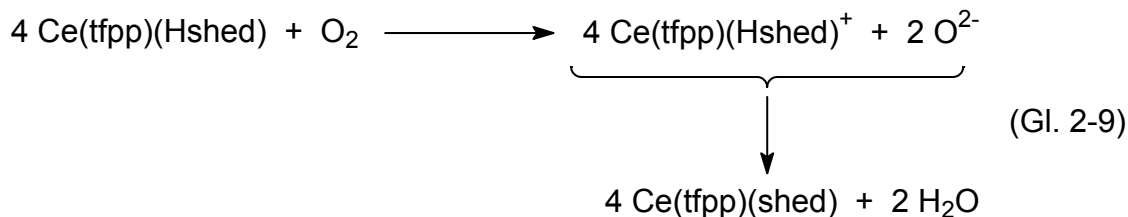


Danach wurde das Gemisch auf 60 °C abgekühlt und mit der zuvor in Pyridin gelösten Schiff-Base **7** versetzt. Das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung zeigte innerhalb einer Stunde eine bathochrome Verschiebung der Soret-Bande von 417 nm nach 424 nm an, was auf ein Gelingen der Komplexbildung mit dem (shed)-Liganden hinwies (Gl. 2-8).



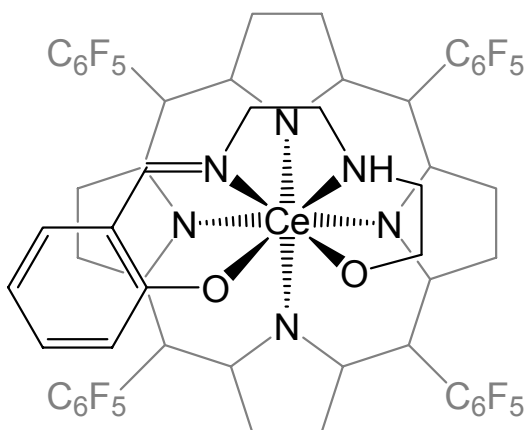
Bei dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. war es nun wichtig, die Temperatur des benutzten Graphitbades unterhalb 120 °C zu halten. Bei höheren Temperaturen war eine Zersetzung des Komplexes zu beobachten.

Die Reinigung des erhaltenen öligen braunen Rohproduktes erfolgte nun durch Umkristallisation aus einem Toluol/Ethanol-Gemisch unter Luftzutritt, wobei eine Oxidation zum Cer(IV)-Ion stattfand (Gl. 2-9).



Anschließend wurden die nun erhaltenen hellroten filzigen Kristalle von der braunen Mutterlösung abgetrennt und mehrmals in einer Fritte mit Ethanol gewaschen. Es gelang in einer Ausbeute von 16% den diamagnetischen Cer-Komplex **2B-Ce** darzustellen (Abb. 2.9).

Versuche geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten blieben im Gegensatz zu den dargestellten Lanthanoid-Tetraphenylporphyrin Pseudo-Sandwich-Komplexen **1A-Ln** erfolglos.



**Abb. 2.9:** Strukturvorschlag des Pseudo-Sandwich-Komplexes **2B-Ce**

### 2.5.10 Synthese des Zirkonium(IV)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexes

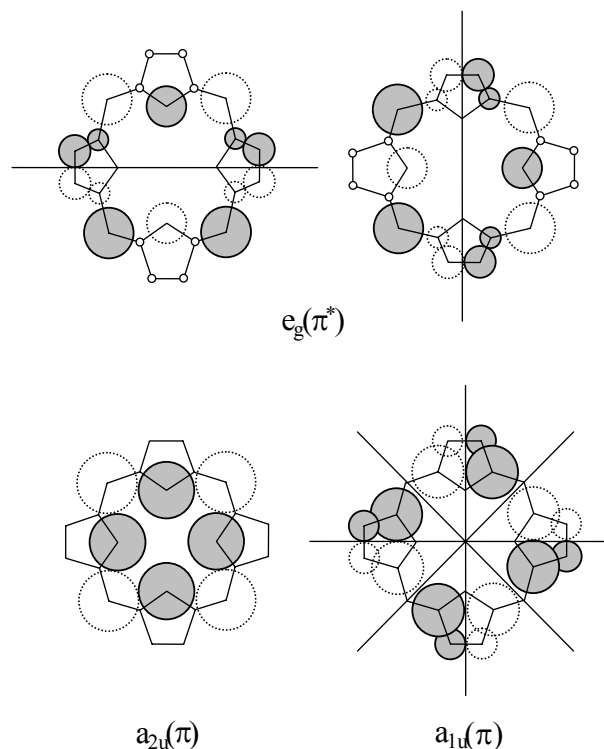
Im Gegensatz zu der im letzten Kapitel beschriebenen Synthese des Cer-Komplexes **2B-Ce** erwies sich die Darstellung des Zirkonium-Analogons als unproblematisch und erfolgte nach den bisher beschriebenen Methoden der Synthese der Ln(III)-Porphyrin-Sandwich-Komplexe. Aufgrund des Diamagnetismus des vierwertigen Zirkoniums wurde die Verbindung **2B-Ce** zum Vergleich beider Kernresonanzspektren herangezogen, um den Diamagnetismus von **2B-Ce** zu untermauern (siehe Kap. 3.5.3).

### 3. Spektroskopische Charakterisierung der Lanthanoid-Tetrapyrrolysysteme

#### 3.1 Elektronenanregungsspektroskopie

Die wohl auffälligste direkt wahrnehmbare Eigenschaft der Tetrapyrrolysysteme ist ihre intensive Farbe, welche direkt auf die Struktur des Chromophors zurückzuführen ist. Das Grundgerüst der Porphyrine, das in Abb. 1.1 gezeigte Porphin, besitzt ein aus 16 Atomen bestehendes  $18\text{-}\pi$ -Elektronensystem. Dieses  $\pi$ -Elektronensystem bzw. durch Lichtabsorption angeregte  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge sind verantwortlich für die intensive Farbe der Tetrapyrrole.

Die wichtigsten theoretischen Studien über die optischen Spektren der Porphyrine stammen von Gouterman. Durch Weiterentwicklung von Hückel-Berechnungen gelangte er zu dem „Vier Orbital-Modell“ (Abb. 3.1).<sup>[92]</sup>



**Abb. 3.1:** Grenzorbitale eines Tetrapyrrolmoleküls

Man erkennt die mit  $a_{1u}$  und  $a_{2u}$  bezeichneten höchsten besetzten Orbitale (HOMO) sowie die zwei niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO), die mit  $e_g$  bezeichnet werden. Elektronenübergänge finden zwischen den besetzten

$\pi$ -Orbitalen und den antibindenden Orbitalen statt. Der längstwellige Übergang, der der niedrigsten Energie entspricht, wird als Q-Bande bezeichnet und findet sich in Übereinstimmung mit berechneten Werten bei ca. 580 nm. Diese Bande besitzt im Allgemeinen eine Schwingungsfeinstruktur, so daß in Metallporphyrinaten sowohl 0-0- als auch 0-1-Übergänge zu beobachten sind. Dabei nannte man früher den 0-0-Übergang auch  $\alpha$ -Bande und den 0-1-Übergang  $\beta$ -Bande.

Den energiereichsten Übergang zwischen den  $a_{1u}$ - und den  $e_g$ -Orbitalen findet man an der Grenze des sichtbaren Bereichs hin zum ultravioletten. Dieser wird als B- oder Soret-Bande bezeichnet und ist in etwa um den Faktor 10 intensitätsstärker als die Q-Banden.

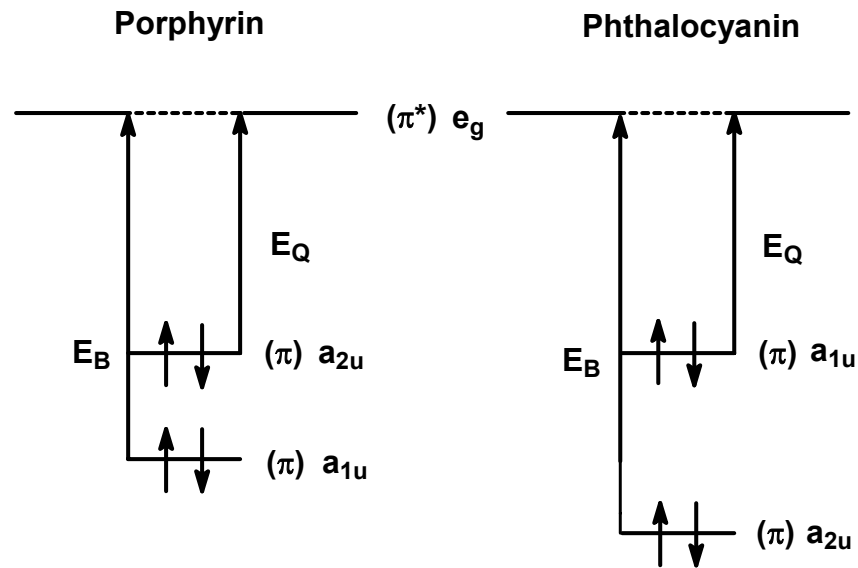
Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie läßt sich der Metalleinbau in Tetrapyrrole exakt verfolgen, da sich die Spektren der Metallkomplexe der Tetrapyrrole in charakteristischer Weise von denen der freien Liganden unterscheiden.

Während die metallfreien Tetrapyrrol-Liganden wegen ihrer  $C_{2v}$ -Symmetrie eine Aufspaltung der Q-Bande in vier Banden zeigen, die nach steigender Energie mit den römischen Ziffern I-IV gekennzeichnet werden, resultiert aus der durch den Metalleinbau bedingten Symmetrienerhöhung zu  $D_{4h}$  eine Verringerung der Banden im sichtbaren Bereich auf zwei Banden, nämlich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande.

Die relative energetische Lage der beiden HOMO's ist durch das Substitutionsmuster der Porphyrine bestimmt. So findet man bei den in  $\beta$ -Position substituierten Porphyrinen als energiereichsten stets den  $a_{u1}$ - $e_g$ -Übergang, während bei den in *meso*-Position substituierten Tetraarylporphyrinen die Soret-Bande in einigen Fällen durch einen  $a_{2u}$ - $e_g$ -Übergang zustande kommt.<sup>[94]</sup> Dieses „normale“ UV/Vis-Verhalten zeigen neben den freien Porphyrinen auch Metallporphyrinate, die ein Zentralmetall mit abgeschlossener Elektronenschale besitzen, zu denen auch die in dieser Arbeit behandelten Lanthanoid-Metalle gehören.

Daneben unterscheidet man zwischen dem Hypso- und Hypertyp, bei denen Änderungen von Bandenzahl und Bandenlage gegenüber dem Normaltyp durch die Elektronenkonfiguration des Metalls und Wechselwirkungen zwischen Metall- und Porphyrinorbitalen bedingt sind.





**Abb. 3.2:** Energieübergänge bei Porphyrinen und Phthalocyaninen des Normal-Typs  
 $E_B$ : Energieübergang der B-Bande;  $E_Q$ : Energieübergang der Q-Bande

Im allgemeinen findet man in den Elektronenanregungsspektren der Metall-Monoporphyrinate eine sehr intensive Bande bei etwa 410 nm, die Soret- oder B-Bande. Desweiteren treten zwischen 450 und 650 nm die wesentlich intensitätsschwächeren Q-Banden auf. Das Metallphthalocyaninsystem zeigt im Vergleich hierzu eine intensitätsschwächere und breitere Soret-Bande im Bereich von etwa 300 nm (Übergang  $a_{2u}-e_g$ ) und intensitätsstärkere Q-Banden (Übergang  $a_{1u}-e_g$ ) im Bereich von etwa 600 bis 750 nm. Diese Intensitätsumverteilung der B- und Q-Banden bei den Phthalocyaninen im Vergleich zu den Porphyrinsystemen ist auf die deutlich größere Differenz des Energieniveaus von  $a_{1u}$  und  $a_{2u}$  zurückzuführen (Abb. 3.2).<sup>[95]</sup> So weist der Übergang 0-0 ( $Q_{00}$ ) einen um den Faktor 10 größeren Extinktionskoeffizient im Vergleich zu den Porphyrinsystemen auf.

### 3.1.1 Elektronenanregungsspektren der dargestellten Porphyrin-Komplexe

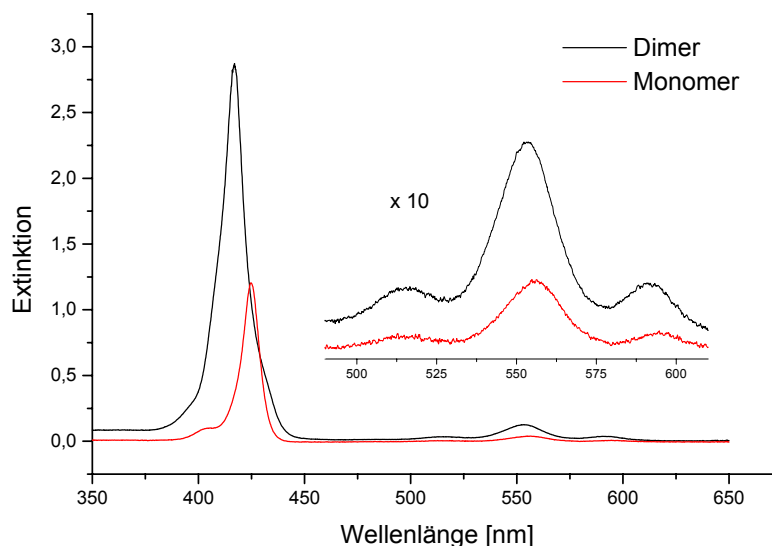
Die Elektronenanregungsspektren der dargestellten Lanthanoid-Tetraphenylporphyrinate „Ln(tpp)(OH)“ (**1-Ln**) zeigen, wie die entsprechenden Lanthanoid-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Derivate „Ln(tfpp)(OH)“ (**2-Ln**) und „Lu(oep)(OH)“ (**3-Lu**), in ihren Absorptionsspektren ein für Metallporphyrinate „normales“ Verhalten (siehe Kap. 3.1). Bei einer Konzentrationserhöhung

bilden sich zweikernige  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -Aqua-Komplexe aus. Dies macht sich jeweils durch eine hypsochrome Verschiebung und einer Verbreiterung der Soret-Bande bemerkbar.

Experimente in verschiedenen polaren Lösungsmitteln ergaben jeweils dasselbe Ergebnis, wobei eine Aggregation bei unpolaren Solventien wie z. B. Benzol früher, d. h. bei geringerer Konzentration als z. B. bei Methanol, stattfand. Dies könnte darauf beruhen, daß polare Lösungsmittel als weitere Liganden agieren können und somit eine Aggregation verhindern.

Eine Aggregation zu zweikernigen Komplexen konnte sowohl bei den dreiwertigen Lanthanoid- als auch bei den vierwertigen Zirkonium-Komplexen beobachtet werden.

Abbildung 3.3 zeigt als Beispiel die Veränderung des UV/Vis-Spektrums des Monomers  $\text{Gd}(\text{tpp})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$  im Vergleich zu dem Dimer  $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Gd**). Deutlich zu erkennen ist die hypsochrome Verschiebung der Soret-Bande beim Übergang des Monomers (425 nm) in das Dimer (417 nm).



**Abb. 3.3:** UV/Vis-Spektren von „ $\text{Gd}(\text{tpp})(\text{OH})$ “ **1-Gd** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Konzentrationen

In Tabelle 3.1 sind die UV/Vis-Daten der dargestellten Metall-Monoporphyrinate der Systeme **1**, **2** und **3** zusammengestellt, wobei jeweils beim Wechsel des Porphyrinsystems sich in ihrer Bandenlage verschiedene Absorptionen ergeben.

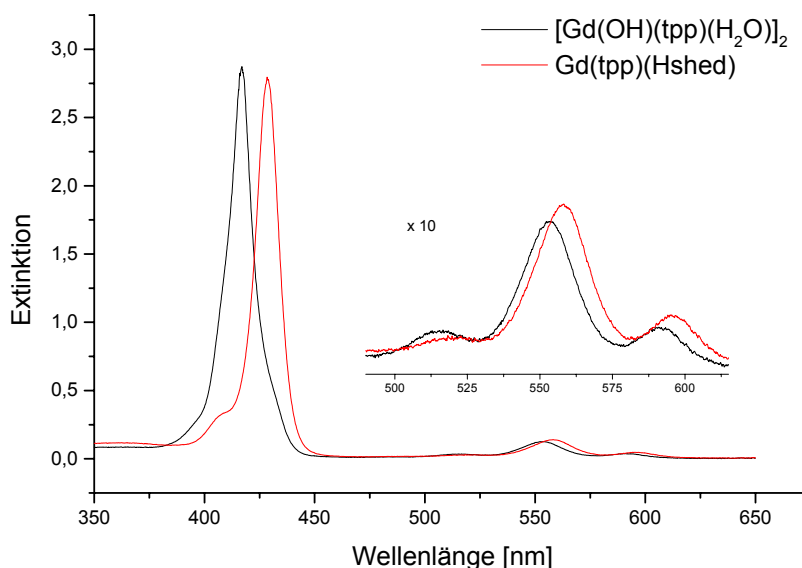
**Tab. 3.1:** UV/Vis-Daten der dargestellten Monoporphyrinate ( $\lambda_{max}$  [nm], in Klammern  $\log \epsilon$ ; Lösungsmittel Dichlormethan)

Verbindung	Übergänge			
	B		Q(1,0)	Q(0,0)
<b>1-Y</b>	416 (5.81)	517 (3.82)	554 (4.48)	591 (4.0)
<b>1-Lu</b>	417 (5.71)	517 (3.80)	552 (4.42)	591 (3.82)
<b>1-Yb</b>	414 (5.81)	517 (3.68)	553 (4.52)	591 (3.95)
<b>1-Er</b>	415 (5.82)	518 (3.72)	553 (4.52)	592 (3.93)
<b>1-Ho</b>	414 (5.82)	518 (3.70)	553 (4.51)	592 (3.94)
<b>1-Dy</b>	416 (5.82)	518 (3.71)	552 (4.51)	592 (3.94)
<b>1-Tb</b>	416 (5.82)	518 (3.71)	553 (4.50)	592 (3.91)
<b>1-Gd</b>	417 (5.83)	519 (3.70)	554 (4.53)	590 (3.59)
<b>1-Eu</b>	416 (5.81)	518 (3.69)	555 (4.55)	591 (3.92)
<b>1-Sm</b>	416 (5.82)	517 (3.80)	553 (4.51)	591 (3.92)
<b>1-Ce(II)*</b>	420	512	546	582
<b>2-Lu</b>	415 (5.34)	515 (3.31)	546 (4.01)	581 (3.50)
<b>2-Gd</b>	412 (5.33)	512 (3.35)	547 (3.98)	582 (3.51)
<b>2-Sm</b>	413 (5.32)	513 (3.31)	548 (3.92)	582 (3.55)
<b>2-Nd</b>	416 (5.29)	513 (3.45)	552 (4.17)	584 (3.58)
<b>2-Pr</b>	418 (5.29)	514 (3.47)	551 (4.19)	586 (3.63)
<b>2-La</b>	419 (5.31)	509 (3.51)	553 (4.05)	587 (3.54)
<b>3-Lu</b>	399 (5.17)	497 (3.30)	533 (3.78)	569 (4.0)

\* Aufnahme erfolgte unter Inertgas-Atmosphäre, siehe Kap. 2.5.8

Die Substitution der Axial-Liganden Hydroxid und Wasser durch den vierzähligen Schiff-Base Chelat-Liganden H<sub>2</sub>(shed) hat einen deutlichen Einfluß auf die UV/Vis-Spektren der Tetrapyrrolverbindungen. So wird bei allen Pseudo-Sandwich-Komplexen eine konzentrationsunabhängige Rotverschie-

bung der Soret-Bande um ca. 8-12 nm bei den Porphyrinsystemen beobachtet. Dies wird durch den Vergleich der UV/Vis-Spektren von **1-Gd** und **1A-Gd** deutlich. So weist die Verbindung **1-Gd** eine Soret-Bande bei 417 nm auf, während die des Pseudo-Sandwich-Komplexes **1A-Gd** bei 429 nm liegt (Abb. 3.4).



**Abb. 3.4:** UV/Vis-Spektrum von **1-Gd** und **1A-Gd** in  $CH_2Cl_2$

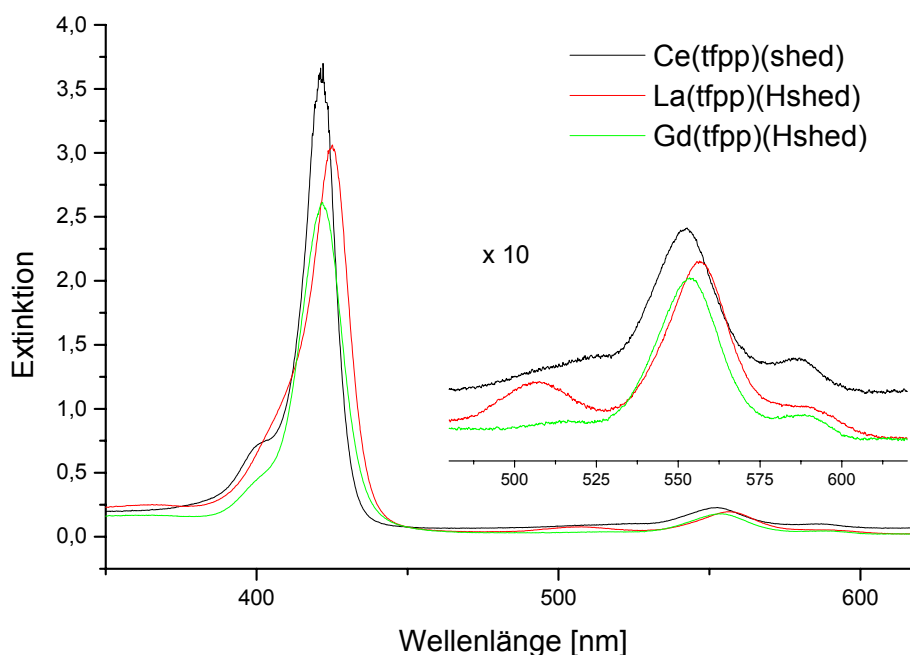
Zur Erklärung dieser bathochromen Verschiebung ist eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der Salicylaldimin-Gruppierung des Schiff-Base-Liganden mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Porphyrin-Liganden denkbar. Durch die Koordination beider aromatischer Systeme an ein gemeinsames Zentralatom wird zwangsläufig eine deutliche Annäherung von Schiff-Base-Ligand und Tetrapyrrolo-system bewirkt. Auf die verschiedenen Abstände von Ligand-Metall-Porphyrin bzw. Ligand-Metall-Phthalocyanin wird näher in Kap. 5 eingegangen.

In diesem Zusammenhang ist folgende von Brewer<sup>[96]</sup> beschriebene Beobachtung von Bedeutung: Die Zugabe verschiedener Schiff-Base-Liganden zu Lösungen von  $H_2(tpp)$ ,  $Zn(tpp)$  oder  $Fe(tpp)Cl$  bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Soret-Bande, die mit einer Verringerung des Extinktionskoeffizienten einhergeht.

Die Autoren erklären ihre Beobachtung mit der Bildung von  $\pi$ -Komplexen zwischen Schiff-Base-Ligand und Porphyrin. Es ist naheliegend, daß die bei

den Pseudo-Sandwich-Komplexen beobachteten ähnlichen Effekte die gleiche Ursache haben und auf die Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme untereinander zurückzuführen sind.

Gerade diese  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Schiff-Base-Ligand H<sub>2</sub>(shed) und dem fluorierten Porphyrinsystem **2** ermöglichten zum erstenmal eine Darstellung und Charakterisierung der Pseudo-Sandwich-Komplexe der „großen“ Lanthanoid-Metalle Lanthan und Cer. Vergleicht man die UV/Vis-Spektren von Ce(tfpp)(shed) (**2B-Ce**), La(tfpp)(Hshed) (**2A-La**) und Gd(tfpp)(Hshed) (**2A-Gd**) untereinander, so weist das UV/Vis-Spektrum der Cer(IV)-Verbindung kaum Unterschiede zu dem des Gadolinium(III)-Komplexes auf, während bei der entsprechenden Lanthan-Verbindung eine bathochrome Verschiebung der Soret-Bande um 3 nm und eine Intensivierung der Q-Bande bei 510 nm beobachtet wird (Abb. 3.5).



**Abb. 3.5:** UV/Vis-Spektren der Pseudo-Porphyrin-Sandwich-Komplexe des Lanthans, Cers und des Gadoliniums in Dichlormethan

Vergleicht man die UV/Vis-Daten des Cer(IV)-Komplexes **2B-Ce** mit der Zirkonium(IV)-Verbindung **2B-Zr**, so können keine Bandenverschiebungen registriert werden. In Tabelle 3.2 sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten aller dargestellten Pseudo-Sandwich-Komplexe aufgeführt.

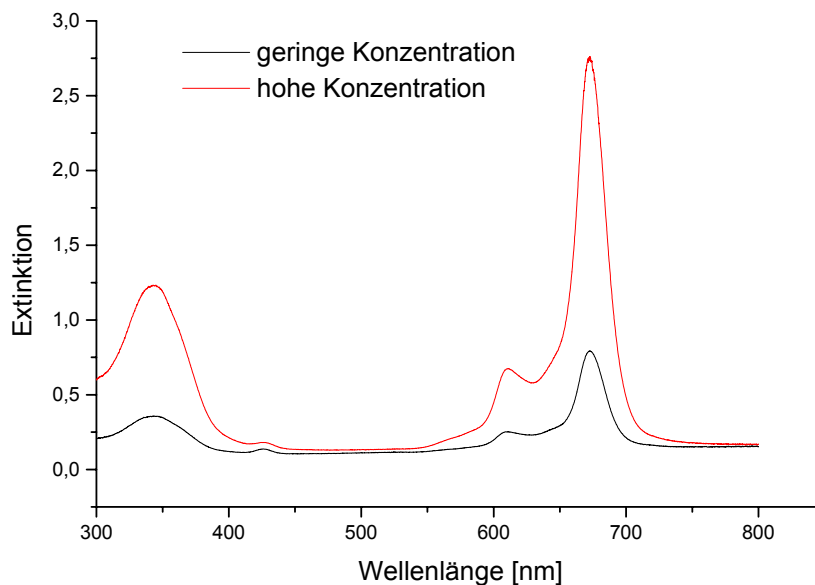
**Tab. 3.2:** UV/Vis-Daten der dargestellten Pseudo-Sandwich-Verbindungen ( $\lambda_{max}$  [nm], in Klammern  $\log \epsilon$ ; Lösungsmittel Dichlormethan)

Verbindung	Übergänge			
	B		Q(1,0)	Q(0,0)
<b>1A-Y</b>	429 (5.36)	520 (3.36)	557 (4.04)	597 (3.57)
<b>1A-Lu</b>	428 (5.38)	520 (3.33)	558 (4.02)	596 (3.57)
<b>1A-Gd</b>	429 (5.35)	520 (3.35)	558 (4.05)	597 (3.58)
<b>1A-Eu</b>	429 (5.33)	521 (3.32)	557 (4.03)	595 (3.57)
<b>1B-Zr</b>	426 (5.79)	511 (3.15)	547 (4.0)	588 (3.09)
<b>2A-Lu</b>	422 (5.18)	514 (3.35)	553 (4.11)	587 (3.55)
<b>2A-Gd</b>	421 (5.17)	515 (3.35)	552 (4.13)	588 (3.54)
<b>2A-La</b>	424 (5.14)	512 (3.59)	556 (4.12)	589 (3.27)
<b>2A-Ce</b>	423 (5.19)	511 (3.30)	551 (4.17)	586 (3.53)
<b>2B-Zr</b>	422 (5.20)	511 (3.29)	551 (4.10)	586 (3.60)

### 3.1.2 Elektronenanregungsspektren der dargestellten Phthalocyanin-Komplexe

Analog zu den Porphyrinsystemen ist der Fortschritt einer Metallierungsreaktion von Phthalocyaninen sehr gut in ihren UV/Vis-Spektren zu beobachten. Metallfreie Phthalocyanin-Verbindungen zeigen neben einer intensitätsschwachen und breiten B- oder Soret-Bande vier weitere intensitätsstarke Q-Banden. Diese Bandenzahl wird, wie auch bei den Porphyrinsystemen, durch die Metallierung und der dadurch bedingten Symmetriehöherung auf zwei Q-Banden reduziert (siehe Kap. 3.1).

Bei keinem der dargestellten Lanthanoid-Phthalocyanin-Verbindungen des Typs **4-Ln**, **5-Ln** und **6-Y** konnte eine Bildung von mehrkernigen über Hydroxid-Ionen verbrückten Zweikernkomplexen beobachtet werden und zwar weder bei Konzentrationserhöhung noch beim Übergang zu Lösungsmitteln wie Toluol. Als Beispiel hierfür ist das Absorptionsverhalten der Verbindung **6-Y(OH)** in verschiedenen Konzentrationen gezeigt (Abb. 3.6).



**Abb. 3.6:** UV/Vis-Spektrum von  $Y(pc)(OH)$  **6-Y** in  $CH_2Cl_2$  bei verschiedenen Konzentrationen

In Tabelle 3.3 sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten der dargestellten Phthalocyaninate zusammengefaßt.

**Tab. 3.3:** UV/Vis-Daten der dargestellten Mono-Phthalocyaninate ( $\lambda_{max}$  [nm]; Lösungsmittel Dichlormethan, in Klammern relative Intensitäten bezogen auf den intensivsten Q(0,0)-Übergang)

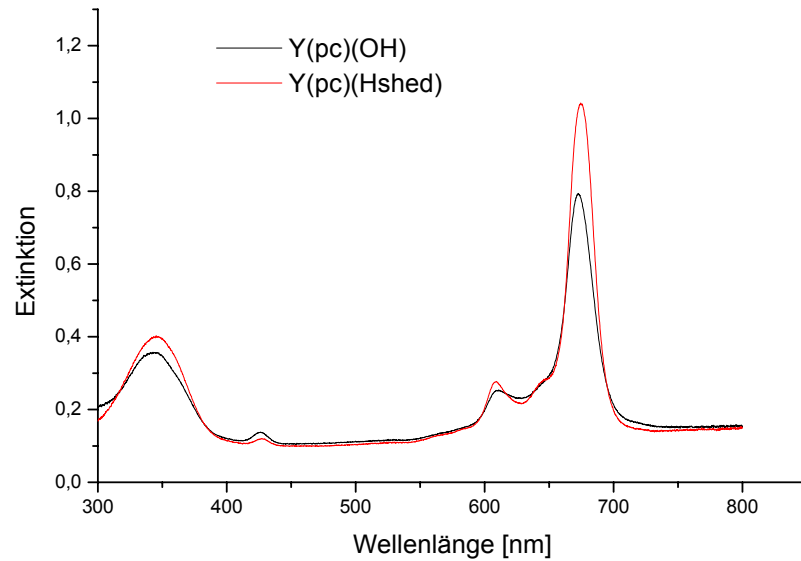
Verbindung	Übergänge			
	B		Q(0,0)	
<b>4-Y(OH)</b>	366 (0.27)	640 (0.20)	709 (1.0)	
<b>4-Lu(OH)</b>	365 (0.27)	640 (0.19)	709 (1.0)	
<b>4-Dy(OH)</b>	367 (0.28)	640 (0.20)	710 (1.0)	
<b>4-Eu(OH)</b>	366 (0.27)	640 (0.20)	709 (1.0)	
<b>5-Y(OH)</b>	321 (0.32)	636 (0.23)	705 (1.0)	763 (0.11)
<b>5-Lu(OH)</b>	321 (0.33)	636 (0.23)	706 (1.0)	765 (0.11)
<b>5-Gd(OH)</b>	322 (0.33)	636 (0.23)	708 (1.0)	766 (0.11)
<b>6-Y(OH)</b>	342 (0.44)	609 (0.32)	674 (1.0)	

Bei den in Tabelle 3.3 gegenübergestellten Absorptionsmaxima der Mono-Phthalocyaninate fällt der enorme Einfluß der Substituenten am Phthalocyanin-Grundgerüst auf deren Bandenlagen auf. Besonders auffällig ist bei den Phthalocyanin-Systemen **5-Ln** deren Soret-Bande im kurzwelligen Bereich bei ca. 321 nm und eine neue Absorption im langwelligen Bereich bei ca. 765 nm.

Die Substitution der Axial-Liganden Hydroxid und Wasser durch den vierzähligen Schiff-Base Chelat-Liganden  $H_2(\text{shed})$  übt bei den Phthalocyaninen einen deutlich geringeren Einfluß auf deren UV/Vis-Spektren als bei den im Kapitel 3.1.1 vorgestellten Porphyrinsystemen aus. So wird bei deren Pseudo-Sandwich-Komplexen eine Rotverschiebung der Soret-Bande nur um ca. 2 nm beobachtet, während sie bei den Porphyrin-Komplexen bis zu 12 nm beträgt.

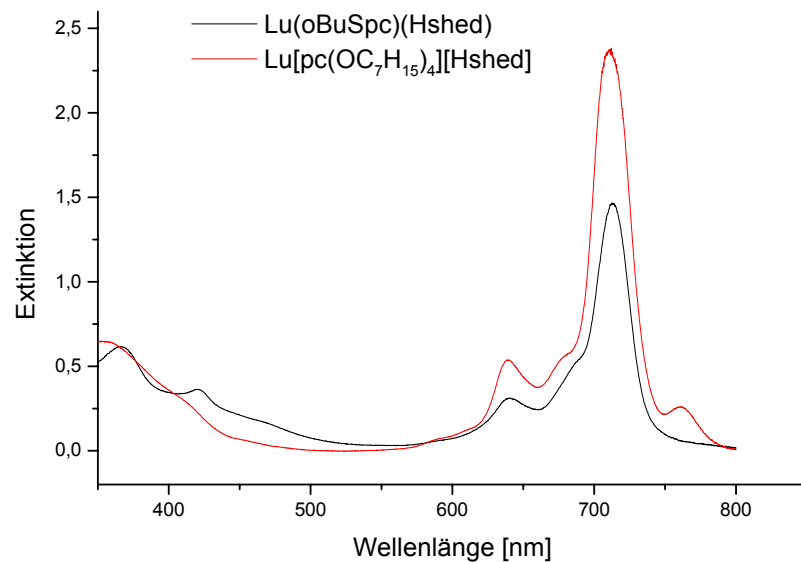
In Abbildung 3.7 sind die UV/Vis-Spektren von **6-Y(OH)** und **6A-Y** abgebildet, wobei bei der B- und  $Q_{00}$ -Bande des Pseudo-Sandwich-Komplexes eine bathochrome Verschiebung um jeweils 2 nm beobachtet wird.





**Abb. 3.7:** UV/Vis-Spektrum von Y(pc)(OH) (**6-Y**) und Y(pc)(Hshed) (**6A-Y**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Vergleicht man die Spektren von **4A-Lu** und **5A-Lu** miteinander, so fällt besonders das Auftreten der neuen Q-Bande des Phthalocyanins **5** bei 767 nm auf (Abb. 3.8). Die Lage der Soret-Bande bei 323 nm ist nicht mehr in dieser Graphik dargestellt.



**Abb. 3.8:** UV/Vis-Spektrum von Lu(oBuSpc)(Hshed) (**4A-Lu**) und Lu[pc(O<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>][Hshed] (**5A-Lu**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

In Tabelle 3.4 sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten der dargestellten Pseudo-Sandwich-Komplexe zusammengefasst.

**Tab. 3.4:** UV/Vis-Daten der dargestellten Phthalocyanin Pseudo-Sandwich-Komplexe ( $\lambda_{max}$  [nm], in Klammern  $\log \epsilon$ ; Lösungsmittel Dichlormethan)

Verbindung	Übergänge			
	B		Q(0,0)	
<b>4A-Y</b>	367 (4.88)	640 (4.58)	711 (5.25)	
<b>4A-Lu</b>	366 (4.87)	641 (4.51)	712 (5.27)	
<b>4A-Dy</b>	367 (4.81)	641 (4.50)	712 (5.26)	
<b>4A-Eu</b>	369 (4.85)	641 (4.50)	713 (5.26)	
<b>5A-Y</b>	331 (4.69)	636 (4.63)	708 (5.32)	764 (3.98)
<b>5A-Lu</b>	332 (4.67)	636 (4.62)	707 (5.32)	767 (3.96)
<b>5A-Gd</b>	333 (4.64)	638 (4.62)	708 (5.33)	767 (3.96)
<b>6A-Y</b>	344 (4.70)	608 (4.48)	676 (5.18)	

### 3.2 Schwingungsspektroskopie

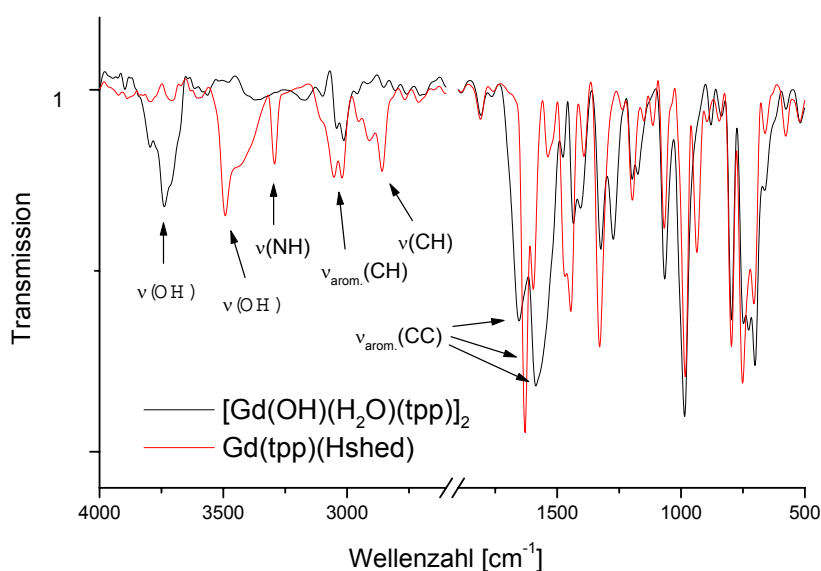
Infrarot-Spektren von Porphyrin- und Phthalocyaninsystemen weisen aufgrund der zahlreichen Schwingungsmöglichkeiten des Tetrapyrrolgerüsts im Fingerprintbereich unterhalb  $1470 \text{ cm}^{-1}$  eine Vielzahl von Banden auf, was auf den ersten Blick eine Interpretation der Spektren erschwert.<sup>[97,98]</sup> Gerade in diesem Bereich zeigt sich jedoch eine Metallierung des Tetrapyrrolsystems durch eine Reduzierung der Bandenzahl aufgrund der Erhöhung der Symmetrie. Außerdem wird die vollständige Metallinsertion durch Abwesenheit der N-H-Valenzschwingungsbande bei  $3310 \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet.<sup>[99]</sup>

Unsubstituierte Porphyrinate sowie Phthalocyaninate ohne funktionelle Gruppen zeigen normalerweise relativ schwache Absorptionen im Bereich von  $1470$  bis  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , so daß die Zuweisung von Axial-Ligand-Banden erleichtert wird. So dient diese Methode zur Strukturaufklärung, wenn der Ligand funktionelle Gruppen besitzt, die charakteristischen IR-Absorptionen verursachen, wie z. B. die C=O Doppelbindung von Acetat-Liganden in dem Komplex **3-Lu(OAc)** [ $\nu_{as}(\text{CO})$ :  $1604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CO})$ :  $1466 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{OCO})$ :  $1604$

$\text{cm}^{-1}$ ].<sup>[59]</sup> Durch die Komplexierung der dargestellten Tetrapyrrol-Bausteine mit dem Schiff-Base-Ligand **7** verschwindet die starke OH-Deformationsschwingung des freien Liganden **7** bei  $1278 \text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin kann nach der Komplexierung die C=N-Valenzschwingung bei  $1638 \text{ cm}^{-1}$  nicht mehr beobachtet werden, da sie mit den starken aromatischen C-C-Valenzschwingungen der Tetrapyrrolysysteme überlappt. So dient als sicherstes Indiz für eine erfolgreiche Reaktion mit dem Schiff-Base-Liganden die Schwingungsbande des sekundären Amins bei ca.  $3320 \text{ cm}^{-1}$ .

Vergleicht man die IR-Spektren des fluorierten Porphyrinsystems **2** mit den anderen in dieser Arbeit dargestellten, so fällt eine schwache Absorption bei  $1145 \text{ cm}^{-1}$  auf, die von der aromatischen C-F-Valenzschwingung herrührt.

Alle untersuchten Lanthanoid- $\mu$ -Hydroxy- $\mu$ -Aqua-Porphyrin-Addukte weisen eine stark ausgeprägte OH-Valenzschwingungsbande in einem Bereich von  $3700$  bis  $3500 \text{ cm}^{-1}$  auf. Nach Einführung des Liganden  $\text{H}_2(\text{shed})$  wird eine Verschiebung dieser Bande beobachtet. Dazu tritt die symmetrische Valenzschwingung des sekundären Amins bei ca.  $3300 \text{ cm}^{-1}$  auf. Desweiteren werden durch diesen Liganden (C-H)-Alkylschwingungsbanden im Bereich von ca.  $2960$  bis  $2880 \text{ cm}^{-1}$  verursacht (Abb. 3.9).

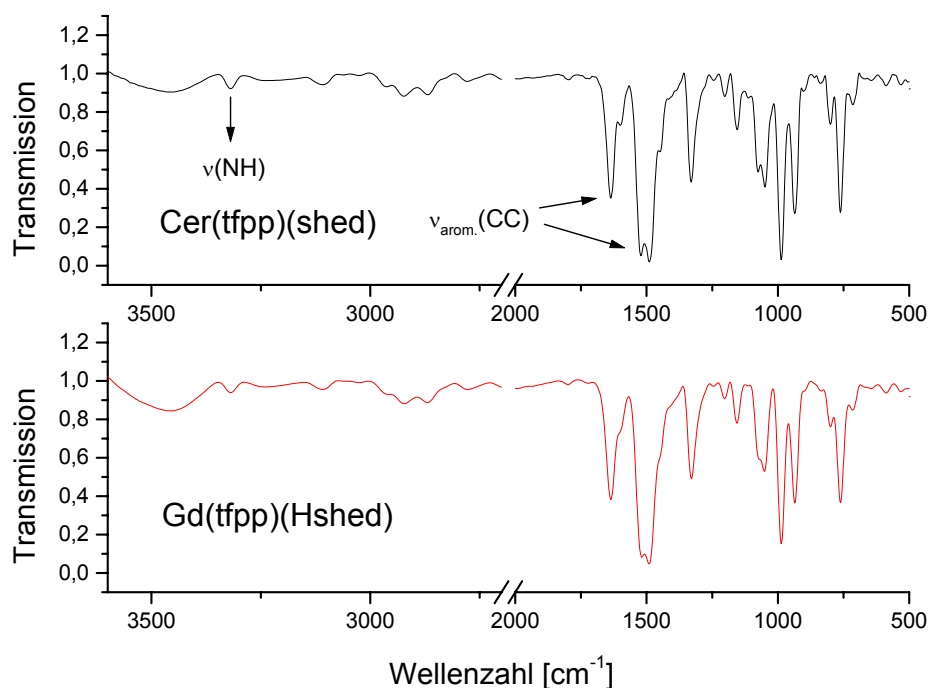


**Abb. 3.9:** IR-Spektren von  $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Gd**) und  $\text{Gd}(\text{tpp})(\text{Hshed})$  (**1A-Gd**)

Die zahlreichen Porphyringerüst-Banden in Kombination mit den Banden des Liganden **7** unterhalb von  $1470\text{ cm}^{-1}$  lassen sich aufgrund der Vielzahl der möglichen Schwingungen nur schwierig zuordnen, so daß auf eine genauere Charakterisierung des Fingerprintbereiches verzichtet wird.

Gegenüber den in Abb. 3.9 gezeigten Spektren der Gadolinium-Tetraphenylporphyrinate **1-Gd** und **1A-Gd** weisen die Tetrakis(pentafluorphenyl)-Porphyrin-Derivate nur sehr schwach ausgeprägte aromatische C-H-Valenzschwingungsbanden im Bereich von ca.  $3090$  bis  $3075\text{ cm}^{-1}$  auf, was aufgrund des Fehlens der aromatischen C-H-Schwingungen der Phenylreste am Porphyrinsystem bedingt ist.

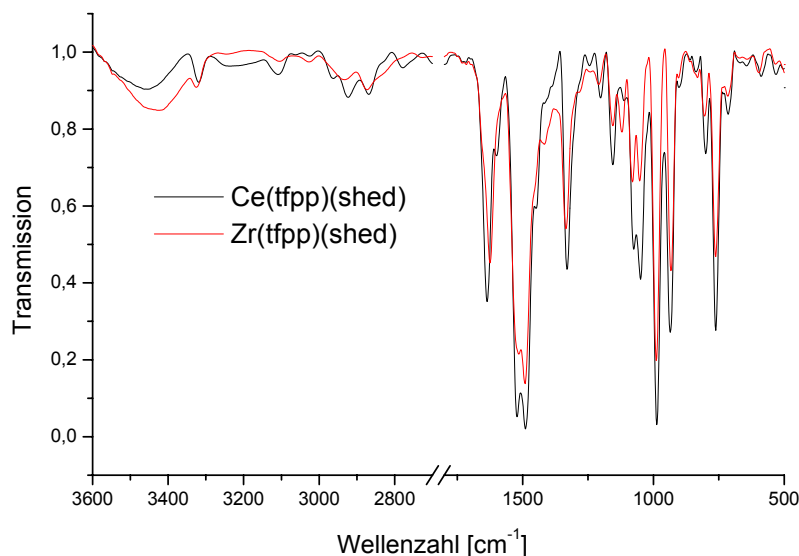
Weiterhin zeigt eine Gegenüberstellung der Spektren **2A-Gd** und **2B-Ce**, daß das IR-spektroskopische Verhalten beider Komplexe, unabhängig von der Oxidationsstufe des Zentralmetalls, sehr ähnlich ist (Abb. 3.10). Hieraus kann man auf eine annähernd gleiche Koordinationsgeometrie des Cer(IV)- und des Gadolinium(III)-Ions bezüglich des (shed)-Liganden schließen.



