

Lp und Absorptionskorrektur (empirisch, 6 Reflexe ( $6 < 2\theta < 20^\circ$ ),  $\psi$ -Scans), Transmissionsfaktoren: min. 0.672, max. 1.0,  $M_{\text{ox}}$  ( $\chi = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Graphit-Monochromator, Nicolet-R3. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst, H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese. Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.056$ ; Restelektrodenlängen: max. 0.521, min. 0.242 e/ $\text{\AA}$ , Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P-C1 1.859(3), P-C5 1.891(3), P-C6 1.830(3); C1-P-C6 91.5(1), C5-P-C6 97.3(1), C1-P-C5 90.0(1), P-C6-P' 102.9(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52330, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7]  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) von **3a**:  $\delta = 44.3$  (d,  $^1J(\text{PC}) = 10.8 \text{ Hz}$ ; C1, C1'), 37.5 (d,  $^1J(\text{PC}) = 24.4 \text{ Hz}$ ; C5, C5'), 28.0 (t,  $^1J(\text{PC}) = 25.0 \text{ Hz}$ ; C6), 59.1 (s; C4, C4'), 143.3 (s; C2, C2'), 137.6, 139.0 (je s; C7, C18, C7', C18'), 125.9–131.7 (C3, C3', übrige Phenyl-C).
- [8] a) L. D. Quin, K. C. Caster, J. C. Kisalus, K. A. Mesch, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7021; L. D. Quin, F. C. Bernhardt, *Magn. Reson. Chem.* 23 (1985) 929; b) B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 30.
- [9] In den FD-MS von **3** (MAT 311A – SS 200, 5.5 kV, Eintauchverfahren,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen) sind bei niedrigem Emittierheizstrom (4–5 mA) das Molekül-Ion und das protonierte Molekül-Ion von **3** ( $M^{\oplus}$ ,  $MH^{\oplus}$ ) nachweisbar. Zwischen 5 und 10 mA treten zudem das Molekül-Ion von **1** und das zu **6** gehörende Ion [Phosphinin-CRR] $^{\oplus}$  auf; daneben werden die Molekül-Ionen der Dimere, Trimere und Tetramere von **6** beobachtet. Beispielsweise im FD-MS von **3a**: 4–5 mA:  $m/z$  510 ( $M^{\oplus}$ ), 511 ( $MH^{\oplus}$ ), 5–10 mA:  $m/z$  248 ( $1^{\oplus}$ ), 249 ( $1H^{\oplus}$ ), 262 ( $6^{\oplus}$ ), 510 ( $M^{\oplus}$ ), 511 ( $MH^{\oplus}$ ); 524 (Dimer von **6**,  $D^{\oplus}$ ), 525 ( $DH^{\oplus}$ ); 786 (Trimer,  $T^{\oplus}$ ), 787 ( $TH^{\oplus}$ ), 1048 (Tetramer  $TE^{\oplus}$ ), 1049 ( $TEH^{\oplus}$ ). – 10–15 mA:  $m/z$  248, 249, 280; 524, 525; 786, 787, 800; 1048, 1049. – ca. 20 mA:  $m/z$  248, 249; 524, 525, 535, 552; 786, 787, 788, 800, 814; 1048, 1049.
- [10] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 94 (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 80.
- [11] Reaktion von Phosphanen mit den Nucleophilen  $\text{RLi}$ ,  $\text{RMgX}$ : G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1967) 458; G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1755.
- [12] **9**: Ausbeute 65% gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 171^\circ\text{C}$  (Zers.; aus EtOH),  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3.86$  (dd,  $^2J(\text{PH}) = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H4}, \text{H6}) = 0.7 \text{ Hz}$ ; H6), 6.43 (d; H4), 6.22 (d,  $^2J(\text{PH}) = 55.1 \text{ Hz}$ ; H2);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -121.3$  (s).
- [13] **3a** unterliegt bereits in siedendem Benzol der Cycloreversion: Nach 8 h wird ein Moläquivalent **1** in ca. 70% Ausbeute zurückerhalten. In Übereinstimmung damit treten mit gealterten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen (2 h, Raumtemperatur) im FD-MS starke Signale für **1** sowie die Di-, Tri- und Tetramere von **6** auf (Emittierheizstrom 5–15 mA); entsprechend sind die Intensitäten von  $M^{\oplus}$  und  $MH^{\oplus}$  für  $M = \text{3a}$  stark erniedrigt.
- [14] Siehe z. B. Nguyen Trong Anh: *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 154–156, 164.
- [15] Die beobachteten  $J$ -Werte stimmen mit den publizierten Daten zur Abhängigkeit der PH-Kopplung vom Diederwinkel  $\alpha$  (H–C–P): überein: J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 40.
- [16] 1,3-dipolare Cycloadditionen an die P=C-Bindung von **1**: G. Märkl et al., unveröffentlicht.

