

**Struktur und Reaktivität niedervalenter
Phthalocyaninate des Kobalts, Rhodiums und Iridiums**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Heiner Hückstädt

Kiel 1997

Referent

Korreferent

Tag der mündlichen Prüfung

Zum Druck genehmigt: Kiel, den

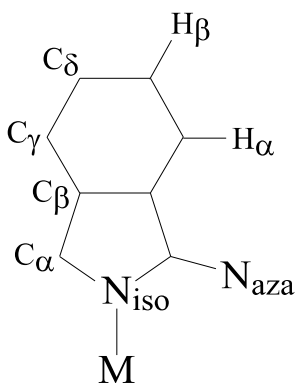
Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 1996 bis Dezember 1997 am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Homborg danke ich besonders für sein stetes Interesse und die andauernde Unterstützung, die er mir während der Dissertation zukommen ließ.

Herrn Prof. Dr. W. Preetz möchte ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken. Ebenfalls gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Frau U. Cornelissen, Frau K. Harmel, Frau M. Rasmussen, Frau K. Kolbe, Frau M. Mader, Frau M. Assmussen sowie Herr Dr. G. Peters und Herr Dr. C. Bruhn.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit auf den Gebieten: Brainstorming, sinnvolle Freizeitgestaltung, Durchlesen von Dissertationsfragmenten sowie dem legendären, ewig unvergessen bleibenden Gewinn des Chemie-Fußball-Wanderpokals 1997.

pc ³⁻	Phthalocyaninat-Trianion
pc ²⁻	Phthalocyaninat-Dianion
pc ⁻	Phthalocyaninat-Monoanion
tp ²⁻	Tetraphenylporphyrinat-Dianion
oep ²⁻	Octaethylporphyrinat-Dianion
PDN	Phthalsäuredinitril
(ⁿ Bu ₄ N)	Tetra(n-butyl)ammonium-Kation bzw. [(C ₄ H ₉) ₄ N] ⁺
(PNP)	Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation bzw. [C ₃₆ H ₃₀ P ₂ N] ⁺
(TPPy)	2,4,6-Triphenylpyrylium-Kation bzw. [C ₂₃ H ₁₇ O] ⁺
(aC)	Acetonat-Monoanion bzw. [CH ₂ COCH ₃] ⁻
(acaC)	Acetylacetonat-Monoanion bzw. [CH ₃ COCHCOCH ₃] ⁻
thf	Tetrahydrofuran
dcm	Dichlormethan
py	Pyridin
Ph	Phenyl
Me	Methyl
Et	Ethyl
Him, im	Imidazol, Imidazolid-Anion
dmf	N,N-Dimethylformamid
1-CIN	1-Chlornaphthalin



Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Literaturübersicht	4
2.1	Strukturvielfalt von Metallphthalocyaninaten	4
2.2	Bisporphyrinate und -phthalocyaninate mit Metall-Metall-Bindung	9
2.3	Theoretische Betrachtung der Rh-Rh- und Ir-Ir-Bindung	13
2.4	Reaktionen der Bis(porphyrinatometalle) von Rh und Ir	16
3	Experimenteller Teil	18
3.1	Geräte und Chemikalien	18
3.2	Chemikalien und Substanzen	21
3.2.1	Darstellung von Halogenophthalodinitrilphthalocyaninato(2-)iridium(III), “[Ir(X)(PDN)pc ²⁻]” (X = Cl, I);	21
3.2.2	Darstellung von Bis(tetrahydrofuranphthalocyaninato(2-)iridium(II)), “[{Ir(thf)pc ²⁻ }] ₂ ” (Rohprodukt)	21
3.2.3	Darstellung von Bis(phthalocyaninato(2-)metall(II)), [(Mpc ²⁻) ₂] (M = Rh, Ir)	21
3.2.4	Darstellung von Bis(pyridinphthalocyaninato(2-)metall(II)), [M(py)pc ²⁻] ₂] (M = Rh, Ir)	22
3.2.5	Darstellung von Bis(triphenylphosphinphthalocyaninato(2-)iridium(II)), [Ir(PPh ₃)pc ²⁻] ₂]	22
3.2.6	Darstellung von Bis(tetra(n-butyl)ammonium)-bis(acidophthalocyaninato(2-)- iridat(II)), (nBu ₄ N) ₂ [{Ir(X)pc ²⁻ }] ₂] (X = CN, Br, N ₃ , NCO)	22
3.2.7	Darstellung von Bis(tetra(n-butyl)ammonium)-bis(imidazolidophthalocyaninato(2-)- iridat(II)), (nBu ₄ N) ₂ [{Ir(im)pc ²⁻ }] ₂]	23
3.2.8	Darstellung von Bis(phthalocyaninato(1,5-)iridium(II))iodid, [(Irpc ^{1,5-}) ₂]I.	23

3.2.9	Darstellung von Bis(pyridinphthalocyaninato(1,5-))iridium(II)iodid, $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$	23
3.3	Oxydationsreaktionen der Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) von Rh und Ir	23
3.3.1	Darstellung von Pyridiniiodophthalocyaninato(2-)metall(III)-Pyridin von Rhodium und Iridium, $[\text{M}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)	23
3.3.2	Darstellung von Pyridinnitrophthalocyaninato(2-)iridium(III), $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$. . .	24
3.3.3	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium- und Bis(triphenylphosphin)iminium-dinitrophthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})$ - und $^t(\text{PNP})^{trans}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$	24
3.3.4	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumhydroxomethoxophthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{pc}^{2-}]$	24
3.4	Reduktionsreaktionen der Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) von Rh und Ir	25
3.4.1	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumphthalocyaninato(2-)rhodat(I) und -iridat(I), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)	25
3.4.2	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumphthalocyaninato(2-)cobaltat(I)-Aceton-Solvat, $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	25
3.5	Reaktionen der Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Rh und Ir	25
3.5.1	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diacetylidophthalocyaninato(2-)metallat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)	25
3.5.2	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diacetylidophthalocyaninato(2-)cobaltat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}]$	26
3.5.3	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diphenylacetylidophthalocyaninato(2-)metallat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)	26
3.5.4	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diphenylacetylidophthalocyaninato(2-)cobaltat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}]$	26
3.5.5	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)	26
3.5.6	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-C-acetonatoacidophthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{N}_3$)	27

3.5.7	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium- <i>C</i> -acetonatochlorophthalocyaninato(2-)-rhodat(III)), (ⁿ Bu ₄ N)[Rh(ac(C))(Cl)pc ²⁻]	27
3.5.8	Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium- <i>C</i> -acetylacetonatorhodanophthalocyaninato(2-)iridat(III)), (ⁿ Bu ₄ N)[Ir(acaC)(SCN)pc ²⁻]	27
3.6	Wiedergewinnung von Iridium/Rhodium-Phthalocyaninaten	28
4	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	Darstellung des Rohproduktes	29
4.2	Darstellung und Eigenschaften von Bis(phthalocyaninatometall(II)), [(Mpc ²⁻) ₂] (M = Rh, Ir)	30
4.2.1	UV-VIS-NIR-Spektren von [(Mpc ²⁻) ₂]	32
4.2.2	Elektrochemische Untersuchungen an [(Mpc ²⁻) ₂]	37
4.2.3	Schwingungsspektren von [(Mpc ²⁻) ₂]	44
4.2.4	Kristallstruktur von Bis(pyridinphthalocyaninato(2-)iridium(II)), [{Ir(py)pc ²⁻ } ₂]	48
4.2.5	Kristallstruktur von Bis(pyridinphthalocyaninato(2-)rhodium(II))-2Benzol, [{Rh(py)pc ²⁻ } ₂]·2C ₆ H ₆	52
4.2.6	Löslichkeitsverhalten von [(Mpc ²⁻) ₂] (M = Rh, Ir) gegenüber Donormolekülen der V. Hauptgruppe	54
4.2.7	Darstellung und Eigenschaften von Bis(acidophthalocyaninato(2-)iridaten(II)), (ⁿ Bu ₄ N) ₂ [{Ir(X)pc ²⁻ } ₂] (X = CN, Br, N ₃ , NCO, im)	56
4.3	Oxydationsreaktionen von [(Mpc ²⁻) ₂]	62
4.3.1	Oxydation von Bis(phthalocyaninato(2-)iridium(II)); Darstellung und Eigenschaften von [{Irpc ^{1,5-} } ₂]I _x	62
4.3.2	Oxydationsreaktionen der Bis(pyridinphthalocyaninato(2-)metalle(II))	65
4.3.2.1	Spektroskopische Charakterisierung von [{Ir(py)pc ^{1,5-} } ₂]I und [M(py)(I)pc ²⁻] (M = Rh, Ir)	66
4.3.2.2	Kristallstruktur von [Ir(py)(I)pc ²⁻]py	70