**Abb. 3.10:** IR-Spektren von  $\text{Ce}(\text{tfpp})(\text{shed})$  (**2B-Ce**) und  $\text{Gd}(\text{tfpp})(\text{Hshed})$  (**2A-Gd**)

Die strukturelle Verwandtschaft und die bisher aufgezeigten IR-spektroskopischen Analogien zwischen der Gadolinium(III)-Verbindung **2A-Gd** und der

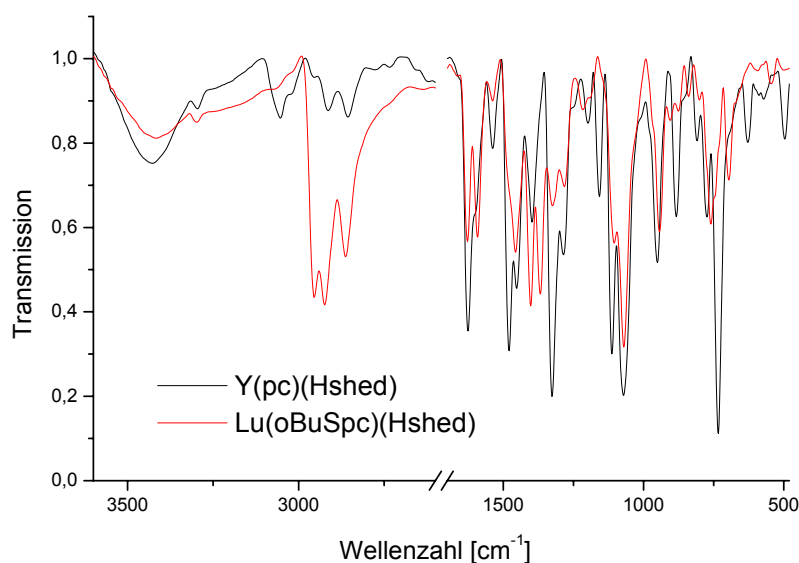
Verbindungen des vierwertigen Cers **2B-Ce** werden durch den Vergleich der Spektren von **2B-Zr** mit **2B-Ce** untermauert (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11:** IR-Spektren von *Ce(tfpp)(shed)* **2B-Ce** und *Zr(tfpp)(shed)* **2B-Zr**

Bei den dargestellten Lanthanoid(III)-Hydroxo-Phthalocyaninaten der Systeme **4**, **5**, **6** ergeben sich durch die Einführung des Schiff-Base-Liganden **7** den Porphyrinsystemen analoge neue Banden in den IR-Spektren. In Abb. 3.12 ist das Schwingungsspektrum von *Y(pc)(Hshed)* (**6A-Y**) dem des *Lu(oBuSpc)(Hshed)* (**4A-Lu**) gegenübergestellt. Man erkennt ausgeprägte C-H-Valenzschwingungen der Alkyl-Gruppen des Thio-Butyl-Restes von **4**, welche aufgrund ihrer Intensität die Alkyl-Banden des Schiff-Base-Ligandensystems vollkommen überdecken. Weiterhin dienen zur IR-spektroskopischen Identifizierung dieses Komplexes die schwachen C-H-Valenzschwingungen des aromatischen Restes des Salen-Derivates **7** im Bereich von 3100 cm<sup>-1</sup> und das Vorhandensein der sekundären Amin-Valenzschwingung bei 3320 cm<sup>-1</sup>.

Im Gegensatz zu der Verbindung **4A-Lu** weist das unsubstituierte Phthalocyaninsystem **6A-Y** ausgeprägte aromatische C-H-Schwingungsbanden bei ca. 3100 cm<sup>-1</sup> auf (Abb. 3.12).



**Abb. 3.12:** IR-Spektren von Y(pc)(Hshed) (**6A-Y**) und Lu(oBuSpc)(Hshed) (**4A-Lu**)

### 3.3 Massenspektrometrie

Die durchgeführten massenspektroskopischen Untersuchungen dienen im Rahmen dieser Arbeit vor allem zur Bestätigung der Molekülmasse der erhaltenen Verbindungen. Aufgrund der Stabilität der dargestellten Tetrapyrrol-Komplexe gelang es in allen Fällen, die Molmasse der synthetisierten Komplexe zu bestimmen. Hinweise auf gewisse Strukturelemente konnten durch auftretende Fragmentierungsmuster gewonnen werden, was vor allem zur Identifikation der Axial-Liganden diente.

Unter den verschiedenen Ionisationsmethoden, die in der Massenspektrometrie Anwendung finden, wurde für Tetrapyrrolsysteme mit geringerer Polarität die Felddesorptionsmethode (FD) angewandt. Sie arbeitet ohne vorheriges Verdampfen der Probe mit Hilfe eines starken inhomogenen Magnetfeldes und desorbiert positiv geladene Ionen.<sup>[100]</sup>

Im Falle einer höheren Masse und höherer Polarität des zu untersuchenden Tetrapyrrol-Moleküls eignete sich zur genauen Massenbestimmung die Elektrospray-Methode (ESI).<sup>[100]</sup> Hierzu wurden auch im Rahmen dieser Arbeit die in Chloroform oder Methylenchlorid gelösten, „polaren“ Pseudo-Sandwich-Komplexe mit Methanol oder Ethanol versetzt und im „Positive-Mode“ sowie im „Negative-Mode“ massenspektrometrisch aufgenommen. Im „Positive-Mode“ werden aufgrund der Polarisierung der Elektroden im Massenspektrometer nur

positiv geladene Moleküle detektiert, im „Negative-Mode“ nur negativ geladene Molekül-Ionen. Die im experimentellen Teil in Kap. 5 angegebenen Massen sind jeweils mit FD oder ESI gekennzeichnet. Bei den mit der ESI-Methode im „positiv Mode“ aufgenommenen Komplexen ist die Molekülmasse teilweise um ein Natrium-Ion bereichert. Nach Rücksprache mit Fachleuten aus der massenspektrometrischen Abteilung ist präparatives Arbeiten in Glasgefäßen ausreichend um diese in den Massenspektren wiederzufinden.

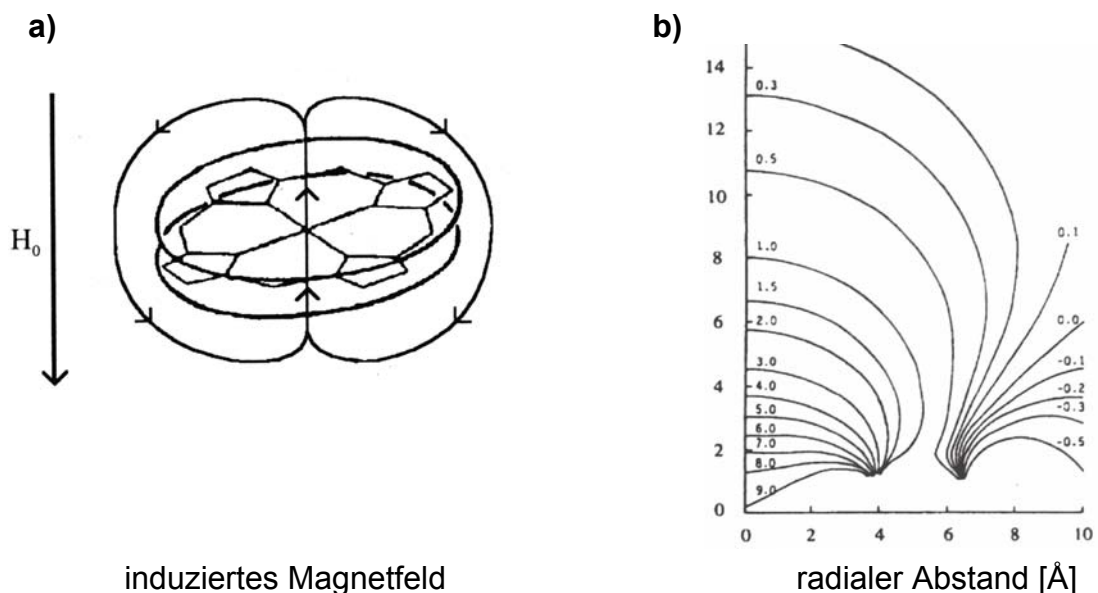
### 3.4 Elementaranalytik

Von allen in dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen wurden Elementaranalysen angefertigt. Mikroanalytisch bestimmt wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die große thermische Stabilität der Tetrapyrrol-Komplexe kann die vollständige Verbrennung der Verbindungen erschweren und somit zu Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten führen. Vor allem die Anlagerung von Kristallwasser und Lösungsmittelmolekülen an die hydrophilen Gruppen des (shed)-Liganden oder direkt an das Zentralmetall beeinträchtigen in manchen Fällen die Interpretation der Ergebnisse. Um dies zu umgehen, wurden die nach der Kristallisation erhaltenen Kristalle erneut in Toluol oder Methylenchlorid gelöst und bei ca. 80 °C im Vakuum unter  $P_2O_5$  für einen Tag getrocknet. Im allgemeinen konnte somit eine gute Übereinstimmung der erwarteten mit den gefundenen Werten festgestellt werden und damit die aufgrund der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungsmethoden meist schon bekannte Zusammensetzung der Verbindungen bestätigt werden. Die einzelnen Ergebnisse findet man im Experimentellen Teil, Kap. 5.

### 3.5 Kernresonanzspektren

Porphyrine und Phthalocyanine besitzen ein cyclisch-konjugiertes, planares 18- $\pi$ -Elektronensystem und weisen daher nach der Hückel-Theorie die Eigenschaften aromatischer Verbindungen auf. Ihre NMR-Spektren werden durch die magnetische Anisotropie des Tetrapyrrolsystems geprägt, die durch das  $\pi$ -Elektronensystem verursacht wird. Die Erklärung dieser magnetischen Anisotropie liefert das Ringstrommodell [Abb. 3.13 a)].

Man stellt sich vor, daß der magnetische Kraftfluß in einem aromatischen System einen diamagnetischen Ringstrom erzeugt. Dieser Ringstrom baut seinerseits ein Magnetfeld auf, dessen Feldlinien im Inneren sowie ober- und unterhalb der Ringebene dem äußeren Feld entgegengerichtet sind und bewirkt somit eine Hochfeldverschiebung der dort befindlichen Protonen. An der Peripherie verlaufen die Feldlinien parallel zum äußeren Feld und verursachen somit eine Tieffeldverschiebung der dort befindlichen Protonen. Zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen in Phthalocyaninen in Abhängigkeit ihres axialen und äquatorialen Abstands vom Kern haben Scheer und Katz<sup>[101]</sup> sowie Koyama et al.<sup>[102]</sup> ein Diagramm erstellt. Diese Werte lassen sich nicht direkt auf Porphyrin-Systeme übertragen, geben aber zumindest eine Orientierung (Abb. 3.13 b).<sup>[103]</sup>



**Abb. 3.13:** a) Ringstrommodell für Porphine b) Berechnete chemische Verschiebungen für Silicium-Phthalocyanin (Ordinate und Abszisse zeigen den Abstand vom Zentrum des Moleküls; die X-Achse liegt in der Molekülebene, die Y-Achse in der Symmetrieachse senkrecht hierzu) (nach Lit.<sup>[102]</sup>).

Bei metallfreien Tetrapyrrol-Systemen führen diese Effekte zu einer starken Hochfeldverschiebung der NH-Protonensignale und zu einer Tieffeldverschiebung der peripheren Protonensignale. So zeigt z. B. das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum eines beliebigen diamagnetischen Porphyrins im Bereich um 10 ppm



ein Signal für die Methin-bzw. Pyrrolprotonen und um 8 ppm die Signale der Phenylprotonen bei Tetraarylporphyrinen. Zwischen 4 und 1 ppm sind die Signale von Alkylsubstituenten, wie z. B. dem Octaethylporphyrin (**3**) zu finden, während das NH-Protonen-Signal des (shed)-Liganden in den Pseudo-Sandwich-Komplexen bei hohem Feld bei ca. -1 bis bis -3 ppm zu finden ist.

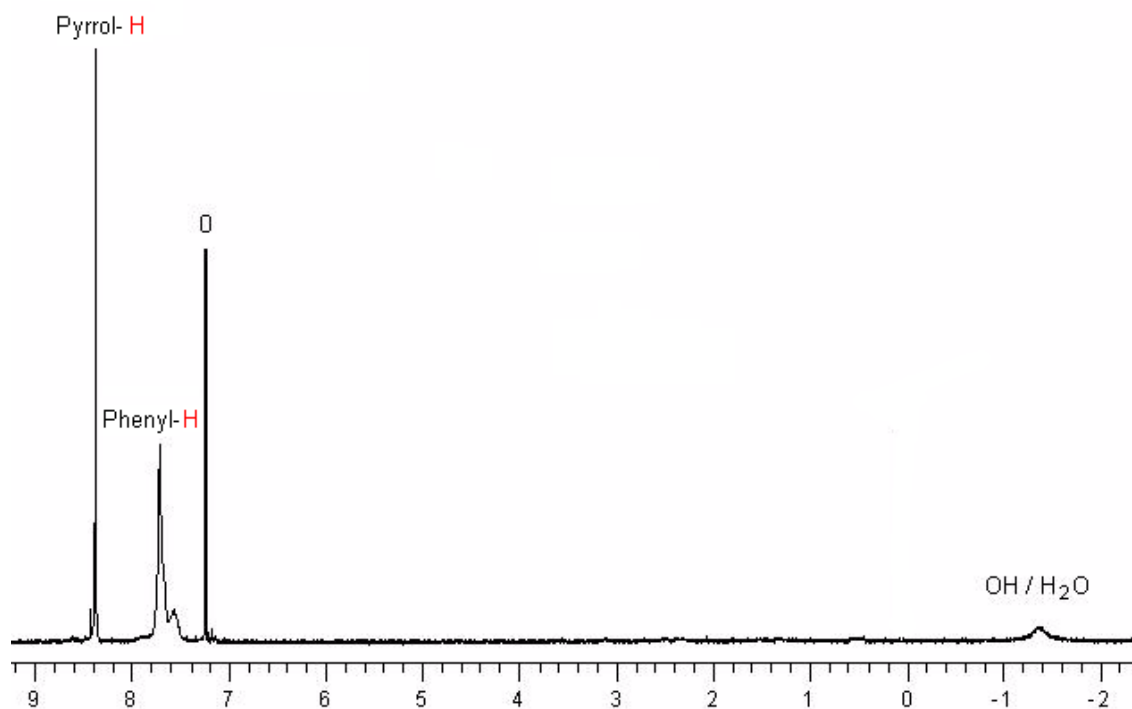
Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit dargestellten Tetrapyrrol-Systeme wurde aufgrund der Komplexität der „Pseudo-Sandwich“-Komplexe die zweidimensionale  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie angewandt, während die Eindimensionale meistens der Reinheitsüberprüfung oder der Charakterisierung von Zwischenprodukten diente.

Sowohl die Tetrapyrrol-Liganden als auch der Schiff-Base-Ligand weisen ein aromatisches  $\pi$ -Elektronen-System auf. Zum Verständnis der NMR-Spektren der Pseudo-Sandwich-Komplexe muß die gegenseitige Beeinflussung der Liganden durch die Ringstromeffekte des jeweils anderen Liganden analysiert werden. In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Spektren der Metallporphyrin-Bausteine und dann die Spektren der jeweils gebildeten Pseudo-Sandwich-Komplexe besprochen.

### 3.5.1 $^1\text{H}$ -Resonanzspektren der Tetraphenylporphyrinate

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Lanthanoid-Tetraphenyl-Zweikernkomplexe zeigen ein recht einfaches Signalmuster auf. Als Beispiel ist in Abb. 3.14 das Spektrum von  $[\text{Y}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Y**) gezeigt. Man erkennt das Signal der Pyrrol-Protonen als ein scharfes Singulett bei 8.38 ppm, während die Signale der Phenyl-Protonen bei 7.56-7.70 ppm als breite, nicht aufgelöste Multipletts erscheinen. Die OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Protonen zeigen gemeinsam bei hohem Feld bei -1.40 ppm ein breites Signal.

---



**Abb. 3.14:** NMR-Spektrum (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von  $[\text{Y}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Y**)  
(0: Lösungsmittelsignal)

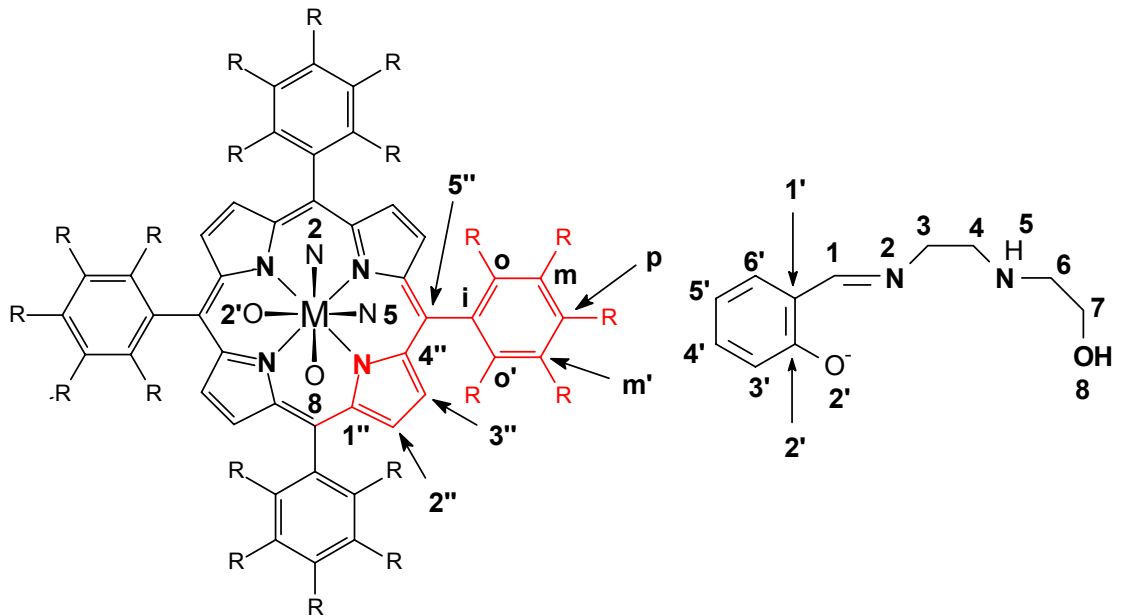
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Zweikernkomplexe  $[\text{Y}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Y**) und  $[\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Lu**) sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

**Tab. 3.5:**  $^1\text{H}$ -Resonanzsignale von  $[\text{Y}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Y**) und  $[\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Lu**) (200 MHz,  $\delta$  in ppm bezogen auf TMS, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ; in Klammern Form des Signals mit s: Singulett, m: Multiplett, bs: breites Singulett)

Protonen	$[\text{Y}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$ ( <b>1-Y</b> )	$[\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$ ( <b>1-Lu</b> )
Pyrrol-H	8.38 (s)	8.42 (s)
Phenyl-H	7.56-7.70 (m)	7.51-7.81 (m)
(OH/H <sub>2</sub> O)-H	-1.40 (bs)	-0.77 (bs)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der durch den Austausch der  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden gegen den (shed)-Liganden entstandenen Lanthanoid-Komplexe sind im Vergleich zu ihren Ausgangsmaterialien in Tabelle 3.6 zusammengestellt. Die Bezifferung, welche in den folgenden Tabellen und Abbildungen verwendet wird, ist in Schema 3.1 erklärt.

**Schema 3.1:** Formeln der untersuchten Porphyrinate und Bezifferung der Atompositionen jeweils für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Der (shed)-Ligand (rechts) ist vom quadratisch antiprismatisch koordinierten Metallzentrum abgetrennt. Die Donor-Atome des (shed)-Liganden O2', N2, N5 und O8 sind doppelt aufgeführt.

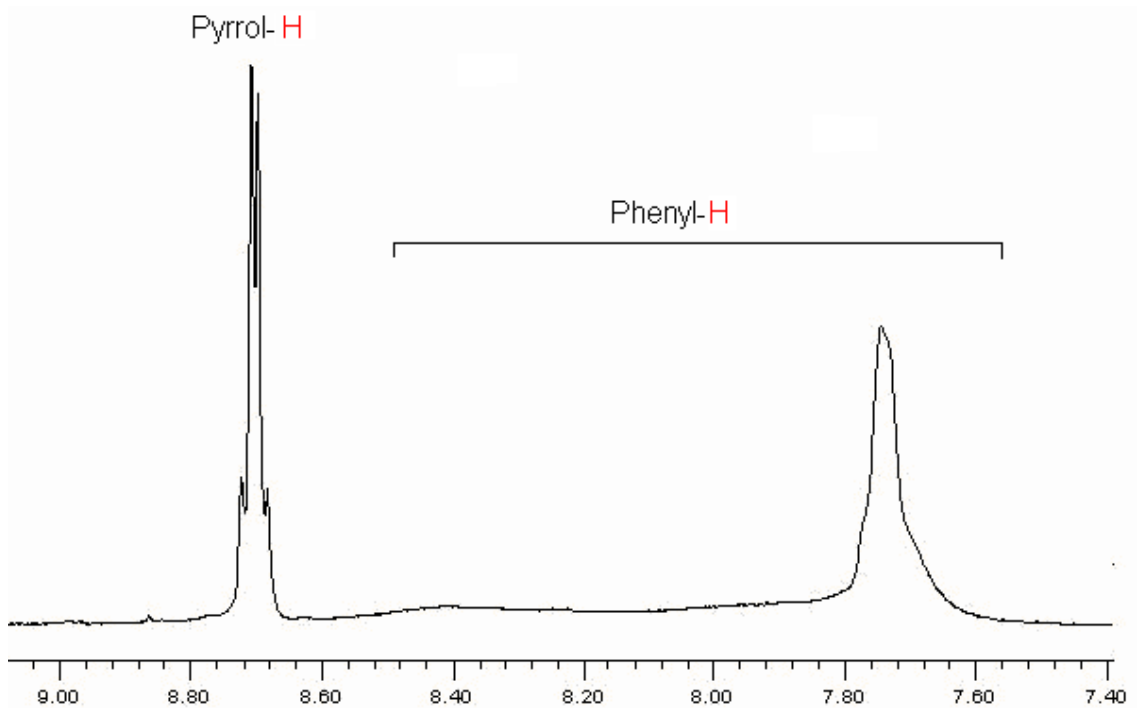


R	Verbindung
H	Y(tpp)(Hshed), <b>1A-Y</b> Lu(tpp)(Hshed), <b>1A-Y</b> Zr(tpp)(shed), <b>1B-Zr</b>
F	Lu(tfpp)(Hshed), <b>2A-Lu</b> Ce(tfpp)(shed), <b>2B-Ce</b> La(tfpp)(Hshed), <b>2A-La</b> Zr(tfpp)(shed), <b>2B-Ce</b>

**Tab. 3.6:** Resonanzsignale des Liganden  $H_2(\text{shed})$  im Vergleich zu den Komplexen **1A-Y** und **1A-Lu** und **1B-Zr**, die Numerierung der Protonen entspricht Schema 3.1 ( $CDCl_3$ , 500 MHz)

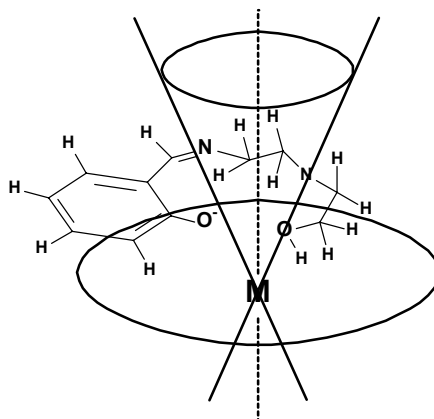
<b>H-Atom</b>	<b><math>H_2(\text{shed})</math> (7)</b>	<b>Y(tpp)(Hshed) (1A-Y)</b>	<b>Lu(tpp)(Hshed) (1A-Lu)</b>	<b>Zr(tpp)(shed) (1B-Zr)</b>
<b>1</b>	8.38 (s)	6.54 (s)	6.45 (s)	6.60 (s)
<b>3</b>	3.73 (t)	0.37 (t), 1.47 (m)	0.25 (t), 1.34 (m)	2.15 (t), 2.21 (m)
<b>4</b>	3.00 (t)	-0.1 (m), 1.48 (m)	-0.1 (m), 1.38 (m)	0.01 (m), 0.90 (m)
<b>5</b>	2.10 (s)	-2.41 (m)	-2.6 (m)	-1.72 (m)
<b>6</b>	2.81 (t)	-0.11 (d), 0.84 (d)	-0.25 (d), 0.75 (d)	0.36 (d), 1.42 (d)
<b>7</b>	3.63 (t)	1.86 (m), 1.47 (m)	1.86 (m), 1.29 (m)	0.63 (m), 1.58 (m)
<b>8</b>	---	1.75 (s)	1.65 (s)	---
<b>3'</b>	6.93 (d)	5.75 (d)	5.77 (d)	6.17 (d)
<b>4'</b>	7.30 (t)	6.96 (dt)	7.04 (dt)	7.15 (dt)
<b>5'</b>	6.88 (t)	6.24 (t)	6.29 (t)	6.38 (t)
<b>6'</b>	7.24 (d)	6.44 (d)	6.43 (d)	6.52 (d)
<b>2''</b>	----	8.66 (m)	8.70 (m)	8.78 (m)
<b>3''</b>	----	8.66 (m)	8.70 (m)	8.78 (m)
<b>o/o'</b>	----	7.72...8.04 (m)	7.74...7.92 (m)	7.79...7.87 (m)
<b>m/m'</b>	----	7.72...8.04 (m)	7.74...7.92 (m)	7.79...7.87 (m)
<b>p</b>	----	7.72...8.04 (m)	7.74...7.92 (m)	7.79...7.87 (m)

Wenn die  $OH^-$ - bzw.  $H_2O$ -Axial-Liganden der Komplexe **1A-Y**, **1A-Lu** und **1B-Zr** durch den vierzähligen (shed)-Liganden ersetzt werden, bewirkt dies eine Tieffeldverschiebung der Phenyl- und Pyrrol-Protonen um jeweils ca. 0.4 ppm. Desweiteren tritt eine starke Verbreiterung der Phenyl-Signale und eine Aufspaltung der Pyrrol-Protonen zu einem symmetrischen Multiplett auf (Abb. 3.15). Eine Zuordnung der Phenyl-Signale zu bestimmten ortho-, meta- oder para-Protonen kann nicht gegeben werden. Aufspaltungen zwischen endo- und exo-ständigen Protonen eines Phenylringes können nicht ohne weiteres von den durch die nicht axial-symmetrischen Ringstromeffekte des Schiff-Base-Liganden verursachte Aufspaltung der Protonenresonanzen verschiedener Phenylringe unterschieden werden.



**Abb. 3.15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Pyrrol- und Phenyl-Signale von **1A-Lu** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

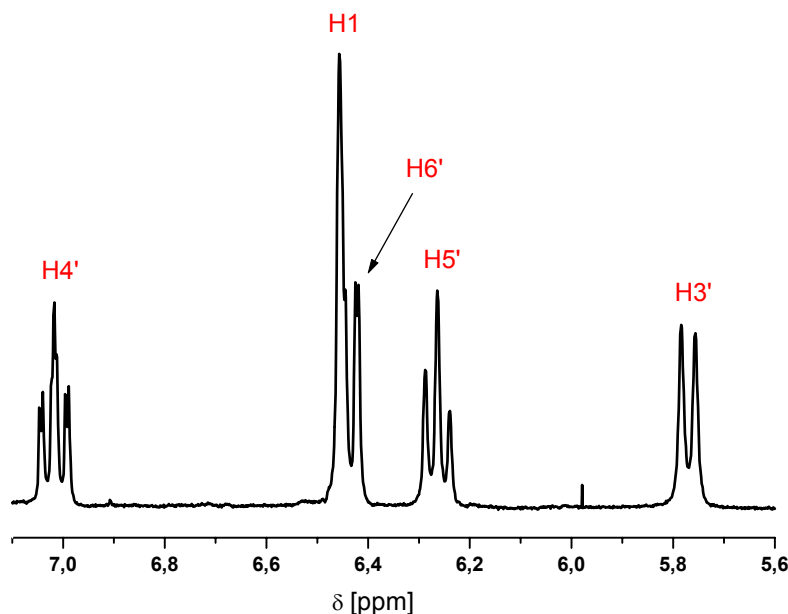
Desweiteren gerät der Ligand **7** durch die Koordination an die Zentral-Metall-Ionen in einen durch den Ringstromeffekt des Porphyrinsystems verursachten Abschirmkegel, was eine allgemeine Hochfeldverschiebung sämtlicher Ligand-Signale bewirkt (Abb. 3.16).



**Abb. 3.16:** Abschirmkegel des Porphyrinsystems

In den Verbindungen **1A-Y**, **1A-Lu** und **1B-Zr** zeigen die Salicyliden-Protonen H6', H5', H4', H3 und H1 Resonanzen zwischen 7.15 und 5.75 ppm und

erfahren im Vergleich zu dem freien Liganden **7** eine durchschnittliche Hochfeldverschiebung um 1.2 ppm unter Erhalt ihre Multiplizität (Abb. 3.17).

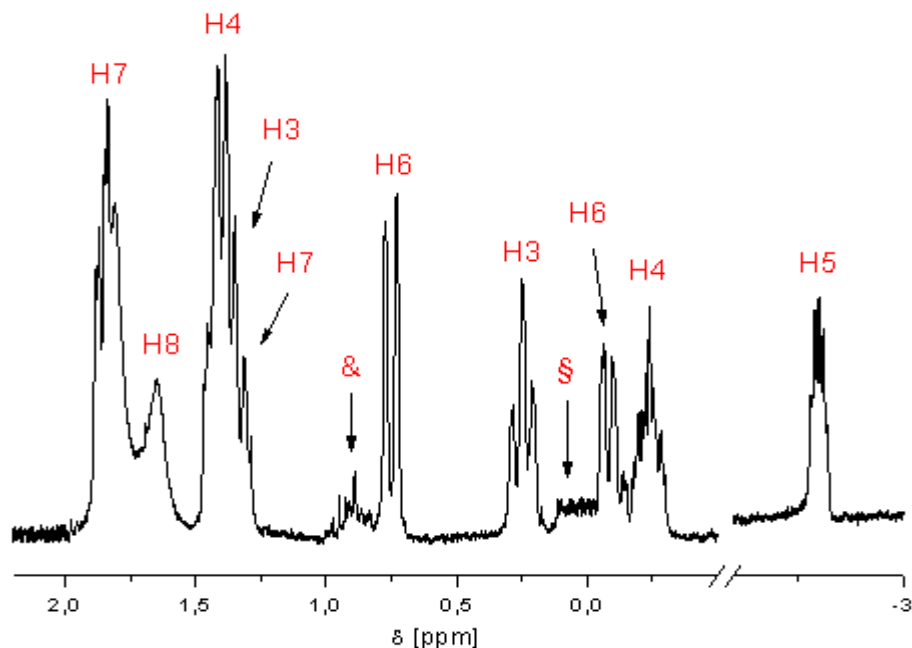


**Abb. 3.17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Salicylidene-Protonen von **1A-Lu**, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$

Ebenfalls erfährt der Alkyl-Rest des Ligand-Systems eine Hochfeldverschiebung, was der gemittelte Wert dieser Resonanzsignale von 2.5 ppm anzeigt.

Deutlich hochfeldverschoben tritt auch bei -2.6 ppm das Signal des sekundären Amin-Protons H5 des Liganden bei **1A-Lu** auf. Vergleicht man hierzu die Daten des Liganden  $\text{H}_2(\text{shed})$  (Tab. 3.6), so weist dieser eine breite NH-typische Bande bei 2.1 ppm auf und es ergibt sich eine Verschiebung von 4.7 ppm (Abb. 3.18). Im Gegensatz hierzu liegt das NH-Signal in der Verbindung **1B-Zr** bei -1.7 ppm, was auf eine Lageänderung des Liganden **7** bezüglich des Porphyrinsystems durch die Deprotonierung der OH-Funktion in Position 8 zurückzuführen ist.

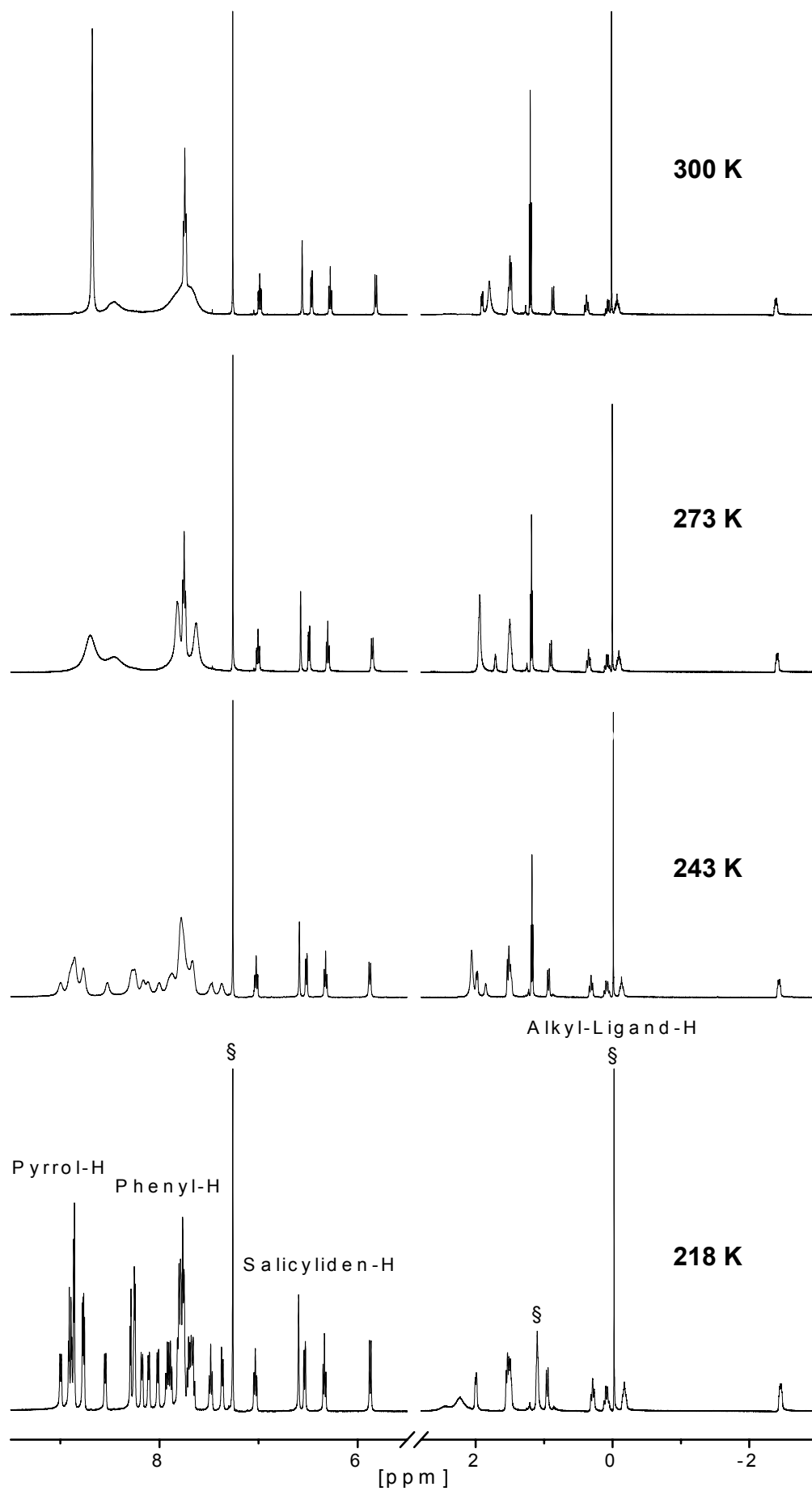
Während im Protonen-Spektrum des freien Liganden sämtliche Alkyl-Signale aufgrund ihrer Multiplizität und ihrer typischen chemischen Verschiebungen gut zuzuordnen waren, war dies in den Pseudo-Sandwich-Komplexen durch den Verlust ihrer Signal-Multiplizitäten nur noch mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Korrelationspektren möglich (siehe Abb. 3.21).



**Abb. 3.18:** <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Alkyl-Protonen von **1A-Lu** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>);  
&: Verunreinigung, §: TMS-Signal wurde zur besseren Übersicht entfernt

### 3.5.1.1 Dynamische Effekte

Bei den Pseudo-Sandwich-Komplexen des tpp-Systems muß zwischen zwei verschiedenen dynamischen Prozessen unterschieden werden. Zunächst weisen die Chelat-Liganden eine freie Drehbarkeit gegeneinander auf. Bei einer Temperaturerniedrigung wird diese Rotationsgeschwindigkeit herabgesetzt. Dies sollte vor allem einen Einfluß auf das Protonenspektrum des (shed)-Liganden und somit auch auf die Pyrrol-Protonen ausüben. Desweiteren spielt die Rotation der Phenylringe um ihre Verbindungsachse zum Porphyringerüst eine wichtige Rolle. Durch Studien an Tetraaryl-Bisporphyrinaten ist bekannt, daß die Rotation der Arylringe bei Raumtemperatur allgemein gehindert ist.<sup>[104,105]</sup> Diese führen vielmehr leichte Schwingungen in einem abweichend der Porphyrinebene bestimmten Winkel durch. Die hierdurch verursachte starke Verbreiterung der Resonanzen der Phenylprotonen wurde schon in Abb. 3.15 vorgestellt. Durch Absenken der Temperatur können diese Auslenkungen eingefroren werden und man erhält schmale Signale mit einer Feinstruktur. An den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Y(tpp)(Hshed) im Temperaturbereich von 218 bis 300 K kann dieser Effekt beobachtet werden (Abb. 3.19).





**Abb. 3.19:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1A-Y** bei verschiedenen erniedrigten Temperaturen ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) (Seite 65). (Lösungsmittel- bzw. TMS-Signale: §)

Deutlich zu erkennen sind die Veränderungen der Signale im Bereich von 9.1 bis 7.3 ppm. Bei zunehmender Abkühlung werden die zuerst breiten Signal-Banden der Phenyl-Protonen schmaler und zeigen dann auch eine Feinstruktur. Eine Zuordnung der Signale bezüglich ihrer exo- oder endo-ständigen Lage kann allerdings nicht gegeben werden. Durch die Temperaturerniedrigung und der hiermit verbundenen eingeschränkten gegenseitigen Rotation beider Chelat-Liganden wird eine Aufspaltung des bei Raumtemperatur scharfen Pyrrol-Signals beobachtet.

Im Gegensatz zu den Protonen des tpp-Systems werden die Salicyliden- und Alkyl-Protonen des (shed)-Liganden durch die Absenkung der Temperatur in keiner Weise beeinflusst. Die einzige Veränderung erfährt das alkoholische Protonen Signal des Liganden, das bei 300 K bei 1.85 ppm und bei 218 K als breites Signal bei 2.20 ppm vorliegt.

### 3.5.2 $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektren der Tetraphenylporphyrinate

Die erhaltenen diamagnetischen Pseudo-Sandwich-Komplexe **1A-Y**, **1A-Lu** und **1B-Zr** sind weiterhin mittels der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie charakterisiert worden.

Im allgemeinen erhält man von den sehr schlecht löslichen Metallporphyrinaten nur dann  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektren, wenn die Protonenresonanzen breitband-entkoppelt sind. Hier bewirkt der Kern-Overhauser-Effekt eine zusätzliche und benötigte Steigerung der Signalintensitäten. Auswertbare  $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektren sind von den geringen in Lösung zu bringenden Substanzmengen nur durch Addition von mehr als 15.000 Scans vor der Fouriertransformation erhältlich.

Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffkernen erfolgte durch DEPT-Experimente, in denen der Hybridisierungszustand des jeweiligen Kohlenstoff-Atoms ermittelt werden konnte, und durch  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationspektren. Alle Signale der Verbindungen waren scharf und konnten zugeordnet werden.

In Tabelle 3.7 ist eine Zusammenfassung der  $^{13}\text{C}$ -Daten der Verbindungen **1A-Y**, **1A-Lu**, **1B-Zr** und des Liganden **7** gezeigt.

**Tab. 3.7:**  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale des Liganden  $\text{H}_2(\text{shed})$  im Vergleich zu den Komplexen **1A-Y**, **1A-Lu** und **1B-Zr**, die Numerierung der Kohlenstoff-Atome entspricht dem Schema 3.1 ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz).

<b>C-Atom</b>	<b>H<sub>2</sub>(shed) 7</b>	<b>Y(tpp)(Hshed) (1A-Y)</b>	<b>Lu(tpp)(Hshed) (1A-Lu)</b>	<b>Zr(tpp)(shed) (1B-Zr)</b>
<b>1</b>	166.2	161.8	161.6	163.1
<b>3</b>	59.8	57.2	57.3	66.0
<b>4</b>	49.5	47.5	47.4	49.5
<b>6</b>	50.9	45.4	45.1	47.6
<b>7</b>	60.9	56.7	56.4	59.2
<b>1'</b>	----	120.0	120.0	118.5
<b>2'</b>	161.2	163.0	163.0	163.8
<b>3'</b>	117.1	121.5	121.7	122.8
<b>4'</b>	132.4	132.2	132.0	131.9
<b>5'</b>	118.7	113.3	113.2	115.2
<b>6'</b>	131.4	131.1	131.2	132.4
<b>1''</b>	----	151.2	151.3	151.6
<b>2''</b>	----	131.2	131.9	131.9
<b>3''</b>	----	131.2	131.9	131.9
<b>4''</b>	----	151.2	151.3	151.6
<b>5''</b>	----	123.5	123.6	124.3
<b>i</b>	----	134.6	135.0	134.5
<b>o/o'</b>	----	131.2	131.9	131.9
<b>m/m'</b>	----	126.2	126.3	126.4
<b>p</b>	----	127.1	127.1	127.1

Bei den Verbindungen der dreiwertigen Lanthanoide **1A-Y** und **1A-Lu** kann im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum eine generelle Hochfeldverschiebung der Ligand-Signale beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome C3, C4, C6 und C7 der Methylengruppen des komplexierten (shed)-Liganden liegen in einem Bereich von 45 ppm bis 57 ppm und sind ca. um 4 ppm hochfeldverschoben gegenüber den C-Atomen des freien Liganden, während die Benzol-Ligand-Signale der Kohlenstoffatome C1', C6', C5', C4', C3' nur um ca. 0.2 ppm hochfeldverschoben sind. Die Kohlenstoffresonanzen der Atome C1'', C2'', C3'', C4'',

C5“ sowie die Signale Co/o', Cm/m', Cp und Ci stammen vom Porphyrinsystem und seinen Phenyl-Substituenten (Abb. 3.20).

Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des vierwertigen Komplexes **1B-Zr** mit denen der dreiwertigen Metall-Ionen, so fällt bei den Resonanzen des Liganden **7** eine größere Abweichung auf, während die Signale des Porphyrin-Gerüsts annähernd gleich sind. Durch die Deprotonierung der OH-Funktion in der Position 8 (siehe Schema 3.1) findet eine Verkürzung des Abstandes vom Metall-Kation zum Sauerstoff-Anion statt, was eine Änderung der Lage des Liganden über dem Porphyrinsystem bewirkt und somit auch die Signale im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum beeinflusst.