## Vierkernige gemischtvalente Mangankomplexe mit reduziertem TCNE oder TCNQ als $\eta^4$ -Brückenliganden\*\*

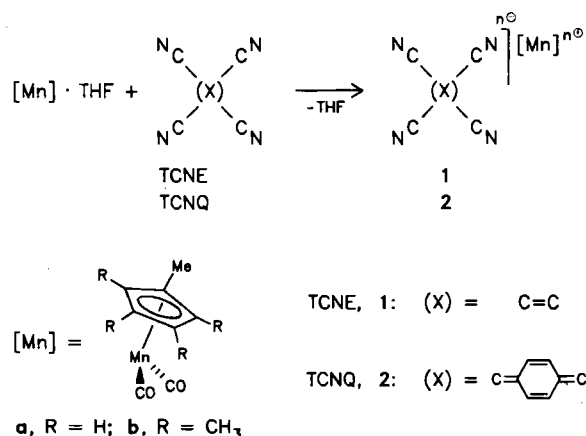
Von Renate Groß und Wolfgang Kaim\*

Das Konzept der Eielektronenübertragung (Single Electron Transfer, SET) hat in letzter Zeit viel zum Verständnis der Reaktionen anorganischer<sup>[1a,b]</sup> und metallorganischer<sup>[1c,d]</sup> Verbindungen beigetragen. Häufig standen dabei mechanistische Aspekte bekannter Reaktionen im Vordergrund<sup>[1]</sup>. Wir zeigen nun, daß die Anwendung dieses Konzepts auch zur Synthese neuer, unerwarteter Komplexverbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften führen kann.

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. R. Groß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Hermann-Willkomm-Stiftung und der Flughafen Frankfurt/Main AG gefördert. Für Absorptionsmessungen im NIR-Bereich danken wir Dr. K. Pohl und Prof. Dr. K. Wieghardt (Bochum).

Setzt man die photolytisch erzeugten Tetrahydrofuran(THF)-Solvate der Organometall-Fragmente [Mn] (siehe Schema 1) in äquimolarem Verhältnis mit Tetracyanethylen (TCNE) oder 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) um, so findet eine spontane (!) oxidative Addition zu isolierbaren 1:1-Produkten **1** bzw. **2** statt<sup>[2]</sup>.



Schema 1. Bildung der TCNE-Komplexe **1** und der TCNQ-Komplexe **2**, jeweils  $n=1$ . Für  $[\text{Mn}] \cdot \text{THF}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , beträgt  $E_{\text{ox}}^{\text{0}}$  +0.3 V [3]; für TCNE und für TCNQ beträgt  $E_{\text{red}}^{\text{0}}$  +0.33 V gegen SCE.

Ursache der Elektronenübertragung ist zunächst das Verhältnis der Redoxpotentiale beider Reaktionspartner; es existieren jedoch weitere Argumente für eine Formulierung nach Schema 1:

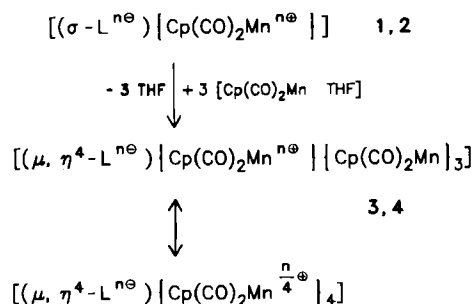
- In den Komplexen **1** und **2** sind die IR-Schwingungsfrequenzen der Organometall-Fragmente ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) zu höheren und die der koordinierten Liganden ( $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$ ) zu niedrigeren Energien verschoben<sup>[4]</sup> (Tabelle 1); Lage und Intensität der starken C=C(TCNE)-Strettschwingungsbande bei  $1420 \text{ cm}^{-1}$  weisen ebenso wie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (siehe Arbeitsvorschrift) auf unsymmetrische Komplexe mit  $\sigma$ -koordinierten Organometall-Fragmenten<sup>[2]</sup> und Radikalanion-Liganden<sup>[4–7]</sup> hin.
- Mit den elektronenreicheren  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Liganden am Metallfragment (**1b**, **2b**) wird die Charge-Transfer-Absorptionsbande zu höheren Energien verschoben (Tabelle 1); es handelt sich demnach<sup>[5a]</sup> in erster Näherung um einen Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Übergang, bei dem die Destabilisierung der Metallniveaus vor allem das Zielorbital betrifft (vgl. A) in Schema 3).
- Die Reduktionspotentiale der Komplexe **1** und **2** sind negativer als die der freien Liganden (Schema 1, Tabelle 1), wogegen Liganden-Reduktionspotentiale ohne vorangehende Elektronenübertragung in der Regel durch Koordination positiver werden<sup>[6]</sup>.
- Während die Komplexe **1** mit reduziertem TCNE stabil sind und aufgrund von Spin-Spin-Kopplung (vgl. A) in Schema 3)<sup>[7]</sup> scharfe NMR-Signale aufweisen, dissoziiert der TCNQ-Komplex **2b** in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante, etwa THF, zu ESR-spektroskopisch nachweisbaren low-spin- $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Spezies<sup>[5b]</sup> und freiem  $\text{TCNQ}^{\ominus}$ <sup>[8]</sup>.

Die wohl eindrucksvollste Konsequenz aus der Eielektronenübertragung ist jedoch die Erhöhung der Koordinationsfähigkeit an den drei weiteren  $\sigma$ -Koordinationszentren der potentiellen  $\mu, \eta^4$ -Liganden TCNE und TCNQ. Als Folge der „Cyanophilie“ der [Mn]-Fragmente<sup>[5c]</sup> findet weitere Komplexierung von **1** und **2** bis hin zu **3** bzw. **4** mit erstmals beobachteter maximaler koordinativer Absättigung statt (Schema 2).

Tabelle 1. IR-Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}$ , Charge-Transfer-Absorptionsmaxima  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  sowie Redoxpotentiale  $E$  der Komplexe  $[\text{L}(\text{Mn})]_k = [\text{L}(\text{C}_5\text{MeR}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}]_k$  1–4.

	L	R	k	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm <sup>-1</sup> ] [a]	$\tilde{\nu}(\text{CC})$	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{LMCT}}$	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{MMCT}}$	$E_{\text{red}}$	$E_{\text{ox}}^{\text{r}}$
								[cm <sup>-1</sup> ] [b]		[V] [c]
1a	TCNE	H	1	2230 (vw) 2205 (m) 2130 (m)	1975 (vs) 1905 (s)	1415 (s)	12 150	—	[d]	[d]
1b	TCNE	Me	1	2230 (vw) 2205 (s) 2125 (m)	1985 (vs) 1950 (s)	1420 (s)	12 660	—	−0.05	+0.9 (irr.)
3a	TCNE	H	4	2175 (m) 2130 (s)	1970 (w) 1915 (vs)	[e]	15 500 (sh)	9050	−0.11	+0.5 (irr.)
3b	TCNE	Me	4	2160 (m) 2110 (s)	1950 (w) 1890 (vs)	[e]	15 500 (sh)	9050	−0.26	+0.4 (irr.)
2b	TCNQ	Me	1	2200 (m) 2110 (w)	1970 (s) 1935 (s)	[e]	9 520	—	[d]	[d]
4b	TCNQ	Me	4	2170 (w) 2105 (s)	1950 (m) 1915 (vs) 1885 (s) 1860 (vs)	[e]	[e]	7050	−0.08	+0.2 (irr.)

[a] In THF-Lösung. [b] In Toluol-Lösung. [c] In Dimethylformamid/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ , Potentiale gegen gesättigte Kalomel-Elektrode, Cyclovoltammetrie an Glaskohlenstoff-Elektrode.  $E_{\text{ox}}^{\text{r}}$ : Anodische Spitzenpotentiale bei 100 mV/s. [d] Nicht gemessen wegen Dissoziation in Lösung. [e] Nicht beobachtet.



Schema 2. Bildung der TCNE-Komplexe 3 und der TCNQ-Komplexe 4. L = TCNE oder TCNQ; Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$  oder  $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$ ;  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn} = [\text{Mn}]$ .