4.3.3	Darstellung und Eigenschaften nitrihaltiger Iridiumphthalocyaninate	73
4.3.3.1	UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$	74
4.3.3.2	Schwingungsspektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$	76
4.3.3.3	Kristallstruktur von $^1(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$	78
4.4	Reaktionen von Übergangsmetallphthalocyaninaten mit alkoholischer Hydroxid-Lösung; Eigenschaften von Hydroxomethoxophthalocyaninato(2-)iridat(III)	83
4.4.1	Kristallstruktur von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	86
4.5	Darstellung und Eigenschaften der Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Co, Rh und Ir	90
4.5.1	Die spektroskopischen Eigenschaften von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ (M = Co, Rh, Ir)	90
4.5.2	Kristallstruktur von Tetra(n-butyl)ammoniumphthalocyaninato(2-)cobaltat(I)-Aceton-Solvat, $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	96
4.6	Reaktionen der Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Rhodium und Iridium	99
4.6.1	Darstellung und Eigenschaften von Diacetylidophthalocyaninato(2-)metallaten(III) des Kobalts, Rhodiums und Iridiums	99
4.6.1.1	Die UV-VIS-Spektren	100
4.6.1.2	Die Schwingungsspektren	101
4.6.2	Darstellung und Eigenschaften von Diphenolat-Komplexen des Rhodiums und Iridiums	105
4.6.2.1	Die UV-VIS-Spektren	106
4.6.2.2	Die Schwingungsspektren	108
4.6.2.3	Kristallstruktur von Tetra(n-butyl)ammonium-di-2-chlorthiophenolatophthalocyaninato(2-)rhodat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$	111
4.6.3	Aktivierung von C-H-Bindungen; Darstellung und Eigenschaften von C-Acetonato-acidophthalocyaninato(2-)metallat(III) von Rhodium und Iridium	115

4.6.3.1	¹ H-NMR-Untersuchungen.	117
4.6.3.2	Die Schwingungsspektren.	119
4.6.3.3	Die UV-VIS-Spektren.	121
4.6.3.4	Kristallstrukturen von 2,4,6-Triphenylpyrylium- <i>C</i> -acetonatochlorophthalocyaninato- iridat(III)-Hydrat und Tetra(<i>n</i> -butyl)ammonium- <i>C</i> -acetonatoazidophthalocyaninato- iridat(III)-Diethylether-Dichlormethan-Solvat	123
4.6.3.5	Elektrochemische Untersuchungen.	131
5	Zusammenfassung.	132
6	Anhang	136
6.1	Lageparameter und Temperaturfaktoren.	138
7	Literaturverzeichnis	149

1 Einleitung

Die Chemie der Metallphthalocyaninate hat sich in letzter Zeit aufgrund ihrer strukturellen und chemischen Verwandtschaft mit den Metallporphyrinaten zu einem schnellwachsenden Forschungsgebiet entwickelt. Viele natürliche Prozesse wie Atmung, Photosynthese oder Katalyse biochemischer Reaktionen sind an Metallkomplexe mit porphyrinartigen Liganden geknüpft. Die leichte chemische Zugänglichkeit der Metallphthalocyaninate hat diese zu beliebten Modellsubstanzen für die Simulation bioanorganischer Aspekte gemacht [1].

Die synthetischen Phthalocyaninate entstehen in einer Templatsynthese durch Umsetzung von Derivaten der Phthalsäure mit Metallen oder Metallsalzen. Allgemein handelt es sich um chemisch und thermisch sehr stabile Komplexe mit meist typisch rotvioletter Farbe. Phthalocyaninate sind erstmals 1907 durch *Braun* und *Tscherniak* [2] beschrieben worden, die erste gezielte Synthese ist 1927 durch *de Diesbach* und *von der Weid* [3] erfolgt. Diese haben durch Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol mit Kupfercyanid in Pyridin Kupferphthalocyaninat dargestellt, ihm aber noch eine falsche Summenformel zugewiesen. In den dreißiger Jahren ist dann die Konstitution sowie die generelle Synthese des Makrozyklus von *Linstead* und Mitarbeitern aufgeklärt worden. Die klassischen “Linstead”-Synthesen bilden auch heute noch die Grundlage fast jeder Metallphthalocyaninatsynthese [4].

Die Phthalocyaninate finden, neben ihrer Bedeutung als Modellsubstanzen in der bioanorganischen Chemie, heute hauptsächlich als farbtintensive Pigmente Verwendung [5]. Weitere Anwendung finden sie als Katalysatoren bei der elektrochemischen Wasserzersetzung [6], als Speichermedium in Batterien [7] oder als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen [8]. Die gute Photoleitfähigkeit des metallfreien Phthalocyaninats sowie einiger Metallphthalocyaninate wird in Laserdruckern und Photokopiergeräten genutzt [9]. Das hohe Absorptionsvermögen gegenüber Mikrowellenstrahlung hat im militärisch-industriellen Bereich zu Überlegungen geführt, Metallphthalocyaninate als Schutzanstrich für die sogenannte “Tarnkappen”-Technologie einzusetzen [10]. Die im Tierversuch nachgewiesene phototoxische Wirkung einiger Zinkphthalocyaninate dient in der Medizin zur Tumorthherapie. Die wohl umfangreichste Übersicht der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Phthalocyaninaten liefern

Lever und Leznoff [11].

Mittlerweile ist es gelungen, fast jedes Element in den Phthalocyaninring zu binden. Die Entwicklung von Methoden zur Darstellung von Phthalocyaninatometallaten - meist durch axiale Koordination von Acido-Liganden - hat den Weg für die Synthese einer Vielzahl neuer und im Gegensatz zu Metallphthalocyaninaten besser löslichen Verbindungen geebnet. Durch die Erhöhung der Löslichkeit können die Metallphthalocyaninate hinsichtlich komplexchemischer Fragen einfacher untersucht werden. Insbesondere die Möglichkeit der Züchtung von Einkristallen aus Lösung ist für die Strukturbestimmung mit Röntgenbeugung von entscheidender Bedeutung.

Von den Metallphthalocyaninaten der Kobaltgruppe sind nur die des Kobalts aufgrund ihrer leichten und kostengünstigen Verfügbarkeit ausgiebiger untersucht worden [12, 13]. Phthalocyaninate von Rhodium und Iridium sind dagegen nur selten in der Literatur beschrieben worden. Die erste Iridiumverbindung ist 1952 von *Herr* synthetisiert worden [14]. Weitere Arbeiten von *Berezin* [15], *Keen* und *Malerbi* [17] beziehen sich auf den gleichen Komplex. Chlorophthalocyaninato(2-)iridium(III) ist von *Veen* [16] für Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff dargestellt worden.

Obwohl die Metallphthalocyaninate des Rhodiums und Iridiums synthetisch leichter und billiger zugänglich sind als die entsprechenden Metallporphyrinate, ist nur auffallend wenig über die Eigenschaften dieser Metallkomplexe bekannt. Angesichts der bisherigen Ergebnisse bei den Rhodium- und Iridiumporphyrinaten, sollte sich für die entsprechenden Phthalocyaninate eine reichhaltige Koordinationschemie entwickeln lassen. Die für die Rhodium- und Iridium-Phthalocyaninate relevanten Metalloxydationsstufen sind +I, +II und +III. In der Oxydationsstufe +I bevorzugen die Metallkomplexe der Kobaltgruppe die quadratisch planare Koordination. Demzufolge sind die axialen Positionen frei, sodaß damit gute Ausgangsverbindungen zur Synthese axial komplexierter pc-Komplexe des Rhodiums und Iridiums gegeben sein sollten. Die Chemie der formal zweiwertigen Metalle wird von der Bildung zweikerniger Komplexe mit Metall-Metall-Bindung geprägt [18]. Diphtalocyaninate von Rhodium und Iridium sollten aufgrund des größeren π -Elektronensystems eine höhere Stabilität aufweisen als die schon bekannten luftempfindlichen Diporphyrinate. In der am leichtesten zugänglichen Oxydationsstufe

+III bevorzugen die Metalle die Hexa-Koordination. Rhodium- bzw. Iridiumphthalocyaninate sind in diesem Valenzzustand außerordentlich stabil und kinetisch inert. Ein Austausch der axialen Liganden sollte deshalb nur unter drastischen Bedingungen oder bei Vorliegen eines *trans*-lockernden Einflusses gelingen.