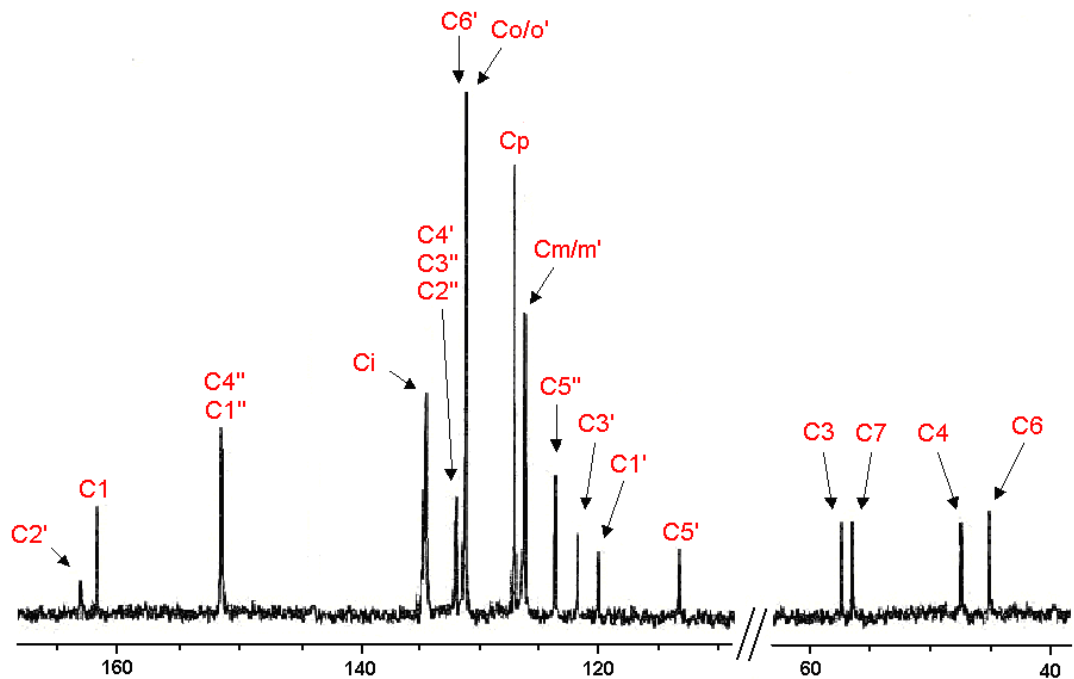
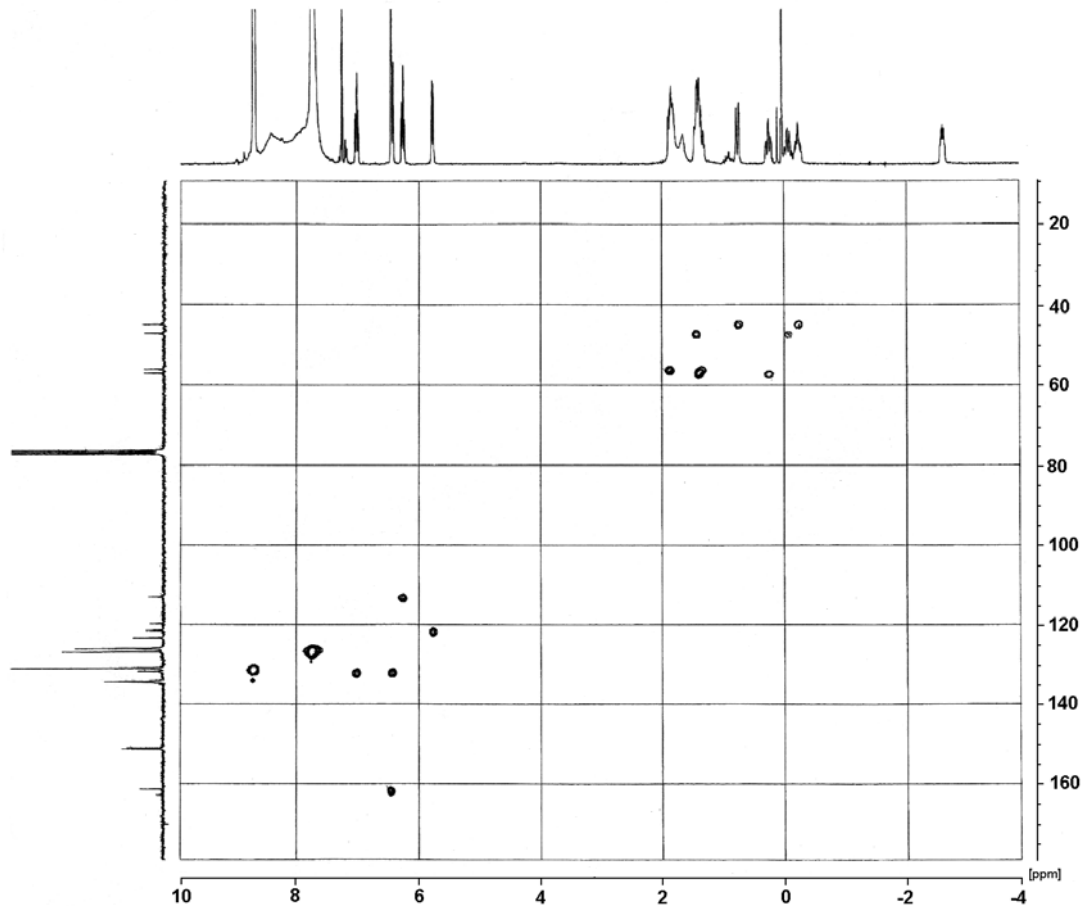


Abb. 3.20:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von  $\text{Lu}(\text{tpp})(\text{Hshed})$  **1A-Lu** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Zur Verdeutlichung der kernresonanzspektroskopischen Auswertungsmethodik ist in Abbildung 3.21 das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektrum von **1A-Lu** gezeigt.



**Abb. 3.21:**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektrum von  $\text{Lu}(\text{tpp})(\text{Hshed})$  (**1B-Lu**)

### 3.5.3 $^1\text{H}$ -Resonanzspektren der Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrinate

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Lanthanoid(III)-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Zweikernkomplexe **2-Ln** weisen im Vergleich zu den Komplexen des tpp-Systems **1-Ln**, bis auf eine Tieffeldverschiebung der Signale der Pyrrol-Resonanzen keine wesentlichen Unterschiede auf. In Tabelle 3.8 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe des Lutetiums und des Lanthans gegenübergestellt.

**Tab. 3.8:**  $^1\text{H}$ -Resonanzsignale von  $[\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})]_2$  (**2-Lu**) und  $[\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})]_2$  (**2-La**) ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; in Klammern Form des Signals mit s: Singulett, bs: breites Singulett)

Protonen	$[\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})]_2$ ( <b>2-Lu</b> )	$[\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})]_2$ ( <b>2-La</b> )
Pyrrol-H	8.52 (s)	8.56 (s)
(OH/H <sub>2</sub> O)-H	-1.08 (bs)	1.19 (bs)

In der Serie der Komplexe des Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrins (**2**) ergab sich die Möglichkeit, die NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexe des Lutetiums, Zirkoniums, Cers und des Lanthans zu vergleichen. Dies war besonders wichtig, um weitere Beweise für den Diamagnetismus des Cer-Pseudo-Sandwich-Komplexes und damit die Vierwertigkeit des Cers in diesem Komplex zu erkennen.

In Tabelle 3.9 sind  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Verbindungen **2B-Ce**, **2B-Zr**, **2A-Lu** und **2A-La** zusammengestellt.

**Tab. 3.9:** Resonanzsignale der Pseudo-Sandwich-Komplexe **2B-Ce**, **2B-Zr**, **2A-Lu**, **2A-La** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz). Die Numerierung der Protonen entspricht dem Schema 3.1

H-Atom	Ce(tfpp)(shed)	Zr(tfpp)(shed)	Lu(tfpp)(Hshed)	La(tfpp)(Hshed)
<b>1</b>	7.03 (s)	6.53 (s)	6.48 (s)	6.67 (s)
<b>3</b>	1.26 (t), 2.01 (m)	0.46 (t), 1.58 (m)	0.23 (t), 1.39 (m)	0.39 (t), 1.45 (m)
<b>4</b>	0.86 (m), 2.08 (m)	-0.32 (m), 1.50 (m)	-0.04 (m), 1.45 (m)	0.18 (m), 1.48 (m)
<b>5</b>	-0.71 (m)	-1.49 (m)	-2.24 (m)	-1,54 (m)
<b>6</b>	0.72 (m), 1.19 (d)	0.85 (m)	-0.21 (m), 0.76 (d)	0.08 (m), 1.01 (d)
<b>7</b>	2.90 (m), 2.67 (m)	2.07 (m)	1.38 (m), 1.88 (dd)	1.41 (m), 1.95 (m)
<b>8</b>	---	---	2.23 (s)	2.31 (s)
<b>3'</b>	5.79 (d)	6.16 (d)	5.82 (d)	5.72 (d)
<b>4'</b>	7.08 (dt)	7.03 (dt)	6.89 (dt)	6.86 (dt)
<b>5'</b>	6.34 (t)	6.34 (t)	6.24 (t)	6.26 (t)
<b>6'</b>	6.63 (d)	6.46 (d)	6.41 (d)	6.53 (d)
<b>2''</b>	8.71-8.76 (m)	8.09-8.47 (m)	8.44-8.73 (m)	8.67-8.72 (m)
<b>3''</b>	8.71-8.76 (m)	8.09-8.47 (m)	8.44-8.73 (m)	8.67-8.72 (m)

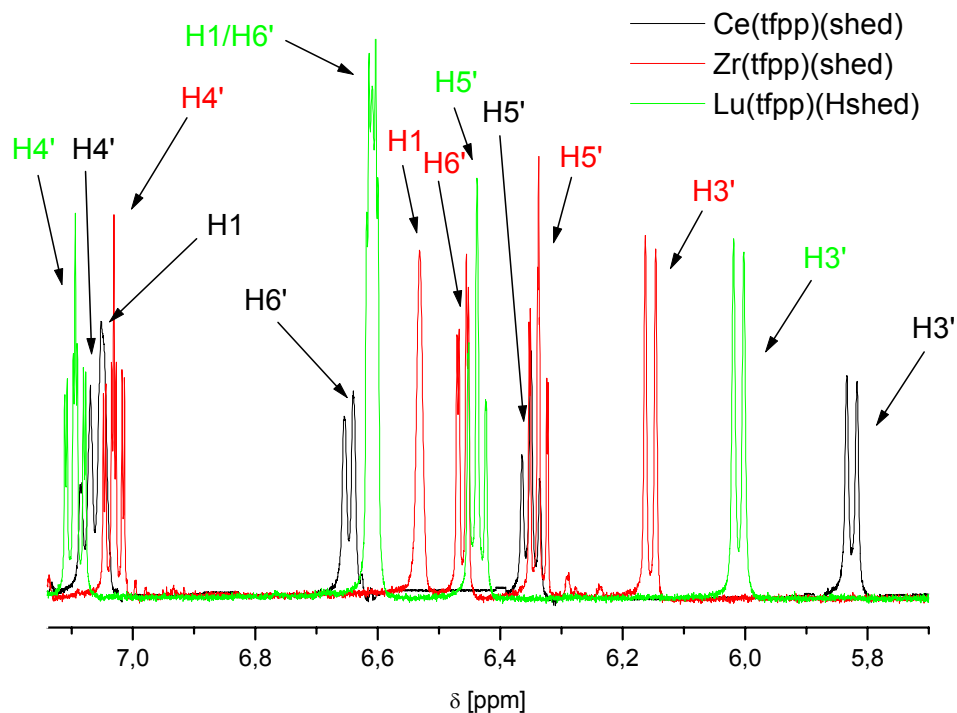
Bei den Komplex-Spektren der vierwertigen Metall-Ionen ist wiederum das Fehlen der OH-Protonen Signale des Liganden **7** erkennbar. Die Unterschiede der Signallagen der einzelnen Verbindungen beruhen auf den verschiedenen Ionenradien des Zentralmetalls ( $\text{Zr}^{4+} < \text{Lu}^{3+} \approx \text{Ce}^{4+} < \text{La}^{3+}$ ) sowie auf dem Ladungszustand des (shed)-Liganden. Versuche, aus den erhaltenen Daten in Tabelle 3.9 einen generellen Trend abzuleiten, fallen schwer. Als Beispiel hierzu sind die chemischen Verschiebungen der Amin-Protonen H5 und der Salicyliden-Protonen H1 in Tabelle 3.10 mit den verschiedenen IonenRadien<sup>[79]</sup> der Zentralmetalle gegenübergestellt.

**Tab. 3.10:** Lage der H1- und H5-Protonen des Liganden **7** im Vergleich zu dem Ladungszustand (*n*) und der Ionengröße der Zentralmetalle der Komplexe **2A/B-M** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz), Multiplizität in Klammern

<b>M</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Lu</b>	<b>Zr</b>
<b>Lage H5 (m) [ppm]</b>	6.67	7.03	6.48	6.53
<b>Lage H1 (s) [ppm]</b>	-1.54	-0.71	-2.24	-1.49
<b>n</b>	3	4	3	4
<b>r<sub>i</sub> [pm]</b>	118	97	97	84

Die in Abb. 3.22 ausschnittsweise gezeigten Spektren zeigen den Salicyliden-Bereich des Liganden. Schwarz dargestellt ist das Spektrum der vierwertigen und somit diamagnetischen Cer-Verbindung, Ce(tfpp)(shed). Eine Gegenüberstellung dieser Verbindung mit der des ebenfalls vierwertigen Zirkoniums **2B-Zr** (rot) und der dreiwertigen Lutetium-Verbindung **2A-Lu** (grün) zeigt jeweils dieselbe Multiplizität der Signale auf, die jedoch teilweise überlagert und verschoben sind. Gerade das Protonsignal H1 der Cer-Verbindung, welches als scharfes Singulett auftritt, zeigt eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber den beiden anderen Verbindungen und überlagert mit dem „Dublett von Triplets“ von H4', während in der Zirkonium-Verbindung das Proton H1 isoliert auftritt.



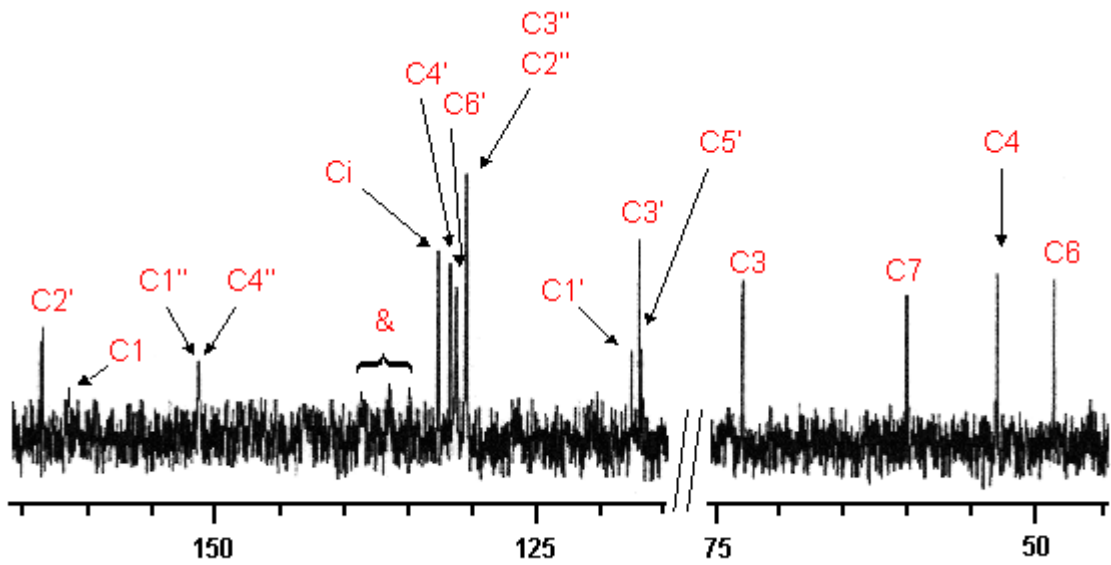


**Abb. 3.22:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Salicylidin-Bereiches von **3B**, **3O** und **3N** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### 3.5.4 $^{13}\text{C}$ -Resonanzspektren der Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrinate

Die Zuordnung der einzelnen  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzsignale wurde durch einen Vergleich mit den bisher schon besprochenen tpp-Derivaten und auch durch ihre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren durchgeführt. Eine genaue Zuordnung der Phenyl-Kohlenstoff-Atome des Porphyrinsystems in ortho-, meta- oder para-Positionen erweist sich ohne ein  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzspektrum als schwierig. Da eine genaue Auswertung bereits an den Tetraphenyl-Porphyrinaten erfolgte und hier keine neuen Ergebnisse zu erwarten sind, wurde auf ein  $^{19}\text{F}$ -Spektrum verzichtet.

In Abbildung 3.23 ist das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der Cer-Verbindung **2B-Ce** gezeigt. Die sehr schwachen  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des Porphyrinsystems liegen zwischen 135 und 140 ppm und sind durch ein „&“ gekennzeichnet. Während die  $^{13}\text{C}$ -Signale der in Tabelle 3.11 aufgeführten Verbindungen **2A-Lu**, **2B-Ce**, **2B-Zr** und **2A-La** nahezu im gleichen Frequenz-Bereich liegen, weicht das C3-Signal der Cer-Verbindung bei 73 ppm deutlich von diesen ab.



**Abb. 3.23:**  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von **2B-Ce** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (&:  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -Signale)

In Tabelle 3.11 sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Verbindungen **2A-Lu**, **2B-Ce**, **2B-Zr** und **2A-La** gegenübergestellt.

**Tab. 3.11:**  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der Pseudo-Sandwich-Komplexe **2A-Lu**, **2B-Ce**, **2B-Zr** und **2A-La** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Die Numerierung der Kohlenstoff-Atome entspricht dem Schema 3.1.

<b>C-Atom</b>	<b>Lu(tfpp)(Hshed) (2A-Lu)</b>	<b>Ce(tfpp)(shed) (2B-Ce)</b>	<b>Zr(tfpp)(shed) (2B-Zr)</b>	<b>La(tfpp)(Hshed) (2A-La)</b>
<b>1</b>	162.88	161.84	162.20	161.69
<b>3</b>	57.95	73.04	65.99	58.56
<b>4</b>	48.18	53.11	50.29	49.91
<b>6</b>	45.51	48.60	47.84	49.35
<b>7</b>	57.19	60.21	59.24	58.12
<b>1'</b>	119.96	120.39	118.20	119.98
<b>2'</b>	163.62	163.82	164.14	163.16
<b>3'</b>	121.35	117.10	122.41	120.18
<b>4'</b>	132.50	131.89	131.72	131.56
<b>5'</b>	114.22	116.86	115.48	115.01
<b>6'</b>	131.42	131.39	133.81	132.17
<b>1''</b>	151.95	151.45	152.00	150.12
<b>2''</b>	131.42	130.65	132.05	132.63
<b>3''</b>	131.42	130.65	132.05	132.63
<b>4''</b>	151.95	151.45	152.00	150.12
<b>i</b>	134.89	132.83	135.59	134.78

### 3.5.5 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Lutetium-Octaethylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Verbindung Lu(oep)(Hshed)

$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Lanthanoid-Octaethyl-Mono-Porphyrinate mit den Liganden „acac“ oder Hydroxyl-Gruppen in Kombination mit Wasser-Liganden reichen bis in die 70-iger Jahre zurück und basieren größtenteils auf den Ergebnissen von Srivastava et. al.<sup>[51]</sup> Die Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von Pseudo-Sandwich-Komplexen mit dem Schiff-Base-Liganden „Salen“ wurden vor allem von Hammerschmitt<sup>[59]</sup> mit dem Zentralmetall Zirkonium durchgeführt und ergaben definierte Verbindungen des Typs Zr(oep)(salen). Mit Yttrium als Zentralmetall ergaben

sich mit den Systemen des Tetraphenylporphyrins jeweils die entsprechenden Pseudo-Sandwich-Komplexe als Lithium-Yttrate.<sup>[59]</sup>

In Tabelle 3.12 sind die Protonenresonanzen des zweikernigen-Ausgangskomplexes **3-Lu** gezeigt.

**Tab. 3.12:** <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **3-Lu** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>), Multiplizität in Klammern

Protonen	[Lu(OH)(H <sub>2</sub> O)(oep)] <sub>2</sub> ( <b>3-Lu</b> ), [ppm]
Methin-H	9.55 (s)
Methylen-H	3.76-4.12 (m)
Methyl-H	1.62-1.69 (t)
(OH/H <sub>2</sub> O)-H	-2.20 (bs)

Die Salicyliden-Protonen-Signale von Lu(oep)(Hshed) zeigen ein ähnliches Muster wie die der Tetraphenylporphyrin-Verbindungen. Die Methylen- und Methyl-Protonen des Octaethyl-Porphyrinsystems weisen Multipletts zwischen 3.8 und 4.0 ppm bzw. zwischen 1.6 und 1.8 ppm auf. Das Signal des Amin-Protons H5 des Liganden **7** liegt als Multiplett bei -3.2 ppm (Tab. 3.13).

**Tab. 3.13:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der Pseudo-Sandwich-Komplexe (300 MHz bzw. 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), Multiplizität in Klammern. Die Numerierung der Atome des Liganden **7** entspricht dem Schema 3.1

<b>Atom Pos.</b>	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm]
<b>1</b>	6.06 (s)	163.25
<b>3</b>	-0.01 (m), 1.11 (m)	55.98
<b>4</b>	-0.43 (m), 1.13 (m)	46.06
<b>5</b>	-3.2 (m)	-3.2
<b>6</b>	-0.47 (m), 0.44 (d)	43.88
<b>7</b>	1.09 (m), 1.49 (m)	54.99
<b>3'</b>	5.50 (t)	120.22
<b>4'</b>	6.88 (dt)	130.49
<b>5'</b>	6.13 (m)	111.32
<b>6'</b>	6.24 (m)	130.94
<b>Methin-</b>	9.99 (s)	100.19
<b>Methylen-</b>	3.80-3.97 (m)	18.82
<b>Methyl-</b>	1.67-1.79 (m)	17.80

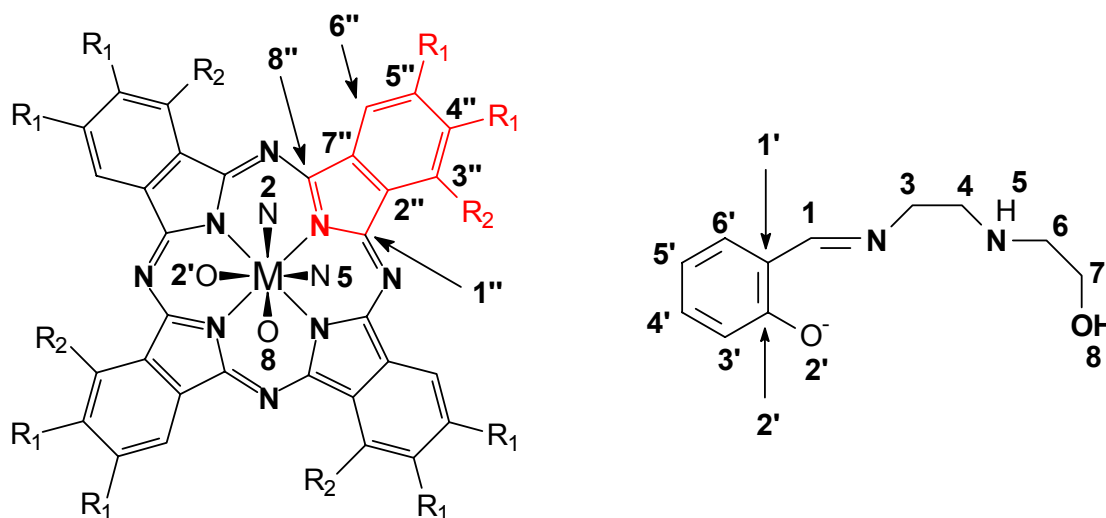
Im Vergleich zum zweikernigen Komplex **3-Lu** liegen die Methin-Protonen-Signale von **3A-Lu**, wie auch die Pyrrol-Signale der zuvor untersuchten tpp-(shed)-Verbindungen bei tieferem Feld gegenüber den Ausgangsverbindungen vor. Die breiten Multipletts der Methyl-Protonen-Signale im Bereich von 1.7 bis 1.8 ppm überlagern das Alkohol-Proton des Liganden, welches analog dem Spektrum von Lu(tpp)(Hshed) ein Signal bei ca. 1.7 ppm zeigen sollte. Die Auswertung des Integrals der Methyl-Protonen müßte normal 24 Protonen ergeben. Diese Anzahl wird überschritten, was eine Überlagerung mit dem OH-Proton **8** vermuten läßt.

### 3.5.6 Kernresonanzspektren der Phthalocyanine

Die dargestellten Pseudo-Sandwich-Komplexe des Octabutylthiophthalocyanins (**4A-Ln**) sowie die des Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanins (**5A-Ln**) weisen eine Vielzahl von starken Resonanzen im Bereich von 5 bis 0.5 ppm auf, die erstens von den Alkylsubstituenten des Phthalocyanins und zweitens vom (shed)-Liganden herrühren. Diese nicht ohne weiteres auswertbare Überlagerung wird bei den Verbindungen **5A-Ln** noch zusätzlich durch das Auftreten von Isomeren mit unterschiedlichen NMR-Spektren verstärkt, weshalb auf eine NMR-spektroskopische Auswertung verzichtet wurde.

Für die weitere Diskussion wird zunächst eine Indizierung der verschiedenen Atompositionen eingeführt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit das Phthalocyaninsystem und der Ligand getrennt aufgeführt sind (Schema 3.2).

**Schema 3.2:** Formeln der untersuchten Phthalocyaninate und Bezifferung der Atompositionen jeweils für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Der (shed)-Ligand (rechts) ist vom quadratisch antiprismatisch koordinierten Metallzentrum abgetrennt. Die Donor-Atome des (shed)-Liganden O2', N2, N5 und O8 sind doppelt aufgeführt.



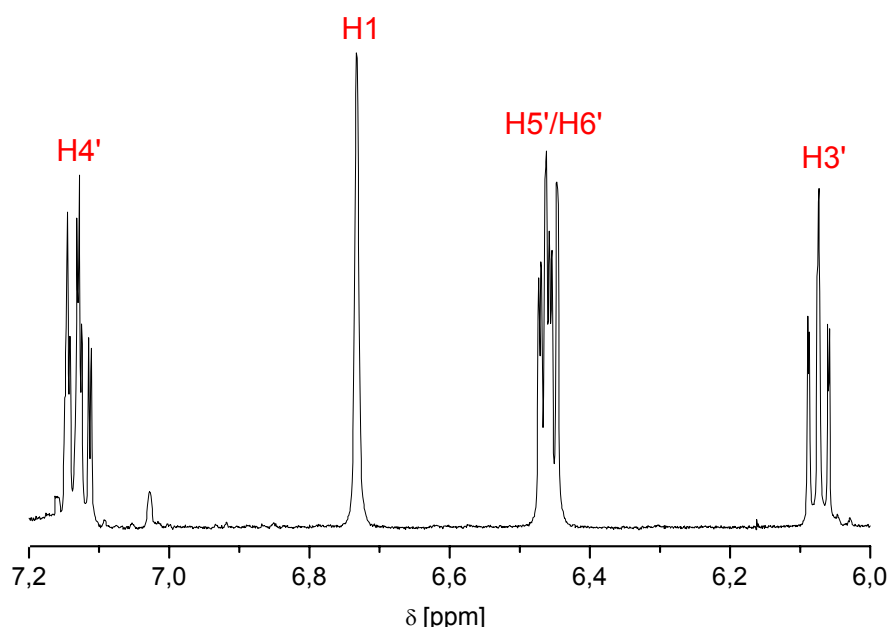
$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	Verbindung
H	H	Y(pc)(Hshed), <b>6A-Y</b>
SBU <sup>n</sup>	H	Y(oBuSpc)(Hshed), <b>4A-Y</b> Lu(oBuSpc)(Hshed), <b>4A-Lu</b>

### 3.5.6.1 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Yttrium-Phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Verbindung Y(pc)(Hshed)

Die Löslichkeit von **6-Y** in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln wie  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Py-d}_5$  oder  $\text{Tol-d}_8$  war nur sehr gering. Es gelang nicht, genügend Substanz für eine NMR-spektroskopische Auswertung aufzulösen. Aus diesem Grund mußte auf dieses Spektrum verzichtet werden. Die Löslichkeit des Yttrium-Phthalocyanins wurde durch die Einführung des (shed)-Liganden deutlich gesteigert, so daß von dem Komplex **6A-Y** nun ausreichende

Mengen gelöst werden konnten, was für eine  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -spektroskopische Auswertung genügte.

Im aromatischen Bereich des Spektrums von  $\text{Y}(\text{pc})(\text{Hshed})$  (**6A-Y**) zeigt sich eine Aufspaltung der Salicyliden-Protonen  $\text{H}3''/\text{H}6''$  und  $\text{H}4''/\text{H}5''$  jeweils in dem Verhältnis 1:1, was jeweils 8 Protonen entspricht. Die äußeren Protonen  $\text{H}4''/\text{H}5''$  zeigen ein Singulett bei 8.11 ppm, während die inneren Protonen  $\text{H}3''/\text{H}6''$  ein Multiplett zwischen 9.61 und 9.68 ppm liefern. Die Signale des komplexierten (shed)-Liganden ähneln den in den Porphyrinsystemen vorgefundenen. Analog zur Octaethylporphyrinverbindung **3A-Lu** wird eine Überlagerung der Salicyliden-Protonen-Signale  $\text{H}5'$  und  $\text{H}6'$  beobachtet (Abb. 3.24).



**Abb. 3.24:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Salicyliden-Signale von **6A-Y** (500 MHz,  $\text{Py-d}_5$ )

Wendet man sich dem Bereich der Methylenprotonen des (shed)-Liganden zu, so stellt man ebenfalls einen starken Einfluß des aromatischen Ringstroms des Phthalocyanin-Systems auf den Liganden fest, was mit einer Hochfeldverschiebung dieser Ligand-Signale einhergeht. Die genaue Zuordnung der einzelnen Protonen wurde durch  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren und durch den Vergleich mit der entsprechenden Porphyrinverbindung durchgeführt.

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Verbindung **6A-Y** sind jeweils vier scharfe Methylen-Kohlenstoff-Signale in einem Bereich von 60 bis 49 ppm zu erkennen, welche

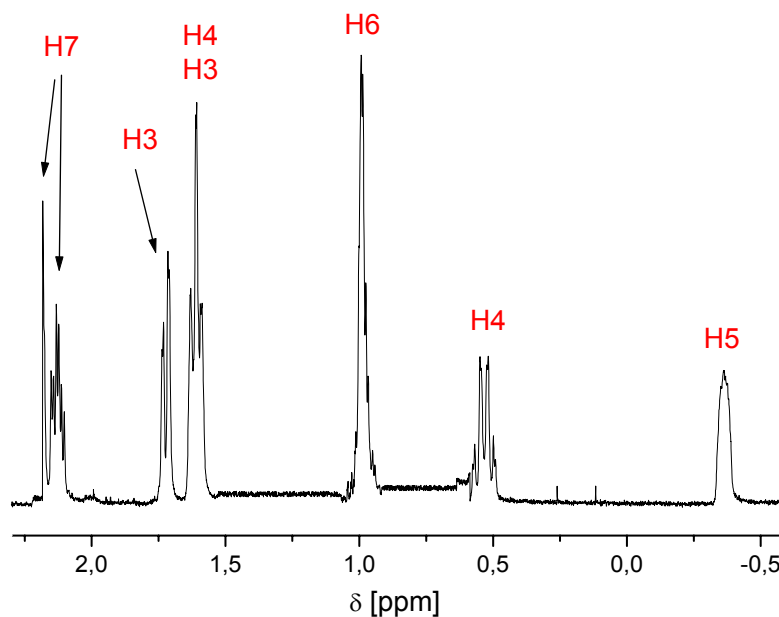


im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationspektrum jeweils mit der Lage der acht Protonen H3, H4, H6 und H7 korrelieren (Tab. 3.14).

**Tab. 3.14:**  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale (125 MHz,  $\text{Py-d}_5$ ) und  $^1\text{H}$ -Signale (500 MHz,  $\text{Py-d}_5$ ) der Methylengruppen von **6A-Y**

Atom-Position	3	4	6	7
<b>C-Atom</b> , $\delta$ [ppm]	60.15	50.65	49.73	58.92
<b>H-Atom</b> , $\delta$ [ppm]	1.72/1.61	1.61/0.55	0.99	2.18/2.00

In Abb. 3.25 sind die Methylen-Protonen-Signale des (shed)-Liganden und das Signal seines NH Protons H5 als Multipllett bei -0.36 ppm zu erkennen.



**Abb. 3.25:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **6A-Y** (500 MHz,  $\text{Py-d}_5$ ) mit Methylen- und NH-Protonensignalen des (shed)-Liganden

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome C1''/C8'' des Phthalocyanin-Grundgerüsts sowie C1'-Signale des (shed)-Liganden können wegen einer Überlagerung mit den Methin-Signalen des Lösungsmittels Pyridin nicht beobachtet werden. Stellt man Vergleiche zu dem Porphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplex **1A-Y** auf, so sollte die Resonanz von C1'' und C8'' bei ca.

151 ppm und die von C1' bei ca. 125 ppm liegen. Gut zu identifizieren sind dagegen die quartären Kohlenstoff-Atome des Phthalocyanin-Gerüsts C2'' und C7'' bei jeweils 134.24 ppm sowie das C-Atom C2' des Liganden bei 166,74 ppm. Das Methin-Kohlenstoff-Atom C1 der Imin-Gruppe des Schiff-Base-Liganden zeigt ein starkes Signal bei 166.18 ppm, dessen Lage als einziges unverändert im Vergleich zum unkomplexierten Liganden geblieben ist. In Tabelle 3.15 sind zur generellen Übersicht alle  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -spektroskopischen Daten zusammengefasst.

**Tab. 3.15:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale von **6A-Y** (500 MHz bzw. 125 MHz,  $\text{Py-d}_5$ ), Multiplizität in Klammern). Die Numerierung der Atome entspricht dem Schema 3.2.

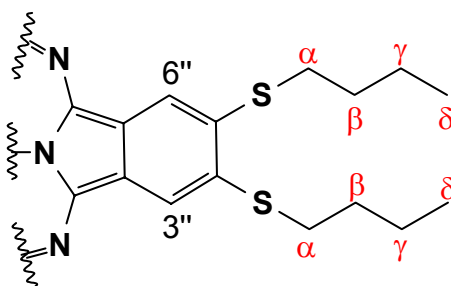
Atom Pos.	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm]
1	6.74 (s)	166.18
3	1.61 (d), 1.72 (m)	60.16
4	0.55 (t), 1.61 (t)	50.65
5	-0.36 (m)	---
6	0.99 (m)	49.73
7	2.0 (m), 2.18 (s)	58.92
3'	6.09 (dt)	114.92
4'	7.14 (dt)	133.81
5'	6.48 (m)	123.20
6'	6.46 (m)	134.47
2'	---	166.74
2''/7''	---	134.24
3''/6''	9.61-9.68 (m)	125.00
4''/5''	8.11 (s)	130.14

### 3.5.6.2 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Octakis(n-butylsulfanyl)phthalocyanin-Verbindungen

Die Metall-Komplexe des Octakis(n-butylsulfanyl)phthalocyanins **4** weisen eine deutlich bessere Löslichkeit in halogenierten alkyliischen Lösungsmitteln im

Gegensatz zu den Komplexen des unpolaren Phthalocyanins **6** auf. Sie haben jedoch den Nachteil, daß ihre starken Resonanzen im Alkyl-Bereich die (shed)-Ligand-Signale in diesem Bereich verdecken. Aus diesem Grund wird nun auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des metallfreien Phthalocyanin-Systems  $\text{H}_2(\text{oBuSpc})$  (**4**) und auf den metallierten Komplex **4-Y** näher eingegangen. Die Kennzeichnung der Alkyl-Thioether-Substituenten von **4** wird in Schema 3.3 vorgestellt.

**Schema 3.3:** Indizierung der Thioether-Atome des Phthalocyanins **4**



Das metallfreie  $\text{H}_2(\text{oBuSpc})$  (**4**) weist ein Singulett der Protonen-Signale  $6''/3''$  bei 8.45 ppm auf. Die Methylen- und Methyl-Signale des Thioether-Restes liegen jeweils als aufgelöste Triplets bzw. als Quartett vor. Durch die Metallierung von **4** mit Yttrium erfahren die Alkyl-Signale eine durchschnittliche Hochfeldverschiebung um ca. 0.2 ppm unter Erhalt ihrer Multiplizität (Tab. 3.16).

**Tab. 3.16:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Precursors\*,  $\text{H}_2(\text{oBuSpc})$  und  $\text{Y}(\text{oBuSpc})(\text{OH})$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)

Protonen	Precursor*	$\text{H}_2(\text{oBuSpc})$ ( <b>4</b> )	$\text{Y}(\text{oBuSpc})(\text{OH})$ ( <b>4-Y</b> )
$6''/3''$	7.41	8.45	9.23 (s)
$\alpha$	3.02 (t)	3.42 (t)	3.38 (t)
$\beta$	1.74 (q)	2.25 (q)	1.82 (q)
$\gamma$	1.53 (q)	1.77 (q)	1.68 (q)
$\delta$	0.95 (t)	1.128 (t)	1.064 (t)

\* Precursor : 4.5-Bis(butylthio)-1.2-dicyanobenzol

Von den Verbindungen **4A-Y** und **4A-Lu** zeigen die 3'' und 6'' Protonen des Phthalocyanin-Grundgerüsts jeweils ein Multiplett zwischen 9.23 und 9.33 ppm. Die Protonen des Thio-Ethers weisen jeweils breite Signale bei ca. 3.51 ppm ( $\alpha$ -H), 2.02 ppm ( $\beta$ -H), 1.75 ppm ( $\gamma$ -H), 1.13 ppm ( $\delta$ -H) auf und haben durch die Komplexierung mit dem (shed)-Liganden ihre Multiplizität gegenüber den in Tab 3.16 gezeigten Daten verloren, was auf die Rotation beider Liganden gegeneinander zurückzuführen ist (Tab. 3.17).

**Tabelle 3.17:**  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^1\text{H}$ -Signale (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Thio-Ether-Atome von **4A-Y** und **4A-Lu**. Die angegebenen Protonenresonanzen zeigen jeweils Multipletts auf.

Atom-Position	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
<b>C-Atom, <math>\delta</math> [ppm]</b>				
<b>4A-Y</b>	33.61	30.87	22.44	13.88
<b>4A-Lu</b>	33.63	30.99	22.45	13.90
<b>H-Atom, <math>\delta</math> [ppm]</b>				
<b>4A-Y</b>	3.50 (16H)	2.00 (16H)	1.74 (16H)	1.10 (24H)
<b>4A-Lu</b>	3.51 (16H)	2.02 (16H)	1.75 (16H)	1.13 (24H)

Im Bereich der Salicyliden-Signale kann eine Aussage über die Multiplizität der einzelnen Protonen-Signale getroffen werden. In Tabelle 3.18 sind diese  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Verbindungen **4A-Y** und **4A-Lu** aufgelistet.

**Tabelle 3.18:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Salicyliden-Protonen von Verbindung **4A-Y** und **4A-Lu**. (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Soweit nicht anders in Klammern angegeben, entsprechen die Signale Multipletts.

Atom-Position	H3'	H4'	H5'	H6'	H1
<b>4A-Y</b> , $\delta$ [ppm]	5.95 (t)	7.00 (t)	6.02	6.30	6.71 (s)
<b>4A-Lu</b> , $\delta$ [ppm]	6.00	7.05	6.07	6.33	6.75 (s)

Das Amin-H5-Signal des (shed)-Liganden liegt in der Verbindung **4A-Y** bei -1.24 ppm und in Verbindung **4A-Lu** bei -1.26 ppm.

## 4. Kristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse hat sich heutzutage zu einer Standardmethode bei der Untersuchung von anorganischen und organischen Verbindungen entwickelt. Durch neue Registriergeräte, wie z. B. Flächenzähler oder CCD-Kamera zur Detektion, konnten die Meßzeiten enorm verkürzt werden. Für die Grundlagen der Röntgenbeugung und die Auswertung der Meßergebnisse sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[106]</sup>

Der größte Zeitaufwand liegt in der Darstellung geeigneter Einkristalle. Dies trifft vor allem bei den hier dargestellten Porphyrin- und Phthalocyanin-Systemen zu. Möglichkeiten der Kristallisation sind: Verdunstungs-, Abkühlungs- und Diffusionskristallisation.

In dieser Arbeit gelang die Züchtung von Einkristallen mit letztgenannter Methode. Hierbei wurden Einkristalle durch direkte Diffusion von Ethanol in eine Lösung des Tetrapyrrol-Derivates in Chloroform oder Toluol erhalten. Fast alle Messungen an den Kristallen wurden bei -100 °C durchgeführt, um einer Desolvation vorzubeugen und um die thermischen Auslenkungsparameter möglichst gering zu halten.

Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-97 und die anschließende Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-97.<sup>[107]</sup> Die Wasserstoffatome in allen gelösten Strukturen wurden auf idealisierten Positionen isotrop und die Metall- sowie Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atome anisotrop verfeinert.

Die Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Gd**, **1A-Eu** und **6A-Y** wurden röntgenographisch untersucht. Versuche, die Beugungsdiagramme des tetrasubstituierten Phthalocyanins **5A-Lu** kristallographisch auszuwerten scheiterten. Es wurden zwei Kristallsorten mit unterschiedlichem Habitus gefunden. Die Strukturen der beiden Formen konnten jedoch nicht zufriedenstellend gelöst werden ( $R_1 > 10\%$  in beiden Fällen). Neuere röntgenographische Untersuchungen des Phthalocyanin-Systems **5** mit  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  und  $Co^{2+}$  als Zentralmetall werden in einer Arbeit von Ng et al.<sup>[90]</sup> in Kürze veröffentlicht.

## 4.1 Kristallstrukturen der Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Verbindungen

Kristallstrukturanalysen der Lanthanoid-Mono-Tetraphenylporphyrinate sind neben den seit den 70-iger Jahren bekannten Sandwich-Komplexen (Kap. 1.3) Gegenstand der aktuellen Forschung. Erkenntnisse auf diesem Gebiet sind vor allem Coutsolelos et al.,<sup>[108]</sup> Orpen et al.,<sup>[109]</sup> und Mak et al.<sup>[53]</sup> zu verdanken.

Nach dem jetzigen Kenntnisstand wurden Mono-Tetraphenylporphyrin-Verbindungen des Lutetiums, Europiums und Gadoliniums noch nicht kristallographisch untersucht. Komplexe von Metall(III)-(5,10,15,20-Tetrakis-*p*-methoxyphenyl}porphyrinen) (M = Y, Yb, Er) mit THF-Lösungsmittelmolekülen als Axial-Liganden sind bekannt.<sup>[53]</sup>

In Tabelle 4.1 sind die untersuchten Verbindungen Lu(tpp)(Hshed) (**1A-Lu**), Gd(tpp)(Hshed) (**1A-Gd**) und Eu(tpp)(Hshed) (**1A-Eu**), deren Lösungsmittel und Raumgruppe gegenübergestellt.

**Tab. 4.1:** Für die Kristallisation verwendete Lösungsmittel, Raumgruppen und Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z) der röntgenographisch untersuchten Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexe **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu**.

Verbindung	Z	Lsgm.	Raumgruppe
Lu(tpp)(Hshed)	4	Tol/EtOH	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c (Nr. 14), monoklin
Gd(tpp)(Hshed)	2	CHCl <sub>3</sub> /EtOH	P-1 (Nr. 2), triklin
Eu(tpp)(Hshed)	2	CHCl <sub>3</sub> /EtOH	P-1 (Nr. 2), triklin

Eine in einem Rollrandgläschen bereitete Lösung von 40 mg **1A-Lu** in 8 ml Toluol wurde in ein verschließbares Gefäß gestellt und vorsichtig mit 120 ml Ethanol überschichtet. Über einen Zeitraum von zwei Wochen entstanden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Kristallisation der Verbindungen **1A-Gd** und **1A-Eu** erfolgte unter gleichen Bedingungen, nur wurde anstatt Toluol Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Die Daten der

Strukturbestimmung von **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu** sind in den Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 zusammengefaßt.