Die Zusammensetzung der unerwartet stabilen Vierkernkomplexe 3 und 4 ist analytisch gesichert (Tabelle 1); Äquivalenz der Cyclopentadienyl-Gruppen (NMR) und das Fehlen der C=C-Streckschwingung im IR-Spektrum lassen auf Inversionssymmetrie schließen. Die Verbindungen können danach zunächst als gemischtvalente Metallarrangements<sup>[5d, 9, 10]</sup> mit delokalisierter Ladung und reduzierten  $\eta^4$ -Brückenliganden aufgefaßt werden, wobei die relativ scharfen NMR-Signale eine weitgehende Spinpaarung im Grundzustand anzeigen.

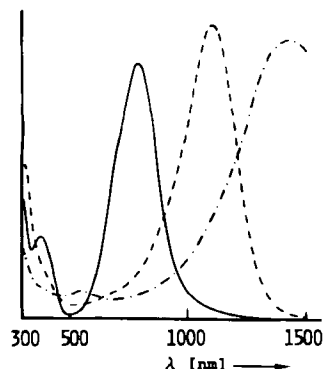
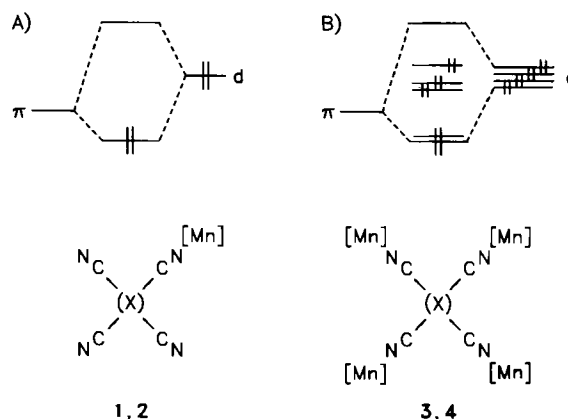


Abb. 1. Absorptionsspektren der Komplexe  $[(\sigma\text{-TCNE})\{\text{Mn}\}]$  1b (—),  $[(\mu, \eta^4\text{-TCNE})\{\text{Mn}\}_4]$  3b (---) und  $[(\mu, \eta^4\text{-TCNQ})\{\text{Mn}\}_4]$  4b (— · —) in Toluol (Bandenintensitäten nicht maßstäblich,  $[\text{Mn}] = [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]$ ). Die Vierkernkomplexe sind aufgrund des „Fensters“ im Sichtbaren nur schwach grün.

Besonders wertvolle Hinweise bezüglich der eigenartigen Elektronenstruktur liefern die spektakulären Elektronenspektren (Abb. 1) der Vierkernkomplexe 3 und 4: Neben der schwachen LMCT-Bande werden außerordentlich intensive ( $\epsilon > 50\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) Metall-Metall-Charge-Transfer(MMCT)-Banden  $[\text{Mn}]^{\text{nO}} \leftarrow [\text{Mn}]^{[5d]}$  im NIR-Bereich beobachtet; das zugrundeliegende qualitative Orbitalniveauschema (vgl. B) in Schema 3) vermag dies durch mehrfache Entartung des  $\text{Mn}^{\text{I}}$ -Ausgangsniveaus im Sinne der Grenzstruktur mit lokalisierter Ladung (Schema 2) zu erklären (gemischtvalente Verbindungen der Klasse III-A<sup>[9]</sup>).



Schema 3. Qualitative Orbitalniveauschemata für die Komplexe 1, 2 und 3, 4.

In Einklang mit den sehr geringen Übergangsenergien beobachtet man ein starkes Zusammenrücken von Oxidations- und Reduktionspotentialen (Tabelle 1); um so erstaunlicher ist die Stabilität dieser Verbindungen, die *nur* durch die intramolekulare Metall-Ligand-Elektronenübertragung mit zusätzlichen Beiträgen aus der Metall-Metall-Delokalisation<sup>[5d]</sup> verständlich ist.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Photochemisch erzeugtes  $[\text{Mn}]\cdot\text{THF}$  [11] wird mit der berechneten Menge Acceptor-Ligand zusammengegeben, wobei die Farbe sich schlagartig (vgl. [5a]) von rot nach grün oder blau ändert. Nach mehrstündigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie unter Argon aufgetrennt (−20°C, Florisil, Laufmittel-