Ziel dieser Arbeit ist es, niedervalente Rhodium- und Iridiumphthalocyaninate zu synthetisieren, zu charakterisieren sowie Möglichkeiten auszuarbeiten, diese Verbindungen als Ausgangsprodukte für die Darstellung höhervalenter Rhodium- und Iridiumphthalocyaninate zu verwenden. Die Charakterisierung der Substanzen soll durch UV-Vis-NIR-, MIR-, FIR-, RR- und ^1H -NMR-Spektroskopie, durch die Messung magnetischer Suszeptibilitäten, durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie elektrochemisch durch Zyklovoltammetrie und Differenz-Puls-Voltammetrie erfolgen.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Strukturvielfalt von Metallphthalocyaninaten

Metallphthalocyaninate lassen sich strukturell grob in zwei Klassen einteilen. Abhängig vom Ionenradius des gebundenen Metalls liegt dieses im Zentrum des Makrozyklus ($r_M < 0,7 \text{ \AA}$) oder außerhalb der Ringebene ($r_M > 0,7 \text{ \AA}$). Metallphthalocyaninate mit stark aus der Ringebene verschobenen Metallatomen können zusätzliche Liganden nur auf der dem pc-Ring abgewandten Seite unter Ausbildung bipyramidaler Ligandenfelder koordinieren. Man spricht in diesem Fall von *cis*-Koordination. Metallatome mit kleinem Ionenradius sitzen in der Ringebene des pc-Liganden. In diesem Fall kann ein Ligand pro Ringseite koordiniert werden und man erhält oktaedrische *trans*-Metallphthalocyaninate.

Abb. 1 zeigt die Koordinationsmöglichkeiten von *cis*-Metallphthalocyaninaten. Der pc-Ligand ist außergewöhnlich vielseitig und bindet sowohl leichte Alkalimetallionen wie Li^+ oder Na^+ als auch schwere Übergangs- oder Hauptgruppenelemente. *Cis*-Metallphthalocyaninate sind von einwertigen bis zu fünfwertigen Metallen bekannt. Alle Metallphthalocyaninate dieses Typs leiten sich von dem reinen *cis*-Metallphthalocyanin $^{cis}[\text{M}^{\text{II}}\text{pc}^{2-}]$ (Strukturtyp c) ab. Die erste Kristallstruktur eines *cis*-Metall(II)-Phthalocyaninats ist für $^{cis}[\text{Pbpc}^{2-}]$ bestimmt worden [21]. Metall-Metall-verbrückte Bis(phthalocyaninatometalle) von *cis*-Komplexen (Strukturtyp cmd) sind vorstellbar, aber bislang noch nicht charakterisiert worden. Die einwertigen Alkalimetalle aber auch andere große einwertige Metallionen bilden Metallphthalocyaninate der Formel $[\text{M}_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$) [19, 20]. In diesem Strukturtyp (2c) sitzt je ein Metallion schwach gebunden über und unterhalb des pc-Liganden. Alle *cis*-Strukturtypen außer 2c zeigen eine mehr oder weniger starke konkave Verzerrung der pc-Ringe, die durch die elektronische Abstoßung zwischen pc- π -Orbitalen und Metallorbitalen verursacht wird. Konkave Verzerrung des pc-Liganden bedeutet in diesem Fall, daß die vier Isoindolgruppen des Ringsystems vom Metallatom weggerichtet sind. Der Grad der Verzerrung ist dabei neben elektronischen Einflüssen auch von Kristallpackungseffekten abhängig und kann bis zu 1 \AA betragen.

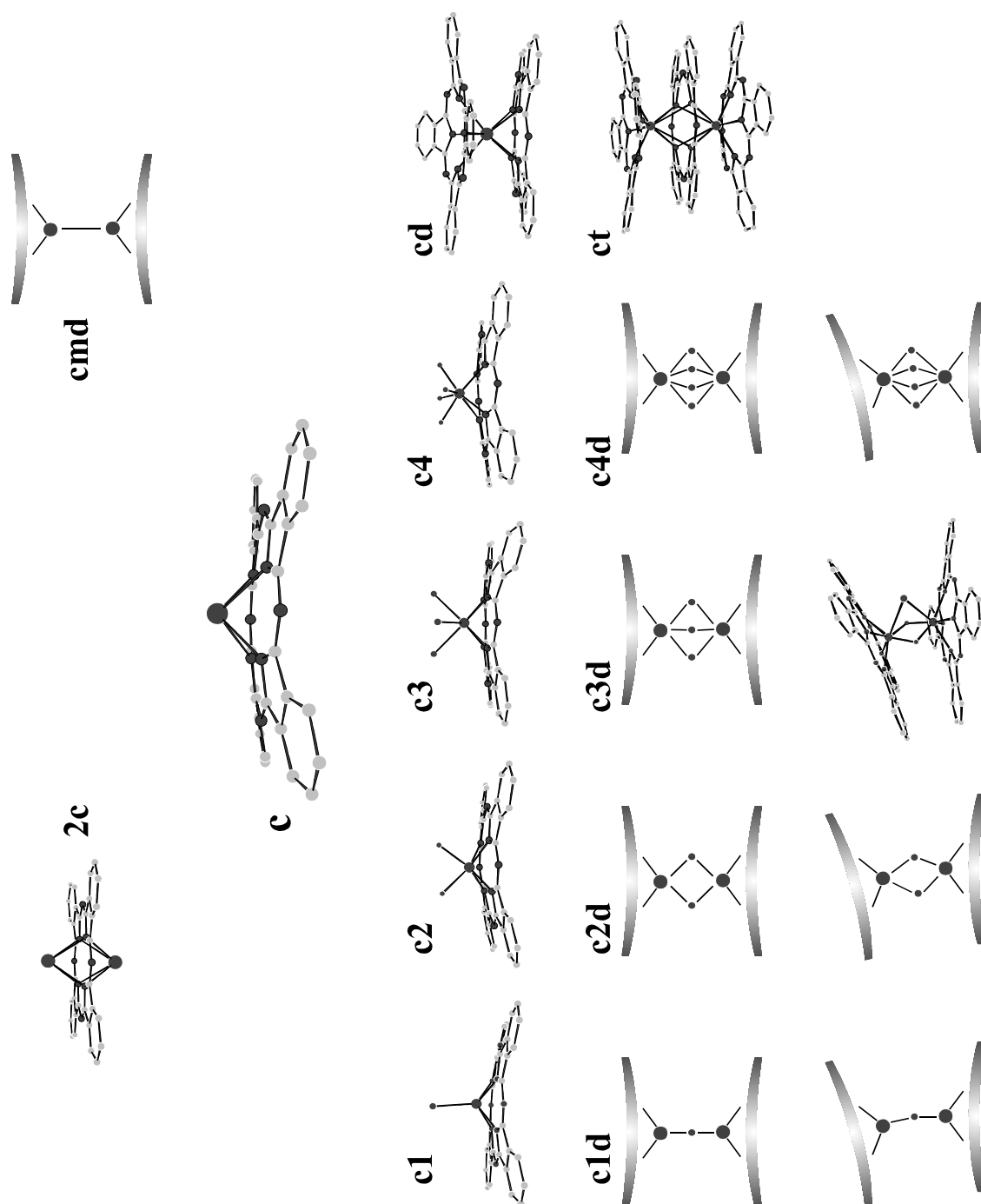


Abb. 1 Strukturvielfalt von *cis*-Metallphthalocyaninaten

Durch Anlagerung eines Liganden wird Strukturtyp c1 gebildet, wie kürzlich anhand von $(^n\text{Et}_4\text{N})^{cis}[\text{Cd}(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ gezeigt worden ist [22]. Durch die sukzessive Erhöhung der Metall-oxydationsstufe können *cis*-Metallphthalocyaninate mit höherer Anzahl zusätzlicher Liganden