**Tabelle 4.2:** Kristalldaten und Strukturlösung von **1A-Lu** aus Toluol/Ethanol

Empirische Formel	$C_{57}H_{49}LuN_6O_3 = Lu(tpp)(Hshed) \cdot EtOH$
Molekulargewicht der Formeleinheit	1040,99 g/mol
Meßtemperatur	137(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 13.310(3) \text{ Å}$ $b = 13,974(3) \text{ Å}, \beta = 90.11(3)^\circ$ $c = 26.380(5) \text{ Å}$
Volumen der Elementarzelle	$4906,4(17) \text{ Å}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Dichte	$1.409 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2.063 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2112.0
Thetabereich der Meßdaten	1.66 bis 30.16
HKL-Bereich	$0 \leq h \leq 18, -19 \leq k \leq 0$ $-37 \leq l \leq 37$
Gemessene Reflexe	13858
Unabhängige Reflexe	11097
Vollständigkeit bis Theta= 30.16	96.6 %
Verfeinerungsmethode	Full Matrix Least Squares auf der Basis von $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	13858 / 0 / 552
Goodness-of-fit auf der Basis $F^2$	1.090
Endgültige R-Werte	$R1 = 0.0412 \quad wR2 = 0.1011$
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.0588 \quad wR2 = 0.1082$
Max./min. Restelektronendichte	1.334 und $-1.191 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



**Tabelle 4.3:** Kristalldaten und Strukturlösung von **1A-Gd** aus Chloroform/Ethanol

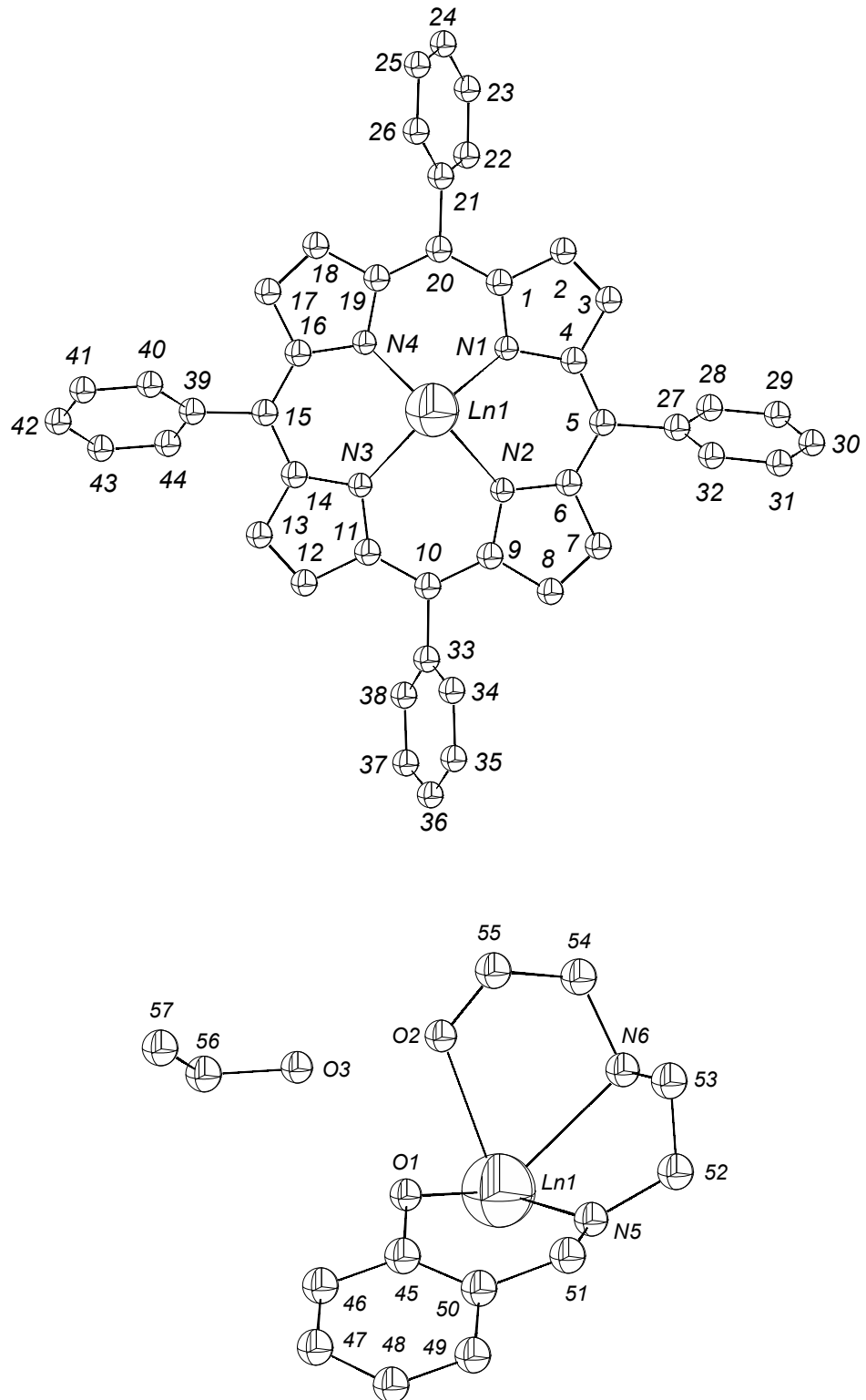
Empirische Formel	$C_{58}H_{50}Cl_3GdN_6O_3 = Gd(tpp)(Hshed) \cdot EtOH \cdot CHCl_3$
Molekulargewicht der Formeleinheit	1142.64 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71069 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)
Gitterparameter	$a = 10.324(2) \text{ Å} \quad \alpha = 102.01(60)^\circ$ $b = 10.830(3) \text{ Å} \quad \beta = 96.62(40)^\circ$ $c = 24.214(6) \text{ Å} \quad \gamma = 98.19(10)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2591.7(11) \text{ Å}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte	$1.464 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$1.485 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1158.0
Thetabereich der Meßdaten	1.95 bis 30.04
HKL-Bereich	$0 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15$ $-34 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	14941
Unabhängige Reflexe	12444
Vollständigkeit bis Theta= 30.04	98.3 %
Verfeinerungsmethode	Full Matrix Least Squares auf der Basis $F^2$
Daten/Restraints/Parameter	14941 / 0 / 648
Goodness-of-fit auf der Basis von $F^2$	1.032
Endgültige R-Werte	R1= 0.0542    wR2= 0.1364
R-Werte (für alle Daten)	R1= 0.0696    wR2= 0.1464
Max./min. Restelektronendichte	2.545 und $-1.790 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

**Tabelle 4.4:** Kristalldaten und Strukturlösung von **1A-Eu** aus Chloroform/Ethanol

Empirische Formel	$C_{58}H_{50}Cl_3EuN_6O_3 = Eu(tpp)(Hshed) \cdot EtOH \cdot CHCl_3$
Molekulargewicht der Formeleinheit	1137.35 g/mol
Meßtemperatur	137(2) K
Wellenlänge	0.71359 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1 (Nr. 2)
Gitterparameter	a= 10.337(2) Å $\alpha$ = 101.96(71) b= 10,838(3) Å $\beta$ = 96.68(41) c= 24.229(7) Å $\gamma$ = 98.24(51)
Volumen der Elementarzelle	2598.0 Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Dichte	1.454 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.412 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1156
Thetabereich der Meßdaten	1.95 bis 30.10°
HKL-Bereich	0 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15 -34 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe	14873
Unabhängige Reflexe	11467
Vollständigkeit bis Theta= 30.10°	97.7 %
Verfeinerungsmethode	Full Matrix Least Squares auf der Basis von F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	14873 / 0 / 588
Goodness-of-fit auf der Basis von F <sup>2</sup>	1.011
Endgültige R-Werte	R1= 0.0620    wR2= 0.1574
R-Werte (für alle Daten)	R1= 0.0875    wR2= 0.1721
Max./min. Restelektronendichte	2.569 und -1.769 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

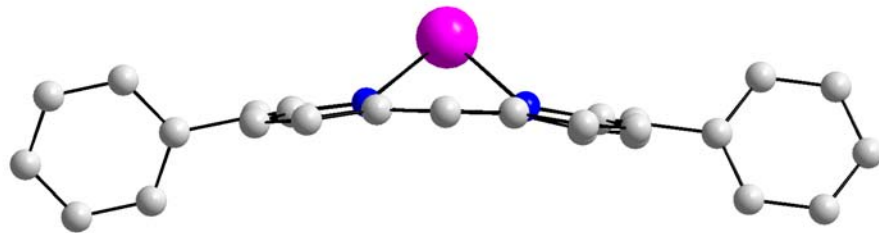
Eine Zuordnung der einzelnen Atome dieser röntgenographisch aufgenommen Porphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexe erfolgt nach dem Schema 4.1.

**Schema 4.1:** Numerierung der Atome der röntgenographisch untersuchten Lanthanoid-Pseudo-Sandwich-Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu**. Das Porphyrin-System ist aus Gründen der Übersichtlichkeit vom (shed)-Ligand-System getrennt aufgeführt (Ln = Lu, Gd, Eu)



Vergleicht man in den Tabellen 4.2 und 4.3 der Strukturbestimmung von **1A-Gd** bzw. **1A-Eu** die Raumgruppen (beide P-1), das Kristallsystem (beide triklin) und die annähernd gleichen Zelldimensionen untereinander, so erkennt man sofort die Isomorphie dieser beiden Verbindungen. Abweichend hierzu findet man bei der Verbindung **1A-Lu** ein monoklines Kristallsystem. Im folgenden wird auf die Strukturen der einzelnen Verbindungen näher eingegangen.

Den hier röntgenographisch untersuchten Lanthanoid-Porphyrin-Komplexen ist gemeinsam, daß der Metall-Ionenradius für die Kavität des Porphyrin-Systems zu groß ist.<sup>[97]</sup> Dies bedeutet, daß die jeweiligen Lanthanoid-Ionen deutlich über der durch die vier Pyrrol-N-Atome gebildeten quadratischen Ebene liegen. Dies wiederum verursacht eine sog. Sattelkonformation des Porphyrin-Grundgerüsts (Abb. 5.1).



**Abb. 4.1:** Beispiel einer Sattelkonformation anhand **1A-Lu**

Weiterhin bilden die Ebenen der Phenylringe mit der  $N_4$ -Ebene des Porphyrins jeweils verschiedene Torsionswinkel aus. Ebenso nimmt der Abstand der Lanthanoid-Ionen zur  $N_4$ -Ebene des Porphyrinsystems mit steigendem Ionenradius des Zentralmetalls zu. So beträgt der Abstand vom Lutetium-Ion zur  $N_4$ -Ebene 121 pm, während er vom Gadolinium-Ion zur  $N_4$ -Ebene auf 132 pm ansteigt (Tab. 4.5).

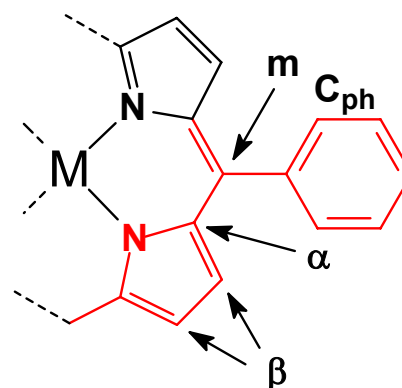
**Tab. 4.5:** Abstände der Lanthanoid-Ionen zur Porphyrin- $N_4$ -Ebene sowie Ionenradien der Zentralmetalle ( $r_i$ ) und Torsionswinkel  $\Theta$  der Ebenen der Phenylgruppen zur  $N_4$ -Porphyrin-Ebene.

	<b>Lu(tpp)(Hshed) (1A-Lu)</b>	<b>Gd(tpp)(Hshed) (1A-Gd)</b>	<b>Eu(tpp)(Hshed) (1A-Eu)</b>
<b><math>r_i^*</math> [pm]</b>	97	106	107
<b><math>d(\text{Lu-N}_4)</math> [pm]</b>	121	130	132
<b><math>\Theta</math> [°]</b>	65.7, 65.8, 68.1, 71.3	56.8, 61.3, 61.5, 61.6	56.8, 60.8, 61.3, 62.7

\* Für Metallionen der Koordinationszahl 8<sup>[80]</sup>

Für die weitere Bestimmung der einzelnen Atomabstände im Porphyrin-Grundgerüst der Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Eu** und **1A-Gd** dient das Schema 4.2.

**Schema 4.2:** Formelausschnitt eines Tetraphenylporphyrinats zur Zuordnung der Atompositionen

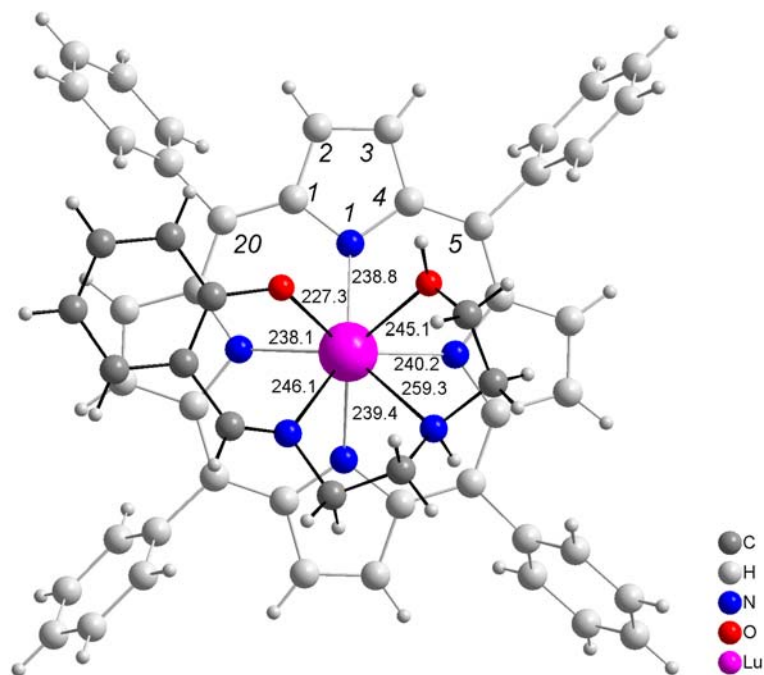


Unabhängig der einzelnen Verbindungen weisen die Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstände im Porphyrin-Grundgerüst annähernd dieselben Werte auf. Aufgrund der verschiedenen Ionengrößen der Lanthanoid-Ionen beträgt der gemittelte Bindungsabstand des relativ kleinen Lutetium(III)-Ions 240 pm zu den Pyrrol-Stickstoff-Atomen des Porphyrin-Systems und der des Gadolinium(III)-Ions 246 pm. In Tabelle 4.6 sind die gemittelten Bindungsabstände des Porphyrin-Grundgerüsts der Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu** aufgelistet.

**Tab. 4.6:** Gemittelte Bindungsabstände  $d_{AB}$  des Porphyrin-Grundgerüsts der Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu** [pm]

	Lu(tpp)(Hshed) (1A-Lu)	Gd(tpp)(Hshed) (1A-Gd)	Eu(tpp)(Hshed) (1A-Eu)
<b>Lu-N<sub>porph</sub></b>	240	245	246
<b>C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub></b>	145	145	144
<b>C<sub>m</sub>-C<sub>α</sub></b>	141	141	141
<b>C<sub>ph</sub>-C<sub>ph</sub></b>	139	139	139
<b>C<sub>α</sub>-N<sub>porph</sub></b>	138	138	138
<b>C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub></b>	135	135	136
<b>C<sub>m</sub>-C<sub>ph</sub></b>	152	152	152

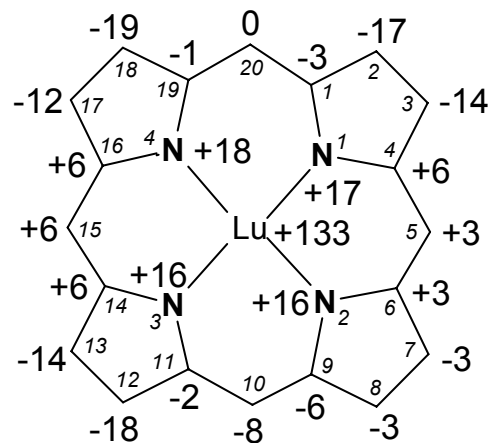
Bisher wurden nur die Porphyrin-Grundgerüste der Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Eu** und **1A-Gd** besprochen. Fügt man nun den (shed)-Ligand-Teil hinzu, so ergibt sich die, am Beispiel von **1A-Lu**, gezeigte Gesamtstruktur (Abb. 4.2). Die angenähert quadratisch antiprismatische Koordination des Lutetium-Ions ist hierbei zu erkennen.



**Abb. 4.2:** Aufsicht von **1A-Lu**, Bindungslängen in [pm], Atombezeichnung kursiv

Eine weitere, wichtige Bezugsebene ist die mittlere Ebene sämtlicher C- und N-Atome des Porphyringerüsts, die  $C_{20}N_4$ -Ebene. Die Abweichung der einzelnen Atomlagen von dieser Ebene nach oben (+) oder nach unten (-) ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Mit Hilfe dieser Werte kann man sich ein gutes Bild von der Verzerrung des Porphyrin-Grundgerüsts machen.

**Abb. 4.3:** Abweichungen der Atomlagen des Porphyringerüsts von der  $C_{20}N_4$ -Ebene in [pm] (Atom-Bezifferung kursiv).



Dem (shed)-Liganden in diesen Pseudo-Sandwich-Komplexen kann keine quadratische Ebene der Donor-Atome zugeordnet werden, denn sie weisen erstens jeweils unterschiedliche Bindungsabstände zu den Lanthanoid-Ionen auf und können zweitens aufgrund ihrer durch die Komplexbildung konstitutionell vorgegebenen Bindungslängen und Winkel nicht eine perfekt quadratische Struktur ausbilden.

Die Lanthanoid-Donoratom-Abstände nehmen in der Reihenfolge des Salicyliden-Sauerstoff-Atoms (O1), des primären alkoholischen-Sauerstoff-Atoms (O2), des Aldimin-Stickstoff-Atoms (N5) und des Amin-Stickstoff-Atoms (N6) ständig zu (Tab. 4.7). Dies bedeutet eine „Schräglage“ des Liganden bezüglich der  $N_4$ -Ebene des Porphyrinsystems.

**Tab. 4.7:** Bindungsabstände  $d_{AB}$  [pm] des (shed)-Ligand-Systems von **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu**. Die Numerierung der Atome erfolgt nach Schema 4.1.

	<b>Lu(tpp)(Hshed) (1A-Lu)</b>	<b>Gd(tpp)(Hshed) (1A-Gd)</b>	<b>Eu(tpp)(Hshed) (1A-Eu)</b>
<b>C45-C50</b> *)	139	137	139
<b>C45-O1</b>	139	136	145
<b>C50-C51</b>	149	148	149
<b>C51-N5</b>	126	126	125
<b>N5-C52</b>	151	149	148
<b>C52-C53</b>	148	143	144
<b>C53-N6</b>	146	144	144
<b>N6-C54</b>	153	156	157
<b>C54-C55</b>	146	142	140
<b>C55-O2</b>	141	138	139
<b>Ln-O1</b>	227	232	233
<b>Ln-O2</b>	245	252	254
<b>Ln-N5</b>	246	253	254
<b>Ln-N6</b>	259	266	268

\*) jeweils gemittelte Werte

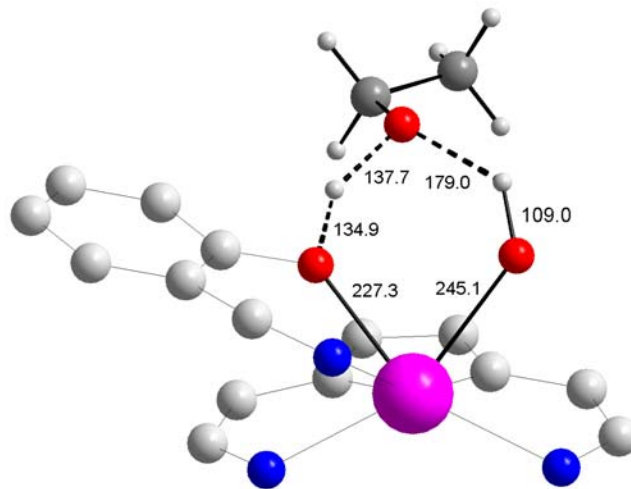
Die gemittelten Bindungsabstände der koordinierten Atome des (shed)-Liganden betragen zum Lutetium-Ion 244 pm, zum Gadolinium-Ion 151 pm und zum Europium-Ion 252 pm.

Die starke Hochfeldverschiebung des Amin-Protons in den NMR-Spektren (siehe Kap. 3.5) aller dargestellten Porphyrin- und Phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Komplexe läßt sich durch die Kristallstrukturanalysen dieser Verbindungen erklären. Der hierbei ermittelte Abstand von z. B. Lutetium zu dem Amin-Proton des Schiff-Base-Liganden beträgt 299 pm und stellt somit den



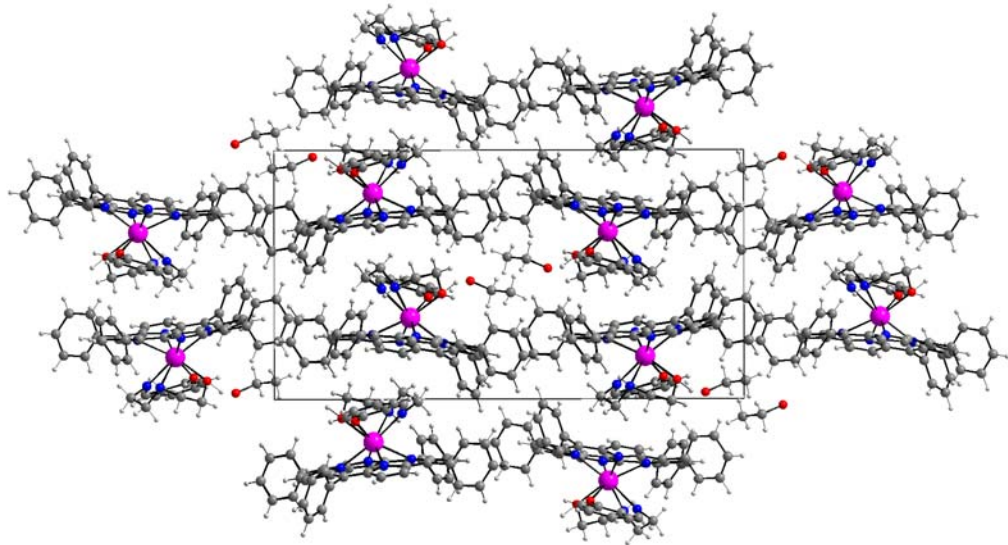
kürzesten Abstand aller sonstigen Protonen des (shed)-Liganden zum Zentralmetall dar. Das erklärt die starke Abschirmung des Amin-Protons durch das Porphyrinsystem.

Obwohl die Verbindung **1A-Lu** aus Toluol und Ethanol kristallisiert wurde, wird nur das polarere Molekül Ethanol in die Struktur eingebunden. So zeigen sich in der Kristallstruktur Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Ethanol-Molekül und den zwei Sauerstoff-Atomen des Liganden (Abb. 4.4).



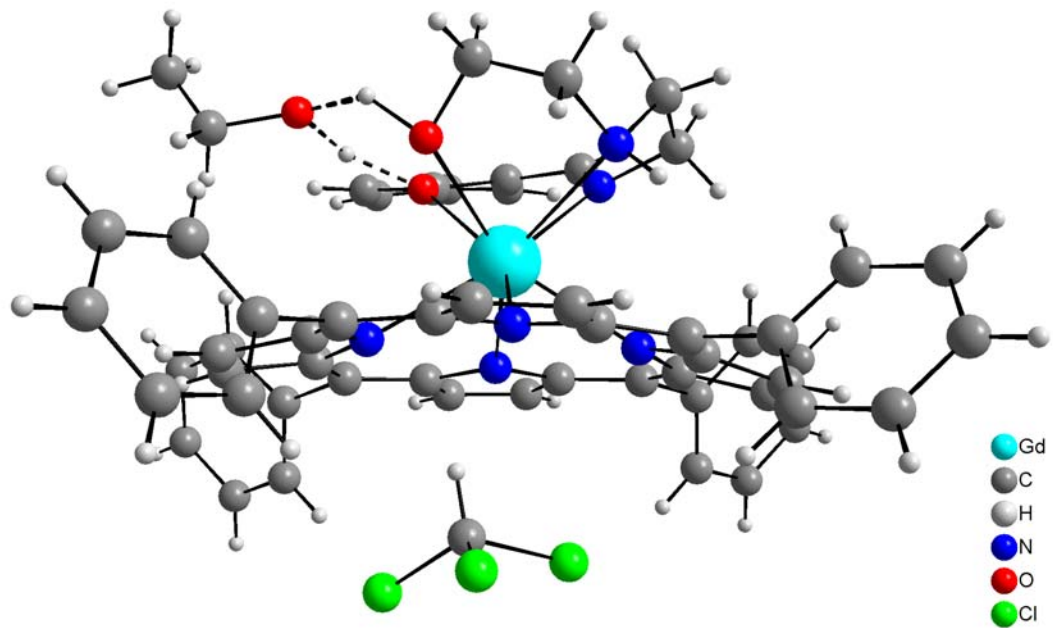
**Abb. 4.4:** Ausschnitt der Seitenansicht der Molekülstruktur von **1A-Lu** zur Verdeutlichung der Wasserstoff-Brückenbindungen des Ethanol-Moleküls zu den O-Atomen des Hydroxyethylrests und des Salicylidenrests des (shed)-Liganden (Abstände sind in pm angegeben)

In der monoklinen Elementarzelle sind jeweils vier Formeleinheiten Lu(tpp)(Hshed) (**1A-Lu**) enthalten. Die Porphyrin-Einheiten liegen in einer Reihe mit jeweils abwechselnd nach oben und nach unten liegenden (shed)-Liganden. In dem durch die vier Porphyrinsysteme entstandenem Hohlraum befinden sich die Ethanol-Lösungsmittelmoleküle. In Abb. 4.5 ist die faßt tetragonale ( $\beta = 90.1^\circ$ ) Elementarzelle mit Blick auf die bc-Ebene gezeigt.



**Abb. 4.5:** Ansicht der Elementarzelle von **1A-Lu** mit Blick auf die *b-c*-Ebene

Zur Kristallisation der isotypen, triklinen Verbindungen **1A-Gd** und **1A-Eu** wurde ein Chloroform/Ethanol-Gemisch verwendet. Es ist nun zu beobachten, daß sich auch Chloroform neben Ethanol in das Kristallgitter einbaut. Die in der Struktur von **1A-Lu** beobachteten Wasserstoff-Brückenbindungen des Ethanol-Sauerstoff-Moleküls zu den beiden Sauerstoff-Atomen des Schiff-Base-Liganden sind auch hier zu beobachten. In Abbildung 4.6 ist die Struktur von **1A-Gd** gezeigt. Die jeweils gestrichelten Bindungen geben die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen Ethanol und dem (shed)-Liganden an. Auf eine Präsentation der zu **1A-Gd** isomorphen Verbindung **1A-Eu** wurde verzichtet.



*Abb. 4.6: Molekülstruktur von 1A-Gd mit Anordnung der Solvatmoleküle Ethanol und Chloroform*

## 4.2 Kristallstruktur des Phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Komplexes

Die geringe Löslichkeit unsubstituierter Phthalocyanin-Derivate in organischen Lösungsmitteln erschwerte die Gewinnung eines geeigneten Einkristalls von **6A-Y**.

Eine in einem Rollrandgläschen bereitete Lösung von 10 mg **6A-Y** in 10 ml Benzol wurde in ein verschließbares Gefäß gestellt und vorsichtig mit 120 ml Ethanol überschichtet. Über einen Zeitraum von vier Wochen entstanden durch Diffusionskristallisation für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

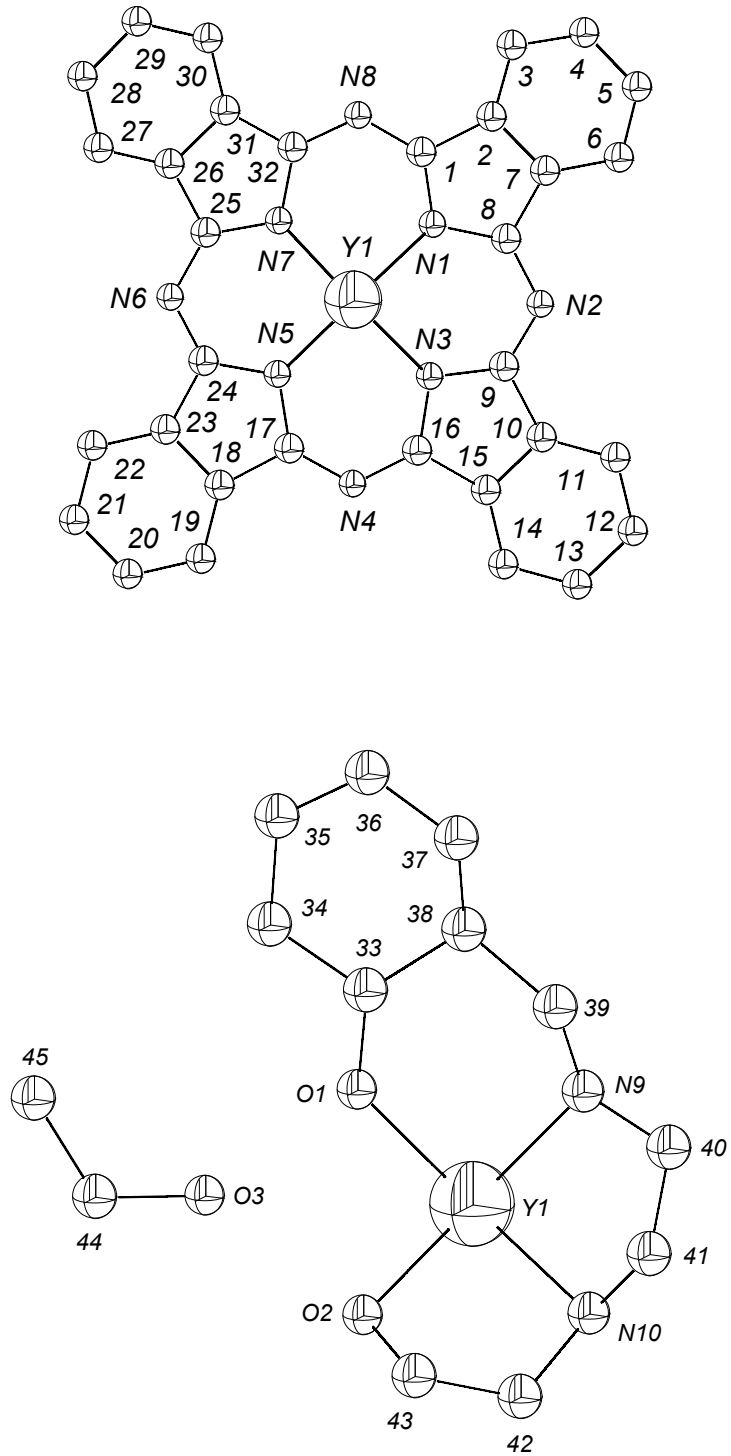
Die Daten der Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

**Tab. 4.8:** Kristalldaten und Strukturlösung von **6A-Y** aus Benzol/Ethanol

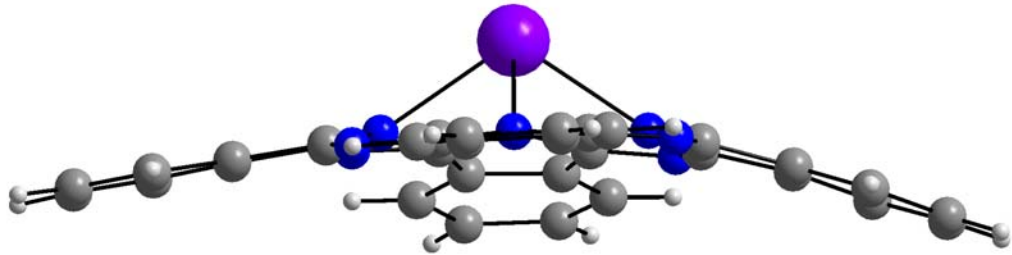
Empirische Formel	$C_{45}H_{36}N_{10}O_3Y = Y(pc)(Hshed) \cdot EtOH$
Molekulargewicht der Formeleinheit	853.75 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 21/c
Gitterparameter	a= 24.615(5) Å b= 12.080(2) Å $\beta$ = 131.74(3)° c= 35.248(7) Å
Volumen der Elementarzelle	7821 (3) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Dichte	1.450 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.584 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3512
Thetabereich der Meßdaten	1.55 bis 27.14°
HKL-Bereich	-31<=h<=31, -15<=k<=15 -45<=l<=45
Gemessene Reflexe	119907
Unabhängige Reflexe	17268
Verfeinerungsmethode	Full Matrix Least Squares auf der Basis von F <sup>2</sup>
Daten/Restraints/Parameter	17268 / 0 / 1065
Goodness-of-fit auf der Basis F <sup>2</sup>	0.955
Endgültige R-Werte	R1= 0.0810    wR2= 0.1924
R-Werte (für alle Daten)	R1= 0.1458    wR2= 0.2250
Max./min. Restelektronendichte	1.801 und -1.167 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

Eine Zuordnung der einzelnen Atome dieses röntgenographisch aufgenommen Phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Komplexes erfolgt nach dem Schema 4.3.

**Schema 4.3:** Numerierung der Atome des röntgenographisch untersuchten Yttrium-Phthalocyanin-Pseudo-Sandwich-Komplexes **6A-Y**. Das Phthalocyanin-System ist aus Gründen der Übersichtlichkeit vom (shed)-Ligand-System getrennt aufgeführt.



Das Yttrium(III)-Ion befindet sich analog zu den bisher untersuchten Porphyrin-Systemen über der durch die vier Stickstoffatome der Isoindol-Gruppen erzeugten quadratischen N<sub>4</sub>-Ebene des Phthalocyanin-Systems. Wie bei den Porphyrinaten findet man eine deutliche Sattelformation des Phthalocyanin-Grundgerüsts (Abb. 4.7).



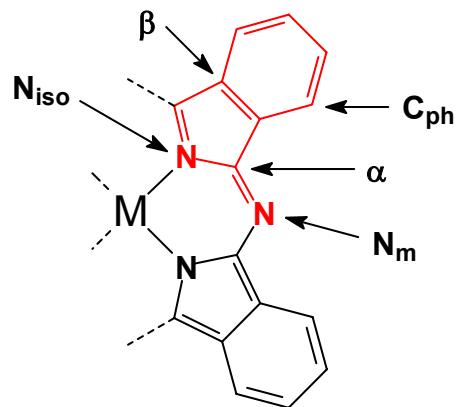
**Abb. 4.7:** Sattelformation des Fragments von **6A-Y** (Seitenansicht)

Der Abstand der N<sub>4</sub>-Ebene zum Yttrium-Ion ( $r_i = 102$  pm für KZ = 8) beträgt 131 pm. Vergleicht man hierzu den Abstand des Lutetium-Atoms ( $r_i = 97$  pm für KZ = 8) zu der N<sub>4</sub>-Ebene von der Porphyrinverbindung **1A-Lu**, so liegt dieser bei 121 pm. Diese Differenz von 10 pm beruht neben dem größeren Ionenradius des Yttriums auf der kleineren Kavität des Phthalocyanins im Vergleich zu den Porphyrin-Verbindungen, was allgemein mit einem größeren Metall-N<sub>4</sub>-Abstand bei den Phthalocyaninaten einhergeht.

So beträgt die Fläche des durch die vier Pyrrol-Stickstoff-Atome gebildeten Quadrats bei den Tetraphenylporphyrinaten **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu** jeweils ca.  $8.46 \text{ \AA}^2$  und bei dem Phthalocyanin **6A-Y** nur  $7.82 \text{ \AA}^2$ .

Die allgemeine Bezeichnung der Phthalocyanin-Atome erfolgt nach dem Schema 4.2.

**Schema 4.4:** Formelausschnitt des Phthalocyaninats **6A-Y** zur Zuordnung der Atompositionen



Die gemittelten Bindungsabstände des Phthalocyanin-Systems von **6A** sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.

**Tab. 4.9:** Gemittelte Bindungsabstände  $d_{AB}$  [pm] im Yttrium-Phthalocyaninat **6A-Y**

<b>Y-N<sub>iso</sub></b>	239	<b>C<sub>ph</sub>-C<sub>ph</sub></b>	140
<b>C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub></b>	147	<b>N<sub>iso</sub>-C<sub>α</sub></b>	137
<b>N<sub>m</sub>-C<sub>α</sub></b>	133		

Der gemittelte Bindungsabstand der koordinierten Stickstoff- und Sauerstoff-Atome des (shed)-Liganden zum Yttrium-Ion beträgt 245 pm.

Die jeweiligen Bindungslängen innerhalb des Schiff-Base-Liganden **7** sind in Tabelle 4.10 zusammengefaßt.

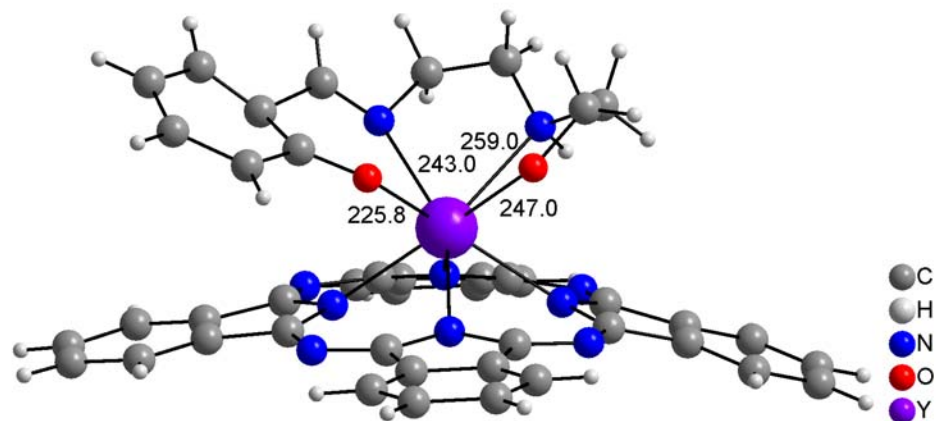
**Tab. 4.10:** Bindungsabstände  $d_{AB}$  [pm] des (shed)-Liganden von **6A-Y**

<b>Y1-O1</b>	226	<b>N9-C40</b>	146
<b>C33- C38</b> *)	139	<b>C40-C41</b>	151
<b>C33-O1</b>	134	<b>C41-N10</b>	145
<b>C38-C39</b>	143	<b>N10-C42</b>	152
<b>C39-N9</b>	127	<b>C42-C43</b>	133
		<b>C43-O2</b>	140

\*) gemittelter Wert

Die gemittelte Bindungslänge vom Yttrium zum Salicyliden-Sauerstoff-Atom (O1) des (shed)-Liganden beträgt 226 pm, zum Aldimin-Stickstoff-Atom (N9) 243 pm, zum Amin-Stickstoff-Atom (N10) 259 pm und zum alkoholischen Sauerstoff-Atom (O2) 247 pm.

Ebenso wie bei den bisher untersuchten Porphyrinaten ist das Lösungsmittelmolekül Ethanol in die Kristallstruktur eingebaut und befindet sich ebenfalls in dem durch die beiden Sauerstoff-Atome des Liganden **7** erzeugten „polaren Bereich“. Im Unterschied zu den schon vorgestellten Porphyrinstrukturen gelang es bei der Auswertung dieser Struktur nicht, die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Ethanol-Sauerstoff-Atom O3 und den beiden (shed)-Ligand-Sauerstoffatomen O1 und O2 zu lokalisieren. Die ebenfalls annähernd quadratisch-antiprismatische Koordination des Yttrium-Ions ist in Abb. 4.9 gezeigt.



**Abb. 4.9:** Seitenansicht der Molekülstruktur von **6A-Y**, Bindungslängen in [pm].



## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Charakterisierung zweier Klassen von Porphyrin- und Phthalocyanin-Komplexen achtfach koordinierter, drei- und vierwertiger Lanthanoid-Ionen, sowie die des Yttriums und Zirkoniums beschrieben. Diese Klassen sind: 1. Metall-Mono-Tetrapyrrol-Komplexe, die im Fall der verwendeten Porphyrinsysteme jeweils  $\mu$ -hydroxy- $\mu$ -aqua-verbrückte Zweikern-Komplexe ausbilden, und 2. Pseudo-Sandwich-Verbindungen, in denen jeweils ein Metall-Ion mit einem Tetrapyrrol-Liganden und dem vierzähligen Schiff-Base-Liganden N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin [H<sub>2</sub>(shed)] (**7**) komplexiert ist.

Die Verbindungen wurden mittels UV/Vis-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massen-Spektren sowie durch Elementaranalyse untersucht. Die aus Analysen und Spektren ermittelten Strukturen wurden an den Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexen Lu(tpp)(Hshed) (**1A-Lu**), Gd(tpp)(Hshed) (**1A-Gd**), Eu(tpp)(Hshed) (**1A-Eu**) und Y(pc)(Hshed) (**6A-Y**) durch Kristallstrukturanalysen bestätigt (Formeln und Abkürzungen siehe Seiten 12-15).

In Kapitel 2 (Abschnitte 2.1 bis 2.4) werden die Synthesen der Metall-Mono-Porphyrinate und -Phthalocyaninate beschrieben. Die Verwendung von Lanthanoid(III)-Acetaten als Metallspender führte zu einer neuen Methode, Porphyrinsysteme H<sub>2</sub>(tpp) (**1**), H<sub>2</sub>(tfpp) (**2**) und H<sub>2</sub>(oep) (**3**) zu Monoporphyrinaten umzusetzen und erlaubte, im Gegensatz zur Acetylacetonat-Methode, die Vermeidung der Bildung von Doppel- und Tripeldecker-Komplexen. Umsetzung von H<sub>2</sub>(tpp) (**1**) mit den Selten-Erdmetall-Acetaten Ln(OAc)<sub>3</sub> (Ln = Y, Lu-Sm) in 1,2,4-Trichlorbenzol gelang in einer Ausbeute von ca. 80% bei den schweren Lanthanoiden und sank bis auf 59% bei Samarium ab. Eine Komplexierung von **1** mit den Acetaten der leichteren Lanthanoide(III), nämlich Neodym, Praseodym, Cer und Lanthan, gelang nicht. Durch die Verwendung von Cer(III)-Iodid als Metallspender konnte unter Inertgas UV/Vis-spektroskopisch das Cer-Monoporphyrinat **1-Ce** nachgewiesen werden. Bei Luftzutritt fand jedoch eine Demetallierung statt.

Durch die Verwendung des fluorierten Porphyrinsystems H<sub>2</sub>(tfpp) (**2**) konnten auch mit den großen Metallionen Neodym, Praseodym, Cer und Lanthan Monoporphyrinate erhalten werden. Ebenso wie bei den Metall-Komplexen des

---

H<sub>2</sub>(tpp)-Systems (**1-Ln**) liegen diese als  $\mu$ -hydroxy- $\mu$ -aqua-verbrückte Zweikernkomplexe vor. Das Cer-Monoporphyrinat **2-Ce** unterlag, wie auch **1-Ce**, bei Luftzutritt einer spontanen Entmetallierung.

Durch die systematische Untersuchung der Metallierungsfähigkeit der Porphyrinsysteme zu Monoporphyrinaten mit Lanthanoid(III)-Acetaten konnten folgende Grenzen festgestellt werden: 1. Die Metallierung von H<sub>2</sub>(tpp) (**1**) gelang mit den Lanthanoid(III)-Metall-Ionen Yttrium bis Samarium und Zirkonium(IV); 2. Die Metallierung von H<sub>2</sub>(tfpp) (**2**) gelang mit den Lanthanoid(III)-Metall-Ionen Lutetium bis Lanthan (außer Cer) und Zirkonium(IV)-acetat.

Im Kapitel 2 (Abschnitt 2.5) wird die weitere Umsetzung dieser zweikernigen Porphyrin-Komplexe zu Pseudo-Sandwich-Komplexen beschrieben. Dies geschah mit dem vierzähligen Chelat-Liganden H<sub>2</sub>(shed) (**7**), der in der Lage ist, die hier verwendeten drei- oder vierwertigen Metall-Ionen durch seine zwei Hydroxy-Gruppen jeweils unter Erhalt neutraler Moleküle zu komplexieren.

UV/Vis-spektroskopische Studien dieser neuen Pseudo-Sandwich-Komplexe **1A-Ln** (Ln = Y, Lu, Gd, Eu), **1B-Zr**, **2A-Ln** (Ln = Lu, Gd, Eu), **2B-Zr** sowie **3A-Lu** [(Hshed)<sup>-</sup> = **A**; (shed)<sup>2-</sup> = **B**] zeigten jeweils eine von der Konzentration unabhängige Lage der Soret-Bande. Generell wurde durch die Einführung dieses Liganden, unabhängig vom Lösungsmittel, eine bathochrome Verschiebung der Soret-Bande beobachtet. Die zuvor aufgrund von Elementaranalysen, Massenspektren und Kernresonanzpektren angenommene achtfache Koordination der jeweiligen Zentral-Metall-Ionen wurde durch die Kristallstrukturanalysen der Pseudo-Sandwich-Verbindungen **1A-Lu**, **1A-Gd** und **1A-Eu** bestätigt.

Durch dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Experimente am Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplex Y(tpp)(Hshed) (**1A-Y**) konnte die bei Zimmertemperatur breite Resonanzbande der Phenyl-Protonen-Signale, sowie die Aufspaltung der Pyrrol-Protonen-Signale des Porphyrinsystems bei tiefer Temperatur für diese Verbindungen erklärt werden. Einerseits wird die Rotation der Phenylreste, andererseits die Rotation des Porphyrinrings relativ zum (shed)-Liganden eingefroren.

Insgesamt war der Einsatz des Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin-Liganden (**2**) sehr nützlich: mit ihm konnte nicht nur die gesamte Serie der Lanthanoid-

Ionen komplexiert werden, sondern auch erstmals ein luft- und feuchtigkeitsbeständiger Cer(IV)-Monoporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplex, **2B-Ce** dargestellt werden. Der Diamagnetismus dieser Verbindung konnte durch Vergleiche der Kernresonanzspektren von **2B-Ce** und der ebenfalls diamagnetischen Verbindung **2B-Zr** untermauert werden.

Die Darstellung der Octakis(*n*-butylsulfanyl)phthalocyanin-Bausteine (**4-Ln**) (Ln = Y, Lu, Dy, Eu) erfolgte ebenfalls durch direkte Metallierung des freien Phthalocyanins (**4**) mit den entsprechenden Metallacetaten in Hexanol. Im Falle der schwereren Lanthanoide (Dy, Eu) zeigte sich analog zu den Porphyrin-Systemen, daß die Ausbeuten mit zunehmendem Ionenradius abnahmen. Die Metallierung mit Neodym-Acetat gelang deswegen nicht mehr. UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen, ergaben jeweils von der Konzentration der Meßlösung unabhängige Absorptionsmaxima, womit eine Aggregation zu Zweikern-Komplexen ausgeschlossen werden konnte.

Die weitere Umsetzung mit dem Schiff-Base-Liganden H<sub>2</sub>(shed) (**7**) führte in guten Ausbeuten zu den Pseudo-Sandwich-Komplexen (**4A-Ln**) (Ln = Y, Lu, Dy, Eu).

Die Darstellung der Phthalocyanin-Komplexe der Tetrakis(2,4-dimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanin-Bausteine (**5-Ln**) (Ln = Y, Lu, Gd) sowie des unsubstituierten Phthalocyanins (**6-Y**) erfolgte jeweils durch reduktive Tetramerisierung des Precursors 3-(2,2-dimethyl-3-pentyloxy)dicyanobenzol (**13**) bzw. Phthalsäuredinitril mit Zusatz von DBU in 1-Hexanol in Gegenwart des jeweiligen Metallacetats. Aufgrund der UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen konnte ebenfalls das Vorliegen von Zweikern-Komplexen ausgeschlossen werden.