reihenfolge Hexan, Toluol, Ether, THF). Die Hauptfraktionen werden nach Einengen aus THF/Hexan umkristallisiert; zum Teil erhält man auch zwei- und dreikernige Komplexe [12]. – **1a**: Goldglänzende Nadeln (Lösung dunkelgrün), Ausbeute 26%, korrekte C,H,N-Analyse. – **1b**: Goldglänzende Nadeln, 58%, korrekte C,H,N,Mn-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.21. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 232.2 (CO), 117.7, 112.2 (C=N), 104.6, 104.5 (C=C), 88.7 (CCH<sub>3</sub>), 11.1 (CH<sub>3</sub>). – **3a**: Dunkles Pulver, 20%, korrekte C,H,N,Mn-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 4.70, 4.51 (CH), 1.83 (CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (THF): δ = 232.2 (CO), 132.3 (C=N), 107.6 (C=C), 85.0, 84.0 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 13.3 (CH<sub>3</sub>). – **3b**: Dunkles Pulver, 24%, korrekte C,H,N-Analyse. – **4b**: Olivgrüne Plättchen, 30%, korrekte C,H,N-Analyse. MS (FD): Molekülpeak bei m/z 1189; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.65 (CH<sub>3</sub>), TCNQ-CH nicht beobachtet.

Eingegangen am 4. November 1986 [Z 1977]

- [1] a) K. Wiegand, *Chem. Unserer Zeit* 13 (1979) 118; b) H. Taube, *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329; c) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; d) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 160.
- [2] Eine Verbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mn(tcne)] wurde als π-Komplex beschrieben: M. Herberhold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 305; *ibid.* 84 (1972) 773 bzw. 11 (1972) 730. Vgl. jedoch σ-Komplexe von 1,2-Dicyanethen: M. Herberhold, H. Brabatz, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3896, 3909.
- [3] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.
- [4] Zweikernige σ-Komplexe des TCNE-Dianions: W. Beck, R. Schlödder, K. H. Lechler, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) 303.
- [5] a) R. Groß, W. Kaim, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 498; b) *Angew. Chem.* 97 (1985) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 856; c) *J. Organomet. Chem.* 292 (1985) C21; d) *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4865.
- [6] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [7] Spin-Kopplung wurde für σ-koordinierte Komplexe [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>XV<sup>+</sup>][TCNE<sup>2-</sup>], X = Halogen, mitgeteilt: M. F. Rettig, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2685.
- [8] Lösungsmittel-separierte Radikationen-Paare mit TCNQ<sup>•-</sup>: a) W. Kaim, *Angew. Chem.* 96 (1984) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 613; b) H. G. Fitzky, J. Hocker, *Synth. Met.* 13 (1986) 335.
- [9] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [10] Gemischtvalente Tetramangan-Komplexe in höheren Metall-Oxidationszuständen werden für mehrere Zwischenstufen des O<sub>2</sub>-produzierenden Komplexes in der photosynthetischen Membran diskutiert: J. C. de Paula, W. F. Beck, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4002; G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 4586.
- [11] Herstellung von [Mn]-THF: W. A. Herrmann, R. Serrano, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C57.
- [12] R. Groß, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1987.

## Energietransfer-Lumineszenz von Europium(III)- und Terbium(III)-Cryptaten mit makrobicyclischen Polypyridinliganden\*\*

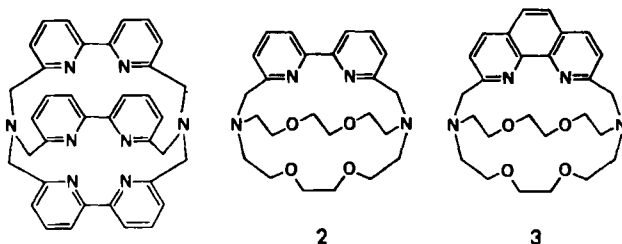
Von Béatrice Alpha, Jean-Marie Lehn\* und Gérard Mathis

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Cryptatbildung durch Einschluß eines Substrats in den intramolekularen Hohlraum eines makropolycyclischen Liganden<sup>[1]</sup> bewirkt, daß Wechselwirkungen mit dem Solvens und mit anderen gelösten Molekülen nicht mehr möglich sind. Dadurch können die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl der eingeschlossenen als auch der externen Spezies deutlich beeinflusst werden<sup>[2]</sup>. Europium-Cryptate z. B. zeigen bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung eine deutliche Emission, während einfache Aqua-

Komplexe unter gleichen Bedingungen nicht lumineszieren<sup>[3]</sup>. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die eingeschlossenen Europium-Ionen vor einer strahlungslosen Desaktivierung durch die Solvensmoleküle geschützt sind<sup>[3-6]</sup>. In ähnlicher Weise unterscheiden sich andere Eigenschaften der Lanthanoid-Cryptate, insbesondere ihre Redox-Potentiale, deutlich von denen der Aqua-Komplexe<sup>[7,8]</sup>.