gebildet werden. Zwei Liganden enthält $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{cis}}[\text{In}(\text{F})_2\text{pc}^{2-}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{PNP})^{\text{cis}}[\text{In}(\text{NCO})_2\text{pc}^{2-}]$ [23, 24] (Strukturtyp c2), aber auch $^{\text{cis}}[\text{Ti}(\text{Cl})_2\text{pc}^{2-}]$ [25]. Strukturtyp c3 (drei zusätzliche Liganden) beobachtet man bei einseitiger Koordination von drei Axialliganden an vier- oder fünfwertige Metalle wie z.B. für $(\text{PNP})^{\text{cis}}[\text{Zr}(\text{Cl})_3\text{pc}^{2-}]$ [26]. Die maximale Anzahl *cis*-gebundener Liganden ist vier und wird für $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{cis}}[\text{Ta}(\text{F})_4\text{pc}^{2-}]$ [28] (Strukturtyp c4) erreicht. Die gleiche Koordinationsgeometrie tritt auch bei Anlagerung von zwei zweizähligen Liganden wie in $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{cis}}[\text{In}(\text{ONO})_2\text{pc}^{2-}]$ [27] oder einem zweiten vierzähligen Liganden, etwa einem zweiten pc-Liganden, auf. Die einkernigen sandwichartigen Metaldiphthalocyaninate der allgemeinen Formel $[\text{M}^{\text{III/IV}}(\text{pc}^{2-})_2]^{\text{(-)}}$, in denen ein Metallatom im Zentrum eines quadratischen Antiprismas zwischen zwei pc-Liganden gebunden ist, gehören im Prinzip auch zum Strukturtyp c4. Aufgrund der Vielzahl bekannter Komplexe dieser Verbindungsklasse werden sie einem eigenen Strukturtyp cd zugeordnet. Sie werden von großen drei- und vierwertigen Metallionen wie z.B. den Lanthaniden und Actinoiden aber auch Haupt- und Nebengruppenelementen gebildet. Durch den geringen Abstand der Makrozyklen (z.B. 2,79 Å in $[\text{Gd}(\text{pc}^{2-})_2]^-$ [36]) kommt es zu starken Wechselwirkungen der beiden π -Elektronensysteme und damit zu starken konkaven Verzerrungen der Ringsysteme. Wie kürzlich von *Tashiro*, *Konishi* und *Aida* gezeigt, sind die beiden pc-Liganden säurekatalysiert frei um das Metallatom drehbar [37], so daß sowohl ekliptische ($(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Nd}(\text{pc}^{2-})_2]$ $\varphi_{\text{pc/pc}} = 6,2^\circ$) als auch die energetisch günstigeren gestaffelten Konformere ($\varphi_{\text{pc/pc}} = 40\text{--}45^\circ$) der Metaldiphthalocyaninate erhalten werden können [38].

Cis-Metallphthalocyaninate sind eigentlich prädestiniert zur Ausbildung ligandverbrückter zweikerniger Diphthalocyaninate. Je nach Anzahl der verbrückenden Liganden sollte es die dinuklearen *cis*-Strukturtypen c1d bis c4d geben. Einziges Beispiel dieser Verbindungsklasse ist $[(\text{Nbpc})_2(\mu\text{-O}_2\text{Br})\text{Br}_3]$ (Typ c3d), das von *Gingl* und *Strähle* 1989 publiziert worden ist [45]. Der kationische Komplex ist vermutlich aufgrund der drei nicht identischen Brückengliganden gewinkelt ("bent"). Dem Indiumtripeldecker $[(\text{Inpc}^{2-})_2(\mu\text{-pc}^{2-})]$, der eine Symbiose aus den Typen cd und c4d darstellt, wird der Strukturtyp ct zugewiesen [48].

Metallphthalocyaninate mit *trans*-ständiger Anordnung der Axialliganden werden von Metallionen mit kleinem Ionenradius gebildet, bei denen das Metall in der Ringebene des pc-Liganden gebunden ist. Abb. 2 zeigt die Koordinationsmöglichkeiten von *trans*-Metall-

phthalocyaninaten. Strukturtyp t, von dem sich alle weiteren *trans*-Metallphthalocyaninate ableiten lassen, besitzt keine axialen Liganden. Beispiele hierfür sind Metallphthalocyaninate wie $[\text{Cupc}^{2-}]$ [29], $[\text{Nipc}^{2-}]$ [30] oder auch $[\text{Copc}^{2-}]$ [31]. Phthalocyaninatometallate(I) bevorzugen ebenfalls die quadratisch planare Koordination. Als Beispiel seien $(\text{PNP})[\text{Lipc}^{2-}]$ und $(\text{K-18-Krone-6})[\text{Fe}^{\text{I}}\text{pc}^{2-}]$ genannt [32]. Durch Anlagerung eines axialen Liganden entsteht der Strukturtyp t1 (z.B. $[\text{Fe}(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ [33]), bei dem das Metallion durch die Bindungskraft des Liganden um bis zu 0,3 - 0,4 Å aus der Ringebene entfernt sein kann. Im Gegensatz Strukturtyp c1 wird die Verschiebung des Metalls aus der Ringebene nur durch die Bindung zum Axialliganden verursacht und ist nicht durch den Ionenradius des Metalls bedingt. Der bevorzugte Koordinations-typ besonders bei Übergangsmetallphthalocyaninaten ist Strukturtyp t2. Bei Bindung zweier identischer Liganden befindet sich das Metall genau im Zentrum des pc-Liganden. Beispiele für diesen Strukturtyp sind $(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Fe}(\text{CN})_2\text{pc}^{2-}]$ [34], $(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Mo}(\text{Br})_2\text{pc}^{2-}]$ [184], aber auch Neutralkomplexe wie $^{\text{trans}}[\text{Os}(\text{CO})(\text{py})\text{pc}^{2-}]$ [35].

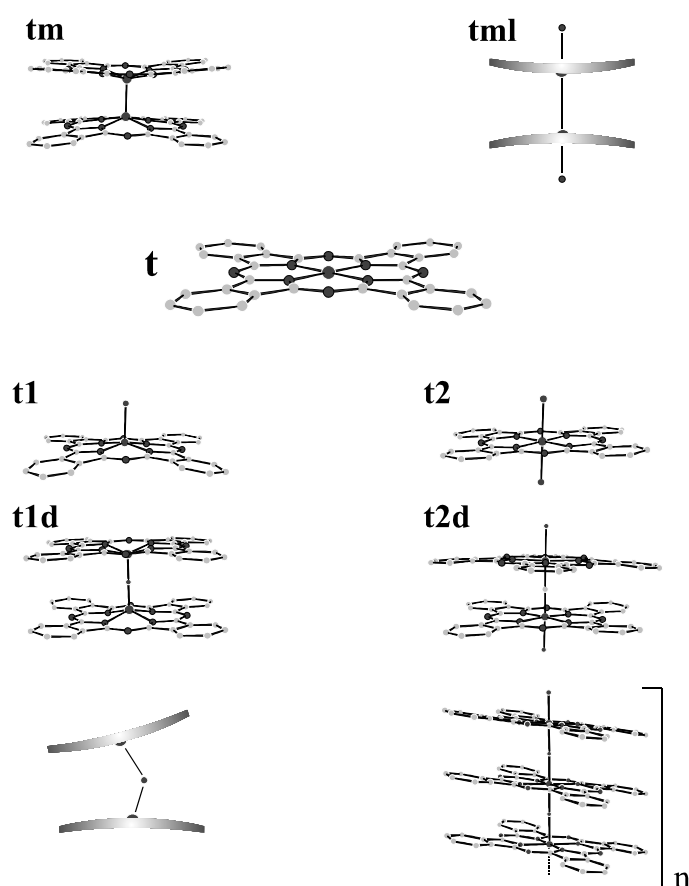


Abb. 2 Strukturvielfalt von *trans*-Metallphthalocyaninaten

Auch von den *trans*-Metallphthalocyaninaten lassen sich Metall-Metall-verbrückte (Typ tm und tml) und ligandverbrückte Strukturen (t1d, t2d) ableiten. Zweikernige Phthalocyaninate und Porphyrinate mit Metall-Metall-Bindung werden ausführlich in Kap. 2.2 diskutiert.

Durch Einfügen des “Spacer”-Atoms E erhält man die dinuklearen Komplexe des Typs t1d. Als Brückenatome fungieren Hauptgruppenelemente wie C, N und O. Die Verknüpfung über ein Brückenatom bewirkt einen großen Interplanarabstand, so daß die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen der Makrozyklen nur gering sind. Angesichts der allgemein sehr geringen Löslichkeit derartiger Komplexe fehlen bislang geeignete Einkristalle, und infolgedessen sind auch nur vereinzelt strukturelle Daten bekannt. So etwa von $[\{\text{Alpc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]$, in dem als Folge des großen Interplanarabstandes von 4,27 Å bei einem linearen (Al-O-Al)-Gerüst die beiden pc^{2-} -Liganden ekliptisch und kaum konkav verzerrt angeordnet sind [39]. Da keine Axialliganden vorhanden sind, ist das Metallatom aus dem Zentrum der Ringebene in Richtung des Brückenatoms verschoben ($d(\text{M-Ct})$ ca. 0,4 Å). Die (M-E-M)-Achse kann auch gewinkelt (“bent”) vorliegen. Derartige Verbindungen, insbesondere gewinkeltes $[(\text{Fepc}^{2-})_2(\mu\text{-O})]$, sind von *Ercolani* postuliert worden [46]. Interessanterweise gibt es gewinkeltes $[(\text{Fetpp}^{2-})_2(\mu\text{-OH})]$ [47], für das ein (Fe-OH-Fe)-Winkel von 146,2° angegeben wird. Es ist anzunehmen, daß der Interplanarabstand sich mit zunehmenden Doppelbindungscharakter der (M-(μ -E))-Bindung signifikant verkürzt, wie es in der Komplexreihe $[\{\text{Fetpp}^{2-}\}_2(\mu\text{-E})]$ ($d(\text{Ct-Ct}) = 4,5$ Å (E = O) [40], 4,1 Å (E = N) [41], 3,87 Å (E = C) [42]) beobachtet wird.

