

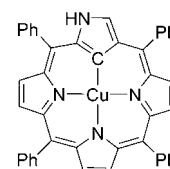
# Asymmetrische Spindichtevertellung im Kupfer(II)-Komplex des N-invertierten Tetraphenylporphyrins: eine Multifrequenz-, „Continuous Wave“- und Puls-EPR-Untersuchung\*\*

George Mitrikas, Carlos Calle und Arthur Schweiger\*

Während der letzten Jahrzehnte ist die außerordentliche Bedeutung von metallhaltigen Porphyrinen für die Katalyse, die Biologie, die Medizin und die Materialwissenschaften detailliert beschrieben worden.<sup>[1]</sup> Seit kurzem stoßen Porphyrinisomere mit „N-invertierten“ Porphyrinen (NCPs) auf großes Interesse. Sie enthalten einen Pyrrolring, der an den  $\alpha, \beta'$ -Stellen mit dem Makrocyclus verankert ist.<sup>[2,3]</sup> Diese neuartigen, künstlichen Porphyrine zeigen ein einzigartiges physikalisches und chemisches Verhalten. Beispielsweise können sie aufgrund der Reaktivität des „invertierten“ Pyrrols Metallzentren in ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisieren.<sup>[4]</sup>

N-invertierte Porphyrine bilden mit Übergangsmetallionen stabile metallorganische Komplexe.<sup>[5]</sup> Einer der ersten, der in der Literatur erwähnt wurde, ist der Komplex von Kupfer(II) mit N-invertiertem Tetraphenylporphyrin ([Cu<sup>II</sup>(nctpp)], Schema 1).<sup>[6]</sup> Diese Organokupfer-Verbindung eignet sich hervorragend als Modellkomplex für Untersuchungen, deren Ziel es ist, die Reaktionsmechanismen einiger Metallenzyme aufzuklären. Da sich ihre Eigenschaften auf die elektronische Struktur zurückführen lassen, kann die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Komplex als Sonde zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen genutzt werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden durch Anwendung von Methoden der „Continuous Wave“ (CW)- und der Puls-EPR-Spektroskopie auf [Cu<sup>II</sup>(nctpp)] erhalten. In dieser Arbeit konzentrieren wir uns auf die magnetischen Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons des Komplexes mit den Stickstoffkernen des Porphyrinrings. Die gepulste EPR-Spektroskopie kann sowohl die Hyperfein- als auch die Kernquadrupolwechselwirkungen ungleich besser auflösen als die



**Schema 1.** Struktur des Komplexes [Cu<sup>II</sup>(nctpp)].

[\*] Dr. G. Mitrikas, C. Calle, Prof. Dr. A. Schweiger  
Laboratorium für Physikalische Chemie  
ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1021  
E-mail: schweiger@esr.phys.chem.ethz.ch

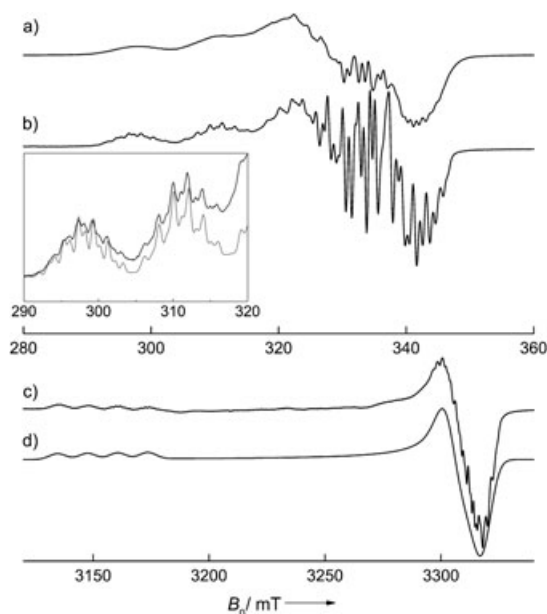
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds gefördert. Wir danken Bruno Mancosu für die Synthese des nctpp-Liganden. Des Weiteren gilt unser Dank Dr. Piotr J. Chmielewski, der uns großzügigerweise eine Probe des nctpp-Liganden zu Testzwecken überlassen hat.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

CW-EPR und ermöglicht so einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur einer paramagnetischen Verbindung.<sup>[7]</sup>