Die weitere Umsetzung mit dem (shed)-Liganden (**7**) führte ebenfalls in guten Ausbeuten zu den jeweiligen Pseudo-Sandwich-Verbindungen.

---

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Geräte

Die Aufnahmen der Elektronenanregungsspektren sowie deren Auswertung erfolgten an einem Spektralphotometer Bruins-Instruments Omega 10 in Dichlormethan bei Zimmertemperatur im Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm. Infrarotspektren wurden ausschließlich an Kaliumbromid-Preßlingen im Bereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  mit einem Nicolet Impact 400 FT-IR Spektrometer aufgenommen. Die Auswertung der IR-Daten erfolgte mit dem Programm Omnic (Nicolet Analytical Instruments). Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an einem Bruker Spektrometer WM 200 (200 MHz) des Eduard-Zintl-Instituts für Anorganische und Physikalische Chemie, sowie an den Spektrometern Bruker AVANCE 500 (500 MHz), Bruker AC 300 (300 MHz) und Bruker ARX 300 (300 MHz) des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie. Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten mit einem doppelfokussierenden Gerät Finnigan MAT 212 mit kombinierter Elektronenstoß/Felddesorptions-Ionenquelle unter Felddesorptionsbedingungen (FD) und mittels eines Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometers unter Elektrospray-Ionisation (ESI). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der TU-Darmstadt (OC) sowie durch die „Analytischen Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter GmbH“ in Lindlar (AL) durchgeführt. Die kristallographischen Messungen wurden mit einem Diffraktometer des Typs Enraf-Nonius FR 590 mit CCD-Detektor an der Université Louis Pasteur, Strasbourg (F) und einem 4-Kreisdiffraktometer STOE Stadi-4 im Hause durchgeführt. Die Auswertungen der Daten erfolgten mit dem Programm SHELX-97. Die hiervon erhaltenen Datensätze wurden mit dem Programm Diamond, Version 2.0h visualisiert.

---

## 6.2 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden von den in Klammern angegebenen Firmen erworben: Zirkonium(IV)-acetylacetonat (Merck), Yttrium(III)-acetat-Hydrat (Aldrich), Lanthanoid(III)-acetat-hydrate  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{La}$  (alle Aldrich), Butyl-Lithium (1.6 M in n-Hexan, Acros), 1,2-Dicyanobenzol (Acros), Hexanol (Aldrich), Cer(III)-iodid, Bis(2-methoxyethyl)ether, Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (Aldrich), Tetraphenylporphyrin (Spende der Degussa, Hanau), Dimethylformamid (Acros), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (Fluka), 3-Nitrophthalsäure, Phthalsäuredinitril (Acros), Octaethylporphyrin wurde vom Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université de Bourgogne, Dijon (Frankreich) nach Literaturmethoden hergestellt.

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethyldiamin [ $\text{H}_2(\text{shed})$ ] aus Salicylaldehyd (Merck) und N-(2-Hydroxyethyl)ethyldiamin (Aldrich), 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin aus Pyrrol (Aldrich) und Pentafluorbenzaldehyd (Acros), 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(butylthio)phthalocyanin aus 4,5-Dichlorophthalsäuredinitril (Aldrich) und Butylthiol (Acros) und anschließender reduzierender Tetramerisierung mit Lithiumpentanolat.

1,2,4-Trichlorbenzol (Acros) wurde vor Gebrauch an einer Säule (3x40 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , super I, basisch) gereinigt und getrocknet. Alle technischen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Für NMR-Experimente wurden Chloroform- $d_1$  und Py- $d_5$  (beide von Euriso-Top) verwendet.

Für die präparativen Säulentrennungen kamen als stationäre Phasen Aluminiumoxid des Typs W 200 (basisch bzw. neutral, super I) und Kieselgel (beide ICN Biochemicals, Eschwege) zum Einsatz und wurden vor Gebrauch jeweils mit deionisiertem Wasser auf die benötigten Aktivitätsstufen II oder III gebracht.

Sämtliche Lösungsmittelgemische sind jeweils als Volumenverhältnisse angegeben.

---

### 6.3 Beschreibung der Versuche

#### Versuche 1 bis 4:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von  $\mu$ -Aquabis[ $\mu$ -hydroxo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato-lutetium(III)],  $[\text{Lu}(\text{OH})(\text{tpp})]_2(\text{H}_2\text{O})$  (**1-Lu**) und Bis[ $\mu$ -hydroxo- $\mu$ -aqua-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato-yttrium(III)],  $[\text{Y}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Y**)

#### **a) mit Verwendung von Butyl-Lithium als Base (Versuche 1,2)**

Zu einer Lösung von jeweils 300 mg (0.48 mmol)  $\text{H}_2(\text{tpp})$  in 50 ml TCB gibt man unter Argon-Atmosphäre 0.8 ml (1.5 mmol) einer 1.6 M BuLi-Lösung in n-Hexan. Es findet ein Farbwechsel von violett nach grün statt. Nach 15 min werden jeweils 338 mg (0.96 mmol)  $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder 255 mg (0.96 mmol)  $\text{Y}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Nach 90 min wird für beide Lanthanoid-Acetate eine quantitative Umsetzung zum Monoporphyrinat beobachtet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. werden die Rückstände in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Aluminiumoxidsäule (4x6 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , II-III basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft jeweils zuerst eine gelbe aus Zersetzungsprodukten bestehende Zone, dann eine bräunliche Fraktion aus. Letztere liefert bei erneuter chromatographischer Aufarbeitung mit Toluol als Laufmittel 8 mg der Sandwich-Verbindung  $\text{Lu}(\text{tpp})_2$ . Auf dem Säulenkopf verbleibt jeweils eine rote Zone, die durch den Wechsel des Lösungsmittels auf ein Chloroform/Ethanol/Wasser-Gemisch (40:55:5) eluiert werden kann. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltenen roten Rückstände werden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (1:1) umkristallisiert. Nach dem Trocknen i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  werden 288 mg (74% d. Th.) rote Kristalle des Lutetiumkomplexes **1-Lu** oder 247 mg (70% d. Th.) des Yttriumkomplexes **1-Y** erhalten.

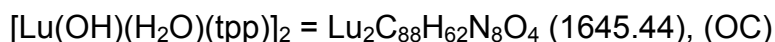
#### **b) ohne Verwendung von Butyl-Lithium als Base (Versuche 3, 4)**

Eine Lösung von 300 mg (0.48 mmol)  $\text{H}_2(\text{tpp})$  mit jeweils 507 mg (1.44 mmol)  $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder 383 mg (1.44 mmol)  $\text{Y}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml TCB wird unter Argonatmosphäre jeweils 18 h unter Rückfluß erhitzt. Man beobachtet einen Farbwechsel von violett nach kirschrot. Nach dem Abkondensieren des

---

Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zur Abtrennung des überschüssigen Metallspenders in Cyclohexan gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand jeweils in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Aluminiumoxidsäule (4x6 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II-III, basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft jeweils zuerst eine braunviolette Fraktion aus, bestehend aus Zersetzungsprodukten und freiem Porphyrin. Nach dem Lösungsmittelwechsel auf ein Chloroform-Ethanol-Wasser-Gemisch (40:55:5) wird die auf dem Säulenkopf verbleibende rote Zone eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (1:1) und Trocknen i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden 322 mg (83% d. Th.) der Lutetiumverbindung **1-Lu** oder 275 mg (79% d. Th.) der Yttrium-Verbindung **1-Y** als jeweils rote Kristalle erhalten.

**Versuche 1, 3.** [Lu(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Lu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 417 (5.71), 517 (3.80), 552 (4.42), 591 nm (3.82). - MS (FD), m/z = 1627 [Lu(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = -0.77 (bs, OH und H<sub>2</sub>O), 7.51-7.81 (m, Phenyl-H), 8.42 (s, Pyrrol-H). - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1598, 1477, 1441, 1331, 1202, 1069, 1005, 990, 799, 700.



ber.: C 64.24 H 3.80 N 6.81

gef.: C 64.63 H 3.76 N 6.71

**Versuche 2, 4.** [Y(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Y**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 416 (5.81), 517 (3.82), 554 (4.48), 591 nm (4.0). - MS (FD), m/z = 1437 [Y(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = -1.40 (bs, OH und H<sub>2</sub>O), 7.56-7.70 (m, Phenyl-H), 8.38 (s, Pyrrol-H). - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1595, 1480, 1437, 1328, 1202, 1069, 993, 797, 751, 706.



ber.: C 71.74 H 4.24 N 7.61

gef.: C 71.92 H 4.39 N 7.37

**Versuche 5 bis 12:**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung folgender Bis[ $\mu$ -hydroxo- $\mu$ -aqua-5,10,15,20-(tetraphenylporphyrinato)lanthanoid(III)]-Komplexe:

[Yb(OH)(tpp)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) (**1-Yb**), [Er(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Er**), [Ho(OH)-(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Ho**), [Dy(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Dy**), [Tb(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Tb**), [Gd(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Gd**), [Eu(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Eu**), [Sm(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Sm**)

300 mg (0.480 mmol) H<sub>2</sub>(tpp) und jeweils 1.44 mmol Ln(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O werden in 50 ml TCB unter Inertgas 16 h zum Sieden erhitzt. Man beobachtet jeweils einen Farbwechsel von violett nach rot. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zur Abtrennung des überschüssigen Metallspenders in Cyclohexan gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Aluminiumoxidsäule (4x6 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, II-III, basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft in allen Fällen zuerst eine braunviolette Fraktion aus, bestehend aus Zersetzungsprodukten und freiem Porphyrin. Nach Lösungsmittelwechsel auf ein Chloroform/Ethanol/Wasser-Gemisch (40:55:5) wird die auf dem Säulenkopf verbleibende rote Zone eluiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (1:1) umkristallisiert und die roten Kristalle i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

In Tabelle 6.1 sind die Einwaagen an Ln(OAc) · xH<sub>2</sub>O und Ausbeuten der jeweils als Zweikern-Komplexe erhaltenen Verbindungen aufgelistet.

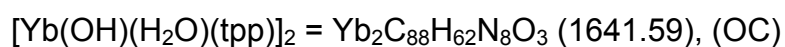
---



Tab. 6.1: Ansätze und Ausbeuten der Lanthanoid-Mono-Tetraphenylporphyrinate

Versuch	Produkt	Einwaage [mg (mmol)]	Ausbeute [mg (% d. Th.)]
5	1-Yb	504 (1.44)	284 (73)
6	1-Er	496 (1.44)	278 (71)
7	1-Ho	493 (1.44)	280 (72)
8	1-Dy	489 (1.44)	272 (70)
9	1-Tb	484 (1.44)	267 (70)
10	1-Gd	482 (1.44)	283 (73)
11	1-Eu	474 (1.44)	261 (68)
12	1-Sm	472 (1.44)	226 (59)

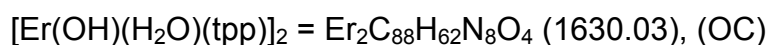
**Versuch 5.**  $[\text{Yb}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Yb**): UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 414$  (5.81), 517 (3.68), 553 (4.52), 591 nm (3.95). - MS (FD),  $m/z = 1606$   $[\{^{174}\text{Yb}(\text{tpp})(\text{OH})\}_2]^+$ .



ber.: C 64.39 H 3.81 N 6.83

gef.: C 64.72 H 3.75 N 7.01

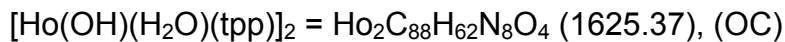
**Versuch 6.**  $[\text{Er}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Er**): UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 415$  (5.82), 518 (3.72), 553 (4.52), 592 nm (3.93). - MS (FD),  $m/z = 1578$   $[\{^{166}\text{Er}(\text{tpp})\}_2\text{OH}]^+$ .



ber.: C 64.84 H 3.83 N 6.87

gef.: C 65.31 H 3.91 N 6.53

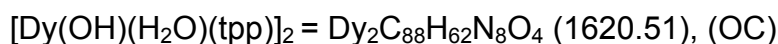
**Versuch 7.**  $[\text{Ho}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Ho**): UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 414$  (5.82), 518 (3.70), 553 (4.51), 592 nm (3.94). - MS (FD),  $m/z = 1570$   $[\{^{165}\text{Ho}(\text{tpp})\}_2\text{OH}]^+$ .



ber.: C 65.03 H 3.84 N 6.89

gef.: C 64.71 H 3.76 N 6.56

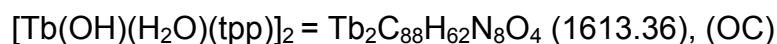
**Versuch 8.**  $[\text{Dy}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Dy**): UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 416$  (5.82), 518 (3.71), 552 (4.51), 592 nm (3.94). - MS (FD),  $m/z = 1586$   $[\{^{164}\text{Dy}(\text{tpp})\text{OH}\}_2]^+$ .



ber.: C 65.22 H 3.86 N 6.91

gef.: C 65.82 H 3.91 N 6.82

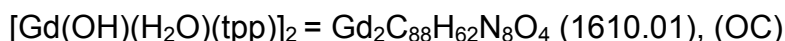
**Versuch 9.**  $[\text{Tb}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Tb**): UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 416$  (5.82), 518 (3.71), 553 (4.50), 592 nm (3.91). - MS (FD),  $m/z = 1576$   $[\{^{159}\text{Tb}(\text{tpp})(\text{OH})\}_2]^+$ .



ber.: C 65.51 H 3.87 N 6.95

gef.: C 65.72 H 3.92 N 6.85

**Versuch 10.**  $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tpp})]_2$  (**1-Gd**): UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 417$  (5.83), 519 (3.70), 554 (4.53), 590 nm (3.95). - MS (ESI),  $m/z = 1633$   $[\{^{158}\text{Gd}(\text{tpp})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{Na}]^+$ . - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1590$ , 1482, 1436, 1328, 1202, 1068, 991, 798, 749, 705.

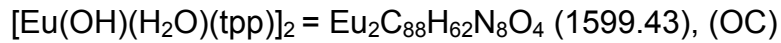


ber.: C 65.65 H 3.88 N 6.96

gef.: C 64.98 H 3.65 N 6.68

---

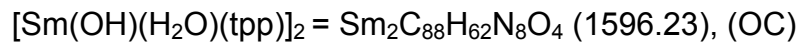
**Versuch 11.** [Eu(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Eu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 416 (5.81), 518 (3.69), 555 (4.55), 591 nm (3.92). - MS (ESI), m/z = 1623 [{}<sup>153</sup>Eu(tpp)(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1597, 1474, 1441, 1328, 1200, 1068, 1006, 986, 797, 701.



ber.: C 66.08 H 3.91 N 7.01

gef.: C 65.78 H 3.85 N 6.81

**Versuch 12.** [Sm(OH)(H<sub>2</sub>O)(tpp)]<sub>2</sub> (**1-Sm**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 416 (5.82), 517 (3.80), 553 (4.51), 591 nm (3.96). - MS (ESI), m/z = 1621 [{}<sup>152</sup>Sm(tpp)(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>Na<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1596, 1474, 1440, 1328, 1200 1069, 1005, 986, 799, 702.



ber.: C 66.22 H 3.91 N 7.02

gef.: C 65.70 H 3.82 N 6.81

### **Versuch 13:**

N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethyldiamin, **H<sub>2</sub>(shed)**

Eine Lösung von 3 g (24.6 mmol) Salicylaldehyd und 2.6 g (24.6 mmol) N-(2-Hydroxyethyl)ethyldiamin in 10 ml Methanol wird bei 50 °C eine 1h gerührt. Es findet eine Farbveränderung von farblos nach gelb statt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Kieselgelsäule (15x4 cm) chromatographisch getrennt. Die erste gelbe Fraktion stellt das Produkt dar. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird eine zähflüssige gelbe Lösung erhalten, die unter Kühlung (ca. 10 °C) innerhalb weniger Minuten zu einem Feststoff kristallisiert. Die Ausbeute an H<sub>2</sub>(shed) beträgt 4.7 g [86% d. Th. ].

---

IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3309, 3295, 2855, 1638, 1453, 1277, 1057, 1044, 930, 760. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.1 und 3.5.2. - Smp. : 76-78 °C.

### Versuche 14-17:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)(N-salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylendiaminato)-lanthanoid(III), Ln(tpp)(Hshed), **1A-Y**, **1A-Lu**, **1A-Gd**, **1A-Eu**

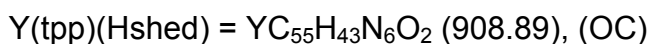
N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin [H<sub>2</sub>(shed)] wird in 30 ml einer Mischung aus Toluol/Pyridin (1:1) gelöst und jeweils mit **1-Y**, **1-Lu**, **1-Gd** und **1-Eu** versetzt. Anschließend erhitzt man unter Rühren für eine Stunde bei 60 °C. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml Chloroform aufgenommen und durch dreimaliges Ausschütteln in einem Scheidetrichter mit jeweils 25 ml Wasser vom überschüssigen Liganden befreit. Nun wird die org. Phase i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Das entstandene rote Pulver wird nochmals mit einer EtOH/Wasser-Mischung (4:1) auf einer Glasfritte gewaschen, aus Toluol-Ethanol (3:7) umkristallisiert und i. Vak. bei 60 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

In Tabelle 6.2 sind jeweils die Mengen der Edukte und Produkte angegeben.

**Tab. 6.2:** Einwaagen der Edukte „Ln(tpp)(OH)“ und Ausbeuten der Tetraphenylporphyrin-Pseudo-Sandwich-Komplexe Ln(tpp)(Hshed).

Versuch	Produkt	Einwaage [mg (mmol)]	Einwaage H <sub>2</sub> (shed) [mg (mmol)]	Ausbeute [mg (% d. Th.)]
<b>14</b>	<b>1A-Y</b>	200 (0.27)	169 (0.81)	228 (85)
<b>15</b>	<b>1A-Lu</b>	200 (0.25)	153 (0.75)	206 (83)
<b>16</b>	<b>1A-Gd</b>	200 (0.25)	153 (0.75)	213 (86)
<b>17</b>	<b>1A-Eu</b>	200 (0.25)	153 (0.75)	211 (85)

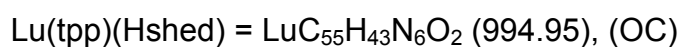
**Versuch 14.** Y(tpp)(Hshed) (**1A-Y**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 429$  (5.36), 520 (3.36), 557 (4.04), 597 nm (3.57). - MS (FD),  $m/z = 908$  [<sup>89</sup>Y(tpp)(Hshed)]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kapitel 3.5.1 bzw. 3.5.2. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3323, 1643, 1493, 1330, 1159, 1078, 987, 937, 794, 764.



ber.: C 72.68 H 4.77 N 9.25

gef.: C 72.00 H 4.76 N 8.86

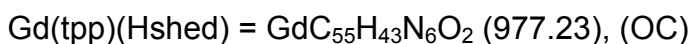
**Versuch 15.** Lu(tpp)(Hshed) (**1A-Lu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 428$  (5.38), 520 (3.33), 558 (4.02), 596 nm (3.57). - MS (FD),  $m/z = 994$  [<sup>175</sup>Lu(tpp)(Hshed)]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.1 bzw. 3.5.2. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3324, 1642, 1491, 1332, 1160, 1078, 987, 935, 791, 763.



ber.: C 66.40 H 4.36 N 8.45

gef.: C 65.70 H 4.35 N 8.13

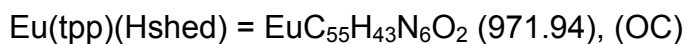
**Versuch 16.** Gd(tpp)(Hshed) (**1A-Gd**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 429$  (5.35), 520 (3.35), 558 (4.05), 597 nm (3.58). - MS (FD),  $m/z = 979$  [<sup>158</sup>Gd(tpp)(Hshed)]<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3326, 1641, 1492, 1332, 1151, 1078, 987, 935, 795, 764.



ber.: C 67.60 H 4.44 N 8.60

gef.: C 67.74 H 4.42 N 8.62

**Versuch 17.** Eu(tpp)(Hshed) (**1A-Eu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 429$  (5.33), 521 (3.32), 557 (4.03), 595 nm (3.57). - MS (FD),  $m/z = 971$  [<sup>153</sup>Eu(tpp)(Hshed)]<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3324, 1644, 1495, 1331, 1160, 1078, 987, 935, 794, 765.



ber.: C 67.97 H 4.46 N 8.65

gef.: C 67.21 H 4.47 N 8.27

### **Versuch 18:**

Versuch der Darstellung von (N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylen-diaminato)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)cer(III), Ce(tpp)(Hshed) (**1A-Ce**)

Zu einer Lösung von 114 mg (0.219 mmol)  $\text{CeI}_3$  in 5 ml Bis(2-methoxyethyl)ether gibt man unter Argonathmosphäre bei 0 °C langsam 440  $\mu\text{l}$  (0.439 mmol, 1 M in THF)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  zu. Unter ständigem Rühren läßt man innerhalb einer Stunde das Gemisch auf Zimmertemperatur kommen und erhitzt anschließend für 1h unter Rückfluß. Nach Zusatz von 35 mg (57  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_2(\text{tpp})$  wird die Reaktionsmischung weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird eine Farbänderung von violett nach kirschrot beobachtet. Der Reaktionsverlauf wird UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Nach 3 h kann eine vollständige Metallierung zum Monoporphyrinat beobachtet werden. Nun werden 35 mg (0.17 mmol)  $\text{H}_2(\text{shed})$ , gelöst in 3 ml Pyridin, zugesetzt, wobei ein spontaner Farbumschlag nach violett beobachtet wird, was auf eine Entmetallierung hinweist. Im UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung können nur noch die Banden des metallfreien Porphyrins beobachtet werden.

### **Versuch 19:**

Zirkonium-Einbau in  $\text{H}_2(\text{tpp})$

Eine Lösung von 400 mg (0.651 mmol)  $\text{H}_2(\text{tpp})$ , 582 mg (1.20 mmol)  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  und 760 mg (8.08 mmol) Phenol in 50 ml TCB wird unter Argon-Überleitung 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und an einer mit Chloroform gesättigten Säule (3x4 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , III, basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft zuerst eine braunviolette Fraktion aus, bestehend aus Zeretzungsprodukten und freiem Porphyrin. Auf dem Säulenkopf verbleibt eine rote Zone, die mit einem Chloroform/Ethanol/Wasser-Gemisch (40:55:5) eluiert wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (1:1) und anschließendem Trocknen i. Vak. werden 450 mg [77%

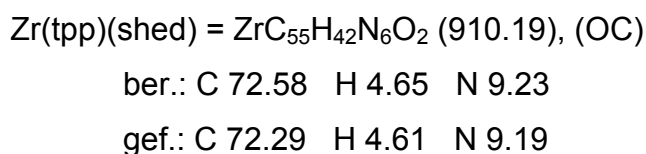
bezogen auf die Formel  $[\text{Zr}(\text{tpp})(\text{OPh})(\text{acac})]$  der Zirkoniumverbindung **1-Zr** als hellrotes Pulver erhalten.

### Versuch 20:

(N-Salicyliden-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminato)(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zirkonium(IV),  $\text{Zr}(\text{tpp})(\text{shed})$  (**1B-Zr**)

Eine Lösung von 212 mg (1.02 mmol)  $\text{H}_2(\text{shed})$  in 50 ml eines Toluol/Pyridin-Gemisches (1:1) wird mit 305 mg (0.341 mmol) **1-Zr** [bezogen auf die Formel  $\text{Zr}(\text{tpp})(\text{OPh})(\text{acac})]$  versetzt und 1 h bei 60 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und solange mit EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfällt. Anschließend wird der Niederschlag mit Hilfe einer Glasfritte filtriert und mit 30 ml EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1) gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol-EtOH/H<sub>2</sub>O (10:85:5) bei ca. 10 °C und Trocknen i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhält man 202 mg (65% d. Th.) feine rote Nadeln von  $\text{Zr}(\text{tpp})(\text{shed})$  (**1B-Zr**).

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 426 (5.79), 511 (3.15), 547 (4.00), 588 \text{ nm} (3.09)$ . - MS (ESI),  $m/z = 909 [\text{Zr}(\text{tpp})(\text{shed})]^+$ . - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.1 bzw. 3.5.2. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1625, 1444, 1397, 1332, 1074, 995, 802, 753, 701, 620$ .



### Versuch 21:

(N-Salicyliden-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)lutetium(III),  $\text{Lu}(\text{oep})(\text{Hshed})$  (**3A-Lu**)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.561 mmol)  $\text{H}_2(\text{oep})$  in 50 ml TCB gibt man 591 mg (1.68 mmol)  $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ein getrockneter Argonstrom wird solange durch die Reaktionsmischung geleitet, bis im Elektronenanregungsspektrum keine Banden des freien Porphyrins mehr nachgewiesen werden können (14 h). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der

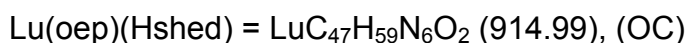
---

Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Säule (3x4 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, III, basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft zuerst eine rotviolette Fraktion aus, bestehend aus nicht umgesetztem freiem Porphyrin. Mittels Chloroform/EtOH/Wasser (4:5:1) wird die auf dem Säulenkopf verbleibende rote Produktzone eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen i. Vak. resultieren 329 mg [81% bezogen auf die Formel [Lu(oep)(OH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (**3-Lu**)] Zwischenprodukt als rotes Pulver.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 399 (5.17), 497 (3.30), 533 (3.78), 569 \text{ nm} (4.0)$ .  
- IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2964, 2929, 2868, 1624, 1456, 1397, 1143, 1060, 842, 743$ . - <sup>1</sup>H-NMR siehe Kap. 3.5.5.

Das Zwischenprodukt **3-Lu** [329 mg (0.451 mmol)] wird nun in 30 ml einer Toluol/Pyridin-Mischung (1:1) gelöst und mit 280 mg (1.35 mmol) N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin versetzt. Anschließend erwärmt man unter Rühren für eine Stunde auf 60 °C. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wird der Rückstand in 10 ml Chloroform aufgenommen und solange mit einem EtOH/Wasser-Gemisch (7:3) versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfällt. Nach Filtration und mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit EtOH/Wasser (1:1) und Trocknen i. Vak. unter P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden 312 mg [81% d. Th. ] des Produktes **3A-Lu** als hellrotes Pulver erhalten.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 409 (5.27), 502 (3.52), 537 (4.19), 574 \text{ nm} (4.31)$ .  
- MS (FD), m/z = 915 [<sup>175</sup>Lu(oep)(Hshed)]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.5. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 2960, 2926, 2865, 1628, 1455, 1396, 1059, 952, 746, 626$ .



ber.: C 61.70 H 6.50 N 9.18

gef.: C 60.98 H 6.43 N 9.07

---



**Versuche 22 bis 27:**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung folgender Komplexe Bis[ $\mu$ -hydroxo- $\mu$ -aqua-(5,10,15,20-tetrakis{pentafluorphenyl}porphyrinato)-lanthanoid(III)]:

[Lu(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Lu**), [Gd(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Gd**), [Sm(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Sm**), [Nd(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Nd**), [Pr(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Pr**), [La(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-La**).

300 mg (0.308 mmol) H<sub>2</sub>(tfpp) und jeweils 1.5 mmol Ln(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (Ln = Lu, Gd, Sm, Nd, Pr) werden in 50 ml TCB unter Inertgas 12 h zum Sieden erhitzt. Man beobachtet jeweils einen Farbwechsel von violett nach rot. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zur Abtrennung des überschüssigen Metallspenders in Cyclohexan gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Säule (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4x6 cm, II-III, basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft in allen Fällen zuerst eine braunviolette Fraktion aus, bestehend aus Zersetzungsprodukten und freiem Porphyrin. Die auf dem Säulenkopf verbleibende rote Zone wird mit Chloroform/EtOH/Wasser (4:5:1) eluiert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wird aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:6:1) umkristallisiert und ergibt nach dem Trocknen i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jeweils hellrote filzige Nadeln. In Tabelle 6.3 sind die Ansätze und Ausbeuten der jeweils als zweikernige Komplexe erhaltenen Verbindungen aufgelistet.

**Tab. 6.3:** Einwaagen von  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und Ausbeuten der Lanthanoid-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrinate

Versuch	Produkt	Einwaage [mg (mmol)]	Ausbeute [mg (% d. Th.)]
22	2-Lu	528 (1.5)	298 (79)
23	2-Gd	502 (1.5)	268 (72)
24	2-Sm	491 (1.5)	263 (71)
25	2-Nd	482 (1.5)	297 (81)
26	2-Pr	477 (1.5)	176 (48)
27	2-La	475 (1.5)	170 (46)

**Versuch 22.**  $[\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})]_2$  (**2-Lu**), UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 415$  (5.34), 510 (3.31), 546 (4.01), 581 nm (3.50). - MS (ESI),  $m/z = 2364$   $[\{^{175}\text{Lu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})\}_2]^-$ . -  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 1.22 (bs, OH und  $\text{H}_2\text{O}$ ), 8.51 (s, Pyrrol-H). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1623, 1509, 1496, 1410, 1333, 1065, 1054, 988, 936, 761.



ber.: C 44.69 H 0.94 N 4.74

gef.: C 45.54 H 0.90 N 4.87

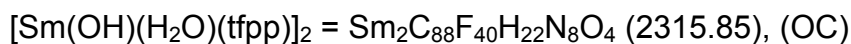
**Versuch 23.**  $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{tfpp})]_2$  (**2-Gd**), UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 412$  (5.33), 512 (3.35), 547 (3.98), 582 (3.51). - MS (ESI),  $m/z = 2328$   $[\{^{158}\text{Gd}(\text{tfpp})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^-$ . - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1624, 1513, 1495, 1406, 1328, 1077, 1056, 988, 935, 761.



ber.: C 45.37 H 0.95 N 4.81

gef.: C 46.13 H 1.02 N 4.97

**Versuch 24.** [Sm(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Sm**), UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 413 (5.32), 513 (3.31), 548 (3.92), 582 nm (3.55). - MS (ESI), m/z = 2317 [{{<sup>152</sup>Sm(tfpp)(OH)(H<sub>2</sub>O)}}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1624, 1510, 1498, 1403, 1331, 1068, 1051, 987, 935, 762.



ber.: C 45.64 H 0.96 N 4.84

gef.: C 46.41 H 1.12 N 4.98

**Versuch 25.** [Nd(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Nd**), UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 416 (5.29), 513 (3.45), 552 (4.17), 584 nm (3.58). - MS (ESI), m/z = 2297 [{{<sup>142</sup>Nd(tfpp)(OH)(H<sub>2</sub>O)}}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1625, 1518, 1493, 1400, 1332, 1078, 1048, 989, 933, 762.



ber.: C 45.88 H 0.96 N 4.86

gef.: C 46.32 H 0.99 N 4.99

**Versuch 26.** [Pr(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-Pr**), UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 418 (5.29), 514 (3.47), 551 (4.19), 586 nm (3.63). - MS (ESI), m/z = 2295 [{{<sup>141</sup>Pr(tfpp)(OH)(H<sub>2</sub>O)}}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1619, 1513, 1493, 1402, 1330, 1120, 1046, 988, 931, 761.



ber.: C 46.02 H 0.97 N 4.88

gef.: C 46.60 H 1.23 N 5.12

**Versuch 27.** [La(OH)(H<sub>2</sub>O)(tfpp)]<sub>2</sub> (**2-La**), UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 419 (5.31), 509 (3.51), 553 (4.05), 587 nm (3.54). - MS (ESI), m/z 2291 [{{<sup>139</sup>La(tfpp)(OH)(H<sub>2</sub>O)}}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.07 (s, OH und H<sub>2</sub>O), 8.56 (s, Pyrrol-H). IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1620, 1512, 1493, 1401, 1331, 1117, 1047, 987, 930, 761.



ber.: C 46.10 H 0.97 N 4.89

gef.: C 46.85 H 1.18 N 5.26

### Versuche 28-30:

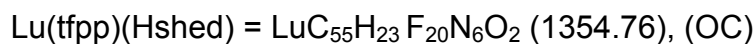
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe (5,10,15,20-Tetrakis{pentafluorphenyl}porphyrinato)(N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)-ethyldiaminato)lanthanoid(III),  $\text{Ln}(\text{tfpp})(\text{Hshed})$ , **2A-Lu**, **2A-Gd**, **2A-La**

N-Salicyliden-N'-(2-hydroxyethyl)ethyldiamin wird in 30 ml einer Mischung aus Toluol/Pyridin (1:1) gelöst und jeweils mit **2-Lu**, **2-Gd** und **2-La** versetzt. Anschließend erhitzt man unter Rühren für eine Stunde bei 60 °C. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wird der Rückstand aus Toluol/Ethanol (1:3) umkristallisiert und mit 15 ml einer EtOH/Wasser-Mischung (90:10), zur Entfernung des überschüssigen Liganden, gewaschen. Die Trocknung erfolgt jeweils i. Vak. bei 60 °C über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . In Tabelle 6.4 sind die Ansatzmengen und Ausbeuten aufgelistet.

**Tab. 6.4:** Einwaagen an „ $\text{Ln}(\text{tfpp})\text{OH}$ “ und Ausbeuten der Lanthanoid-Tetrakis-(pentafluorphenyl)-Pseudo-Sandwich-Komplexe  $\text{Ln}(\text{tpp})(\text{Hshed})$

Versuch	Produkt	Einwaage [mg (mmol)]	Einwaage $\text{H}_2(\text{shed})$ [mg (mmol)]	Ausbeute [mg (% d. Th.)]
28	<b>2A-Lu</b>	150 (0.11)	69 (0.33)	136 (84)
29	<b>2A-Gd</b>	150 (0.12)	75 (0.36)	131 (82)
30	<b>2A-La</b>	150 (0.13)	81 (0.39)	121 (71)

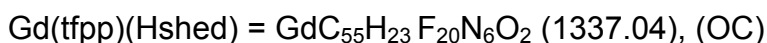
**Versuch 28.**  $\text{Lu}(\text{tfpp})(\text{Hshed})$  (**2A-Lu**), UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 422$  (5.18), 514 (3.35), 553 (4.11), 587 nm (3.55). - MS (ESI),  $m/z = 1377$  [ $^{175}\text{Lu}(\text{tfpp})(\text{Hshed})\text{Na}]^+$ . -  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  siehe Kap. 3.5.3 bzw. 3.5.4. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1632, 1521, 1490, 1401, 1328, 1049, 987, 934, 761, 623.



ber.: C 48.76 H 1.71 N 6.20

gef.: C 48.25 H 1.56 N 5.83

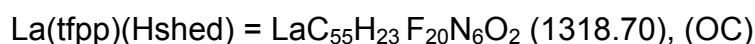
**Versuch 29.** Gd(tfpp)(Hshed) (**2A-Gd**), UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 421$  (5.17), 515 (3.35), 552 (4.13), 588 nm (3.54). - MS (ESI), m/z = 1360 [<sup>158</sup>Gd(tfpp)(Hshed)Na]<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1635, 1521, 1490, 1402, 1328, 1048, 987, 934, 760, 624.



ber.: C 49.41 H 1.73 N 6.29

gef.: C 48.81 H 1.73 N 5.02

**Versuch 30.** La(tfpp)(Hshed) (**2A-La**), UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 424$  (5.14), 512 (3.30), 556 (4.12), 589 nm (3.27). - MS (ESI), m/z = 1341 [<sup>139</sup>La(tfpp)(Hshed)Na]<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1629, 1522, 1492, 1400, 1328, 1048, 987, 931, 761, 624.



ber.: C 50.10 H 1.76 N 6.37

gef.: C 49.45 H 1.70 N 5.99

### **Versuch 31:**

Versuch eines Cer-Einbaus in H<sub>2</sub>(tfpp)

50 mg (51  $\mu\text{mol}$ ) H<sub>2</sub>(tfpp) und 63 mg (0.21 mmol) Ce(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O werden in 20 ml TBC unter Argonüberleitung 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die Soret-Bande des Porphyrins lag zu Beginn der Reaktion bei 412 nm und nach 12 h bei 417 nm. Aufgrund dieser Bandenverschiebung konnte auf eine quantitative Umsetzung zum Cer-Monoporphyrinat geschlossen werden. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels i. Vak. und Wiederauflösen in Dichlormethan waren allerdings im UV/Vis-Spektrum nur noch die Banden des metallfreien H<sub>2</sub>(tfpp) zu erkennen.

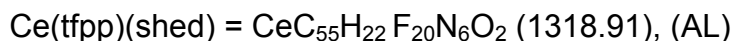
---

**Versuch 32:**

(N-Salicyliden-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminato)(5,10,15,20-tetrakis-{pentafluorophenyl}porphyrinato)cer(IV), Ce(tfpp)(shed) (**2B-Ce**)

Eine Lösung von 300 mg (0.308 mmol) H<sub>2</sub>(tfpp) und 378 mg (1.22 mmol) Ce(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O in 50 ml TBC wird unter Argonüberleitung 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C werden 187 mg (0.898 mmol) H<sub>2</sub>(shed), gelöst in 10 ml Pyridin, durch ein Septum in die Reaktionsmischung injiziert. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und der Rückstand zweimal aus einer Toluol/Ethanol-Mischung (4:6) umkristallisiert. Anschließend wird das erhaltene Pulver mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. bei 60 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Man erhält 65 mg (16% d. Th.) **2B-Ce** als hellrotes Pulver.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 423 (5.19), 511 (3.30), 551 (4.17), 586 nm (3.53).  
- MS (ESI), m/z = 1341 [<sup>140</sup>Ce(tfpp)(shed)Na]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.3 bzw. 3.5.4. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1624, 1520, 1491, 1400, 1328, 1049, 987, 933, 761, 623.



ber.: C 50.09 H 1.68 N 6.37

gef.: C 50.09 H 1.83 N 6.42

**Versuch 33:**

Einbau von Zirkonium in H<sub>2</sub>(tfpp)

Eine Lösung von 300 mg (0.308 mmol) H<sub>2</sub>(tfpp), 582 mg (1.20 mmol) Zr(acac)<sub>4</sub> und 760 mg (8.08 mmol) Phenol in 50 ml TCB wird unter Argon-Überleitung 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und an einer mit Chloroform gesättigten Säule (3x4 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, III, basisch) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform läuft zuerst eine braunviolette Fraktion aus, bestehend aus Zersetzungsprodukten und freiem Porphyrin. Die auf dem Säulenkopf verbleibende rote Zone wird mit Chloroform/EtOH/Wasser (4:5:1) eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>-

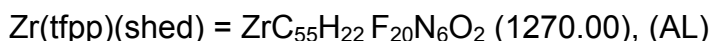
EtOH (1:1) werden 323 mg [83% bezogen auf die Formel  $\text{Zr}(\text{tfpp})(\text{OPh})(\text{acac})$ ] der Zirkoniumverbindung **2-Zr** als hellrotes Pulver erhalten.

### **Versuch 34:**

(N-Salicyliden-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminato)(5,10,15,20-tetrakis-{pentafluorphenyl}porphyrinato)zirkonium(IV),  $\text{Zr}(\text{tfpp})(\text{shed})$  (**2B-Zr**)

Eine Lösung von 149 mg (0.715 mmol)  $\text{H}_2(\text{shed})$  in 50 ml eines Toluol/Pyridin-Gemisches (1:1) wird mit 300 mg (0.241 mmol) **2-Zr** [bezogen auf die Formel  $\text{Zr}(\text{tfpp})(\text{OPh})(\text{acac})$ ] versetzt und 1 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wird der Rückstand aus Toluol-Ethanol (3:7) umkristallisiert und mit 15 ml einer EtOH/Wasser-Mischung (9:1), zur Entfernung des überschüssigen Liganden, gewaschen. Nach Trocknung i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 60 °C werden 240 mg [79% d. Th.] **2B-Zr** als rotes Pulver erhalten.

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \varepsilon) = 422 (5.20), 511 (3.29), 551 (4.10), 586 \text{ nm} (3.60)$ .  
 - MS (ESI),  $m/z = 1291 [^{90}\text{Zr}(\text{tfpp})(\text{shed})\text{Na}]^+$ . -  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  siehe Kap. 3.5.3 bzw. 3.5.4. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1625, 1521, 1493, 1398, 1334, 1053, 989, 934, 762, 621$ .



ber.: C 52.02 H 1.75 N 6.62

gef.: C 51.12 H 1.76 N 6.11

### **Versuche 35 bis 38:**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe (2,3,9,10,16,17,23,-24-Octakis{butylthio}phthalocyaninato)(N-salicylidenimino-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminato)lanthanoid(III),  $\text{Ln}(\text{oBuSpc})(\text{Hshed})$ , **4A-Y**, **4A-Lu**, **4A-Dy**, **4A-Eu**

**a) Darstellung der Monophthalocyaninate 4-M (M = Y, Lu, Dy, Eu)**

Eine Lösung von 62 mg (50 mmol)  $\text{H}_2(\text{oBuSpc})$  (**4**) und jeweils 0.20 mmol  $\text{Ln}(\text{OAc})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in 6 ml 1-Hexanol wird unter Argon-Überleitung für 4 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 150 ml

Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedampft, in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Kieselgelsäule (3x5 cm) chromatographisch getrennt. Zunächst läuft nicht umgesetztes und zersetztes Phthalocyanin in einer bräunlich grünen Fraktion aus. Die auf dem Säulenkopf verbliebene grüne Produktzone wird mit einem Chloroform/Ethanol-Gemisch (4:1) eluiert. Nach dem Abkondensieren des Lösemittels und Umkristallisieren aus Ethanol/Chloroform/Wasser (7:2:1) erhält man jeweils die mittels UV/Vis- und IR-Spektroskopie auf deren Reinheit überprüften Phthalocyanin-Komplexe **4-Y**, **4-Lu**, **4-Dy** oder **4-Eu** in Form eines dunkelgrünen Pulvers [Ausbeuteberechnungen basieren auf der Formel  $\text{Ln}(\text{oBuSpc})(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$  und sind in Tabelle 6.5 aufgeführt].

Zur Darstellung der Verbindungen **4-Y** und **4-Lu** wird anstelle des Lösungsmittels Hexanol ein Lösungsmittelgemisch aus Hexanol/TCB (1:1) verwendet.

**4-Y(OH)**. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (in Klammern rel. Intensitäten) = 366 (0.72), 640 (0.20), 709 nm (1.0). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2955, 2925, 2857, 1711, 1591, 1460, 1402, 1066, 942, 752.

**4-Lu(OH)**. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (in Klammern rel. Intensitäten) = 365 (0.72), 640 (0.19), 709 nm (1.0). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2955, 2927, 2857, 1711, 1591, 1460, 1403, 1067, 941, 753.

**4-Dy(OH)**. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (in Klammern rel. Intensitäten) = 367 (0.28), 640 (0.20), 710 nm (1.0). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956, 2926, 2856, 1711, 1593, 1461, 1403, 1068, 943, 752.

**4-Eu(OH)**. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (in Klammern rel. Intensitäten) = 366 (0,72), 640 (0.20), 709 nm (1.0). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956, 2927, 2855, 1711, 1593, 1460, 1403, 1066, 942, 752.

---



**b) Darstellung der Pseudo-Sandwich-Komplexe 4A-M (M = Y, Lu, Dy, Eu)**

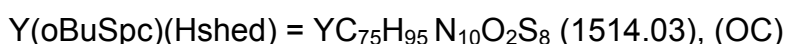
Der jeweils unter a) erhaltene Phthalocyanin-Komplex wird in einem Gemisch aus 10 ml Chloroform und 10 ml Pyridin gelöst, mit 24 mg (0.12 mmol) H<sub>2</sub>(shed) versetzt und bei 60 °C für zwei Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., umkristallisieren aus einem EtOH/Chloroform-Wasser-Gemisch (7:2:1), anschließendem Waschen mit EtOH/Wasser (7:3) und Trocknen i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 60 °C werden die Ln(oBuSpc)(Hshed)-Komplexe als hellgrüne Pulver erhalten.

In Tabelle 6.5 sind die Ansatzmengen und Ausbeuten der Versuche a) und b) aufgelistet.

**Tab. 6.5:** Einwaagen an Ln(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O und Ausbeuten an Lanthanoid-Mono-Phthalocyaninaten „M(oBuSpc)(OH)“ (**4-M**) und Pseudo-Sandwich-Komplexen M(oBuSpc)Hshed (**4A-M**).