Im Unterschied zu den t1d-Komplexen befinden sich die Metallatome in Komplexen vom Strukturtyp t2d aufgrund der Koordination axialer Liganden annähernd im Zentrum der ($\text{N}_{\text{iso}}\text{)}_4$ -Ebenen, und zur Minimierung der nun stärkeren Elektronenabstoßung sind die pc -Liganden gestaffelt angeordnet. Beispiele hierfür sind $[\{\text{Mn}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]$ [43] oder $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\{\text{Fe}(\text{F})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-C})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [44], in denen beide Makrozyklen geringfügig konvex verzerrt oder fast planar sind. Die Verknüpfung von Metallphthalocyaninaten durch einatomige Liganden ist nicht auf die Bildung von zweikernigen Komplexen beschränkt. Durch geeignete Metall- und Ligandauswahl ist auch eine Polymerisation über die Axialliganden, wie in *catena*-Fluorophthalocyaninato(2-)-gallium(III) $[\text{Ga}(\text{F})\text{pc}^{2-}]_n$, möglich [194].

2.2 Bisporphyrinate und -phthalocyaninate mit Metall-Metall-Bindung

Zweikernige Porphyrinate und Phthalocyaninate mit Metall-Metall-Bindung sind bislang überwiegend von formal zweiwertigen Übergangsmetallen bekannt. Sie gehören zu der seltenen Klasse dinuklearer Komplexe, in denen die Metall-Metall-Bindung nicht durch verbrückende Liganden unterstützt wird. Unabhängig vom strukturellen Interesse zeichnen sich diese Komplexe vor allem bei einer Bindungsordnung (B.O.) von 1 (Einfachbindung), z.B. von Ir_2^{4+} und Rh_2^{4+} , durch eine reichhaltige Chemie aus. Dazu zählen insbesondere die radikalische C-H-Aktivierung [50] und die Halogenabstraktion unter Knüpfung von Metall-C-Bindungen [51]. Sie zeigen auch eine starke Aktivität bei der elektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff [52]. Im übrigen stellen sie, wie man einer ausführlichen Übersicht von *Guilard, Lecomte und Kadish* entnehmen kann, ein ausgezeichnetes, ligandfreies Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer tetrapyrrolhaltiger Komplexe von Rhodium und Iridium dar [53]. Auch bei den Bismetallporphyrinaten und -phthalocyaninaten können zwei Strukturtypen unterschieden werden. Typ tm koordiniert keine axialen Liganden, so daß die Metallatome aus der Ringebene in Richtung der Metall-Metall-Bindung verschoben sind. Daraus resultiert eine konkave Verzerung der beiden Makrozyklen, aber auch ein relativ großer Abstand der Tetrapyrrolliganden ($d(\text{Ct-Ct}) > 3 \text{ \AA}$) trotz teilweise sehr kurzer Metall-Metall-Distanz. Obwohl die Darstellungsmethoden für die meisten Bis(porphyrinatometalle(II)) schon seit einiger Zeit bekannt sind, sind bisher nur wenige Kristallstrukturanalysen publiziert worden. In $[(\text{Ru}^{\text{oep}^{2-}})_2]$ (Abb. 3) [54], das als erstes Bis(porphyrinatometall(II)) strukturell charakterisiert worden ist, beträgt der (Ru-Ru)-Abstand $2,408(1) \text{ \AA}$, der (Ru-Ct)-Abstand $0,43(1) \text{ \AA}$ und der Twist-Winkel ϕ zwischen den cofacialen oep^{2-} -Liganden $22,7(1)^\circ$. Die magnetische Suszeptibilität sowie der kurze (Ru-Ru)-Abstand weisen auf B.O. = 2 ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$) hin.

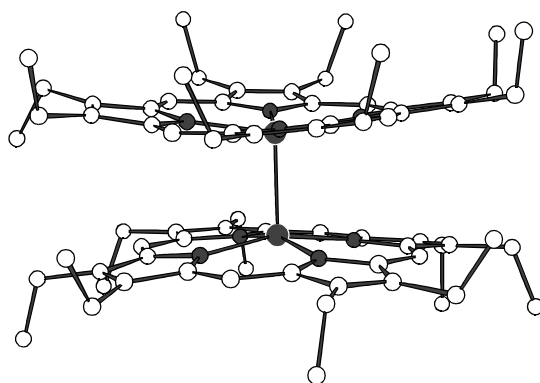


Abb. 3 Molekülstruktur von $[(\text{Ruoep}^{2-})_2]$ [54]

Die mit der LAXS-Technik (LAXS: large-angle X-ray scattering) ermittelten Strukturdaten für polykristallines $[(\text{Rupc}^{2-})_2]$ korrelieren gut mit denen von $[(\text{Ruoep}^{2-})_2]$. Die Kristallstruktur soll demnach aus stapelförmigen $[(\text{Rupc}^{2-})_2]$ -Einheiten (gestaffelte Konformation) im Abstand von 3,20 Å aufgebaut sein [55]. Dies könnte auch die gute elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung erklären. Generell sind die reinen Bis(phthalocyaninatometalle(II)) im Gegensatz zu den Diporphyrinaten wegen der Abwesenheit der löslichkeitssteigernden Substituenten in der Molekülperipherie fast unlöslich. Deshalb ist es bislang auch noch nicht gelungen, zu $[(\text{Motpp}^{2-})_2]$ [56] (Abb. 4) analoges $[(\text{Mopc}^{2-})_2]$ [57] strukturell zu charakterisieren. Für die Molybdän-Dimeren gilt B.O. = 4 ($\sigma^2\pi^4\delta^2$), und so ist es nicht verwunderlich, daß die beiden Tetraphenylporphyrinatliganden durch die starke Vierfachbindung in eine fast ekliptische Konformation analog zu $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ gezwungen werden [58].

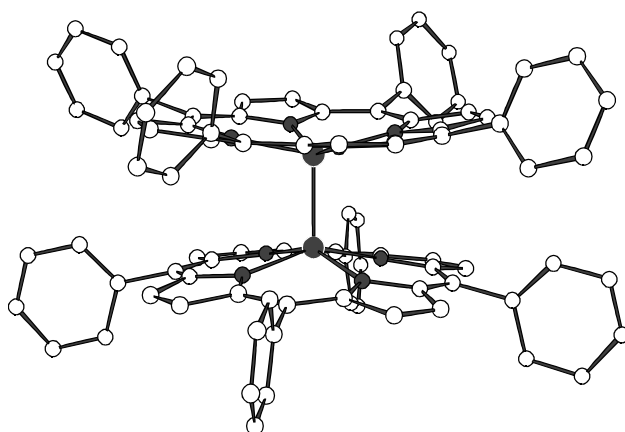


Abb. 4 Molekülstruktur von $[(\text{Motpp}^{2-})_2]$ [56]

Die strukturellen Daten von $[(\text{Motpp}^{2-})_2]$ lauten: $d(\text{Mo-Mo}) = 2,239(1) \text{ \AA}$, $d(\text{Mo-Ct}) = 0,458(1) \text{ \AA}$, $\varphi = 18^\circ$. Erst kürzlich sind Einkristalle von $[(\text{Repc}^{2-})_2]$ durch *Göldner* präpariert und röntgenographisch charakterisiert worden (siehe auch Abb. 2 tm) [59]. Das Re(II)-Dimere besitzt formal B.O. = 3 ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$) bei einem sehr kurzen (Re-Re)-Abstand von $2,285(2) \text{ \AA}$. $d(\text{Re-Ct})$ beträgt $0,426 \text{ \AA}$ und $d(\text{Ct-Ct})$ $3,137 \text{ \AA}$. Die pc-Ringe sind konkav verzerrt und ekliptisch angeordnet. Die Rotation der Makrozyklen um die (Re-Re)-Dreifachbindung in die günstigere gestaffelte Konformation ist im Gegensatz zur (Ru-Ru)-Doppelbindung in $[(\text{Rupc}^{2-})_2]$ nicht möglich.

Durch Oxydation der zweiwertigen Metalle können theoretisch Verbindungen mit höheren Bindungsordnungen erzeugt werden. So gelangt man z.B. durch Oxydation von $[(\text{Reoep}^{2-})_2]$ zu $[(\text{Reoep}^{2-})_2]^{2+}$ (isoelektronisch zu $[(\text{Mooep}^{2-})_2]$ mit B.O. = 4. Denkbar sind auch gemischtvalente dinukleare Verbindungen (z.B. $\text{Re}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{III}}$; B.O. = 3,5). Der Nachweis der höheren Bindungsordnungen ist von *Collman* und Mitarb. durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Re- und Os-Verbindungen geführt worden [60, 61].