Der nctpp-Ligand wurde durch eine Eintopfcondensation vom Lindsey-Typ synthetisiert.<sup>[8]</sup> Das X-Band-EPR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$  in THF zeigt die typischen Merkmale eines  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexes (Abbildung 1a). Aufgrund einer inhomogenen Linienverbreiterung



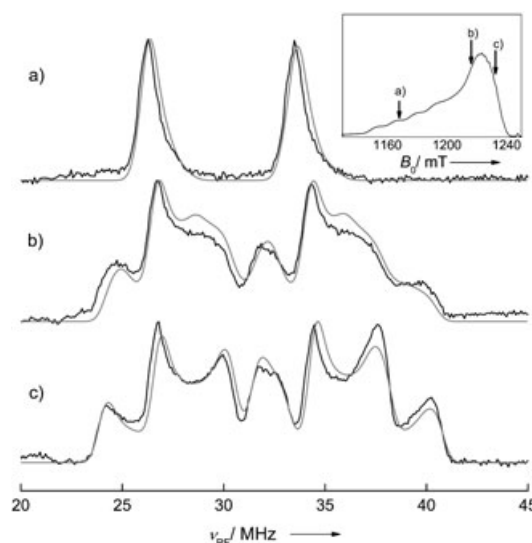
**Abbildung 1.** EPR-Spektren von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$ . a) X-Band, gefrorene THF-Lösung ( $T = 50$  K). b) X-Band, magnetisch verdünnt in  $[\text{Zn}(\text{tp})]$ -Pulver ( $T = 150$  K). Einschub: Tieffeldregion von (b); sie zeigt die durch das Kupferzentrum und die Stickstoffkerne hervorgerufenen Hyperfeinaufspaltungen. Obere Spur (schwarz): Experiment; untere Spur (grau): Simulation. c) W-Band, magnetisch verdünnt in  $[\text{Zn}(\text{tp})]$ -Pulver ( $T = 100$  K). d) Simulation des Spektrums (c) (Simulationsparameter im Text).

und struktureller Spannungen, die durch das Lösungsmittel hervorgerufen werden, ist entlang  $g_{\parallel}$  keine durch den Liganden hervorgerufene Hyperfeinaufspaltung erkennbar. Sobald der Komplex jedoch magnetisch verdünnt in Zink(II)-tetraphenylporphyrin  $[\text{Zn}(\text{tp})]$  vorliegt, wird eine hervorragend aufgelöste Liganden-Hyperfeinstruktur beobachtet (Abbildung 1b). Der Tieffeldbereich des Spektrums kann unter der Annahme zweier Stickstoffkerne mit Hyperfeinkopplungen von  $A_{\parallel} \approx (59 \pm 3)$  MHz und eines weiteren Stickstoffkerns mit  $A_{\parallel} \approx (29.5 \pm 3)$  MHz genau simuliert werden (Abbildung 1, Einschub).<sup>[9]</sup> Diese Beobachtung liefert den eindeutigen Beweis dafür, dass im Unterschied zu  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tp})]$  die drei inneren Stickstoffkerne des hier untersuchten Komplexes nicht mehr äquivalent sind.<sup>[10]</sup>

Wie aus dem in Abbildung 1c gezeigten W-Band-EPR-Spektrum ersichtlich ist, bleibt der axiale Charakter der  $g$ -Matrix auch bei der hohen Auflösung, die sich mit 94.3 GHz realisieren lässt, bestehen. Aus der Simulation dieses Spektrums (Abbildung 1d) ergeben sich die  $g$ -Hauptachsenwerte zu  $g_{\parallel} = 2.137 \pm 0.001$  und  $g_{\perp} = 2.036 \pm 0.001$  und die durch das  $^{63}\text{Cu}$ -Zentrum hervorgerufenen Hyperfeinkopplungen zu

$|A_{\parallel}| = (379 \pm 5)$  MHz und  $|A_{\perp}| = (110 \pm 20)$  MHz. Diese  $g$ -Werte lassen darauf schließen, dass sich das ungepaarte Elektron im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital aufhält, sie sind aber kleiner als für  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tp})]$  ( $g_{\parallel} = 2.190$ ,  $g_{\perp} = 2.045$ ).<sup>[10]</sup> Aus dieser Beobachtung und unter Berücksichtigung der kleineren Kupfer-Hyperfeinkopplung (für  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tp})]$  beträgt diese  $|A_{\parallel}| = 615$  MHz) ergibt sich für die Metall-Ligand-Bindungssituation in  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$  ein stärker kovalenter Charakter als für  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tp})]$ .