Versuch	Einwaage [mg (mmol)]	Ausbeuten 4-M [mg (μmol)(% d. Th.)]	Ausbeuten 4A-M [mg (% d. Th. )]
<b>35</b>	53 (0.2)	52 (38) (77), <b>4-Y</b>	48 (81), <b>4A-Y</b>
<b>36</b>	70 (0.2)	60 (41) (84), <b>4-Lu</b>	55 (84), <b>4A-Lu</b>
<b>37</b>	68 (0.2)	50 (35) (70), <b>4-Dy</b>	45 (81), <b>4A-Dy</b>
<b>38</b>	66 (0.2)	42 (29) (60), <b>4-Eu</b>	39 (81), <b>4A-Eu</b>

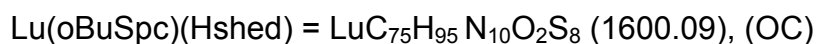
**Versuch 35.** Y(oBuSpc)(Hshed) (**4A-Y**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 367 (4.88), 640 (4.58), 711 nm (5.25). - MS (ESI), m/z = 1512 [<sup>89</sup>Y(oBuSpc)(Hshed)]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.6. - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953, 2922, 2860, 1625, 1591, 1454, 1400, 1069, 941, 759.



ber.: C 59.50 H 6.32 N 9.25

gef.: C 59.00 H 6.29 N 9.19

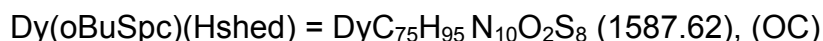
**Versuch 36.** Lu(oBuSpc)(Hshed) (**4A-Lu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 366$  (4.87), 641 (4.51), 712 nm (5.27). - MS (ESI), m/z = 1598 [<sup>175</sup>Lu(oBuSpc)(Hshed)]<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.6. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955, 2926, 2868, 1629, 1592, 1459, 1404, 1068, 943, 753.



ber.: C 56.30 H 5.98 N 8.75

gef.: C 55.70 H 6.08 N 8.11

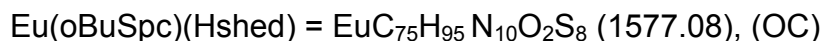
**Versuch 37.** Dy(oBuSpc)(Hshed) (**4A-Dy**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 367$  (4.81), 641 (4.50), 712 nm (5.26). - MS (ESI), m/z = 1587 [<sup>164</sup>Dy(oBuSpc)(Hshed)]<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955, 2924, 2861, 1627, 1592, 1458, 1403, 1070, 942, 757.



ber.: C 56.74 H 6.03 N 8.82

gef.: C 56.70 H 6.00 N 8.72

**Versuch 38.** Eu(oBuSpc)(Hshed) (**4A-Eu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 369$  (4.85), 641 (4.50), 713 nm (5.26). - MS (ESI), m/z = 1576 [<sup>153</sup>Eu(oBuSpc)(Hshed)]<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954, 2923, 2859, 1626, 1594, 1457, 1401, 1070, 941, 759.



ber.: C 57.12 H 6.07 N 8.88

gef.: C 56.60 H 5.99 N 8.71

---

**Versuche 39 bis 41:**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe (N-Salicyliden-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminato)(tetrakis{2,4-dimethyl-3-pentyloxy}phthalocyaninato)lanthanoid(III), Ln[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>][Hshed], **5A-Y**, **5A-Lu**, **5A-Gd**

**a) Darstellung der Monophthalocyaninate **5-M(OH)** (M = Y, Lu, Gd)**

200 mg (0.826 mmol) 3-(2,4-Dimethyl-3-pentyloxy)dicyanobenzol, Ln(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O und 10 Tropfen DBU werden unter Inertgas in 10 ml Pentanol 12 h auf 140 °C erhitzt. Man beobachtet einen Farbwechsel von farblos nach schwarz. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Kieselgelsäule (4x10 cm) chromatographisch getrennt.

Mit Chloroform wird zuerst eine schwarze, aus Zersetzungsprodukten des Phthalocyanins bestehende Fraktion erhalten. Nach einem Lösungsmittelwechsel auf EtOH/CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (60:35:5) wird die auf dem Säulenkopf verbleibende grüne Produktzone eluiert. Nach dem Abkondensieren des Lösemittels und Umkristallisieren aus Ethanol/Chloroform/Wasser (6:3:1) erhält man jeweils die mittels UV/Vis- und IR-Spektroskopie auf deren Reinheit überprüfte Phthalocyaninverbindungen **5-Y**, **5-Lu** und **5-Gd** [Berechnungen basieren auf Ln[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>](OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] in Form dunkelgrüner Pulver.

**5-Y(OH).** UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (in Klammern rel. Intensitäten) = 321 (0.32), 636 (0.23), 705 (1.0), 763 nm (0.11). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2930, 2872, 1624, 1591, 1477, 1324, 1262, 1006, 744.

**5-Lu(OH).** UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (in Klammern rel. Intensitäten) = 331 (0.33), 636 (0.23), 706 (1.0), 765 nm (0.11). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960, 2932, 2871, 1625, 1588, 1479, 1322, 1260, 1002, 746.

**5-Gd(OH).** UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (in Klammern rel. Intensitäten) = 332 (0.33), 636 (0.23), 708 (1.0), 766 nm (0.11). - IR (KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961, 2932, 2871, 1623, 1586, 1477, 1321, 1259, 1000, 744.

---

**b) Darstellung der Pseudo-Sandwich-Komplexe 5A-M (M = Y, Lu, Gd)**

Die nun erhaltenen Verbindungen **5-Ln** werden in einem Gemisch aus 10 ml Toluol und 10 ml Pyridin gelöst, mit H<sub>2</sub>(shed) (**7**) versetzt und bei 60 °C für zwei Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Umkristallisieren aus EtOH/Wasser (4:1) und anschließendem Waschen mit einem EtOH/Wasser-Gemisch (1:1) in einer Glasfritte wird der jeweilige Pseudo-Sandwich-Komplex als hellgrünes Pulver erhalten. Das Waschen mit diesem Lösungsmittelgemisch soll solange geschehen, bis im Waschwasser keine Spuren von **7** mehr nachgewiesen werden können. Die sich anschließende Trocknung der Produkte erfolgte jeweils bei ca. 60-70 °C i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

In Tabelle 6.6 sind die Ansatzmengen und Ausbeuten aufgelistet.

**Tab. 6.6:** Einwaagen an Ln(OAc)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O und Ausbeuten an Lanthanoid-Mono-Phthalocyaninaten „Ln[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>]OH“ (**5-M**) und Pseudo-Sandwich-Komplexen Ln[Hshed][pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>] (**5A-M**).

Versuch	Einwaage [mg (mmol)]	Ausbeuten 5-M [mg (mmol) (% d. Th.)]	Einwaage H <sub>2</sub> (shed) [mg (mmol)]	Ausbeuten 5A-M [mg (% d. Th.)]
<b>39</b>	165 (0.62)	168 (0.149) (72), <b>5-Y</b>	93 (0.45)	160 (85), <b>5A-Y</b>
<b>40</b>	218 (0.619)	178 (0.147) (71), <b>5-Lu</b>	91 (0.44)	161 (81), <b>5A-Lu</b>
<b>41</b>	207 (0.619)	160 (0.134) (65), <b>5-Gd</b>	83 (0.40)	147 (82), <b>5A-Gd</b>

**Versuch 39** . Y[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>][Hshed] (**5A-Y**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 331 (4.69), 636 (4.63), 708 (5.32), 764 nm (3.98). - MS (ESI), m/z = 1287 {<sup>89</sup>Y[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>][Hshed]Na}<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.6 - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)= 1627, 1590, 1480, 1393, 1325, 1264, 1008, 937, 746, 627.



ber.: C 67.39 H 6.93 N 11.07

gef.: C 67.00 H 6.91 N 10.91

**Versuch 40.** Lu[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>][Hshed] (**5A-Lu**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 332 (4.67), 636 (4.62), 707 (5.32), 767 nm (3.96). - MS (ESI), m/z = 1373 {<sup>175</sup>Lu[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>](Hshed)]Na<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR siehe Kap. 3.5.6 - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1627, 1589, 1480, 1393, 1321, 1262, 999, 937, 718, 625.



ber.: C 63.10 H 6.49 N 10.36

gef.: C 62.32 H 6.24 N 9.98

**Versuch 41.** Gd[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>][Hshed] (**5A-Gd**): UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(log ε) = 333 (4.64), 638 (4.63), 708 (5.33), 768 nm (3.91). - MS (ESI), m/z = 1356 {<sup>158</sup>Gd[pc(OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>](Hshed)]Na<sup>+</sup>. - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1627, 1590, 1481, 1393, 1322, 1263, 998, 932, 720, 621.



ber.: C 63.94 H 6.57 N 10.50

gef.: C 63.32 H 6.39 N 10.19

### **Versuch 42:**

(N-Salicyliden-N'-{2-hydroxyethyl}ethylendiaminatato)(phthalocyaninato)-yttrium(III), Y(pc)(Hshed) (**6A-Y**)

In einem 50 ml Dreihalskolben werden unter Argonüberleitung 200 mg (1.56 mmol) Phthalsäuredinitril in 30 ml Hexanol gelöst, mit 20 Tropfen DBU versetzt und 12 h bei 140 °C erhitzt. Es findet ein Farbwechsel von farblos nach schwarz statt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an einer mit Chloroform gesättigten Kieselgelsäule (4x30 cm) chromatographisch getrennt. Mit Chloroform erhält man zuerst eine braun-schwarze Fraktion, bestehend aus Zersetzungsprodukten. Auf dem Säulenkopf verbleibt eine blaue Zone, die mittels eines

Chloroform/Ethanol/Wasser-Gemisches (6:3:1) eluiert wird. Nach dem Umkristallisieren aus einer Chloroform/EtOH-Mischung (7:3) und anschließendem Trocknen i. Vak. über  $P_2O_5$  werden 165 mg dunkelblaue Kristalle von **6-Y** erhalten. Diese werden mittels UV/Vis- und IR-Spektroskopie überprüft [Ausbeute 65%, bezogen auf die Formel  $Y(pc)(OH)(H_2O)_3$ ].

UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (in Klammern rel. Intensitäten) = 342 (0.44), 609 (0.32), 674 nm (1.0). - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1640, 1617, 1485, 1402, 1329, 1116, 1080, 885, 734, 627.

Diese Verbindung wird nun in einem Gemisch aus 20 ml Chloroform und 10 ml Pyridin gelöst, mit 153 mg (0.735 mmol)  $H_2(shed)$  versetzt und bei 60 °C für zwei Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Umkristallisieren aus Chloroform/EtOH (1:4), anschließendem Waschen mit Ethanol und Trocknen über  $P_2O_5$  bei 60 °C werden 172 mg (87% d. Th.) **6A-Y** als dunkelblaues Pulver erhalten.

UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\log \epsilon)$  = 344 (4.70), 608 (4.48), 676 nm (5.18) - MS (ESI),  $m/z$  = 807 [ $^{89}Y(pc)(Hshed)$ ] $^-$ . -  $^1H$ -NMR und  $^{13}C$ -NMR siehe Kap. 3.5.6 - IR(KBr), 10 intensivste Banden:  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 1628, 1542, 1484, 1401, 1330, 1114, 1079, 885, 734, 628.

$Y(pc)(Hshed) = YC_{43}H_{31}N_{10}O_2$  (808.69), (OC)

ber.: C 63.87 H 3.86 N 17.32

gef.: C 63.68 H 3.81 N 17.25

---

## 6.4 Anhang zu den Röntgen-Strukturanalysen

Die in den folgenden Tabellen verwendeten Atomnummern der Porphyrin- und Phthalocyaninsysteme beziehen sich auf die Schemata 4.1 bzw. 4.3 (Kap. 4).

**Tabelle 6.4.1:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Lu(tpp)(Hshed), (1A-Lu).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{\mu}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8082(3)	6977(3)	1193(1)	28(1)
C(2)	8195(3)	6758(3)	659(1)	37(1)
C(3)	9181(3)	6848(3)	547(1)	37(1)
C(4)	9689(3)	7127(3)	1010(1)	28(1)
C(5)	10738(3)	7197(2)	1062(1)	28(1)
C(6)	11257(3)	7345(2)	1523(1)	27(1)
C(7)	12332(3)	7246(3)	1577(1)	33(1)
C(8)	12542(3)	7334(3)	2079(1)	35(1)
C(9)	11592(3)	7485(2)	2337(1)	27(1)
C(10)	11483(3)	7555(2)	2868(1)	27(1)
C(11)	10567(3)	7577(2)	3133(1)	25(1)
C(12)	10471(3)	7562(3)	3681(1)	31(1)
C(13)	9475(3)	7536(3)	3786(1)	31(1)
C(14)	8938(3)	7537(2)	3305(1)	26(1)
C(15)	7892(3)	7436(3)	3256(1)	28(1)
C(16)	7371(3)	7298(2)	2795(1)	26(1)
C(17)	6317(3)	7046(3)	2755(1)	33(1)
C(18)	6126(3)	6874(3)	2260(1)	33(1)
C(19)	7056(3)	7046(2)	1987(1)	26(1)
C(20)	7170(3)	6889(2)	1463(1)	27(1)
C(21)	11362(2)	7029(2)	589(1)	31(1)
C(22)	11800(2)	7801(2)	341(1)	47(1)
C(23)	12342(2)	7654(2)	-102(1)	57(1)
C(24)	12445(2)	6735(2)	-297(1)	52(1)
C(25)	12007(2)	5963(2)	-49(1)	56(1)
C(26)	11465(2)	6110(2)	394(1)	48(1)
C(27)	12452(2)	7580(2)	3169(1)	30(1)
C(28)	12751(2)	6805(2)	3463(1)	38(1)
C(29)	13671(2)	6825(2)	3713(1)	50(1)
C(30)	14292(2)	7620(2)	3669(1)	56(1)
C(31)	13993(2)	8396(2)	3375(1)	54(1)
C(32)	13073(2)	8376(2)	3125(1)	43(1)
C(33)	7280(2)	7396(2)	3743(1)	38(1)
C(34)	6878(2)	6534(2)	3910(1)	50(1)
C(35)	6344(2)	6498(3)	4362(1)	75(2)
C(36)	6212(2)	7324(3)	4647(1)	89(3)
C(37)	6614(3)	8186(3)	4481(1)	72(2)
C(38)	7148(2)	8223(2)	4029(1)	52(1)
C(39)	6269(2)	6508(2)	1168(1)	34(1)
C(40)	6284(2)	5567(2)	998(1)	47(1)
C(41)	5483(2)	5210(2)	717(1)	63(1)
C(42)	4666(2)	5794(2)	606(1)	60(1)
C(43)	4651(2)	6736(2)	776(1)	54(1)
C(44)	5452(2)	7093(2)	1057(1)	44(1)

	x	y	z	U(eq)
C(45)	6999(2)	9324(2)	1882(1)	54(1)
C(46)	6218(3)	9277(3)	1533(1)	69(2)
C(47)	5244(2)	9499(3)	1681(2)	84(2)
C(48)	5051(2)	9769(3)	2178(2)	82(2)
C(49)	5832(3)	9816(3)	2528(1)	67(2)
C(50)	6806(2)	9594(2)	2380(1)	48(1)
C(51)	7649(4)	9776(3)	2740(2)	57(1)
C(52)	9294(5)	9901(3)	3052(2)	61(2)
C(53)	10129(4)	10280(4)	2737(2)	60(1)
C(54)	11161(4)	9866(3)	1990(2)	55(1)
C(55)	10541(4)	10072(3)	1544(2)	55(1)
C(56)	7997(5)	9367(5)	376(2)	75(2)
C(57)	8769(6)	9282(6)	-32(3)	100(2)
N(1)	9000(2)	7236(2)	1396(1)	25(1)
N(2)	10817(2)	7507(2)	1988(1)	24(1)
N(3)	9619(2)	7586(2)	2912(1)	25(1)
N(4)	7802(2)	7324(2)	2320(1)	24(1)
N(5)	8523(3)	9433(2)	2714(1)	40(1)
N(6)	10535(3)	9500(2)	2434(2)	43(1)
O(1)	7965(2)	9101(2)	1717(1)	35(1)
O(2)	9993(2)	9237(2)	1433(1)	45(1)
O(3)	8487(3)	9742(3)	827(1)	67(1)
Lu(1)	9221(1)	8278(1)	2105(1)	24(1)

**Tab. 6.4.2:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Lu(tpp)(Hshed) (1A-Lu).

C(1)-N(1)	1.381(4)	C(17)-C(18)	1.350(5)
C(1)-C(20)	1.413(5)	C(18)-C(19)	1.454(5)
C(1)-C(2)	1.449(5)	C(19)-N(4)	1.381(4)
C(2)-C(3)	1.352(6)	C(19)-C(20)	1.407(5)
C(3)-C(4)	1.448(5)	C(20)-C(39)	1.526(4)
C(4)-N(1)	1.382(4)	C(21)-C(22)	1.3900
C(4)-C(5)	1.407(5)	C(21)-C(26)	1.3900
C(5)-C(6)	1.411(5)	C(22)-C(23)	1.3900
C(5)-C(21)	1.518(4)	C(23)-C(24)	1.3900
C(6)-N(2)	1.378(4)	C(24)-C(25)	1.3900
C(6)-C(7)	1.446(5)	C(25)-C(26)	1.3900
C(7)-C(8)	1.357(5)	C(27)-C(28)	1.3900
C(8)-C(9)	1.453(5)	C(27)-C(32)	1.3900
C(9)-N(2)	1.382(4)	C(28)-C(29)	1.3900
C(9)-C(10)	1.413(5)	C(29)-C(30)	1.3900
C(10)-C(11)	1.407(5)	C(30)-C(31)	1.3900
C(10)-C(27)	1.513(4)	C(31)-C(32)	1.3900
C(11)-N(3)	1.390(4)	C(33)-C(34)	1.3900
C(11)-C(12)	1.451(5)	C(33)-C(38)	1.3900
C(12)-C(13)	1.355(5)	C(34)-C(35)	1.3900
C(13)-C(14)	1.456(5)	C(35)-C(36)	1.3900
C(14)-N(3)	1.380(4)	C(36)-C(37)	1.3900
C(14)-C(15)	1.405(5)	C(37)-C(38)	1.3900
C(15)-C(16)	1.412(5)	C(39)-C(40)	1.3900
C(15)-C(33)	1.524(4)	C(39)-C(44)	1.3900
C(16)-N(4)	1.381(4)	C(40)-C(41)	1.3900
C(16)-C(17)	1.449(5)	C(41)-C(42)	1.3900



C(42)-C(43)	1.3900	C(54)-C(55)	1.464(7)
C(43)-C(44)	1.3900	C(54)-N(6)	1.527(6)
C(45)-C(46)	1.3900	C(55)-O(2)	1.407(5)
C(45)-C(50)	1.3900	C(56)-O(3)	1.452(6)
C(45)-O(1)	1.394(4)	C(56)-C(57)	1.494(9)
C(46)-C(47)	1.3900	N(1)-Lu(1)	2.388(3)
C(47)-C(48)	1.3900	N(2)-Lu(1)	2.402(3)
C(48)-C(49)	1.3900	N(3)-Lu(1)	2.394(3)
C(49)-C(50)	1.3900	N(4)-Lu(1)	2.381(3)
C(50)-C(51)	1.489(6)	N(5)-Lu(1)	2.461(3)
C(51)-N(5)	1.261(6)	N(6)-Lu(1)	2.593(3)
C(52)-C(53)	1.486(7)	O(1)-Lu(1)	2.272(3)
C(52)-N(5)	1.507(6)	O(2)-Lu(1)	2.451(3)
C(53)-N(6)	1.456(6)		
N(1)-C(1)-C(20)	125.9(3)	C(19)-C(20)-C(1)	125.2(3)
N(1)-C(1)-C(2)	109.8(3)	C(19)-C(20)-C(39)	118.0(3)
C(20)-C(1)-C(2)	124.2(3)	C(1)-C(20)-C(39)	116.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	107.2(3)	C(22)-C(21)-C(26)	120.0
C(2)-C(3)-C(4)	107.0(3)	C(22)-C(21)-C(5)	119.9(2)
N(1)-C(4)-C(5)	125.5(3)	C(26)-C(21)-C(5)	120.1(2)
N(1)-C(4)-C(3)	110.0(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0
C(5)-C(4)-C(3)	124.3(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	125.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0
C(4)-C(5)-C(21)	116.9(3)	C(26)-C(25)-C(24)	120.0
C(6)-C(5)-C(21)	117.6(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.0
N(2)-C(6)-C(5)	125.6(3)	C(28)-C(27)-C(32)	120.0
N(2)-C(6)-C(7)	110.4(3)	C(28)-C(27)-C(10)	121.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	123.7(3)	C(32)-C(27)-C(10)	118.7(2)
C(8)-C(7)-C(6)	106.9(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	107.0(3)	C(30)-C(29)-C(28)	120.0
N(2)-C(9)-C(10)	125.6(3)	C(29)-C(30)-C(31)	120.0
N(2)-C(9)-C(8)	109.9(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	124.5(3)	C(31)-C(32)-C(27)	120.0
C(11)-C(10)-C(9)	125.8(3)	C(34)-C(33)-C(38)	120.0
C(11)-C(10)-C(27)	118.5(3)	C(34)-C(33)-C(15)	120.3(2)
C(9)-C(10)-C(27)	115.7(3)	C(38)-C(33)-C(15)	119.6(2)
N(3)-C(11)-C(10)	125.4(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0
N(3)-C(11)-C(12)	109.7(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	124.9(3)	C(37)-C(36)-C(35)	120.0
C(13)-C(12)-C(11)	107.1(3)	C(36)-C(37)-C(38)	120.0
C(12)-C(13)-C(14)	107.4(3)	C(37)-C(38)-C(33)	120.0
N(3)-C(14)-C(15)	126.0(3)	C(40)-C(39)-C(44)	120.0
N(3)-C(14)-C(13)	109.5(3)	C(40)-C(39)-C(20)	118.9(2)
C(15)-C(14)-C(13)	124.4(3)	C(44)-C(39)-C(20)	121.1(2)
C(14)-C(15)-C(16)	125.3(3)	C(39)-C(40)-C(41)	120.0
C(14)-C(15)-C(33)	117.3(3)	C(42)-C(41)-C(40)	120.0
C(16)-C(15)-C(33)	117.2(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.0
N(4)-C(16)-C(15)	125.0(3)	C(42)-C(43)-C(44)	120.0
N(4)-C(16)-C(17)	110.1(3)	C(43)-C(44)-C(39)	120.0
C(15)-C(16)-C(17)	124.8(3)	C(46)-C(45)-C(50)	120.0
C(18)-C(17)-C(16)	107.2(3)	C(46)-C(45)-O(1)	118.1(2)
C(17)-C(18)-C(19)	106.9(3)	C(50)-C(45)-O(1)	121.9(2)
N(4)-C(19)-C(20)	126.1(3)	C(45)-C(46)-C(47)	120.0
N(4)-C(19)-C(18)	110.0(3)	C(48)-C(47)-C(46)	120.0
C(20)-C(19)-C(18)	123.7(3)	C(49)-C(48)-C(47)	120.0

C(48)-C(49)-C(50)	120.0	C(55)-O(2)-Lu(1)	121.3(3)
C(49)-C(50)-C(45)	120.0	O(1)-Lu(1)-N(4)	78.89(10)
C(49)-C(50)-C(51)	119.0(3)	O(1)-Lu(1)-N(1)	82.29(10)
C(45)-C(50)-C(51)	120.5(3)	N(4)-Lu(1)-N(1)	75.41(10)
N(5)-C(51)-C(50)	126.5(4)	O(1)-Lu(1)-N(3)	140.00(10)
C(53)-C(52)-N(5)	109.4(4)	N(4)-Lu(1)-N(3)	74.74(10)
N(6)-C(53)-C(52)	108.6(4)	N(1)-Lu(1)-N(3)	118.45(9)
C(55)-C(54)-N(6)	112.0(4)	O(1)-Lu(1)-N(2)	144.96(9)
O(2)-C(55)-C(54)	107.3(4)	N(4)-Lu(1)-N(2)	118.82(10)
O(3)-C(56)-C(57)	108.1(5)	N(1)-Lu(1)-N(2)	74.55(10)
C(1)-N(1)-C(4)	105.8(3)	N(3)-Lu(1)-N(2)	74.94(10)
C(1)-N(1)-Lu(1)	124.9(2)	O(1)-Lu(1)-O(2)	72.86(10)
C(4)-N(1)-Lu(1)	124.3(2)	N(4)-Lu(1)-O(2)	144.29(10)
C(6)-N(2)-C(9)	105.8(3)	N(1)-Lu(1)-O(2)	79.51(10)
C(6)-N(2)-Lu(1)	124.5(2)	N(3)-Lu(1)-O(2)	140.52(10)
C(9)-N(2)-Lu(1)	125.6(2)	N(2)-Lu(1)-O(2)	77.28(10)
C(14)-N(3)-C(11)	106.3(3)	O(1)-Lu(1)-N(5)	71.55(11)
C(14)-N(3)-Lu(1)	122.9(2)	N(4)-Lu(1)-N(5)	84.92(11)
C(11)-N(3)-Lu(1)	125.1(2)	N(1)-Lu(1)-N(5)	149.87(11)
C(16)-N(4)-C(19)	105.7(3)	N(3)-Lu(1)-N(5)	76.59(11)
C(16)-N(4)-Lu(1)	124.2(2)	N(2)-Lu(1)-N(5)	135.52(11)
C(19)-N(4)-Lu(1)	125.2(2)	O(2)-Lu(1)-N(5)	105.82(12)
C(51)-N(5)-C(52)	115.5(4)	O(1)-Lu(1)-N(6)	108.21(10)
C(51)-N(5)-Lu(1)	129.3(3)	N(4)-Lu(1)-N(6)	145.48(11)
C(52)-N(5)-Lu(1)	114.4(3)	N(1)-Lu(1)-N(6)	138.26(11)
C(53)-N(6)-C(54)	111.9(4)	N(3)-Lu(1)-N(6)	79.68(11)
C(53)-N(6)-Lu(1)	115.2(3)	N(2)-Lu(1)-N(6)	75.08(10)
C(54)-N(6)-Lu(1)	109.4(3)	O(2)-Lu(1)-N(6)	66.35(12)
C(45)-O(1)-Lu(1)	130.6(2)	N(5)-Lu(1)-N(6)	66.70(12)

**Tab. 6.4.3:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Lu(tpp)(Hshed) (**1A-Lu**).

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameter hat folgende Form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	27(2)	32(2)	24(2)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(2)	33(2)	55(3)	23(2)	-2(2)	-2(1)	1(2)
C(3)	35(2)	53(2)	24(2)	-2(2)	2(2)	-1(2)
C(4)	29(2)	30(2)	24(2)	1(1)	4(1)	1(1)
C(5)	31(2)	27(2)	26(2)	4(1)	7(1)	1(1)
C(6)	26(2)	27(2)	28(2)	4(1)	2(1)	-2(1)
C(7)	30(2)	41(2)	29(2)	3(2)	7(1)	-1(2)
C(8)	28(2)	42(2)	35(2)	1(2)	2(2)	-1(2)
C(9)	25(2)	26(2)	29(2)	1(1)	-1(1)	-3(1)
C(10)	28(2)	24(2)	30(2)	0(1)	-1(1)	-3(1)
C(11)	27(2)	21(2)	27(2)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
C(12)	32(2)	34(2)	28(2)	-6(1)	-2(1)	-1(2)
C(13)	33(2)	36(2)	25(2)	-5(1)	2(1)	0(2)
C(14)	29(2)	24(2)	24(2)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(15)	30(2)	29(2)	26(2)	-4(1)	4(1)	5(1)
C(16)	25(2)	26(2)	26(2)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(17)	28(2)	44(2)	27(2)	-2(2)	6(1)	-1(2)
C(18)	27(2)	43(2)	29(2)	-2(2)	3(1)	-2(2)
C(19)	26(2)	24(2)	27(2)	-2(1)	0(1)	-2(1)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(20)	25(2)	31(2)	25(2)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(21)	27(2)	41(2)	26(2)	2(2)	4(1)	2(2)
C(22)	53(3)	50(3)	38(2)	1(2)	15(2)	-4(2)
C(23)	60(3)	69(3)	42(3)	8(2)	20(2)	-9(3)
C(24)	39(2)	88(4)	29(2)	0(2)	10(2)	15(2)
C(25)	62(3)	62(3)	42(3)	-10(2)	12(2)	17(3)
C(26)	62(3)	45(2)	38(2)	0(2)	17(2)	9(2)
C(27)	24(2)	40(2)	27(2)	-4(2)	-1(1)	0(2)
C(28)	36(2)	42(2)	35(2)	-5(2)	-1(2)	7(2)
C(29)	44(3)	71(3)	36(2)	-6(2)	-5(2)	25(2)
C(30)	26(2)	107(4)	35(2)	-19(2)	-2(2)	10(2)
C(31)	35(2)	86(4)	43(2)	-6(2)	-2(2)	-20(2)
C(32)	34(2)	57(3)	39(2)	6(2)	-4(2)	-12(2)
C(33)	27(2)	62(3)	23(2)	-6(2)	1(1)	10(2)
C(34)	37(2)	78(3)	35(2)	13(2)	8(2)	4(2)
C(35)	46(3)	137(6)	42(3)	28(3)	9(2)	1(3)
C(36)	42(3)	199(8)	27(2)	5(4)	4(2)	31(4)
C(37)	44(3)	138(6)	34(2)	-33(3)	-8(2)	35(3)
C(38)	44(3)	77(3)	34(2)	-21(2)	-7(2)	18(2)
C(39)	29(2)	48(2)	23(2)	-3(2)	0(1)	-4(2)
C(40)	36(2)	55(3)	50(3)	-10(2)	-14(2)	-2(2)
C(41)	54(3)	73(3)	61(3)	-22(3)	-18(2)	-10(3)
C(42)	40(3)	96(4)	44(3)	-9(3)	-11(2)	-15(3)
C(43)	28(2)	89(4)	43(2)	9(2)	-4(2)	8(2)
C(44)	31(2)	57(3)	44(2)	1(2)	1(2)	3(2)
C(45)	49(3)	41(3)	73(3)	10(2)	-1(2)	7(2)
C(46)	54(3)	61(3)	92(4)	10(3)	-16(3)	9(3)
C(47)	52(3)	68(4)	132(6)	1(4)	-11(4)	17(3)
C(48)	66(4)	76(4)	104(5)	10(4)	31(4)	33(3)
C(49)	56(3)	61(3)	85(4)	-7(3)	20(3)	11(3)
C(50)	53(3)	47(3)	45(2)	-1(2)	5(2)	15(2)
C(51)	76(4)	41(2)	55(3)	-2(2)	18(3)	6(2)
C(52)	110(5)	31(2)	43(2)	-15(2)	20(3)	-14(3)
C(53)	67(3)	44(3)	67(3)	-19(2)	-5(3)	-2(2)
C(54)	42(2)	40(2)	83(4)	24(2)	2(2)	-14(2)
C(55)	67(3)	45(3)	53(3)	4(2)	10(2)	-13(2)
C(56)	87(5)	85(4)	52(3)	-12(3)	-2(3)	0(3)
C(57)	107(6)	122(6)	70(4)	1(4)	1(4)	-15(5)
N(1)	25(1)	27(2)	24(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
N(2)	24(1)	22(1)	25(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	26(1)	22(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
N(4)	25(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
N(5)	49(2)	31(2)	38(2)	-9(1)	0(2)	12(2)
N(6)	41(2)	24(2)	64(2)	-2(2)	-7(2)	-4(1)
O(1)	37(2)	30(1)	37(1)	6(1)	3(1)	8(1)
O(2)	46(2)	38(2)	50(2)	14(1)	6(1)	-2(1)
O(3)	77(3)	68(2)	57(2)	-4(2)	3(2)	-16(2)
Lu(1)	26(1)	19(1)	26(1)	0(1)	1(1)	0(1)

**Tab. 6.4.4:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Lu(tpp)(Hshed) (**1A-Lu**).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7673	6584	431	44
H(3)	9483	6748	225	45
H(7)	12803	7139	1313	40
H(8)	13188	7303	2232	42
H(12)	11005	7569	3920	37
H(13)	9182	7520	4114	38
H(17)	5849	7009	3025	40
H(18)	5503	6678	2118	39
H(22)	11730	8428	475	56
H(23)	12642	8181	-272	69
H(24)	12815	6634	-600	63
H(25)	12078	5336	-183	67
H(26)	11166	5583	563	58
H(28)	12327	6262	3493	45
H(29)	13876	6295	3914	60
H(30)	14921	7634	3839	67
H(31)	14417	8939	3345	65
H(32)	12868	8906	2924	52
H(34)	6968	5969	3714	60
H(35)	6070	5908	4475	90
H(36)	5848	7299	4956	107
H(37)	6524	8751	4676	87
H(38)	7423	8812	3915	62
H(40)	6842	5167	1074	57
H(41)	5493	4566	601	75
H(42)	4119	5550	414	72
H(43)	4093	7135	700	64
H(44)	5442	7736	1173	53
H(46)	6350	9093	1193	83
H(47)	4710	9467	1442	100
H(48)	4385	9920	2280	98
H(49)	5700	10000	2868	81
H(51)	7514	10193	3016	69
H(52A)	8979	10430	3244	74
H(52B)	9559	9428	3298	74
H(53A)	9878	10795	2513	71
H(53B)	10661	10550	2958	71
H(54A)	11518	10456	2094	66
H(54B)	11671	9380	1901	66
H(55A)	10078	10610	1616	66
H(55B)	10971	10250	1254	66
H(56A)	7453	9804	267	90
H(56B)	7700	8733	449	90
H(57A)	8455	9028	-340	120
H(57B)	9304	8848	80	120
H(57C)	9055	9914	-103	120
H(6)	10972	9162	2644	52
H(3A)	7950(20)	9364(19)	1225(10)	0(6)
H(2A)	9690(20)	9680(20)	1130(10)	0(6)

**Tabelle 6.4.5:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Gd}(\text{tpp})(\text{Hshed})$ , (**1A-Gd**).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Gd(1)	3329(1)	4678(1)	2548(1)	30(1)
O(1)	4313(3)	4429(3)	1725(2)	48(1)
O(2)	5798(3)	5066(4)	2866(2)	62(1)
N(1)	3758(3)	6927(3)	2507(1)	30(1)
N(2)	1482(3)	4992(3)	1890(1)	32(1)
N(3)	1304(3)	3949(3)	2905(1)	31(1)
N(4)	3502(3)	5934(3)	3531(1)	29(1)
N(5)	2761(4)	2346(3)	2021(2)	44(1)
N(6)	4147(5)	3060(4)	3144(2)	54(1)
C(1)	4691(3)	7844(4)	2884(2)	30(1)
C(2)	5127(4)	8874(4)	2614(2)	33(1)
C(3)	4421(4)	8582(4)	2079(2)	34(1)
C(4)	3557(4)	7364(4)	2010(2)	32(1)
C(5)	2610(4)	6779(4)	1527(2)	35(1)
C(6)	1656(4)	5667(4)	1472(2)	37(1)
C(7)	701(5)	5074(4)	967(2)	45(1)
C(8)	-65(5)	4074(4)	1086(2)	44(1)
C(9)	402(4)	4035(4)	1670(2)	35(1)
C(10)	-199(4)	3197(4)	1979(2)	32(1)
C(11)	171(4)	3237(4)	2562(2)	32(1)
C(12)	-631(4)	2581(4)	2901(2)	38(1)
C(13)	3(4)	2919(4)	3445(2)	38(1)
C(14)	1222(4)	3778(4)	3450(2)	33(1)
C(15)	2145(4)	4377(4)	3944(2)	32(1)
C(16)	3201(4)	5390(4)	3979(2)	31(1)
C(17)	4111(4)	6038(4)	4495(2)	36(1)
C(18)	4917(4)	7002(4)	4364(2)	35(1)
C(19)	4532(3)	6961(4)	3762(2)	30(1)
C(20)	5080(3)	7852(4)	3465(2)	31(1)
C(21)	2518(4)	7434(4)	1036(2)	41(1)
C(22)	3523(6)	7503(5)	691(2)	57(1)
C(23)	3384(7)	8053(6)	223(2)	68(2)
C(24)	2270(7)	8549(6)	92(2)	73(2)
C(25)	1280(7)	8526(7)	432(3)	76(2)
C(26)	1415(5)	7972(5)	908(2)	59(1)
C(27)	-1409(4)	2246(4)	1679(2)	37(1)
C(28)	-2579(4)	2650(5)	1515(2)	48(1)
C(29)	-3712(5)	1745(8)	1252(2)	69(2)
C(30)	-3684(7)	488(8)	1169(2)	84(2)
C(31)	-2564(8)	66(6)	1335(3)	83(2)
C(32)	-1399(6)	944(5)	1585(2)	60(1)
C(33)	1939(4)	3905(4)	4472(2)	37(1)
C(34)	1984(4)	2623(5)	4481(2)	43(1)
C(35)	1734(4)	2158(5)	4962(2)	53(1)
C(36)	1437(4)	2972(6)	5434(2)	58(2)
C(37)	1384(5)	4223(6)	5432(2)	55(1)
C(38)	1635(4)	4707(5)	4954(2)	44(1)
C(39)	6122(4)	8946(4)	3800(2)	32(1)

	x	y	z	U(eq)
C(40)	5820(4)	9872(4)	4238(2)	40(1)
C(41)	6777(5)	10903(5)	4543(2)	50(1)
C(42)	8059(5)	11008(4)	4416(2)	47(1)
C(43)	8380(4)	10101(4)	3981(2)	44(1)
C(44)	7425(4)	9086(4)	3674(2)	36(1)
C(45)	3770(8)	3797(7)	1183(3)	81(2)
C(46)	4115(11)	4342(9)	717(4)	116(4)
C(47)	3475(15)	3739(11)	152(4)	150(5)
C(48)	2648(14)	2536(12)	43(4)	154(5)
C(49)	2332(8)	2063(8)	479(3)	89(2)
C(50)	2948(6)	2556(5)	1031(2)	60(1)
C(51)	2676(6)	1895(6)	1493(3)	71(2)
C(52)	2800(6)	1434(5)	2401(4)	84(2)
C(53)	3943(9)	1743(6)	2830(3)	91(2)
C(54)	5618(6)	3590(9)	3427(3)	86(2)
C(55)	6398(6)	4150(7)	3069(4)	81(2)
O(3)	6674(5)	5691(5)	1979(3)	95(2)
C(56)	7218(11)	6753(13)	1778(7)	175(6)
C(57)	8096(18)	6620(15)	1487(8)	261(12)
Cl(1)	-225(2)	6581(2)	3141(1)	98(1)
Cl(2)	992(3)	8833(2)	2847(1)	120(1)
Cl(3)	1661(2)	8378(3)	3988(1)	117(1)
C(58)	1251(6)	7720(7)	3256(3)	74(2)

**Tab. 6.4.6:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Gd(tpp)(Hshed) (1A-Gd)

Gd(1)-O(1)	2.323(3)	C(5)-C(6)	1.416(5)
Gd(1)-N(1)	2.438(3)	C(5)-C(21)	1.508(5)
Gd(1)-N(3)	2.444(3)	C(6)-C(7)	1.448(6)
Gd(1)-N(2)	2.450(3)	C(7)-C(8)	1.348(6)
Gd(1)-N(4)	2.456(3)	C(8)-C(9)	1.453(6)
Gd(1)-O(2)	2.525(4)	C(9)-C(10)	1.413(5)
Gd(1)-N(5)	2.533(4)	C(10)-C(11)	1.411(5)
Gd(1)-N(6)	2.658(4)	C(10)-C(27)	1.503(5)
O(1)-C(45)	1.362(8)	C(11)-C(12)	1.449(5)
O(2)-C(55)	1.385(8)	C(12)-C(13)	1.353(6)
N(1)-C(1)	1.377(5)	C(13)-C(14)	1.451(5)
N(1)-C(4)	1.385(5)	C(14)-C(15)	1.414(5)
N(2)-C(6)	1.378(5)	C(15)-C(16)	1.414(5)
N(2)-C(9)	1.380(5)	C(15)-C(33)	1.497(5)
N(3)-C(11)	1.379(5)	C(16)-C(17)	1.452(5)
N(3)-C(14)	1.382(5)	C(17)-C(18)	1.354(6)
N(4)-C(16)	1.384(5)	C(18)-C(19)	1.455(5)
N(4)-C(19)	1.395(5)	C(19)-C(20)	1.412(5)
N(5)-C(51)	1.258(8)	C(20)-C(39)	1.502(5)
N(5)-C(52)	1.485(7)	C(21)-C(26)	1.383(7)
N(6)-C(53)	1.444(8)	C(21)-C(22)	1.407(7)
N(6)-C(54)	1.566(8)	C(22)-C(23)	1.389(7)
C(1)-C(20)	1.416(5)	C(23)-C(24)	1.370(10)
C(1)-C(2)	1.451(5)	C(24)-C(25)	1.384(10)
C(2)-C(3)	1.361(5)	C(25)-C(26)	1.409(7)
C(3)-C(4)	1.450(5)	C(27)-C(32)	1.382(7)
C(4)-C(5)	1.406(5)	C(27)-C(28)	1.386(7)

C(28)-C(29)	1.406(7)	C(43)-C(44)	1.383(6)
C(29)-C(30)	1.338(11)	C(45)-C(46)	1.433(10)
C(30)-C(31)	1.352(11)	C(45)-C(50)	1.435(9)
C(31)-C(32)	1.408(8)	C(46)-C(47)	1.425(15)
C(33)-C(38)	1.398(6)	C(47)-C(48)	1.408(14)
C(33)-C(34)	1.400(6)	C(48)-C(49)	1.320(12)
C(34)-C(35)	1.397(6)	C(49)-C(50)	1.373(9)
C(35)-C(36)	1.384(8)	C(50)-C(51)	1.480(9)
C(36)-C(37)	1.365(8)	C(52)-C(53)	1.428(10)
C(37)-C(38)	1.403(6)	C(54)-C(55)	1.417(10)
C(39)-C(40)	1.397(6)	O(3)-C(56)	1.409(11)
C(39)-C(44)	1.407(5)	C(56)-C(57)	1.216(14)
C(40)-C(41)	1.394(6)	Cl(1)-C(58)	1.774(8)
C(41)-C(42)	1.387(7)	Cl(2)-C(58)	1.740(7)
C(42)-C(43)	1.389(7)	Cl(3)-C(58)	1.744(7)
O(1)-Gd(1)-N(1)	82.14(11)	C(16)-N(4)-C(19)	106.1(3)
O(1)-Gd(1)-N(3)	141.77(11)	C(16)-N(4)-Gd(1)	123.0(2)
N(1)-Gd(1)-N(3)	116.77(10)	C(19)-N(4)-Gd(1)	121.4(2)
O(1)-Gd(1)-N(2)	81.67(12)	C(51)-N(5)-C(52)	117.5(5)
N(1)-Gd(1)-N(2)	73.89(10)	C(51)-N(5)-Gd(1)	127.5(4)
N(3)-Gd(1)-N(2)	73.39(10)	C(52)-N(5)-Gd(1)	113.8(4)
O(1)-Gd(1)-N(4)	144.72(11)	C(53)-N(6)-C(54)	113.2(5)
N(1)-Gd(1)-N(4)	73.42(10)	C(53)-N(6)-Gd(1)	114.7(4)
N(3)-Gd(1)-N(4)	73.19(10)	C(54)-N(6)-Gd(1)	108.7(4)
N(2)-Gd(1)-N(4)	114.27(11)	N(1)-C(1)-C(20)	125.5(3)
O(1)-Gd(1)-O(2)	73.24(13)	N(1)-C(1)-C(2)	109.7(3)
N(1)-Gd(1)-O(2)	82.80(12)	C(20)-C(1)-C(2)	124.5(3)
N(3)-Gd(1)-O(2)	138.22(12)	C(3)-C(2)-C(1)	106.9(3)
N(2)-Gd(1)-O(2)	147.78(12)	C(2)-C(3)-C(4)	107.4(3)
N(4)-Gd(1)-O(2)	78.70(12)	N(1)-C(4)-C(5)	126.2(3)
O(1)-Gd(1)-N(5)	71.51(12)	N(1)-C(4)-C(3)	109.2(3)
N(1)-Gd(1)-N(5)	148.57(12)	C(5)-C(4)-C(3)	124.5(4)
N(3)-Gd(1)-N(5)	77.92(11)	C(4)-C(5)-C(6)	125.8(4)
N(2)-Gd(1)-N(5)	85.37(12)	C(4)-C(5)-C(21)	118.0(3)
N(4)-Gd(1)-N(5)	137.68(11)	C(6)-C(5)-C(21)	116.0(3)
O(2)-Gd(1)-N(5)	104.88(13)	N(2)-C(6)-C(5)	125.6(4)
O(1)-Gd(1)-N(6)	107.72(13)	N(2)-C(6)-C(7)	109.6(3)
N(1)-Gd(1)-N(6)	141.26(13)	C(5)-C(6)-C(7)	124.8(4)
N(3)-Gd(1)-N(6)	78.88(12)	C(8)-C(7)-C(6)	107.4(4)
N(2)-Gd(1)-N(6)	143.53(13)	C(7)-C(8)-C(9)	107.1(4)
N(4)-Gd(1)-N(6)	78.68(12)	N(2)-C(9)-C(10)	125.0(3)
O(2)-Gd(1)-N(6)	65.60(14)	N(2)-C(9)-C(8)	109.5(3)
N(5)-Gd(1)-N(6)	65.77(14)	C(10)-C(9)-C(8)	125.4(4)
C(45)-O(1)-Gd(1)	128.7(3)	C(11)-C(10)-C(9)	125.6(3)
C(55)-O(2)-Gd(1)	120.6(4)	C(11)-C(10)-C(27)	116.2(3)
C(1)-N(1)-C(4)	106.8(3)	C(9)-C(10)-C(27)	118.0(3)
C(1)-N(1)-Gd(1)	124.0(2)	N(3)-C(11)-C(10)	126.0(3)
C(4)-N(1)-Gd(1)	124.3(2)	N(3)-C(11)-C(12)	109.5(3)
C(6)-N(2)-C(9)	106.3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	124.5(3)
C(6)-N(2)-Gd(1)	122.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	107.3(3)
C(9)-N(2)-Gd(1)	121.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)	107.2(3)
C(11)-N(3)-C(14)	106.6(3)	N(3)-C(14)-C(15)	126.0(3)
C(11)-N(3)-Gd(1)	124.2(2)	N(3)-C(14)-C(13)	109.4(3)
C(14)-N(3)-Gd(1)	125.8(2)	C(15)-C(14)-C(13)	124.6(3)