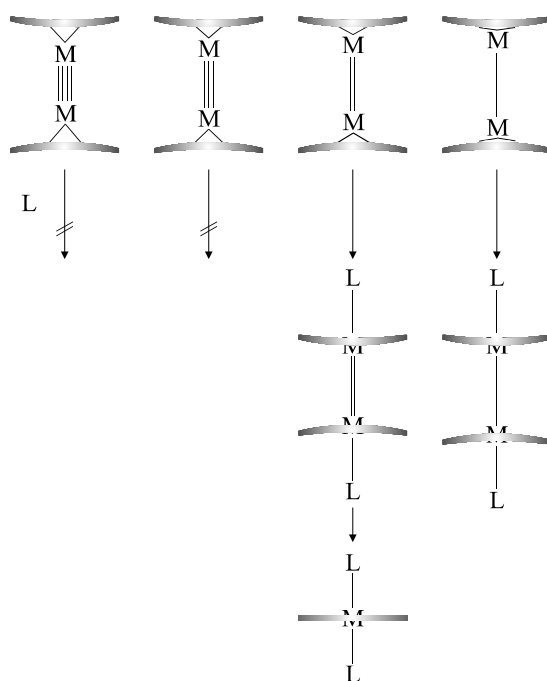


Abb. 5 Verhalten von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ mit unterschiedlicher Bindungsordnung gegenüber der Koordination axialer Liganden

Im Gegensatz zu den Bis(phthalocyaninatometallen(II)) des Strukturtyps tm ist die freie axiale Position in Dimeren des Typs tml besetzt. Axiale Komplexierung kann nur dann erfolgen, wenn $d(M-Ct)$ nicht zu groß ist, da die Koordination des Liganden durch die Ringebene hindurch erfolgt. Dies ist offensichtlich wie in Abb. 5 schematisch gezeigt nur bei den Diphthalocyaninaten mit B.O. = 1 ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$) (Rh, Ir) möglich. Zum einen ist die Bindungsstärke der Metall-Metall-Einfachbindung schwächer als bei den analogen Verbindungen mit höherer Bindungsordnung, und zum anderen ist die $d\pi$ - $p\pi$ -Rückbindung des Metalls mit dem pc-Liganden bei den Elementen der Kobaltgruppe im Vergleich zu den ersten Nebengruppenelementen größer. Aus diesem Grund dürfte $d(M-Ct)$ in $[(Irpc^2)_2]$ und $[(Rhpc^2)_2]$ wahrscheinlich nicht viel größer als 0,1 Å sein.

Für diese Vermutung spricht auch, daß in $[RhIn(oep^2)_2]$ (Abb. 6), das durch Umsetzung von $Na[Rhoep^{2-}]$ mit $[In(Cl)oep^2]$ in thf entsteht, nur eine marginale Auslenkung des Rh-Atoms aus der Porphyrinebene gefunden wird [62].

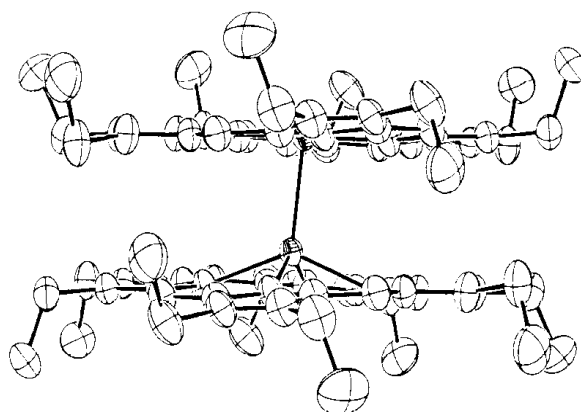


Abb. 6 Molekülstruktur von $[RhIn(oep^2)_2]$ [62]

Der (Rh-In)-Abstand beträgt 2,584(2) Å. Aufgrund verschiedener Untersuchungen, insbesondere der oxydativen Addition von Alkylhalogeniden (R-X), die an $[RhIn(oep^2)_2]$ selektiv zu $[Rh(R)(oep^2)]$ und $[In(X)(oep^2)]$ führt, betrachtet man die Hetero-Metall-Metall-Bindung nicht wie eine $(Rh^{II}-In^{II})$ -Bindung, sondern eher wie eine polare (Rh^I-In^{III}) -Bindung.

2.3 Theoretische Betrachtung der Rh-Rh- und Ir-Ir-Bindung

In den letzten Jahren ist ein erheblicher Forschungsaufwand betrieben worden, um die elektronische Struktur und insbesondere die Bindungsordnung der (Rh-Rh)-Bindung eindeutig aufzuklären. Der Diamagnetismus des ersten kristallographisch aufgeklärten Rh₂-Komplexes [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂] [63] (d(Rh-Rh) = 2,45 Å) sowie umfangreiche Hückel-Rechnungen durch *Dubicki* und *Martin* [64] haben eine elektronische Konfiguration ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$) mit einer Netto-Bindungsordnung von eins ergeben, hervorgerufen durch eine (σ - σ)-Einfachbindung. Betrachtet man den Kovalenzradius von Rh^{II}, erwartet man einen (Rh-Rh)-Abstand zwischen 2,7 und 2,8 Å. Diese Diskrepanz sowie die Tatsache, daß kurz darauf in [Rh₂(dmg)₄(PPh₃)₂] (dmg = Dimethylglyoximat) der (Rh-Rh)-Abstand 2,936(2) Å gefunden worden ist [65], veranlaßten *Cotton* und Mitarb., ein neues elektronisches Modell für die (Rh-Rh)-Bindung zu entwerfen [66]. Unter Berücksichtigung der energetisch niedrig liegenden nichtbindenden Rh 5s- und 5p_z- Orbitale haben sie B.O. = 3 ($\sigma^2\pi^4\delta^2\sigma_n^2\sigma_n^{*2}\delta^{*2}$) erhalten. Die Dreifachbindungshypothese ist bereits 1978 mit der Publikation von Self-Consistent-Field-Rechnungen (SCF) an [Rh₂(O₂CCH₃)₄] und [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂] durch *Norman* und *Kolari* widerlegt worden [67]. Sie haben die ursprünglich angenommene postulierte Elektronenkonfiguration ($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$, B.O. = 1) bestätigt und vor allem gezeigt, daß die von *Cotton* verwendeten Rh 5s- und 5p_z- Orbitale energetisch viel zu hoch liegen. Das berechnete Modell ist durch He^I- und He^{II}-UV-Photoelektronenspektroskopie für [Rh₂(mhp)₄]⁴⁺ (mhp = 2-oxy-6-methylpyridin) bewiesen worden [68].

Durch Anlagerung von Liganden in die freien axialen Positionen des Rh₂-Gerüsts wird die effektive Symmetrie des Moleküls von D_{4h} auf D_{2h} erniedrigt, und es kommt zu einer Aufspaltung der vorher energetisch entarteten Energieniveaus. Abb. 7 zeigt ein von *Bursten* und *Cotton* mit SCF-Rechnungen erstelltes Energiediagramm für die Anlagerung von PH₃ an [Rh₂(O₂CCH₃)₄] [69].

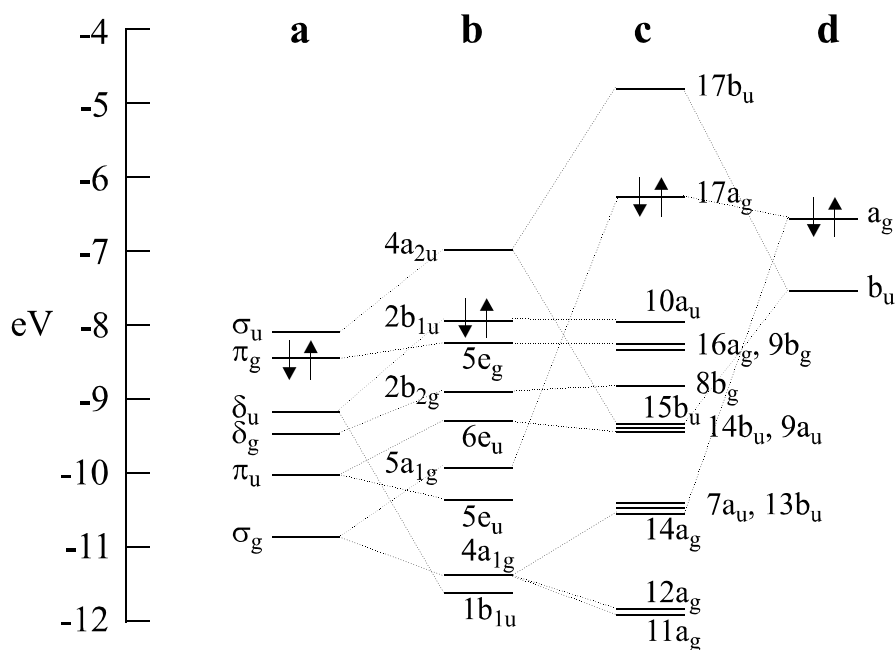


Abb. 7 Energieniveaudiagramm für die Molekülorbitale von Rh_2^{4+} (a), $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (b), $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PH}_3)_2]$ (c) und $(\text{PH}_3)_2$ (d) [69]