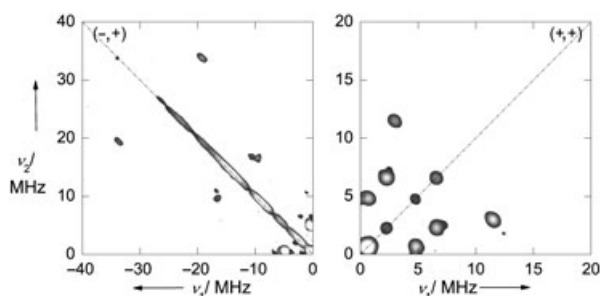
Gepulste ENDOR-Experimente ermöglichen eine genauere Untersuchung der Hyperfein- und Kernquadrupolkopplungen der beiden äquivalenten Stickstoffkerne.<sup>[7]</sup> Die bei Q-Band-Frequenzen gemessenen Davies-ENDOR-Spektren sind in Abbildung 2 dargestellt.<sup>[11]</sup> Das Spektrum, das



**Abbildung 2.** Q-Band-Davies-ENDOR-Spektren von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$ , magnetisch verdünnt in  $[\text{Zn}(\text{tp})]$ -Pulver, gemessen an verschiedenen Beobachterpositionen. Schwarze Spuren: Experimente; graue Spuren: Simulationen (Simulationsparameter im Text). Einschub: FID-detektiertes Q-Band-EPR-Spektrum ( $T = 20$  K).

ungefähr entlang  $g_{\parallel}$  gemessen wurde (Spur a), besteht aus einem Dublett, wobei das Zentrum der beiden Linien bei 30 MHz liegt und eine Aufspaltung mit der doppelten  $^{14}\text{N}$ -Larmor-Frequenz  $2\nu_{\text{N}} = 7.2$  MHz beobachtet werden kann. Somit lassen sich diese Linien stark gekoppelten Stickstoffkernen mit einer Hyperfeinkopplung von 60 MHz und einer entlang dieser Richtung unaufgelösten Kernquadrupolkopplung zuordnen. An unterschiedlichen Beobachterpositionen durchgeführte ENDOR-Messungen (Abbildung 2, schwarze Spuren) und die zugehörigen Simulationen (Abbildung 2, graue Spuren) ermöglichen es, die Hauptwerte der Hyperfeintensoren,  $\mathbf{A}$ , und der Kernquadrupoltensoren,  $\mathbf{P}$ , zu bestimmen:  $(A_1, A_2, A_3) = (71.5, 58.3, 59.5) \text{ MHz} \pm 0.2 \text{ MHz}$  und  $(P_1, P_2, P_3) = (-0.87, 1.00, -0.13) \text{ MHz} \pm 0.1 \text{ MHz}$ .

Die Hyperfeinwechselwirkungen des dritten inneren  $^{14}\text{N}$ -Kerns und des äußeren, invertierten  $^{14}\text{N}$ -Kerns wurden im Q-Band in HYSORE-Experimenten untersucht. Abbildung 3 zeigt das einkristallartige, an der Beobachterposition  $g_{\parallel}$



**Abbildung 3.** Q-Band-HYSCORE-Spektrum von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$ , aufgenommen mit angepassten Pulsen, magnetisch verdünnt in  $[\text{Zn}(\text{tpp})]$ -Pulver; aufgenommen bei  $g_{\parallel}$ ,  $T = 20$  K. Um eine deutlichere Darstellung zu ermöglichen, wurden die beiden Quadranten unterschiedlich skaliert.

gemessene HYSCORE-Spektrum,<sup>[7]</sup> das mit angepassten Pulsen erhalten wurde. Die Signale im  $(-, +)$ -Quadranten haben ihren Ursprung in stark wechselwirkenden  $^{14}\text{N}$ -Kernen. Die Kreuzpeaks bei  $(-17, 10)$  MHz und  $(-10, 17)$  MHz lassen sich Einquantenübergängen zuordnen, wohingegen die beiden Kreuzpeaks bei  $(-33.7, 19.3)$  MHz und  $(-19.3, 33.7)$  MHz Doppelquantenübergängen mit  $\Delta m_1 = 2$  entsprechen. Bis zur ersten Ordnung sind diese unbeeinflusst von der Kernquadrupolwechselwirkung. Für diese Orientierung liegen sie  $4\nu_{\text{N}} = 14.4$  MHz auseinander und sind um ihre Hyperfeinkopplung von  $26.5$  MHz zentriert. Aus HYSCORE-Messungen, die an unterschiedlichen Beobachterpositionen durchgeführt wurden (hier nicht gezeigt), ergeben sich folgende Tensorhauptwerte für die Hyperfeinwechselwirkungen des dritten inneren  $^{14}\text{N}$ -Kerns des Porphyrinrings:  $(A_1, A_2, A_3) = (26.5, 35, 26.5)$  MHz  $\pm 0.5$  MHz.