C(14)-C(15)-C(16)	125.4(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.7(5)
C(14)-C(15)-C(33)	116.0(3)	C(36)-C(35)-C(34)	119.7(5)
C(16)-C(15)-C(33)	118.6(3)	C(37)-C(36)-C(35)	120.4(4)
N(4)-C(16)-C(15)	125.1(3)	C(36)-C(37)-C(38)	120.6(5)
N(4)-C(16)-C(17)	109.8(3)	C(33)-C(38)-C(37)	120.0(5)
C(15)-C(16)-C(17)	125.1(3)	C(40)-C(39)-C(44)	118.0(4)
C(18)-C(17)-C(16)	107.3(3)	C(40)-C(39)-C(20)	120.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	107.4(3)	C(44)-C(39)-C(20)	121.0(3)
N(4)-C(19)-C(20)	125.4(3)	C(41)-C(40)-C(39)	121.2(4)
N(4)-C(19)-C(18)	109.3(3)	C(42)-C(41)-C(40)	119.7(4)
C(20)-C(19)-C(18)	125.2(3)	C(41)-C(42)-C(43)	120.1(4)
C(19)-C(20)-C(1)	125.9(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.2(4)
C(19)-C(20)-C(39)	117.4(3)	C(43)-C(44)-C(39)	120.9(4)
C(1)-C(20)-C(39)	116.6(3)	O(1)-C(45)-C(46)	118.8(7)
C(26)-C(21)-C(22)	118.2(4)	O(1)-C(45)-C(50)	124.8(6)
C(26)-C(21)-C(5)	120.0(4)	C(46)-C(45)-C(50)	116.2(7)
C(22)-C(21)-C(5)	121.8(4)	C(47)-C(46)-C(45)	119.2(9)
C(23)-C(22)-C(21)	120.7(6)	C(48)-C(47)-C(46)	120.3(9)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(6)	C(49)-C(48)-C(47)	118.8(9)
C(23)-C(24)-C(25)	120.2(5)	C(48)-C(49)-C(50)	123.5(8)
C(24)-C(25)-C(26)	119.7(6)	C(49)-C(50)-C(45)	120.1(6)
C(21)-C(26)-C(25)	120.7(5)	C(49)-C(50)-C(51)	121.3(6)
C(32)-C(27)-C(28)	118.3(4)	C(45)-C(50)-C(51)	118.3(5)
C(32)-C(27)-C(10)	120.8(4)	N(5)-C(51)-C(50)	129.8(5)
C(28)-C(27)-C(10)	120.9(4)	C(53)-C(52)-N(5)	113.8(5)
C(27)-C(28)-C(29)	120.1(5)	C(52)-C(53)-N(6)	112.1(6)
C(30)-C(29)-C(28)	120.6(6)	C(55)-C(54)-N(6)	113.5(5)
C(29)-C(30)-C(31)	120.6(5)	O(2)-C(55)-C(54)	110.7(6)
C(30)-C(31)-C(32)	120.4(6)	C(57)-C(56)-O(3)	117.8(13)
C(27)-C(32)-C(31)	120.0(6)	Cl(2)-C(58)-Cl(3)	114.3(4)
C(38)-C(33)-C(34)	118.6(4)	Cl(2)-C(58)-Cl(1)	108.0(4)
C(38)-C(33)-C(15)	121.2(4)	Cl(3)-C(58)-Cl(1)	108.2(3)
C(34)-C(33)-C(15)	120.2(4)		

**Tab. 6.4.7:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Gd}(\text{tpp})(\text{Hshed})$  (**1A-Gd**).  
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameter hat folgende Form:  
 $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Gd(1)	32(1)	26(1)	33(1)	8(1)	7(1)	2(1)
O(1)	53(2)	39(2)	53(2)	7(1)	25(2)	1(1)
O(2)	43(2)	68(3)	74(3)	12(2)	8(2)	13(2)
N(1)	34(2)	27(2)	27(2)	7(1)	4(1)	0(1)
N(2)	38(2)	29(2)	29(2)	9(1)	4(1)	-3(1)
N(3)	31(1)	29(2)	31(2)	11(1)	3(1)	0(1)
N(4)	29(1)	28(2)	30(2)	10(1)	3(1)	0(1)
N(5)	54(2)	28(2)	48(2)	3(2)	15(2)	3(2)
N(6)	67(3)	51(2)	56(3)	21(2)	16(2)	28(2)
C(1)	28(2)	27(2)	36(2)	10(1)	6(1)	2(1)
C(2)	32(2)	28(2)	38(2)	9(2)	5(1)	-2(1)
C(3)	36(2)	30(2)	35(2)	13(2)	8(2)	-1(1)
C(4)	34(2)	28(2)	33(2)	9(2)	7(1)	-1(1)
C(5)	43(2)	33(2)	27(2)	9(2)	4(2)	-4(2)
C(6)	44(2)	35(2)	28(2)	8(2)	3(2)	-5(2)



	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(7)	58(3)	40(2)	32(2)	13(2)	-3(2)	-10(2)
C(8)	52(2)	37(2)	34(2)	8(2)	-4(2)	-12(2)
C(9)	42(2)	29(2)	28(2)	5(1)	0(2)	-3(2)
C(10)	35(2)	27(2)	33(2)	7(2)	2(1)	0(1)
C(11)	30(2)	29(2)	36(2)	9(2)	4(1)	-1(1)
C(12)	33(2)	38(2)	42(2)	17(2)	2(2)	-5(2)
C(13)	36(2)	42(2)	37(2)	18(2)	4(2)	-5(2)
C(14)	33(2)	32(2)	35(2)	14(2)	6(1)	-1(1)
C(15)	31(2)	33(2)	34(2)	13(2)	4(1)	2(1)
C(16)	31(2)	33(2)	30(2)	11(2)	3(1)	2(1)
C(17)	35(2)	40(2)	32(2)	11(2)	2(1)	1(2)
C(18)	33(2)	40(2)	30(2)	9(2)	0(1)	0(2)
C(19)	29(2)	30(2)	30(2)	6(1)	4(1)	2(1)
C(20)	29(2)	28(2)	35(2)	7(2)	7(1)	1(1)
C(21)	52(2)	35(2)	30(2)	13(2)	-2(2)	-13(2)
C(22)	78(3)	55(3)	37(2)	16(2)	13(2)	-2(3)
C(23)	101(5)	63(4)	36(3)	18(2)	13(3)	-10(3)
C(24)	103(5)	59(3)	46(3)	29(3)	-15(3)	-26(3)
C(25)	72(4)	72(4)	84(4)	50(4)	-15(3)	-10(3)
C(26)	58(3)	59(3)	64(3)	37(3)	4(2)	-4(2)
C(27)	43(2)	31(2)	32(2)	6(2)	4(2)	-9(2)
C(28)	40(2)	57(3)	42(2)	12(2)	1(2)	-3(2)
C(29)	43(3)	109(6)	48(3)	21(3)	1(2)	-17(3)
C(30)	80(4)	100(5)	47(3)	20(3)	-10(3)	-58(4)
C(31)	122(6)	41(3)	65(4)	9(3)	-2(4)	-37(3)
C(32)	77(4)	36(3)	60(3)	13(2)	-1(3)	-5(2)
C(33)	32(2)	46(2)	36(2)	20(2)	3(2)	0(2)
C(34)	40(2)	48(3)	43(2)	23(2)	2(2)	0(2)
C(35)	38(2)	63(3)	66(3)	43(3)	2(2)	-1(2)
C(36)	37(2)	94(4)	55(3)	50(3)	5(2)	4(2)
C(37)	41(2)	93(4)	36(2)	24(3)	10(2)	13(2)
C(38)	39(2)	59(3)	38(2)	18(2)	6(2)	7(2)
C(39)	32(2)	28(2)	32(2)	7(1)	3(1)	-2(1)
C(40)	38(2)	38(2)	39(2)	1(2)	8(2)	-1(2)
C(41)	57(3)	39(2)	44(2)	-3(2)	8(2)	-5(2)
C(42)	47(2)	36(2)	46(2)	5(2)	-5(2)	-14(2)
C(43)	34(2)	39(2)	56(3)	15(2)	4(2)	-4(2)
C(44)	36(2)	30(2)	44(2)	10(2)	7(2)	4(2)
C(45)	102(5)	65(4)	82(5)	10(3)	56(4)	8(3)
C(46)	188(10)	82(5)	90(6)	13(4)	87(6)	14(6)
C(47)	271(16)	117(8)	69(5)	14(5)	82(8)	17(9)
C(48)	217(13)	142(10)	69(6)	-6(6)	42(7)	-53(9)
C(49)	112(6)	84(5)	56(4)	-5(3)	20(4)	-12(4)
C(50)	77(4)	48(3)	48(3)	5(2)	11(2)	-4(3)
C(51)	62(3)	46(3)	97(5)	6(3)	17(3)	0(2)
C(52)	65(3)	27(2)	154(7)	34(3)	-15(4)	-5(2)
C(53)	56(8)	43(3)	80(5)	18(3)	6(5)	35(4)
C(54)	64(4)	151(7)	62(4)	41(4)	5(3)	60(4)
C(55)	55(3)	61(4)	123(6)	23(4)	-9(4)	8(3)
O(3)	81(3)	66(3)	141(5)	22(3)	39(3)	0(2)
C(56)	109(8)	149(11)	284(18)	86(11)	93(10)	-29(7)
C(57)	350(20)	242(16)	400(20)	265(18)	320(20)	220(17)
Cl(1)	110(1)	69(1)	144(2)	48(1)	75(1)	32(1)
Cl(2)	147(2)	91(2)	154(2)	80(2)	64(2)	19(1)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cl(3)	90(1)	166(2)	94(2)	1(2)	17(1)	56(2)
C(58)	64(3)	103(5)	75(4)	33(4)	31(3)	44(4)

**Tab. 6.4.8:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $Gd(tp)(Hshed)$  (**1A-Gd**).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	3658	3079	3434	65
H(2)	5765	9596	2775	40
H(3)	4482	9073	1807	40
H(7)	629	5334	624	54
H(8)	-761	3514	839	53
H(12)	-1434	2029	2769	46
H(13)	-287	2652	3758	46
H(17)	4136	5830	4849	43
H(18)	5592	7583	4612	42
H(22)	4288	7177	778	68
H(23)	4052	8085	-3	81
H(24)	2178	8903	-226	88
H(25)	530	8875	346	91
H(26)	756	7967	1139	71
H(28)	-2614	3520	1579	58
H(29)	-4488	2022	1134	83
H(30)	-4442	-99	996	101
H(31)	-2563	-809	1284	100
H(32)	-624	648	1687	72
H(34)	2183	2076	4164	51
H(35)	1768	1306	4965	64
H(36)	1272	2663	5755	70
H(37)	1180	4760	5751	66
H(38)	1598	5562	4957	53
H(40)	4965	9800	4328	48
H(41)	6558	11518	4830	60
H(42)	8704	11686	4623	56
H(43)	9239	10176	3895	53
H(44)	7647	8487	3381	44
H(46)	4747	5079	783	140
H(47)	3605	4142	-146	180
H(48)	2330	2083	-330	185
H(49)	1656	1359	409	107
H(51)	2401	1014	1375	85
H(52A)	2015	1417	2586	101
H(52B)	2775	582	2170	101
H(53A)	4716	1590	2650	110
H(53B)	3843	1184	3093	110
H(54A)	5627	4227	3776	103
H(54B)	6014	2895	3531	103
H(55A)	7264	4544	3282	98
H(55B)	6517	3489	2750	98
H(1A)	6630(30)	5260(30)	2608(13)	0(6)
H(1B)	5480(30)	5120(30)	1667(13)	0(6)
H(56A)	6504	7013	1556	210

	x	y	z	U(eq)
H(56B)	7558	7454	2106	210
H(57A)	8428	7426	1406	392
H(57B)	7753	6003	1136	392
H(57C)	8800	6326	1691	392
H(58)	1963	7279	3125	89

**Tabelle 6.4.9:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Eu}(\text{tpp})(\text{Hshed})$ , (1A-Eu).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6454(4)	-2375(4)	7989(2)	32(1)
C(2)	5584(4)	-3589(4)	7923(2)	34(1)
C(3)	4879(4)	-3875(4)	7385(2)	35(1)
C(4)	5314(4)	-2850(4)	7114(2)	30(1)
C(5)	4919(4)	-2853(4)	6536(2)	31(1)
C(6)	5476(4)	-1962(4)	6239(2)	31(1)
C(7)	5085(4)	-2011(5)	5635(2)	37(1)
C(8)	5890(5)	-1043(5)	5503(2)	37(1)
C(9)	6800(4)	-405(4)	6014(2)	32(1)
C(10)	7857(4)	616(4)	6056(2)	34(1)
C(11)	8777(4)	1216(4)	6550(2)	34(1)
C(12)	9996(5)	2073(5)	6554(2)	39(1)
C(13)	10627(5)	2423(5)	7100(2)	39(1)
C(14)	9830(4)	1757(4)	7437(2)	33(1)
C(15)	10206(4)	1802(4)	8023(2)	34(1)
C(16)	9595(5)	957(4)	8329(2)	36(1)
C(17)	10055(6)	927(5)	8912(2)	47(1)
C(18)	9292(6)	-79(5)	9032(2)	46(1)
C(19)	8350(5)	-663(5)	8531(2)	38(1)
C(20)	7394(5)	-1784(4)	8472(2)	35(1)
C(21)	3864(2)	-3962(2)	6196(1)	33(1)
C(22)	4183(2)	-4871(3)	5761(1)	42(1)
C(23)	3221(3)	-5892(3)	5457(1)	51(1)
C(24)	1941(3)	-6004(3)	5587(1)	49(1)
C(25)	1622(2)	-5096(3)	6022(2)	46(1)
C(26)	2584(3)	-4075(3)	6327(1)	38(1)
C(27)	8068(3)	1095(3)	5521(1)	38(1)
C(28)	8371(3)	290(3)	5045(1)	45(1)
C(29)	8620(4)	758(4)	4569(1)	56(2)
C(30)	8567(4)	2031(4)	4567(1)	62(2)
C(31)	8264(4)	2837(3)	5043(2)	55(2)
C(32)	8014(3)	2369(3)	5519(1)	45(1)
C(33)	11411(3)	2758(3)	8322(2)	39(1)
C(34)	11375(4)	4060(3)	8411(2)	58(2)
C(35)	12505(5)	4948(3)	8664(2)	84(3)
C(36)	13671(4)	4533(4)	8829(2)	82(3)
C(37)	13707(3)	3230(5)	8740(2)	74(2)
C(38)	12577(3)	2343(3)	8487(2)	49(1)
C(39)	7480(3)	-2507(3)	8949(1)	45(1)
C(40)	6476(3)	-2502(3)	9284(1)	58(2)
C(41)	6593(4)	-2996(3)	9770(1)	69(2)

C(42)	7715(4)	-3494(3)	9921(1)	78(2)
C(43)	8719(3)	-3499(3)	9586(2)	76(2)
C(44)	8602(3)	-3006(3)	9100(2)	63(2)
C(45)	6206(6)	1257(4)	8854(3)	91(3)
C(46)	5935(6)	673(4)	9297(2)	117(4)
C(47)	6485(13)	1262(8)	9846(3)	151(6)
C(48)	7382(9)	2401(8)	9960(2)	157(6)
C(49)	7659(7)	2991(6)	9520(2)	93(3)
C(50)	7039(7)	2441(6)	8965(2)	63(2)
C(51)	7311(7)	3112(7)	8503(4)	73(2)
C(52)	7189(7)	3570(6)	7603(4)	87(3)
C(53)	6055(12)	3266(7)	7165(4)	100(3)
C(54)	4379(7)	1425(11)	6576(3)	99(3)
C(55)	3596(7)	866(8)	6921(4)	84(2)
C(56)	2783(12)	-1762(14)	8217(8)	168(7)
C(57)	1940(20)	-1577(16)	8525(9)	274(14)
C(58)	8752(7)	-2721(8)	6746(3)	77(2)
N(1)	6245(4)	-1934(4)	7490(2)	31(1)
N(2)	6499(3)	-952(3)	6467(2)	31(1)
N(3)	8700(4)	1044(4)	7097(2)	33(1)
N(4)	8521(4)	0(4)	8111(2)	33(1)
N(5)	7230(5)	2663(4)	7980(2)	45(1)
N(6)	5856(5)	1953(5)	6850(2)	56(1)
O(1)	5681(4)	569(3)	8274(2)	50(1)
O(2)	4186(4)	-56(5)	7124(2)	65(1)
O(3)	3314(6)	-686(6)	8009(3)	100(2)
Cl(1)	8348(3)	-3369(3)	6017(1)	123(1)
Cl(2)	9027(3)	-3816(3)	7159(1)	119(1)
Cl(3)	10229(3)	-1578(2)	6857(1)	104(1)
Eu(1)	6667(1)	321(1)	7451(1)	32(1)

**Tab. 6.4.10:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Eu(tpp)(Hshed) (1A-Eu)

C(1)-N(1)	1.394(6)	C(14)-C(15)	1.417(6)
C(1)-C(20)	1.402(6)	C(15)-C(16)	1.418(6)
C(1)-C(2)	1.451(6)	C(15)-C(33)	1.503(5)
C(2)-C(3)	1.368(6)	C(16)-N(4)	1.376(6)
C(3)-C(4)	1.447(6)	C(16)-C(17)	1.446(7)
C(4)-N(1)	1.374(6)	C(17)-C(18)	1.355(7)
C(4)-C(5)	1.412(6)	C(18)-C(19)	1.432(7)
C(5)-C(6)	1.416(6)	C(19)-N(4)	1.376(6)
C(5)-C(21)	1.523(5)	C(19)-C(20)	1.422(6)
C(6)-N(2)	1.381(5)	C(20)-C(39)	1.528(5)
C(6)-C(7)	1.459(6)	C(21)-C(22)	1.3900
C(7)-C(8)	1.358(6)	C(21)-C(26)	1.3900
C(8)-C(9)	1.443(6)	C(22)-C(23)	1.3900
C(9)-N(2)	1.395(5)	C(23)-C(24)	1.3900
C(9)-C(10)	1.417(6)	C(24)-C(25)	1.3900
C(10)-C(11)	1.411(6)	C(25)-C(26)	1.3900
C(10)-C(27)	1.521(5)	C(27)-C(28)	1.3900
C(11)-N(3)	1.386(6)	C(27)-C(32)	1.3900
C(11)-C(12)	1.452(6)	C(28)-C(29)	1.3900
C(12)-C(13)	1.356(7)	C(29)-C(30)	1.3900
C(13)-C(14)	1.447(6)	C(30)-C(31)	1.3900
C(14)-N(3)	1.377(6)	C(31)-C(32)	1.3900

C(33)-C(34)	1.3900	C(51)-N(5)	1.250(9)
C(33)-C(38)	1.3900	C(52)-C(53)	1.437(12)
C(34)-C(35)	1.3900	C(52)-N(5)	1.474(9)
C(35)-C(36)	1.3900	C(53)-N(6)	1.441(9)
C(36)-C(37)	1.3900	C(54)-N(6)	1.567(10)
C(37)-C(38)	1.3900	C(55)-O(2)	1.386(9)
C(39)-C(40)	1.3900	C(56)-C(57)	1.220(16)
C(39)-C(44)	1.3900	C(56)-O(3)	1.428(12)
C(40)-C(41)	1.3900	C(58)-Cl(1)	1.735(9)
C(41)-C(42)	1.3900	C(58)-Cl(2)	1.737(8)
C(42)-C(43)	1.3900	C(58)-Cl(3)	1.778(9)
C(43)-C(44)	1.3900	N(1)-Eu(1)	2.444(4)
C(45)-C(46)	1.3900	N(2)-Eu(1)	2.468(4)
C(45)-C(50)	1.396(8)	N(3)-Eu(1)	2.448(4)
C(45)-O(1)	1.447(8)	N(4)-Eu(1)	2.462(4)
C(46)-C(47)	1.367(11)	N(5)-Eu(1)	2.545(4)
C(47)-C(48)	1.3900	N(6)-Eu(1)	2.676(5)
C(48)-C(49)	1.3900	O(1)-Eu(1)	2.328(4)
C(49)-C(50)	1.3900	O(2)-Eu(1)	2.543(4)
C(50)-C(51)	1.486(9)		
N(1)-C(1)-C(20)	126.1(4)	C(15)-C(16)-C(17)	124.8(4)
N(1)-C(1)-C(2)	109.1(4)	C(18)-C(17)-C(16)	107.1(4)
C(20)-C(1)-C(2)	124.7(4)	C(17)-C(18)-C(19)	107.0(4)
C(3)-C(2)-C(1)	107.0(4)	N(4)-C(19)-C(20)	124.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	107.3(4)	N(4)-C(19)-C(18)	110.2(4)
N(1)-C(4)-C(5)	125.4(4)	C(20)-C(19)-C(18)	124.9(4)
N(1)-C(4)-C(3)	109.7(4)	C(1)-C(20)-C(19)	126.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	124.7(4)	C(1)-C(20)-C(39)	115.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	125.8(4)	C(19)-C(20)-C(39)	117.5(4)
C(4)-C(5)-C(21)	116.6(3)	C(22)-C(21)-C(26)	120.0
C(6)-C(5)-C(21)	117.5(4)	C(22)-C(21)-C(5)	120.1(2)
N(2)-C(6)-C(5)	125.5(4)	C(26)-C(21)-C(5)	119.9(2)
N(2)-C(6)-C(7)	109.6(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0
C(5)-C(6)-C(7)	124.8(4)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0
C(8)-C(7)-C(6)	107.1(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	107.3(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.0
N(2)-C(9)-C(10)	124.4(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120.0
N(2)-C(9)-C(8)	109.9(4)	C(28)-C(27)-C(32)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	125.8(4)	C(28)-C(27)-C(10)	120.7(3)
C(11)-C(10)-C(9)	126.0(4)	C(32)-C(27)-C(10)	119.2(3)
C(11)-C(10)-C(27)	115.9(4)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0
C(9)-C(10)-C(27)	118.0(4)	C(28)-C(29)-C(30)	120.0
N(3)-C(11)-C(10)	126.1(4)	C(31)-C(30)-C(29)	120.0
N(3)-C(11)-C(12)	109.2(4)	C(32)-C(31)-C(30)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	124.6(4)	C(31)-C(32)-C(27)	120.0
C(13)-C(12)-C(11)	107.2(4)	C(34)-C(33)-C(38)	120.0
C(12)-C(13)-C(14)	107.2(4)	C(34)-C(33)-C(15)	119.8(3)
N(3)-C(14)-C(15)	125.9(4)	C(38)-C(33)-C(15)	120.1(3)
N(3)-C(14)-C(13)	109.8(4)	C(33)-C(34)-C(35)	120.0
C(15)-C(14)-C(13)	124.2(4)	C(36)-C(35)-C(34)	120.0
C(14)-C(15)-C(16)	124.9(4)	C(35)-C(36)-C(37)	120.0
C(14)-C(15)-C(33)	116.3(4)	C(38)-C(37)-C(36)	120.0
C(16)-C(15)-C(33)	118.6(4)	C(37)-C(38)-C(33)	120.0
N(4)-C(16)-C(15)	125.6(4)	C(40)-C(39)-C(44)	120.0
N(4)-C(16)-C(17)	109.5(4)	C(40)-C(39)-C(20)	117.7(2)

C(44)-C(39)-C(20)	121.7(2)	C(51)-N(5)-C(52)	117.2(6)
C(39)-C(40)-C(41)	120.0	C(51)-N(5)-Eu(1)	127.6(4)
C(42)-C(41)-C(40)	120.0	C(52)-N(5)-Eu(1)	114.0(4)
C(41)-C(42)-C(43)	120.0	C(53)-N(6)-C(54)	112.6(7)
C(42)-C(43)-C(44)	120.0	C(53)-N(6)-Eu(1)	114.7(4)
C(43)-C(44)-C(39)	120.0	C(54)-N(6)-Eu(1)	108.1(4)
C(46)-C(45)-C(50)	120.5(4)	C(45)-O(1)-Eu(1)	130.6(3)
C(46)-C(45)-O(1)	118.5(3)	C(55)-O(2)-Eu(1)	120.6(4)
C(50)-C(45)-O(1)	120.9(4)	O(1)-Eu(1)-N(1)	82.37(12)
C(47)-C(46)-C(45)	119.9(3)	O(1)-Eu(1)-N(3)	141.76(13)
C(48)-C(47)-C(46)	120.3(3)	N(1)-Eu(1)-N(3)	116.22(12)
C(49)-C(48)-C(47)	120.0	O(1)-Eu(1)-N(4)	81.78(14)
C(50)-C(49)-C(48)	120.0	N(1)-Eu(1)-N(4)	73.65(12)
C(49)-C(50)-C(45)	119.0(4)	N(3)-Eu(1)-N(4)	73.11(12)
C(49)-C(50)-C(51)	119.1(5)	O(1)-Eu(1)-N(2)	144.63(13)
C(45)-C(50)-C(51)	121.8(5)	N(1)-Eu(1)-N(2)	72.91(12)
N(5)-C(51)-C(50)	129.4(6)	N(3)-Eu(1)-N(2)	73.20(12)
C(53)-C(52)-N(5)	114.6(6)	N(4)-Eu(1)-N(2)	113.75(13)
C(52)-C(53)-N(6)	112.1(7)	O(1)-Eu(1)-O(2)	73.52(15)
C(55)-C(54)-N(6)	115.1(6)	N(1)-Eu(1)-O(2)	83.43(14)
O(2)-C(55)-C(54)	110.7(7)	N(3)-Eu(1)-O(2)	138.01(14)
C(57)-C(56)-O(3)	115.4(14)	N(4)-Eu(1)-O(2)	148.25(14)
Cl(1)-C(58)-Cl(2)	115.1(5)	N(2)-Eu(1)-O(2)	78.78(14)
Cl(1)-C(58)-Cl(3)	107.6(4)	O(1)-Eu(1)-N(5)	71.43(13)
Cl(2)-C(58)-Cl(3)	107.6(4)	N(1)-Eu(1)-N(5)	148.72(14)
C(4)-N(1)-C(1)	106.8(3)	N(3)-Eu(1)-N(5)	78.23(14)
C(4)-N(1)-Eu(1)	124.1(3)	N(4)-Eu(1)-N(5)	85.70(14)
C(1)-N(1)-Eu(1)	124.2(3)	N(2)-Eu(1)-N(5)	138.02(13)
C(6)-N(2)-C(9)	106.0(4)	O(2)-Eu(1)-N(5)	104.46(16)
C(6)-N(2)-Eu(1)	121.3(3)	O(1)-Eu(1)-N(6)	107.88(15)
C(9)-N(2)-Eu(1)	122.8(3)	N(1)-Eu(1)-N(6)	141.48(15)
C(14)-N(3)-C(11)	106.5(4)	N(3)-Eu(1)-N(6)	78.94(14)
C(14)-N(3)-Eu(1)	124.5(3)	N(4)-Eu(1)-N(6)	143.41(15)
C(11)-N(3)-Eu(1)	125.4(3)	N(2)-Eu(1)-N(6)	79.07(14)
C(16)-N(4)-C(19)	106.1(4)	O(2)-Eu(1)-N(6)	65.36(17)
C(16)-N(4)-Eu(1)	121.2(3)	N(5)-Eu(1)-N(6)	65.59(16)
C(19)-N(4)-Eu(1)	123.0(3)		

**Tab. 6.4.11:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für *Eu(tpp)(Hshed)* (**1A-Eu**).  
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameter hat folgende Form:  
 $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	34(2)	29(2)	34(2)	10(2)	7(2)	0(2)
C(2)	37(2)	31(2)	34(2)	11(2)	9(2)	0(2)
C(3)	35(2)	30(2)	38(2)	10(2)	6(2)	-2(2)
C(4)	31(2)	24(2)	36(2)	8(2)	6(2)	1(2)
C(5)	30(2)	29(2)	32(2)	7(2)	5(2)	2(2)
C(6)	30(2)	32(2)	30(2)	7(2)	4(2)	2(2)
C(7)	34(2)	39(2)	32(2)	9(2)	-1(2)	-2(2)
C(8)	38(2)	40(2)	33(2)	12(2)	2(2)	2(2)
C(9)	33(2)	30(2)	34(2)	11(2)	4(2)	4(2)
C(10)	33(2)	37(2)	33(2)	16(2)	4(2)	4(2)
C(11)	36(2)	31(2)	34(2)	10(2)	6(2)	-1(2)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(12)	35(2)	43(3)	40(2)	19(2)	5(2)	-5(2)
C(13)	35(2)	35(2)	44(3)	13(2)	1(2)	-5(2)
C(14)	33(2)	30(2)	35(2)	10(2)	5(2)	0(2)
C(15)	36(2)	28(2)	37(2)	7(2)	4(2)	1(2)
C(16)	41(2)	29(2)	33(2)	6(2)	2(2)	0(2)
C(17)	57(3)	39(3)	34(2)	8(2)	-5(2)	-15(2)
C(18)	58(3)	44(3)	30(2)	12(2)	0(2)	-11(2)
C(19)	41(2)	38(2)	35(2)	12(2)	4(2)	-3(2)
C(20)	40(2)	33(2)	30(2)	9(2)	5(2)	-3(2)
C(21)	34(2)	30(2)	35(2)	9(2)	3(2)	0(2)
C(22)	41(2)	36(2)	43(3)	2(2)	5(2)	-2(2)
C(23)	57(3)	42(3)	45(3)	-3(2)	9(2)	-8(2)
C(24)	49(3)	39(3)	48(3)	8(2)	-4(2)	-14(2)
C(25)	36(2)	42(3)	54(3)	13(2)	0(2)	-7(2)
C(26)	38(2)	32(2)	46(3)	12(2)	9(2)	1(2)
C(27)	30(2)	49(3)	38(2)	22(2)	1(2)	0(2)
C(28)	42(3)	59(3)	36(2)	18(2)	7(2)	6(2)
C(29)	41(3)	91(5)	40(3)	26(3)	10(2)	12(3)
C(30)	42(3)	100(5)	56(4)	53(4)	5(3)	5(3)
C(31)	39(3)	66(4)	69(4)	46(3)	1(3)	-1(2)
C(32)	39(2)	48(3)	48(3)	23(2)	2(2)	-2(2)
C(33)	44(2)	34(2)	34(2)	9(2)	2(2)	-7(2)
C(34)	72(4)	33(3)	61(4)	9(3)	-5(3)	-5(3)
C(35)	122(7)	45(4)	66(4)	11(3)	-3(4)	-30(4)
C(36)	78(5)	95(6)	48(4)	17(4)	-7(3)	-55(4)
C(37)	48(3)	114(6)	49(3)	20(4)	4(3)	-19(4)
C(38)	42(3)	58(3)	44(3)	12(3)	4(2)	1(2)
C(39)	54(3)	44(3)	31(2)	14(2)	1(2)	-12(2)
C(40)	71(4)	59(4)	44(3)	21(3)	9(3)	-2(3)
C(41)	91(5)	73(4)	37(3)	21(3)	9(3)	-10(4)
C(42)	114(6)	67(4)	40(3)	29(3)	-10(4)	-36(4)
C(43)	72(4)	73(5)	84(5)	48(4)	-15(4)	-9(4)
C(44)	59(3)	67(4)	69(4)	40(3)	6(3)	-3(3)
C(45)	107(6)	72(5)	102(6)	17(5)	57(6)	12(5)
C(46)	193(11)	74(6)	83(6)	2(5)	79(7)	-6(6)
C(47)	271(18)	106(8)	78(7)	8(6)	84(9)	9(10)
C(48)	205(14)	159(12)	69(6)	-2(7)	33(8)	-56(11)
C(49)	118(7)	89(6)	57(4)	-3(4)	22(5)	-8(5)
C(50)	83(4)	46(3)	52(3)	1(3)	12(3)	-3(3)
C(51)	65(4)	47(4)	99(6)	5(4)	17(4)	-6(3)
C(52)	64(4)	31(3)	159(8)	36(4)	-19(5)	-7(3)
C(53)	185(11)	46(4)	79(5)	22(4)	15(6)	43(5)
C(54)	62(4)	192(11)	71(5)	58(6)	11(4)	74(6)
C(55)	58(4)	68(5)	120(7)	24(5)	-11(4)	8(3)
C(56)	95(8)	155(12)	267(19)	89(12)	75(10)	-30(8)
C(57)	380(30)	239(18)	410(30)	270(20)	350(30)	236(19)
C(58)	69(4)	99(6)	85(5)	36(5)	32(4)	46(4)
N(1)	34(2)	30(2)	30(2)	8(2)	6(1)	0(1)
N(2)	31(2)	30(2)	32(2)	10(2)	4(1)	1(1)
N(3)	35(2)	30(2)	32(2)	10(2)	1(2)	-1(1)
N(4)	35(2)	31(2)	31(2)	8(2)	3(2)	-4(2)
N(5)	58(3)	27(2)	49(3)	3(2)	14(2)	4(2)
N(6)	69(3)	54(3)	56(3)	21(2)	17(2)	28(2)
O(1)	55(2)	37(2)	58(2)	8(2)	26(2)	2(2)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
O(2)	44(2)	73(3)	76(3)	12(2)	5(2)	15(2)
O(3)	81(4)	70(4)	148(6)	24(4)	36(4)	0(3)
Cl(1)	97(2)	173(3)	97(2)	1(2)	16(1)	60(2)
Cl(2)	145(2)	93(2)	151(2)	79(2)	60(2)	18(2)
Cl(3)	115(2)	74(1)	155(2)	55(1)	82(2)	37(1)
Eu(1)	34(1)	27(1)	35(1)	8(1)	7(1)	2(1)

**Tab. 6.4.12:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Eu(tpp)(Hshed) (1A-Eu).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5516	-4090	8200	41
H(3)	4225	-4610	7220	42
H(7)	4397	-2607	5382	44
H(8)	5859	-826	5142	45
H(12)	10295	2340	6235	47
H(13)	11440	2997	7236	47
H(17)	10761	1504	9164	56
H(18)	9367	-347	9382	56
H(22)	5057	-4794	5672	51
H(23)	3439	-6513	5159	62
H(24)	1284	-6702	5378	59
H(25)	748	-5173	6111	55
H(26)	2366	-3454	6624	46
H(28)	8408	-581	5046	54
H(29)	8828	207	4244	67
H(30)	8737	2352	4242	74
H(31)	8227	3707	5042	66
H(32)	7807	2919	5844	53
H(34)	10578	4344	8298	70
H(35)	12480	5838	8725	100
H(36)	14443	5140	9002	98
H(37)	14504	2947	8853	88
H(38)	12602	1452	8426	59
H(40)	5710	-2162	9181	69
H(41)	5907	-2993	9999	82
H(42)	7795	-3832	10253	94
H(43)	9485	-3840	9689	91
H(44)	9288	-3009	8871	75
H(46)	5368	-134	9218	141
H(47)	6253	890	10151	182
H(48)	7806	2777	10340	188
H(49)	8272	3770	9598	112
H(51)	7587	4013	8624	88
H(52A)	7204	4436	7841	104
H(52B)	7997	3600	7420	104
H(53A)	6172	3839	6899	121
H(53B)	5258	3421	7342	121
H(54A)	3978	2138	6472	119
H(54B)	4363	780	6218	119
H(55A)	3468	1535	7247	101
H(55B)	2717	468	6699	101



	x	y	z	U(eq)
H(56A)	2393	-2473	7885	201
H(56B)	3520	-2042	8430	201
H(57A)	1628	-2370	8639	411
H(57B)	1203	-1308	8318	411
H(57C)	2329	-906	8866	411
H(58)	8026	-2271	6879	93
H(6)	6349	1933	6552	67
H(1A)	4470(30)	-140(30)	8312(14)	0(7)
H(1B)	3370(30)	-210(30)	7371(15)	0(7)

**Tabelle 6.4.13:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Y(pc)(Hshed), (6A-Y). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^j$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1086(3)	8862(5)	2212(2)	35(1)
C(2)	821(3)	8018(5)	2354(2)	34(1)
C(3)	555(3)	8087(6)	2603(2)	40(1)
C(4)	417(3)	7097(6)	2726(2)	42(2)
C(5)	552(3)	6079(6)	2618(2)	44(2)
C(6)	825(3)	6008(6)	2380(2)	39(1)
C(7)	954(3)	6989(5)	2243(2)	33(1)
C(8)	1287(3)	7235(5)	2027(2)	34(1)
C(9)	1939(3)	6630(5)	1799(2)	34(1)
C(10)	2258(3)	5722(6)	1725(2)	37(1)
C(11)	2170(3)	4586(6)	1686(2)	40(1)
C(12)	2592(4)	3966(6)	1632(3)	45(2)
C(13)	3086(4)	4474(6)	1617(3)	46(2)
C(14)	3180(4)	5608(6)	1649(3)	43(2)
C(15)	2744(3)	6234(5)	1699(2)	35(1)
C(16)	2699(3)	7414(5)	1750(2)	35(1)
C(17)	3166(3)	9194(5)	1888(2)	37(1)
C(18)	3744(3)	9940(6)	2017(2)	37(1)
C(19)	4319(3)	9757(6)	2034(3)	42(2)
C(20)	4812(4)	10598(6)	2214(3)	46(2)
C(21)	4731(3)	11614(6)	2369(3)	44(2)
C(22)	4146(3)	11812(5)	2336(3)	40(1)
C(23)	3653(3)	10959(5)	2153(2)	35(1)
C(24)	3006(3)	10819(5)	2102(2)	37(1)
C(25)	2285(3)	11432(5)	2273(2)	37(1)
C(26)	2153(3)	12258(5)	2509(2)	35(1)
C(27)	2427(3)	13314(6)	2701(3)	42(2)
C(28)	2206(3)	13869(6)	2919(3)	45(2)
C(29)	1740(3)	13341(6)	2975(3)	47(2)
C(30)	1472(3)	12297(6)	2785(2)	41(2)
C(31)	1670(3)	11752(6)	2540(2)	35(1)
C(32)	1512(3)	10661(6)	2318(2)	37(1)
C(33)	1841(4)	9680(7)	741(3)	52(2)
C(34)	2222(4)	9144(7)	621(3)	58(2)
C(35)	2594(5)	9784(8)	532(3)	65(2)

	x	y	z	U(eq)
C(36)	2583(5)	10927(7)	535(3)	60(2)
C(37)	2227(4)	11430(6)	665(3)	52(2)
C(38)	1800(4)	10884(6)	718(3)	50(2)
C(39)	1406(4)	11441(7)	829(3)	54(2)
C(40)	663(5)	11739(7)	1011(3)	61(2)
C(41)	-1(4)	11010(8)	750(3)	66(2)
C(42)	-349(5)	9060(13)	749(4)	112(5)
C(43)	-193(5)	8318(11)	556(7)	145(7)
C(44)	1217(9)	6321(10)	308(5)	123(5)
C(45)	916(14)	5283(14)	263(6)	208(11)
C(46)	8558(3)	2515(6)	5863(2)	36(1)
C(47)	9155(3)	1765(6)	6057(2)	39(1)
C(48)	9924(3)	1863(6)	6429(2)	43(2)
C(49)	10328(3)	992(6)	6489(3)	46(2)
C(50)	10015(4)	43(7)	6199(3)	53(2)
C(51)	9263(4)	-83(7)	5830(3)	48(2)
C(52)	8844(3)	799(6)	5769(3)	45(2)
C(53)	8057(3)	990(6)	5401(3)	45(2)
C(54)	6897(3)	505(6)	4643(2)	40(1)
C(55)	6406(3)	-266(6)	4223(2)	38(1)
C(56)	6466(4)	-1377(6)	4151(3)	44(2)
C(57)	5875(4)	-1886(6)	3709(3)	45(2)
C(58)	5222(4)	-1296(6)	3340(3)	48(2)
C(59)	5170(4)	-182(6)	3413(3)	45(2)
C(60)	5760(3)	326(5)	3857(2)	38(1)
C(61)	5873(3)	1419(5)	4069(2)	35(1)
C(62)	5469(3)	3228(5)	4002(2)	34(1)
C(63)	4945(3)	4117(5)	3700(2)	35(1)
C(64)	4260(3)	4152(6)	3209(2)	39(1)
C(65)	3913(3)	5161(6)	3037(2)	42(2)
C(66)	4223(3)	6123(6)	3327(3)	47(2)
C(67)	4905(3)	6094(6)	3822(3)	43(2)
C(68)	5256(3)	5080(6)	4000(2)	38(1)
C(69)	5957(3)	4739(5)	4485(2)	34(1)
C(70)	7102(3)	5192(6)	5265(2)	39(1)
C(71)	7647(3)	6049(6)	5599(2)	41(2)
C(72)	7611(4)	7194(6)	5591(3)	46(2)
C(73)	8248(4)	7778(6)	5955(3)	50(2)
C(74)	8904(4)	7220(6)	6324(3)	46(2)
C(75)	8944(3)	6080(6)	6324(2)	40(2)
C(76)	8310(3)	5482(6)	5957(2)	38(1)
C(77)	8157(3)	4318(6)	5826(2)	39(1)
C(78)	5035(5)	2345(9)	4630(4)	77(3)
C(79)	4358(5)	1944(9)	4153(4)	81(3)
C(80)	3711(5)	2452(10)	3977(4)	83(3)
C(81)	3690(4)	3251(9)	4239(4)	72(3)
C(82)	4342(4)	3599(8)	4696(3)	63(2)
C(83)	4961(4)	3373(11)	4817(4)	110(5)
C(84)	5665(6)	3602(9)	5366(4)	84(3)
C(85)	6835(8)	3757(8)	6086(4)	98(4)
C(86)	7346(6)	2930(20)	6403(4)	184(11)
C(87)	7791(10)	1198(13)	6371(4)	187(11)
C(88)	7313(6)	392(9)	6053(3)	78(3)
C(89)	5307(5)	-1131(9)	4558(4)	76(3)

	x	y	z	U(eq)
C(90)	4524(5)	-1156(9)	4157(4)	90(3)
N(1)	1339(3)	8350(4)	2005(2)	33(1)
N(2)	1521(3)	6426(5)	1909(2)	36(1)
N(3)	2190(3)	7635(4)	1788(2)	35(1)
N(4)	3141(3)	8145(4)	1790(2)	35(1)
N(5)	2723(3)	9771(5)	1928(2)	36(1)
N(6)	2797(3)	11605(5)	2243(2)	38(1)
N(7)	1868(3)	10518(4)	2141(2)	36(1)
N(8)	1119(3)	9926(5)	2325(2)	36(1)
N(9)	1211(3)	11087(5)	1063(2)	46(1)
N(10)	189(3)	10005(6)	1040(2)	55(2)
N(11)	7909(3)	2016(5)	5483(2)	40(1)
N(12)	7589(3)	257(5)	5035(2)	47(1)
N(13)	6549(3)	1492(4)	4547(2)	35(1)
N(14)	5374(3)	2221(4)	3816(2)	38(1)
N(15)	6058(3)	3617(4)	4479(2)	36(1)
N(16)	6423(3)	5456(5)	4847(2)	40(1)
N(17)	7417(2)	4167(5)	5420(2)	36(1)
N(18)	8677(3)	3555(5)	6038(2)	37(1)
N(19)	6306(3)	3560(7)	5539(3)	67(2)
N(20)	7598(3)	2383(6)	6198(2)	62(2)
O(1)	1491(2)	9064(4)	837(2)	38(1)
O(2)	520(3)	7910(5)	887(2)	54(1)
O(3)	806(5)	7249(7)	325(3)	97(2)
O(4)	5617(2)	1848(4)	4799(2)	41(1)
O(5)	6899(3)	569(5)	5529(2)	65(2)
O(6)	5662(4)	-297(7)	4905(3)	111(3)
Y(1)	1483(1)	9275(1)	1470(1)	34(1)
Y(2)	6756(1)	2474(1)	5217(1)	37(1)

**Tab. 6.4.14:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für Y(pc)(Hshed) (6A-Y).

C(1)-N(8)	1.331(8)	C(17)-C(18)	1.475(8)
C(1)-N(1)	1.381(7)	C(18)-C(23)	1.392(9)
C(1)-C(2)	1.466(8)	C(18)-C(19)	1.395(8)
C(2)-C(7)	1.405(9)	C(19)-C(20)	1.373(9)
C(7)-C(8)	1.472(8)	C(20)-C(21)	1.410(10)
C(8)-N(2)	1.337(8)	C(21)-C(22)	1.388(8)
C(8)-N(1)	1.360(8)	C(22)-C(23)	1.382(9)
C(9)-N(2)	1.342(7)	C(23)-C(24)	1.488(7)
C(9)-N(3)	1.374(8)	C(24)-N(6)	1.324(8)
C(9)-C(10)	1.468(9)	C(24)-N(5)	1.377(8)
C(10)-C(11)	1.382(9)	C(25)-N(6)	1.349(7)
C(10)-C(15)	1.405(8)	C(25)-N(7)	1.362(8)
C(11)-C(12)	1.394(9)	C(25)-C(26)	1.468(8)
C(12)-C(13)	1.394(9)	C(26)-C(27)	1.390(9)
C(13)-C(14)	1.381(10)	C(26)-C(31)	1.404(8)
C(14)-C(15)	1.413(8)	C(27)-C(28)	1.376(9)
C(15)-C(16)	1.450(9)	C(28)-C(29)	1.435(10)
C(16)-N(4)	1.336(8)	C(29)-C(30)	1.374(10)
C(16)-N(3)	1.372(7)	C(30)-C(31)	1.406(8)
C(17)-N(4)	1.304(8)	C(31)-C(32)	1.447(9)
C(17)-N(5)	1.378(7)	C(32)-N(8)	1.327(8)