Die beiden freien $(\text{PH}_3)_2$ -Elektronenpaare mit a_g - und b_u -Symmetrie wechselwirken mit den σ_g - und σ_u -Orbitalen von Rh_2 . Da die freien Phosphor-Orbitale energetisch höher als das HOMO von $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ liegen, wird im PH_3 -Addukt das energetisch sehr hochliegende $17a_g$ -Molekülorbital (Kombination aus $5a_{1g}$ und a_g) zum neuen HOMO. Abb. 8 zeigt zwei Elektronendichteverteilungen der $17a_g$ - und $15b_u$ -Molekülorbitale von $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PH}_3)_2]$. Der Plot des $17a_g$ -Orbitals zeigt die (Rh-Rh)-bindenden und die (Rh-P)-antibindenden Anteile. Demnach wird die bindende Wechselwirkung hauptsächlich vom d_z^2 -Orbital des Rhodiums übernommen. Das energetisch niedrigere $15b_u$ -MO zeigt die Bindungsanteile des Phosphors zum antibindenden σ^* -Orbital der (Rh-Rh)-Bindung.

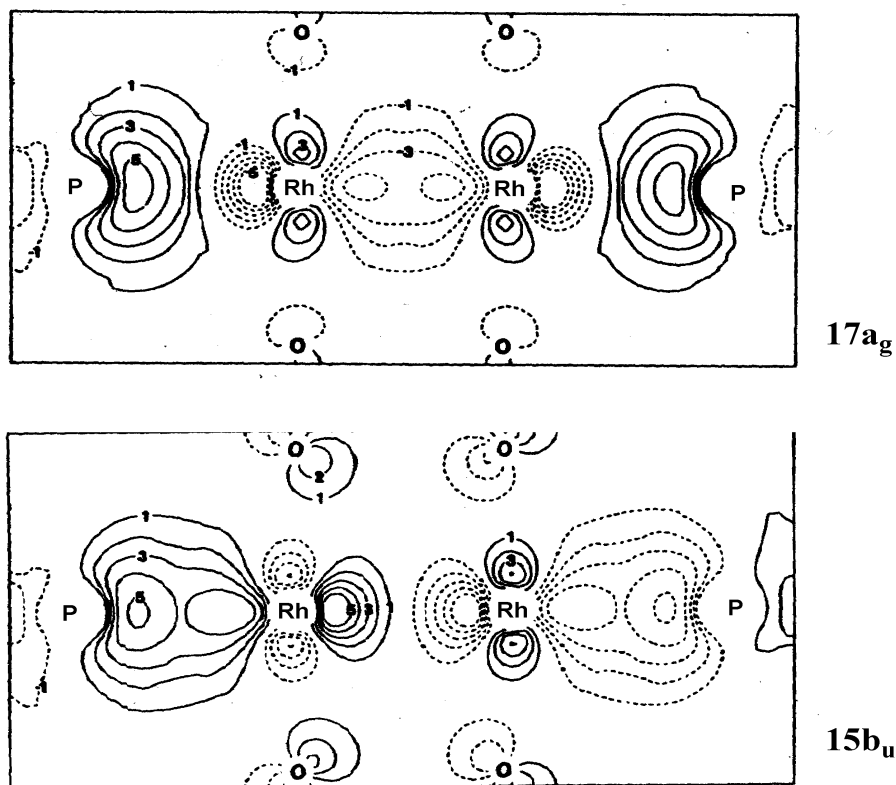


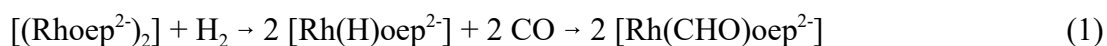
Abb. 8 Elektronendichteverteilungen der $17a_g$ - (HOMO) und $15b_u$ -Molekülorbitale von $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{PH}_3)_2]$ [69]

Durch die theoretischen Berechnungen von *Bursten* und *Cotton* ist gezeigt worden, daß keine π^* -Rückbindungsanteile vom Rh_2 -Fragment zu den freien 3d-Orbitalen der Phosphinliganden vorhanden sind. Die Bindung in (L-Rh-Rh-L)-Addukten besteht also nur aus einer Wechselwirkung der freien Ligandenelektronenpaare mit dem Rh-Rh- σ^* -Orbital, was auch in Einklang mit den teilweise ungewöhnlich langen Bindungslängen steht. Die Koordination eines axialen Liganden führt sowohl zu einer Schwächung der axialen (Rh-L)-Bindung als auch zu einer Schwächung der Metall-Metall-Bindung.

2.4 Reaktionen der Bis(porphyrinatometalle) von Rh und Ir

Über $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$ und $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ ist bislang in der Literatur nur spekuliert worden. Die Übersicht beschränkt sich deshalb auf die schon länger bekannten Bisporphyrinate dieser Metalle. Besonders untersucht sind die Rh-Dimeren von den Arbeitsgruppen um *Wayland*, *Ogoshi*, *Collman* und *Kadish*, und Ergebnisse sind in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefaßt worden [53, 70-72].

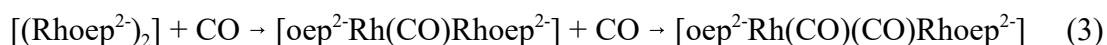
$[(\text{Rhoep}^{2-})_2]$ reagiert mit Wasserstoff unter oxydativer Addition zu $[\text{Rh}(\text{H})\text{oep}^{2-}]$, in dessen (Rh-H)-Bindung leicht CO eingeschoben werden kann. Der Reaktionsweg ist durch eine Strukturaufklärung des Formylrhodium(III)-Komplexes $[\text{Rh}(\text{CHO})\text{oep}^{2-}]$ bestätigt worden (Gl. 1) [73].



Interessanterweise lagert $[\text{Ir}(\text{H})\text{oep}^{2-}]$ Kohlenmonoxyd *trans*-ständig zum Hydrid unter Bildung von $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})\text{oep}^{2-}]$ an [74]. Insertion organischer Moleküle in die (Rh-H)-Bindung gelingt auch mit verschiedenen Aldehyden unter Bildung von α -Hydroxyalkylporphyrinatrhomium(III) [75]. Die Reaktion von $[(\text{Rhoep}^{2-})_2]$ mit (C-H)-Bindungen oder H_2 verläuft nach *Halpern* vermutlich radikalisch [50]. Neben (C-H)-Bindungen werden auch (P-C)-Bindungen aktiviert, wie die Reaktion von $[(\text{Rhoep}^{2-})_2]$ mit Trimethylphosphit (Gl. 2) zeigt [76].



Durch Insertion von Kohlenmonoxyd in die Metall-Metall-Bindung von $[(\text{Rhoep}^{2-})_2]$ entsteht $[\text{oep}^{2-}\text{Rh}(\text{CO})\text{Rhoep}^{2-}]$, das als formales Acyl-Radikal ein weiteres CO-Molekül gemäß Gl. 3 bindet [77].



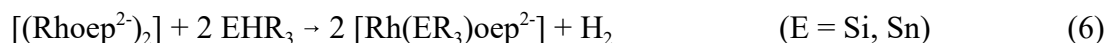
Zweikernige Ir- und Rh-Porphyrinate (p = oep, tpp) reagieren nach Gl. 4 mit substituierten Ethenen $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (R = H, Ph, Me, COOEt, OEt) [78, 79] zu alkylverbrückten Komplexen.



Substituierte Propene liefern hingegen stabile σ -Alkylnhodium(III)-Komplexe (Gl. 5) [91]. $[(\text{Rhoep}^{2-})_2]$ reagiert erst nach Isomerisierung des organischen Substrates mit dem gesättigten C-Atom.



Der Radikalcharakter monomerer Rh(II)-Porphyrinate wird auch an der Reaktion von $[(\text{Rhoep}^{2-})_2]$ mit substituierten Silanen und Stannanen deutlich, die nach Gl. 6 stabiles Trialkylsilyl- oder Stannylporphyrinatorhodium(III) liefern [80].



3 Experimenteller Teil

3.1 Geräte und Chemikalien

MIR-Spektrometer

Fourier-Transform-Interferometer Mattson ATI Genesis der Firma Mattson, Wisconsin.