Im  $(+, +)$ -Quadranten lassen sich Korrelationspeaks beobachten, die einem schwach wechselwirkenden  $^{14}\text{N}$ -Kern zugeordnet werden können: dem entfernten Stickstoff des invertierten Pyrrols. Aus den Kreuzpeaks bei  $(3.0, 11.5)$  MHz und  $(11.5, 3.0)$  MHz, die Doppelquantenübergängen entsprechen, lässt sich eine Hyperfeinwechselwirkung von  $|A_{\parallel}| = (4.3 \pm 0.2)$  MHz bestimmen. Zusätzlich lässt sich aus den Kreuzpeaks der Einquantenübergänge bei  $(6.6, 2.3)$  MHz und  $(2.3, 6.6)$  MHz sowie bei  $(0.7, 4.8)$  MHz und  $(4.8, 0.7)$  MHz die Kernquadrupolwechselwirkung zu  $P_3 = (0.6 \pm 0.1)$  MHz bestimmen. Eine vollständige Untersuchung der durch den äußeren Stickstoffkern hervorgerufenen magnetischen Wechselwirkungen wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Es wurde erstmalig gezeigt, dass bei  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$  die drei inneren Stickstoffe nicht äquivalent sind – im Unterschied zu  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpp})]$ , bei dem die Hyperfeinwechselwirkungen der vier Stickstoffkerne durch die gleichen Hauptwerte  $(A_1, A_2, A_3) = (54.2, 42.8, 44.1)$  MHz<sup>[10]</sup> beschrieben werden. In  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$  sind zwei der inneren Stickstoffkerne magnetisch äquivalent, weisen aber eine deutlich größere Hyperfeinkopplung von  $(A_1, A_2, A_3) = (71.5, 58.3, 59.5)$  MHz auf. Für den dritten Stickstoffkern ergibt sich eine kleinere Hyperfeinkopplung von  $(A_1, A_2, A_3) = (26.5, 35, 26.5)$  MHz. Daraus lässt sich schließen, dass im  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{nctpp})]$  die Inversion des Pyrrolrings eine stark asymmetrische Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons nach sich zieht, die sich in den unterschiedli-

chen Hyperfeinkopplungen der drei inneren Stickstoffkerne äußert und einen Bruch der  $D_{4h}$ -Symmetrie bewirkt. Diese Folgerungen werden durch Ergebnisse gestützt, die aus ersten DFT-Rechnungen gewonnen wurden.<sup>[12]</sup> Ausgehend von diesem Resultat darf man gespannt sein, welche weiteren Besonderheiten der elektronischen Struktur diese seltene metallorganische Verbindung bereithält.

Eingegangen am 14. Januar 2005

Online veröffentlicht am 28. April 2005

**Stichwörter:** ENDOR-Spektroskopie · EPR-Spektroskopie · Kupfer · Porphyrine

- [1] L. R. Milgrom, *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [2] L. Latos-Grażyński in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, Kap. 14.
- [3] H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795–1804.
- [4] H. Maeda, Y. Ishikawa, T. Matsuda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11822–11823.
- [5] J. D. Harvey, C. J. Ziegler, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 247, 1–19.
- [6] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5475–5482.
- [7] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [8] G. R. Geier III, D. M. Haynes, J. S. Lindsey, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1455–1458.
- [9] Alle Simulationen wurden mit dem Programmpaket EasySpin ausgeführt (<http://www.esr.ethz.ch>).
- [10] T. G. Brown, B. M. Hoffman, *Mol. Phys.* **1980**, 39, 1073–1109.
- [11] I. Gromov, J. Shane, J. Forrer, R. Rakhmatoullin, Yu. Rozen-tzwaig, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2001**, 149, 196–203.
- [12] Die DFT-Rechnungen ergeben Hyperfeinkopplungen zweier  $^{14}\text{N}$ -Kerne mit  $(A_1, A_2, A_3) = (80, 65, 66)$  MHz und eines  $^{14}\text{N}$ -Kerns mit  $(A_1, A_2, A_3) = (28, 35, 28)$  MHz.