C(32)-N(7)	1.383(7)	C(67)-C(68)	1.385(9)
C(33)-O(1)	1.342(8)	C(68)-C(69)	1.464(8)
C(33)-C(34)	1.418(10)	C(69)-N(16)	1.321(8)
C(33)-C(38)	1.455(11)	C(69)-N(15)	1.382(8)
C(34)-C(35)	1.385(11)	C(70)-N(16)	1.336(8)
C(35)-C(36)	1.380(12)	C(70)-N(17)	1.368(9)
C(36)-C(37)	1.372(10)	C(70)-C(71)	1.468(9)
C(37)-C(38)	1.356(9)	C(71)-C(72)	1.386(10)
C(38)-C(39)	1.433(10)	C(71)-C(76)	1.408(9)
C(39)-N(9)	1.272(9)	C(72)-C(73)	1.387(9)
C(40)-N(9)	1.464(9)	C(73)-C(74)	1.398(10)
C(40)-C(41)	1.514(13)	C(74)-C(75)	1.381(10)
C(41)-N(10)	1.449(11)	C(75)-C(76)	1.394(8)
C(42)-C(43)	1.329(16)	C(76)-C(77)	1.449(10)
C(42)-N(10)	1.517(12)	C(77)-N(18)	1.331(8)
C(43)-O(2)	1.399(12)	C(77)-N(17)	1.388(7)
C(44)-C(45)	1.41(2)	C(78)-O(4)	1.276(10)
C(44)-O(3)	1.537(16)	C(78)-C(79)	1.453(13)
C(46)-N(18)	1.343(8)	C(78)-C(83)	1.473(14)
C(46)-N(11)	1.364(8)	C(79)-C(80)	1.407(13)
C(46)-C(47)	1.453(9)	C(80)-C(81)	1.360(14)
C(47)-C(52)	1.395(10)	C(81)-C(82)	1.380(12)
C(47)-C(48)	1.418(8)	C(82)-C(83)	1.310(10)
C(48)-C(49)	1.363(10)	C(83)-C(84)	1.535(14)
C(49)-C(50)	1.380(11)	C(84)-N(19)	1.259(11)
C(50)-C(51)	1.392(10)	C(85)-C(86)	1.40(2)
C(51)-C(52)	1.396(10)	C(85)-N(19)	1.458(12)
C(52)-C(53)	1.464(9)	C(86)-N(20)	1.392(13)
C(53)-N(12)	1.341(9)	C(87)-C(88)	1.354(15)
C(53)-N(11)	1.375(9)	C(87)-N(20)	1.503(17)
C(54)-N(12)	1.329(8)	C(88)-O(5)	1.412(9)
C(54)-N(13)	1.372(8)	C(89)-O(6)	1.361(12)
C(54)-C(55)	1.463(9)	C(89)-C(90)	1.445(13)
C(55)-C(56)	1.391(10)	N(1)-Y(1)	2.411(5)
C(55)-C(60)	1.405(9)	N(3)-Y(1)	2.369(5)
C(56)-C(57)	1.381(10)	N(5)-Y(1)	2.393(5)
C(57)-C(58)	1.414(10)	N(7)-Y(1)	2.400(5)
C(58)-C(59)	1.391(10)	N(9)-Y(1)	2.454(6)
C(59)-C(60)	1.382(9)	N(10)-Y(1)	2.606(6)
C(60)-C(61)	1.449(9)	N(11)-Y(2)	2.389(5)
C(61)-N(14)	1.336(8)	N(13)-Y(2)	2.376(5)
C(61)-N(13)	1.372(8)	N(15)-Y(2)	2.382(5)
C(62)-N(14)	1.327(8)	N(17)-Y(2)	2.408(5)
C(62)-N(15)	1.380(8)	N(19)-Y(2)	2.429(6)
C(62)-C(63)	1.457(9)	N(20)-Y(2)	2.591(6)
C(63)-C(64)	1.397(8)	O(1)-Y(1)	2.259(4)
C(63)-C(68)	1.407(9)	O(2)-Y(1)	2.465(5)
C(64)-C(65)	1.376(9)	O(4)-Y(2)	2.259(4)
C(65)-C(66)	1.393(10)	O(5)-Y(2)	2.471(6)
C(66)-C(67)	1.402(9)		
N(8)-C(1)-N(1)	129.2(5)	C(3)-C(2)-C(1)	132.2(6)
N(8)-C(1)-C(2)	121.4(5)	C(4)-C(3)-C(2)	117.3(6)
N(1)-C(1)-C(2)	109.1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	121.5(6)
C(7)-C(2)-C(3)	121.1(6)	C(6)-C(5)-C(4)	121.4(6)
C(7)-C(2)-C(1)	106.4(5)	C(5)-C(6)-C(7)	118.2(6)

C(6)-C(7)-C(2)	120.5(5)	C(34)-C(33)-C(38)	118.4(7)
C(6)-C(7)-C(8)	133.1(6)	C(35)-C(34)-C(33)	118.7(8)
C(2)-C(7)-C(8)	106.1(5)	C(36)-C(35)-C(34)	122.6(8)
N(2)-C(8)-N(1)	129.0(5)	C(37)-C(36)-C(35)	117.7(7)
N(2)-C(8)-C(7)	121.3(6)	C(38)-C(37)-C(36)	123.9(7)
N(1)-C(8)-C(7)	109.6(5)	C(37)-C(38)-C(39)	122.5(7)
N(2)-C(9)-N(3)	127.9(6)	C(37)-C(38)-C(33)	117.5(6)
N(2)-C(9)-C(10)	121.1(6)	C(39)-C(38)-C(33)	119.2(6)
N(3)-C(9)-C(10)	110.7(5)	N(9)-C(39)-C(38)	129.4(7)
C(11)-C(10)-C(15)	121.0(6)	N(9)-C(40)-C(41)	107.1(7)
C(11)-C(10)-C(9)	133.8(6)	N(10)-C(41)-C(40)	110.4(7)
C(15)-C(10)-C(9)	105.2(5)	C(43)-C(42)-N(10)	115.7(8)
C(10)-C(11)-C(12)	117.7(6)	C(42)-C(43)-O(2)	116.1(12)
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(7)	C(45)-C(44)-O(3)	110.1(16)
C(14)-C(13)-C(12)	122.4(6)	N(18)-C(46)-N(11)	128.3(6)
C(13)-C(14)-C(15)	116.3(6)	N(18)-C(46)-C(47)	121.6(6)
C(10)-C(15)-C(14)	121.4(6)	N(11)-C(46)-C(47)	110.0(6)
C(10)-C(15)-C(16)	106.5(5)	C(52)-C(47)-C(48)	119.4(6)
C(14)-C(15)-C(16)	132.0(6)	C(52)-C(47)-C(46)	106.6(5)
N(4)-C(16)-N(3)	126.5(6)	C(48)-C(47)-C(46)	133.8(7)
N(4)-C(16)-C(15)	122.5(5)	C(49)-C(48)-C(47)	117.7(7)
N(3)-C(16)-C(15)	110.8(5)	C(48)-C(49)-C(50)	122.5(6)
N(4)-C(17)-N(5)	128.1(5)	C(49)-C(50)-C(51)	121.5(7)
N(4)-C(17)-C(18)	122.8(5)	C(50)-C(51)-C(52)	116.6(7)
N(5)-C(17)-C(18)	108.9(5)	C(47)-C(52)-C(51)	122.4(6)
C(23)-C(18)-C(19)	121.1(6)	C(47)-C(52)-C(53)	105.9(6)
C(23)-C(18)-C(17)	107.7(5)	C(51)-C(52)-C(53)	131.6(7)
C(19)-C(18)-C(17)	131.1(6)	N(12)-C(53)-N(11)	128.3(6)
C(20)-C(19)-C(18)	117.5(6)	N(12)-C(53)-C(52)	122.0(6)
C(19)-C(20)-C(21)	121.0(6)	N(11)-C(53)-C(52)	109.6(6)
C(22)-C(21)-C(20)	121.6(6)	N(12)-C(54)-N(13)	127.6(6)
C(23)-C(22)-C(21)	116.8(6)	N(12)-C(54)-C(55)	122.1(6)
C(22)-C(23)-C(18)	121.9(5)	N(13)-C(54)-C(55)	110.1(5)
C(22)-C(23)-C(24)	132.7(6)	C(56)-C(55)-C(60)	121.2(6)
C(18)-C(23)-C(24)	105.2(5)	C(56)-C(55)-C(54)	133.0(6)
N(6)-C(24)-N(5)	128.3(5)	C(60)-C(55)-C(54)	105.8(6)
N(6)-C(24)-C(23)	121.6(6)	C(57)-C(56)-C(55)	118.4(6)
N(5)-C(24)-C(23)	109.9(5)	C(56)-C(57)-C(58)	120.8(7)
N(6)-C(25)-N(7)	129.0(6)	C(59)-C(58)-C(57)	120.4(7)
N(6)-C(25)-C(26)	120.7(6)	C(60)-C(59)-C(58)	118.9(7)
N(7)-C(25)-C(26)	110.1(5)	C(59)-C(60)-C(55)	120.4(6)
C(27)-C(26)-C(31)	121.6(6)	C(59)-C(60)-C(61)	133.2(6)
C(27)-C(26)-C(25)	132.9(6)	C(55)-C(60)-C(61)	106.3(5)
C(31)-C(26)-C(25)	105.5(5)	N(14)-C(61)-N(13)	126.8(6)
C(28)-C(27)-C(26)	118.4(6)	N(14)-C(61)-C(60)	122.7(6)
C(27)-C(28)-C(29)	120.6(7)	N(13)-C(61)-C(60)	110.5(5)
C(30)-C(29)-C(28)	120.6(6)	N(14)-C(62)-N(15)	127.6(6)
C(29)-C(30)-C(31)	118.6(6)	N(14)-C(62)-C(63)	122.3(5)
C(26)-C(31)-C(30)	120.1(6)	N(15)-C(62)-C(63)	110.0(5)
C(26)-C(31)-C(32)	106.9(5)	C(64)-C(63)-C(68)	120.7(6)
C(30)-C(31)-C(32)	132.9(6)	C(64)-C(63)-C(62)	132.7(6)
N(8)-C(32)-N(7)	127.9(6)	C(68)-C(63)-C(62)	106.6(5)
N(8)-C(32)-C(31)	122.4(5)	C(65)-C(64)-C(63)	117.1(6)
N(7)-C(32)-C(31)	109.6(5)	C(64)-C(65)-C(66)	122.7(6)
O(1)-C(33)-C(34)	119.0(7)	C(65)-C(66)-C(67)	120.6(6)
O(1)-C(33)-C(38)	122.4(6)	C(68)-C(67)-C(66)	117.1(6)

C(67)-C(68)-C(63)	121.8(6)	C(40)-N(9)-Y(1)	115.0(5)
C(67)-C(68)-C(69)	132.2(6)	C(41)-N(10)-C(42)	115.3(8)
C(63)-C(68)-C(69)	105.9(5)	C(41)-N(10)-Y(1)	112.9(4)
N(16)-C(69)-N(15)	127.5(6)	C(42)-N(10)-Y(1)	108.5(6)
N(16)-C(69)-C(68)	122.3(6)	C(46)-N(11)-C(53)	107.7(5)
N(15)-C(69)-C(68)	110.0(5)	C(46)-N(11)-Y(2)	126.3(4)
N(16)-C(70)-N(17)	128.1(6)	C(53)-N(11)-Y(2)	122.5(4)
N(16)-C(70)-C(71)	121.4(6)	C(54)-N(12)-C(53)	122.5(6)
N(17)-C(70)-C(71)	110.2(5)	C(54)-N(13)-C(61)	107.2(5)
C(72)-C(71)-C(76)	121.6(6)	C(54)-N(13)-Y(2)	120.2(4)
C(72)-C(71)-C(70)	132.5(6)	C(61)-N(13)-Y(2)	122.3(4)
C(76)-C(71)-C(70)	105.7(6)	C(62)-N(14)-C(61)	123.6(5)
C(71)-C(72)-C(73)	118.2(7)	C(62)-N(15)-C(69)	107.3(5)
C(72)-C(73)-C(74)	120.6(7)	C(62)-N(15)-Y(2)	122.9(4)
C(75)-C(74)-C(73)	121.3(6)	C(69)-N(15)-Y(2)	123.9(4)
C(74)-C(75)-C(76)	118.8(6)	C(69)-N(16)-C(70)	123.6(6)
C(75)-C(76)-C(71)	119.5(6)	C(70)-N(17)-C(77)	107.4(5)
C(75)-C(76)-C(77)	133.8(6)	C(70)-N(17)-Y(2)	124.0(4)
C(71)-C(76)-C(77)	106.6(5)	C(77)-N(17)-Y(2)	125.5(4)
N(18)-C(77)-N(17)	126.8(6)	C(77)-N(18)-C(46)	123.8(5)
N(18)-C(77)-C(76)	122.9(5)	C(84)-N(19)-C(85)	111.1(8)
N(17)-C(77)-C(76)	109.9(6)	C(84)-N(19)-Y(2)	127.6(6)
O(4)-C(78)-C(79)	116.7(9)	C(85)-N(19)-Y(2)	114.9(6)
O(4)-C(78)-C(83)	128.5(8)	C(86)-N(20)-C(87)	111.4(13)
C(79)-C(78)-C(83)	114.3(9)	C(86)-N(20)-Y(2)	115.9(7)
C(80)-C(79)-C(78)	117.0(10)	C(87)-N(20)-Y(2)	109.8(6)
C(81)-C(80)-C(79)	123.6(10)	C(33)-O(1)-Y(1)	128.0(4)
C(80)-C(81)-C(82)	118.0(8)	C(43)-O(2)-Y(1)	115.8(6)
C(83)-C(82)-C(81)	120.8(8)	C(78)-O(4)-Y(2)	131.8(6)
C(82)-C(83)-C(78)	119.6(8)	C(88)-O(5)-Y(2)	119.2(6)
C(82)-C(83)-C(84)	117.7(8)	O(1)-Y(1)-N(3)	83.44(16)
C(78)-C(83)-C(84)	110.1(9)	O(1)-Y(1)-N(5)	81.20(16)
N(19)-C(84)-C(83)	127.0(9)	N(3)-Y(1)-N(5)	71.62(18)
C(86)-C(85)-N(19)	118.4(9)	O(1)-Y(1)-N(7)	141.85(16)
N(20)-C(86)-C(85)	113.3(12)	N(3)-Y(1)-N(7)	111.91(18)
C(88)-C(87)-N(20)	118.9(11)	N(5)-Y(1)-N(7)	71.93(17)
C(87)-C(88)-O(5)	116.5(9)	O(1)-Y(1)-N(1)	145.29(17)
O(6)-C(89)-C(90)	122.3(9)	N(3)-Y(1)-N(1)	71.75(16)
C(8)-N(1)-C(1)	108.7(5)	N(5)-Y(1)-N(1)	112.05(17)
C(8)-N(1)-Y(1)	125.0(4)	N(7)-Y(1)-N(1)	71.77(17)
C(1)-N(1)-Y(1)	123.9(4)	O(1)-Y(1)-N(9)	72.60(17)
C(8)-N(2)-C(9)	122.0(6)	N(3)-Y(1)-N(9)	148.32(16)
C(16)-N(3)-C(9)	106.6(5)	N(5)-Y(1)-N(9)	84.23(19)
C(16)-N(3)-Y(1)	123.2(4)	N(7)-Y(1)-N(9)	78.10(19)
C(9)-N(3)-Y(1)	123.4(4)	N(1)-Y(1)-N(9)	138.24(17)
C(17)-N(4)-C(16)	124.2(5)	O(1)-Y(1)-O(2)	74.70(16)
C(24)-N(5)-C(17)	108.1(5)	N(3)-Y(1)-O(2)	80.25(18)
C(24)-N(5)-Y(1)	124.7(4)	N(5)-Y(1)-O(2)	144.72(18)
C(17)-N(5)-Y(1)	123.1(4)	N(7)-Y(1)-O(2)	140.38(16)
C(24)-N(6)-C(25)	122.3(6)	N(1)-Y(1)-O(2)	77.40(17)
C(25)-N(7)-C(32)	107.7(5)	N(9)-Y(1)-O(2)	111.8(2)
C(25)-N(7)-Y(1)	123.9(4)	O(1)-Y(1)-N(10)	105.91(18)
C(32)-N(7)-Y(1)	124.7(4)	N(3)-Y(1)-N(10)	141.9(2)
C(32)-N(8)-C(1)	122.7(5)	N(5)-Y(1)-N(10)	145.5(2)
C(39)-N(9)-C(40)	116.8(6)	N(7)-Y(1)-N(10)	83.69(19)
C(39)-N(9)-Y(1)	127.2(5)	N(1)-Y(1)-N(10)	81.55(19)

---

N(9)-Y(1)-N(10)	66.8(2)
O(2)-Y(1)-N(10)	67.5(2)
O(4)-Y(2)-N(13)	80.38(16)
O(4)-Y(2)-N(15)	78.58(17)
N(13)-Y(2)-N(15)	71.45(18)
O(4)-Y(2)-N(11)	144.43(18)
N(13)-Y(2)-N(11)	71.67(18)
N(15)-Y(2)-N(11)	111.49(18)
O(4)-Y(2)-N(17)	141.10(17)
N(13)-Y(2)-N(17)	111.93(17)
N(15)-Y(2)-N(17)	71.62(18)
N(11)-Y(2)-N(17)	71.79(18)
O(4)-Y(2)-N(19)	74.47(18)
N(13)-Y(2)-N(19)	150.56(19)
N(15)-Y(2)-N(19)	88.6(2)
N(11)-Y(2)-N(19)	137.26(19)
N(17)-Y(2)-N(19)	80.3(2)
O(4)-Y(2)-O(5)	74.13(18)
N(13)-Y(2)-O(5)	81.33(19)
N(15)-Y(2)-O(5)	144.14(18)
N(11)-Y(2)-O(5)	80.2(2)
N(17)-Y(2)-O(5)	142.29(17)
N(19)-Y(2)-O(5)	105.7(3)
O(4)-Y(2)-N(20)	113.58(18)
N(13)-Y(2)-N(20)	139.2(2)
N(15)-Y(2)-N(20)	146.7(2)
N(11)-Y(2)-N(20)	77.3(2)
N(17)-Y(2)-N(20)	81.83(19)
N(19)-Y(2)-N(20)	67.0(2)
O(5)-Y(2)-N(20)	67.5(2)

---

**Tab. 6.4.15:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $Y(\text{pc})(\text{Hshed})$  (6A-Y).  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameter hat folgende Form:  
 $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	27(3)	43(4)	35(3)	0(3)	21(3)	-3(2)
C(2)	29(3)	46(4)	29(3)	6(3)	21(2)	-1(3)
C(3)	35(3)	51(4)	38(3)	5(3)	27(3)	6(3)
C(4)	35(3)	60(4)	39(3)	6(3)	28(3)	2(3)
C(5)	36(3)	55(4)	40(3)	6(3)	25(3)	-4(3)
C(6)	35(3)	48(4)	41(3)	-4(3)	28(3)	-7(3)
C(7)	30(3)	43(4)	28(3)	0(3)	19(2)	-3(2)
C(8)	29(3)	44(4)	32(3)	-3(3)	21(2)	-2(2)
C(9)	29(3)	42(4)	34(3)	4(3)	21(3)	3(2)
C(10)	39(3)	41(4)	34(3)	-4(3)	26(3)	-6(3)
C(11)	41(3)	44(4)	43(3)	-4(3)	31(3)	-7(3)
C(12)	51(4)	39(4)	54(4)	-9(3)	39(3)	-6(3)
C(13)	50(4)	45(4)	57(4)	-6(3)	41(4)	-1(3)
C(14)	47(3)	46(4)	50(4)	-2(3)	38(3)	1(3)
C(15)	34(3)	37(3)	39(3)	-4(3)	27(3)	-3(3)
C(16)	31(3)	44(4)	32(3)	-4(3)	22(2)	-5(3)
C(17)	36(3)	38(4)	42(3)	-2(3)	28(3)	-1(3)
C(18)	32(3)	46(4)	43(3)	4(3)	30(3)	1(3)
C(19)	36(3)	48(4)	50(4)	5(3)	33(3)	3(3)
C(20)	46(3)	45(4)	65(4)	7(3)	45(4)	0(3)
C(21)	34(3)	46(4)	58(4)	5(3)	33(3)	-1(3)
C(22)	43(3)	34(3)	53(4)	7(3)	37(3)	4(3)
C(23)	33(3)	35(3)	43(3)	6(3)	28(3)	4(2)
C(24)	39(3)	38(4)	48(3)	-1(3)	35(3)	-2(3)
C(25)	41(3)	39(4)	42(3)	3(3)	32(3)	0(3)
C(26)	37(3)	32(3)	38(3)	-1(2)	26(3)	2(2)
C(27)	36(3)	44(4)	47(4)	-4(3)	27(3)	1(3)
C(28)	39(3)	45(4)	45(4)	-8(3)	26(3)	-1(3)
C(29)	41(3)	59(5)	50(4)	-8(3)	34(3)	3(3)
C(30)	34(3)	51(4)	40(3)	-5(3)	25(3)	0(3)
C(31)	32(3)	45(4)	35(3)	-1(3)	26(3)	3(3)
C(32)	34(3)	46(4)	36(3)	0(3)	26(3)	4(3)
C(33)	48(4)	62(5)	50(4)	-7(4)	34(4)	-3(3)
C(34)	69(5)	63(5)	63(5)	-2(4)	52(4)	0(4)
C(35)	73(5)	80(6)	75(6)	0(5)	63(5)	-5(5)
C(36)	69(5)	55(5)	86(6)	-7(4)	64(5)	-12(4)
C(37)	63(4)	45(4)	70(5)	-9(4)	53(4)	-13(3)
C(38)	63(4)	41(4)	77(5)	-20(4)	59(4)	-19(3)
C(39)	56(4)	46(4)	61(5)	-6(4)	39(4)	1(3)
C(40)	75(5)	59(5)	66(5)	7(4)	54(5)	24(4)
C(41)	56(4)	89(7)	56(5)	-6(5)	38(4)	23(4)
C(42)	42(4)	214(15)	88(7)	-80(9)	46(5)	-56(7)
C(43)	39(5)	110(10)	205(16)	-73(11)	47(8)	-19(6)
C(44)	191(15)	60(7)	79(7)	-31(6)	72(9)	-36(8)
C(45)	340(30)	101(12)	109(12)	7(10)	118(17)	12(16)
C(46)	37(3)	42(4)	37(3)	-1(3)	28(3)	-4(3)
C(47)	30(3)	50(4)	34(3)	8(3)	21(3)	4(3)
C(48)	35(3)	59(5)	39(3)	9(3)	27(3)	-4(3)
C(49)	33(3)	61(5)	47(4)	14(3)	27(3)	2(3)
C(50)	39(3)	66(5)	53(4)	23(4)	30(3)	19(4)



	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(51)	36(3)	57(5)	43(4)	8(3)	23(3)	7(3)
C(52)	34(3)	52(4)	46(4)	11(3)	25(3)	7(3)
C(53)	36(3)	44(4)	45(4)	0(3)	24(3)	1(3)
C(54)	37(3)	41(4)	43(3)	-2(3)	28(3)	0(3)
C(55)	41(3)	39(4)	42(3)	-6(3)	31(3)	-6(3)
C(56)	43(3)	41(4)	46(4)	4(3)	29(3)	3(3)
C(57)	56(4)	34(4)	54(4)	-3(3)	40(4)	-3(3)
C(58)	49(4)	48(4)	43(4)	-6(3)	28(3)	-5(3)
C(59)	48(4)	41(4)	40(3)	1(3)	27(3)	-2(3)
C(60)	43(3)	35(3)	37(3)	1(3)	28(3)	2(3)
C(61)	37(3)	38(4)	35(3)	-4(3)	26(3)	-2(3)
C(62)	32(3)	35(3)	40(3)	-3(3)	26(3)	0(2)
C(63)	29(3)	39(4)	33(3)	-5(3)	19(3)	-4(2)
C(64)	29(3)	45(4)	35(3)	-5(3)	18(3)	-6(3)
C(65)	31(3)	47(4)	36(3)	1(3)	17(3)	-4(3)
C(66)	34(3)	41(4)	49(4)	9(3)	21(3)	6(3)
C(67)	34(3)	39(4)	48(4)	-6(3)	25(3)	-3(3)
C(68)	29(3)	45(4)	40(3)	-5(3)	23(3)	-3(3)
C(69)	26(3)	35(3)	39(3)	-7(3)	21(3)	-2(2)
C(70)	29(3)	49(4)	36(3)	-9(3)	21(3)	-5(3)
C(71)	32(3)	49(4)	42(3)	-10(3)	25(3)	-7(3)
C(72)	37(3)	49(4)	47(4)	-12(3)	27(3)	-6(3)
C(73)	47(4)	49(4)	55(4)	-10(3)	35(4)	-9(3)
C(74)	35(3)	56(5)	44(4)	-12(3)	25(3)	-14(3)
C(75)	35(3)	55(4)	35(3)	-8(3)	25(3)	-7(3)
C(76)	31(3)	47(4)	35(3)	-8(3)	22(3)	-9(3)
C(77)	26(3)	55(4)	38(3)	-2(3)	23(3)	-4(3)
C(78)	58(5)	108(8)	68(5)	0(5)	43(5)	-4(5)
C(79)	47(5)	88(7)	84(7)	-7(6)	33(5)	-5(5)
C(80)	57(5)	106(8)	73(6)	19(6)	38(5)	7(5)
C(81)	42(4)	100(7)	82(6)	-15(5)	44(4)	5(4)
C(82)	58(5)	71(6)	73(5)	-2(4)	49(5)	6(4)
C(83)	36(4)	178(12)	118(8)	-113(9)	53(5)	-41(5)
C(84)	96(7)	88(8)	83(7)	0(6)	65(6)	1(6)
C(85)	205(14)	48(5)	87(7)	-16(5)	117(9)	-8(7)
C(86)	48(5)	430(30)	43(5)	-51(11)	17(5)	47(11)
C(87)	223(17)	146(13)	40(5)	8(7)	24(8)	-135(13)
C(88)	95(7)	89(7)	48(5)	25(5)	47(5)	45(6)
C(89)	63(5)	81(7)	80(6)	-3(5)	46(5)	-20(5)
C(90)	67(6)	69(7)	100(8)	-21(6)	42(6)	-1(5)
N(1)	31(2)	42(3)	34(2)	-3(2)	25(2)	-4(2)
N(2)	30(2)	45(3)	35(3)	-6(2)	23(2)	-4(2)
N(3)	37(2)	37(3)	42(3)	-4(2)	31(2)	-3(2)
N(4)	35(3)	37(3)	41(3)	3(2)	29(2)	0(2)
N(5)	30(2)	43(3)	41(3)	1(2)	27(2)	-2(2)
N(6)	39(3)	38(3)	48(3)	2(2)	33(3)	2(2)
N(7)	36(2)	43(3)	41(3)	-6(2)	30(2)	-2(2)
N(8)	32(2)	48(3)	34(3)	-2(2)	25(2)	-5(2)
N(9)	62(3)	43(3)	62(4)	17(3)	53(3)	19(3)
N(10)	45(3)	85(5)	50(3)	-5(3)	38(3)	6(3)
N(11)	33(3)	46(3)	41(3)	-1(2)	24(2)	-1(2)
N(12)	40(3)	46(3)	44(3)	0(3)	24(3)	6(3)
N(13)	32(2)	35(3)	36(3)	-3(2)	21(2)	2(2)
N(14)	35(3)	36(3)	40(3)	-2(2)	24(2)	1(2)

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(15)	29(2)	40(3)	35(3)	-4(2)	20(2)	-1(2)
N(16)	30(2)	50(3)	38(3)	-6(2)	21(2)	1(2)
N(17)	27(2)	46(3)	33(2)	-8(2)	19(2)	-5(2)
N(18)	30(2)	54(4)	35(3)	3(2)	24(2)	-1(2)
N(19)	33(3)	108(6)	67(4)	-51(4)	37(3)	-22(3)
N(20)	46(3)	99(6)	40(3)	-16(3)	28(3)	-31(4)
O(1)	48(2)	39(3)	43(2)	-3(2)	38(2)	-5(2)
O(2)	38(2)	75(4)	44(3)	-6(2)	25(2)	-12(2)
O(3)	126(6)	85(5)	122(7)	-21(5)	101(6)	-28(5)
O(4)	30(2)	51(3)	48(3)	-12(2)	29(2)	-9(2)
O(5)	56(3)	71(4)	44(3)	11(3)	23(3)	-7(3)
O(6)	86(5)	88(6)	92(5)	-30(5)	31(4)	-5(4)
Y(1)	32(1)	43(1)	36(1)	0(1)	27(1)	0(1)
Y(2)	29(1)	48(1)	35(1)	-6(1)	22(1)	-6(1)

**Tab. 6.4.16:** Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und entsprechende isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für Y(pc)(Hshed) (6A-Y).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	472	8781	2684	48
H(2)	226	7116	2888	50
H(3)	455	5418	2710	52
H(4)	922	5310	2312	47
H(5)	1833	4240	1696	48
H(6)	2542	3184	1604	54
H(7)	3367	4024	1582	55
H(8)	3518	5948	1639	52
H(9)	4367	9075	1924	50
H(10)	5214	10494	2235	55
H(11)	5086	12177	2498	53
H(12)	4088	12501	2436	48
H(13)	2758	13645	2682	51
H(14)	2363	14608	3034	54
H(15)	1616	13718	3145	56
H(16)	1159	11950	2819	49
H(17)	2222	8359	601	70
H(18)	2867	9424	466	79
H(19)	2815	11350	450	72
H(20)	2283	12207	721	63
H(21)	1271	12183	711	64
H(22)	537	12411	806	73
H(23)	852	11969	1350	73
H(25)	-380	11416	716	80
H(24)	-201	10819	405	80
H(28)	-385	8673	979	135
H(27)	-835	9377	467	135
H(30)	-289	8656	260	175
H(29)	-530	7685	428	175
H(35)	1183	6438	15	142
H(34)	1738	6339	622	142

---

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(32)	1181	4697	251	239
H(33)	402	5265	-51	239
H(31)	957	5165	556	239
H(41)	10150	2513	6630	52
H(42)	10843	1040	6741	56
H(43)	10321	-536	6252	63
H(44)	9046	-736	5630	58
H(45)	6903	-1775	4401	53
H(46)	5907	-2641	3651	54
H(47)	4816	-1662	3041	58
H(48)	4736	221	3162	53
H(49)	4044	3508	3002	47
H(50)	3443	5203	2707	50
H(51)	3970	6806	3188	56
H(52)	5118	6741	4027	51
H(37)	7163	7569	5343	55
H(38)	8239	8565	5954	59
H(39)	9330	7634	6579	55
H(40)	9396	5710	6569	48
H(53)	4352	1365	3968	97
H(54)	3265	2224	3658	99
H(55)	3241	3560	4111	87
H(56)	4340	4008	4926	76
H(57)	5611	3796	5601	101
H(58)	7107	4439	6148	117
H(59)	6561	3910	6195	117
H(61)	7765	3259	6733	221
H(60)	7121	2375	6471	221
H(64)	8257	1035	6458	225
H(63)	7882	1139	6690	225
H(65)	6972	287	6109	93
H(66)	7587	-308	6150	93
H(70)	5451	-1828	4752	87
H(71)	5508	-1163	4391	87
H(67)	4378	-1826	3953	103
H(69)	4360	-501	3941	103
H(68)	4302	-1157	4307	103
H(26)	200	10186	1302	64
H(62)	8030	2732	6330	71
H(36)	1098	7760	516	145
H(72)	5641	282	4764	167

---

## 7. Literaturverzeichnis

- 1) A. R. Battersby, *Proc. R. Soc. Lond.* **1985**, B225, 1-26.
  - 2) J. H. Dawon, M. Sono, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1225.
  - 3) J. C. Kendrew, R. E. Dickerson, B. E. Strandberg, R. G. Hart, D. R. Davies, D. C. Phillips, V. C. Shore, *Nature* **1960**, 185, 422.
  - 4) M. O. Senge in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Dan Diego, **1999**, Vol. 1, 239.
  - 5) G. R. Moore, G. W. Pettigrew *Cytochromes c*, Springer Verlag, Berlin, **1990**.
  - 6) *Lexikon der Biologie*, Herder, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg *Band 2*, 240, **1994**.
  - 7) G. Mc. Dermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517-521.
  - 8) [a] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385-398. - [b] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, 318, 618-624. - [c] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872-892.
  - 9) D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH-Verlag, Weinheim, **1992**, 396-397.
  - 10) H. Fischer, K. Zeile, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 468, 98.
  - 11) [a] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 631. - [b] R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3800.
  - 12) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 145.
  - 13) A. Eschenmoser, C. Wintner, *Science* **1977**, 196, 1410.
  - 14) G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017.
  - 15) [a] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929. - [b] D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 105. - [c] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
-

- 16) [a] C. H. M. Marée, S. J. Roosendaal, T. J. Savenije, R. E. I. Schropp, T. J. Schaafsma, F. H. P. M. Habraken, *J. Appl. Phys.* **1996**, *6*, 3381-3389. - [b] D. Wrobel, J. Goc, M. Ion, *J. Mol. Structure.* **1998**, 239-246.
- 17) [a] T. Aida, S. Inoue in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **2000**, Vol. 6, 133. - [b] G. S. Long, B. Snedeker, K. Bartosh, M. L. Werner, A. Sen, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1026-1029. - [c] M. F. Sisemore, J. N. Burstyn, J. S. Valentine, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 195.
- 18) [a] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456. - [b] M. F. Sisemore, J. N. Burstyn, J. S. Valentine, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 195-196.
- 19) H. Henning, J. Behling, R. Meusinger, L. Weber, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 229-234.
- 20) [a] Y. Furushu, T. Kimura, Y. Mizuno, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5267. - [b] H. Ogoshi, T. Mizutani, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 81.
- 21) K.-J. Lin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, Nr.18, 2894.
- 22) J.-H. Chou, M. E. Kosal, H. S. Nalwa, N. A. Rakow, K. S. Suslick in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **1999**, Vol. 6, 44.
- 23) Y. Amao, K. Asai, I. Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 179-184.
- 24) [a] M. Gouterman, *Journal of Chemical Education* **1997**, Vol. 74, No. 6. 697. - [b] E. Puklin, B. Carlson, S. Gouin, C. Costin, E. Green, S. Ponomarev, H. Tanji, M. Gouterman, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, Vol. 77, No. 13, 2795-2804.
- 25) [a] T. J. Foley, K. A. Abboud, J. Boncella, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1704. - [b] T. J. Foley, B. S. Harrison, A. S. Knefely, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5023.
- 26) S. K. Ritter, *Chemical & Engineering News* **2003**, *17*, 40.
- 27) Informationsbroschüre der BASF "Brilliant solutions with pigments from BASF" **2003**.
- 28) O. Raab, *Z. Biol. (München)* **1900**, *39*, 524.
-

- 29) H. von Tappeiner, O. Raab, *Med. Wochenschr.* **1900**, 47, 5.
  - 30) F. Meyer-Betz, *Arch. Dtsch. Klein. Med.* **1913**, 112, 476.
  - 31) P. Wolf, *Der Hautarzt* **1997**, 48 (2), 137.
  - 32) J. L. Matthews, S. Sogandares-Bernal, M. M. Judy, H. Skiles, J. E. Leveson, A. J. Marengo-Rowe, T. C. Chan, *Transfusion (Philadelphia)* **1988**, 28, 81.
  - 33) B. G. Maya, S. T. Nichols, *Photochem. Photobiol.* **1991**, 53, 475.
  - 34) R. K. Pandey, G. Zheng in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **1999**, Vol. 6, 157.
  - 35) M. Hu, N. Brasseur, S. Z. Yildiz, J. E. van Lier, C. C. Leznoff, *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 1789.
  - 36) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1991**.
  - 37) H. Brand, J. Arnold, *Coordination Chemistry Rev.* **1995**, 40, 137-168.
  - 38) S. D. Hoffman, Dissertation, TU Darmstadt, **2001**.
  - 39) L. Puppe, Dissertation, RWTH Aachen, **1972**.
  - 40) T. Dippel, Dissertation, TU Darmstadt, **2000**.
  - 41) J. W. Buchler in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. IA, 389.
  - 42) J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H. J. Kim, C. C. Mak, S. J. Webb in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **1999**, Vol. 3, 1-40.
  - 43) A. de Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3162.
  - 44) C. P. Wong, W. deW. Horrocks, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7149.
  - 45) W. deW. Horrocks, Jr., C. P. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7157.
  - 46) C. P. Wong in "Inorganic Syntheses" (Hrsg. : S. L. Holt), Wiley-Verlag, New York, **1983**, Vol. 22, 156.
-

- 47) G. A. Spyroulias, A. G. Coutsolelos, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2483.
- 48) G. A. Spyroulias, A. G. Coutsolelos, *Polyhedron* **1994**, *13*, 647.
- 49) E. R. Birnbaum, J. A. Hodge, M. W. Grinstaff, W. P. Schaefer, L. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3625.
- 50) M. Gouterman, C. D. Shumaker, T. S. Srivastava, T. Yonetani, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40*, 456.
- 51) T. S. Srivastava, *Bioinorganic Chemistry* **1978**, *8*, 61.
- 52) [a] J. W. Buchler, G. Eikermann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, D. Weck, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *745*, 135. - [b] J. W. Buchler, K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1972**, *8*, 1073. - [c] K. Rohbock, Dissertation, RWTH Aachen, **1972**.
- 53) W.-K. Wong, L. Zhang, W.-T. Wong, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 615-622.
- 54) [a] J. W. Buchler, H. G. Kapellmann, M. Knoff, K. L. Lay, S. Pfeiffer, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1339. - [b] J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Löffler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2151. - [c] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, J. Löffler, B. Scharbert, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2219-2228. - [d] J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, S. Tansil, *ACS Symp. Ser.* **1986**, *321*, 94. - [e] J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 257. - [f] J. W. Buchler, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 175. - [g] J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4272. - [h] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1051. - [i] J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 545. - [j] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1352-3659. - [k] J. W. Buchler, D. K. P. Ng, *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **2000**, *Vol. 3*, 245-294.
- 55) M. Kihn-Botulinski, Dissertation, TH Darmstadt, **1986**.
-

- 56) [a] H. Van Willigen, K. Dinse, M. Plüschau, A. Zahl, *J. Chem. Phys.* **1990**, *90*, 3153. - [b] H. Van Willigen, P. R. Levstein, M. Ebersole, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 173.
- 57) J. Jiang, L. Wei, P. Gao, Z. Gu, K. Machida, G. Adachi, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *225*, 363.
- 58) [a] G. G. Ricciardi, S. Belviso, M. D' Auria, F. Lejl, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 517-526. - [b] G. Ricciardi, S. Belviso, F. Lejl, S. Ristori, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 177-188.
- 59) A. Ländner, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **1999**.
- 60) P. Hammerschmitt, Dissertation, TH Darmstadt **1990**.
- 61) X. Li, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4657-4664.
- 62) H. Sugimoto, T. Higashi, M. Mori, *Chem. Lett.* **1982**, 801.
- 63) J. Ni, F. Shi, Z. Li, S. Yin, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 165.
- 64) C. Clarisse, M. T. Riou, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *130*, 139.
- 65) V. N. Nemykin, V. Y. Chernii, S. V. Volkov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2995-2999.
- 66) D. P. Arnold, J. Jiang, *Chem. Lett.* **1999**, 483-484.
- 67) J. Jiang, D. Du, M. T. M. Choi, J. Xie, D. K. P. Ng, *Chem. Lett.* **1999**, 261-262.
- 68) [a] D. K. P. Ng, J. Jiang, *Chem. Rev.* **1997**, *26*, 433-442. - [b] R. Weiss, J. Fischer, *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **2003**, *Vol. 16*, 171-246.
- 69) T. Gross, F. Chevalier, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4762.
- 70) J. Wang, C.-L. Zhang, Z. Zibin, *Chemical Journal of Chinese Universities* **1988**, *9*, 951.
- 71) Q.-Q. Wang, C.-L. Zhang, Z.-P. Qing, *Chemical Journal of Chinese Universities* **1987**, *3*, 82.
- 72) P. J. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
-



- 73) A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.
- 74) A. D. Adler, F. D. Longo, J. D. Finarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *32*, 476.
- 75) [a] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969. - [b] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- 76) J. S. Lindsey in *The Porphyrin Handbook* (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego **2000**, *Vol. 1*, 46.
- 77) G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017.
- 78) H. Tomoda, E. Hibaya, H. Ito, S. Saito, *Chem. Lett.* **1976**, 1003.
- 79) K. Takahashi, M. Kawashima, Y. Tomita, M. Itoh, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 69-73.
- 80) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925.
- 81) W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159.
- 82) K. Ozoemena, P. Westbroek, T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *2*, 98-106.
- 83) J. W. Buchler, D. K. P. Ng, A. Ländner, „Synthesis of Lanthanoid(III)-Monophthalocyaninates - Synthons for Lanthanoid Bis(tetrapyrroles)” *Progress Report* (intern) **1999**, DAAD-Projekt.
- 84) J. W. Buchler, D. K. P. Ng, A. Ländner, „Synthesis of Sandwich-like Lanthanoid(III)-Bis(tetrapyrroles)” *Progress Report* (intern) **2001**, DAAD-Projekt .
- 85) C.-H. Lee, D. K. P. Ng, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4211-4214.
- 86) E. F. Bradbrook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1744.
- 87) R. P. Linstead, E. G. Noble, J. M. Wright, *J. Chem. Soc.* **1937**, 911.
- 88) S. M. Morcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, K. B. Tomer, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3057.
- 89) D. Wöhrle, J. Gitzel, I. Okuro, S. Aono, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1985**, 1171.
-

- 90) W. Liu, C.-H. Lee, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, im Druck.
- 91) G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4669-4675.
- 92) G. Y. S. K. Swamy, K. Ravikumar, K. Chandramohan, N. V. Lakshmi, *Crystal Research and Technology* **2001**, *36*, 1273-1279.
- 93) [a] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163. - [b] M. Gouterman, G. H. Wagnière, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108-127. - [c] M. Gouterman in *The Porphyrins* (Hrsg. : D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, *Vol. III*, 1-165.
- 94) C. M. Barzilay, S. A. Sibilía, T. G. Spiro, Z. Gross, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 222-231.
- 95) M. J. Stillman, T. Nyokong in *Phthalocyanines* (Hrsg. : C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH Publishers, Inc. , New York, **1989**, *Vol. I*, 133-289.
- 96) C. T. Brewer, G. A. Brewer, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 67.
- 97) H. Bürger in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, 525.
- 98) A. D. Procyk, D. F. Bocian, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 465-496.
- 99) J. O. Alben in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, *Vol. III*, 323-345.
- 100) H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**.
- 101) [a] J. J. Katz, H. H. Strain, D. L. Leussing, R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 784-791. - [b] H. Scheer, J. J. Katz in *The Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, Kap. 10.
- 102) T. Koyama, T. Suzuki, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 41-45.
- 103) [a] T. R. Janson, J. J. Katz in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, *Vol. IV*, 1-59. - [b] K. J. Crossley, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 991-1004.
-

- 104) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1974**, 576.
- 105) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6594.
- 106) [a] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, Teubner Studienbücher Stuttgart **1996**. - [b] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage, Verlag Technik Berlin **1990**. - [c] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 2. Auflage, Teubner Studienbücher Stuttgart **1992**. - [d] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Auflage, Vieweg Verlag Braunschweig **1987**. - [e] R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie*, 2. Auflage, de Gruyter Berlin **1976**.
- 107) [a] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen **1997**. - [b] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen **1997**.
- 108) G. A. Spyroulias, A. Despotopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. G. Coutsolelos, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1997**, 783.
- 109) C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968.
-

## Curriculum Vitae

### Persönliche Daten:

Name: Alexander Ländner  
Geburtsdatum: 03.07.70  
Geburtsort: Groß-Umstadt  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

1977-1983 Stephan-Gruber-Schule (Grundschule) in Eppertshausen  
1983-1985 Stephan-Gruber-Schule (Förderstufe) in Eppertshausen  
1985-1987 Schule auf der Aue (Gesamtschule-Gymnasialzweig) in  
Münster bei Dieburg  
1987-1990 Alfred-Delp-Oberstufengymnasium in Dieburg

### Bundeswehr:

1991-1992 General-Fahnert-Kaserne (Luftwaffe) in Karlsruhe

### Studium:

1992-1999 Chemiestudium, TU-Darmstadt  
1999 Diplomprüfung

### Diplomarbeit:

Nov. 1998 - April 1999 „Präparative und elektronenspinresonanz-  
spektroskopische Untersuchungen von Metall-  
Bisporphyrinaten“ unter der Leitung von Prof. Dr. J. W.  
Buchler

### Doktorarbeit:

Mai 1999 - April 2004 Arbeit an der vorliegenden Dissertation

### Anstellungen:

1997-1999 studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische  
Chemie der TU Darmstadt  
1999-2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter; Betreuung von Praktika für  
Studenten im Grundstudium

**Dipl.-Ing. Alexander Ländner**  
**Ringstraße 22**  
**64859 Eppertshausen**

**Eppertshausen, den 14. Mai 2004**

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

A. Ländner

**Dipl.-Ing. Alexander Ländner**  
**Ringstraße 22**  
**64859 Eppertshausen**

**Eppertshausen, den 14. Mai 2004**

Erklärung

**Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.**

A. Ländner