In Anbetracht der vielen physikalischen, chemischen und biologischen Studien mit lumineszierenden Lanthanoid-Ionen ist eine Effizienzsteigerung bei der Umwandlung von absorbiertem in emittiertes Licht durch Energietransfer von angeregten photosensitiven Gruppen organischer Liganden von sehr großem Interesse<sup>[9]</sup>. Wir zeigen nun, daß die drei Faktoren Einschluß, Schutz vor Desaktivierung und Energietransfer vom Liganden auf das Metallion in einem Komplex vereint werden können: in photoaktiven Europium- und Terbium-Cryptaten makrobicyclischer Liganden mit α,α'-Bipyridin(bpy)- und 1,10-Phenanthrolin-Einheiten (phen) als lichtabsorbierenden Gruppen (Photosensibilisatoren)<sup>[10]</sup>. Cryptate dieser Liganden mit anderen Metallionen sind bekannt<sup>[10-12]</sup>.



Die Eu<sup>III</sup>- und Tb<sup>III</sup>-Cryptate der Liganden 1 und 2 sowie das Eu<sup>III</sup>-Cryptat von 3 können durch Zugabe einer Lösung der entsprechenden Natrium-Cryptate (als Bromide) in möglichst wenig Chloroform zu einer Acetonitrillösung von einem Äquivalent Eu<sup>III</sup>- bzw. Tb<sup>III</sup>-Salz (Nitrat oder Chlorid)<sup>[14]</sup> und Erhitzen unter Rückfluß (24 h) hergestellt werden. Nach Filtration wird die Lösung bis zur einsetzenden Trübung im Vakuum eingengt, worauf der Komplex in der Kälte kristallisiert. Das Solvens wird abpipettiert, und der Feststoff wird zunächst mehrfach mit kleinen Portionen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (98/2) und abschließend mit Ether gewaschen. Der La<sup>III</sup>-Komplex von 1 wurde ebenfalls hergestellt. Die Komplexe können in Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen verwandter Cryptate<sup>[8,11,15]</sup> als Lanthanoid-Cryptate [Ln<sup>3+</sup>⊂L] mit Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> und La<sup>3+</sup> und L = 1–3 beschrieben werden, wobei das Kation im Hohlraum des Liganden eingeschlossen ist (siehe Abb. 1). Lanthanoid-Cryptate sind stabile und kinetisch sehr inerte Komplexe<sup>[7,16]</sup>. Die Einführung der starren bpy- und phen-Gruppen sollte den Kationenaustausch besonders erschweren und verlangsamen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Komplexe sind sehr charakteristisch, da Lanthanoid-Ionen wie Eu<sup>3+</sup> und Tb<sup>3+</sup> die NMR-Signale der Liganden stark beeinflussen<sup>[17]</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Eu<sup>III</sup>- und Tb<sup>III</sup>-Cryptate von 1 (Abb. 1) unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden Na-Cryptate. Besonders stark sind die Signale des Tb<sup>III</sup>-Komplexes verschoben; zusätzlich tritt dabei auch eine starke Linienverbreiterung auf. Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reduktion von [Eu<sup>3+</sup>⊂1] reversibel ist (–555 mV, SCE, 0.1 M NMe<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>); damit ist der Eu<sup>II</sup>-Zustand im Vergleich zum Aqua-Ion (–625 mV) stabilisiert, aber weitaus weniger als im Falle des Eu<sup>III</sup>-Cryptats mit dem Makrobicyclus „(2.2.2)“<sup>[17]</sup>.

[\*] Prof. Dr. J. M. Lehn, B. Alpha  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Dr. G. Mathis  
ORIS LAPAM, Centre de Marcoule  
B.P. 171, F-30205 Bagnols-sur-Cèze (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Firma ORIS gefördert.