Meßbereich: 400-4000 cm^{-1}

Auflösung: 2 cm^{-1}

Probenvorbereitung: KBr-Preßling

FIR-Spektrometer

Fourier-Transform-Interferometer IFS66 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten.

Meßbereich: 80-550 cm^{-1}

Auflösung: 2 cm^{-1}

Probenvorbereitung: Polyethylen-Preßling

UV/VIS-NIR-Spektrometer

Spektralphotometer Cary 5 der Firma Varian Techtron Pty. Limited, Darmstadt.

Meßbereich: 200-3300 nm

Probenvorbereitung: Substanz als KBr-Preßling oder in CH_2Cl_2 bzw. anderen Lösungsmitteln gelöst in einer Quarzküvette vermessen.

Raman-Spektrometer

a) Raman-Spektrometer U-1000 der Firma Instruments SA GmbH, München.

Meßbereich: 100-3500 cm^{-1}

b) Vielkanal-Raman-Spektrometer XY der Firma Dilor GmbH, Bensheim.

Meßbereich: 100-3500 cm^{-1}

Spektrale Breite: 4 cm^{-1} für beide Spektrometer

Lichtquellen: Argon-Laser, Modell 2025 und 2016 sowie Krypton-Laser, Modell 165 und 171 der Firma Spectra Physics GmbH, Darmstadt.

Wellenlängen (nm): 454,5; 457,9; 465,8; 476,5; 488,0; 496,5; 501,7; 514,5; 520,8; 530,9; 568,2; 647,1; 676,4.

Probenvorbereitung: Die Substanz wurde mit Kaliumbromid fein verrieben und in die ringförmige Nut eines Stahlträgers gepreßt. Der Preßling wurde in einer rotierenden Tieftemperaturküvette bei 80 K oder 10 K in Rückstreuanordnung vermessen [81].

c) FT-Raman-Interferometer IFS 66 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.

Meßbereich: 100-3500 cm^{-1}

Probenvorbereitung: Substanz pur auf einem Saphirträger bei 10 K

Lichtquelle: NDYAG-Laser (200 mW)

Halogenanalyse

Die Substanzen wurden nach dem Schöniger-Verfahren [82] aufgeschlossen und der Halogenidgehalt potentiometrisch bestimmt.

Zyklovoltammetrie bzw. Differenz-Puls-Voltammetrie

Polarecord 626 und VA-Scanner E 612 der Firma Metrohm GmbH, Filderstadt.

Drei-Elektrodenanordnung: Referenzelektrode: Ag/AgCl ($\text{LiCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Arbeitselektrode: Pt-Knopf

Hilfselektrode: Pt-Stab

Leitelektrolyt: 0,1 m ($n\text{Bu}_4\text{N}$) ClO_4 in CH_2Cl_2

Komplexkonzentration: ca. 10^{-4} mol/l

Potentialvorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s

Bezugssystem: Oxydationspotential $E_{\text{mp}} = 0,49$ V (Ferrocen/Ferrocenium)

Einkristallröntgenstrukturanalyse

a) Vierkreisdiffraktometer CAD4-Turbo FR590 der Firma Enraf-Nonius GmbH mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($0,71069 \text{ \AA}$) und Graphit-Monochromator. Kühlung durch FR558 SH Stickstoffkühl-einheit der Firma Enraf-Nonius GmbH.

Ein geeigneter Einkristall wurde mit Perfluordiethylether auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und im Strahlengang des Diffraktometers zentriert. Die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix wurden anhand 25 zufällig ausgewählter Reflexe mit hohen Beugungswinkeln bestimmt. Die Intensitätsmessung erfolgte bei 173-208 K im $\omega/2\theta$ - oder ω -Scan-Modus bis zu $2\theta_{\text{max}} = 50$ Grad. Genauere Angaben finden sich in den Tabellen zu den einzelnen Röntgenstrukturanalysen in Kap. 4ff. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden mit dem Programm SIR-92 [83]. Die endgültige Strukturverfeinerung wurde mittels Anpassung an "kleinste Fehlerquadrate" (least squares refinement on F^2) mit dem Programm SXL-93/97 berechnet [84]. Soweit möglich wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatomlagen wurden entweder als Restelektronendichten im Strukturmodell lokalisiert und isotrop mit freigegebenen Temperaturfaktoren verfeinert oder mit Hilfe eines "Riding"-Modells an idealisierten Positionen im Abstand von $0,93$ bis $0,96 \text{ \AA}$ mit festen Temperaturfaktoren berechnet. Soweit erforderlich wurden die Meßdaten hinsichtlich Intensitätsabfall, Polarisation, Lorentzfaktor und Absorption empirisch korrigiert.

b) Raumtemperaturflächendetektorsystem (IPDS) der Firma Stoe & Cie ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung).

Der Einkristall wurde mit schnellhärtendem Zwei-Komponenten-Kleber auf einer Glaskapillare befestigt und im Strahlengang des Diffraktometers zentriert. Die Kristall-Detektor-Distanz betrug 100 mm . Es wurden 90 Bilder in 2° Intervallen und einer Bestrahlungsdauer von 2 Minuten aufgenommen. Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden anhand von 2000 starken Reflexen bestimmt. Integration, Datenreduktion und weitere Korrekturen wurden mit der Stoe-IPDS-Software durchgeführt [85]. Schweratome wurden mit dem Programm SXS-86 mit direkten Methoden lokalisiert [86]. Die weiteren Rechnungen erfolgten wie in a). Strukturbilder wurden mit dem Programm DIAMOND erstellt [87].

3.2 Chemikalien und Substanzen

Es werden handelsübliche Substanzen und Chemikalien ohne weitere Reinigung verwendet. Pyridin und CH_2Cl_2 wird teilweise vor der Verwendung destilliert. Diacidophthalocyaninato(2-)iridium bzw. -rhodium(III)-Säure $\text{H}[\text{Ir}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$, $\text{H}[\text{Rh}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie $[\text{Copc}^{2-}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]$ werden nach Literaturvorschriften [88, 89, 12] hergestellt.

3.2.1 Darstellung von Halogenophthalodinitrilphthalocyaninato(2-)iridium(III), “[Ir(X)(PDN)pc²⁻]” (X = Cl, I);

Eine feingemörserte Mischung von 1 g Natriumhexachloroiridat(IV) und 1 g Ammoniumiodid wird in einer Schmelze von 5 g Phthalodinitril 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der rotviolett schimmernde Schmelzkuchen zerkleinert und 24 h mit einer Mischung aus CH_2Cl_2 /Ether (1:10) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Der getrocknete grauschwarze Rückstand wird für 1 h in 50 ml konz. HCl erhitzt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt hat einen wechselnden Chlorid/Iodid-Gehalt.

3.2.2 Darstellung von Bis(tetrahydrofuranphthalocyaninato(2-)iridium(II)), “[{Ir(thf)pc²⁻}₂]” (Rohprodukt)

1 g “[Ir(X)(PDN)pc²⁻]” wird mit 2 g Natriumborhydrid in 50 ml thf 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die tiefblauviolette Lösung wird heiß in 250 ml Wasser filtriert. Es fällt rotviolett “[{Ir(thf)pc²⁻}₂]” aus, das abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt enthält neben “[{Ir(thf)pc²⁻}₂]” halogenidfreie einkernige Ir-Phthalocyaninate unbekannter Zusammensetzung.

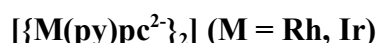
3.2.3 Darstellung von Bis(phthalocyaninato(2-)metall(II)), [(Mpc²⁻)₂] (M = Rh, Ir)

a) 500 mg “[{Ir(thf)pc²⁻}₂]” werden in 10 ml 1-Chlornaphthalin (1-ClN) 4 h zum Sieden erhitzt. Der rotviolette Niederschlag wird abgetrennt, mehrmals mit Ether, Aceton, Wasser und nochmals Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

b) 500 mg $\text{H}[\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden in 10 ml 1-Chlornaphthalin ($\text{M} = \text{Ir}$; unter Zugabe von 20 mg Natriumborhydrid) 4 h zum Sieden erhitzt. Der rotviolette Niederschlag wird abgetrennt und wie in a) aufgearbeitet.

c) 500 mg $\text{H}[\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden im Vakuum 6 h auf 350 °C erhitzt. Der Rückstand wird mit Aceton gewaschen und getrocknet.

3.2.4 Darstellung von Bis(pyridinphthalocyaninato(2-))metall(II),



500 mg $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) werden in 25 ml Pyridin bei 30 °C gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel bei 50 °C im Vakuum entfernt. Der glänzend rotviolette Rückstand wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt enthält bis zu zwei Solvatmoleküle pro Formeleinheit.

3.2.5 Darstellung von Bis(triphenylphosphinphthalocyaninato(2-))iridium(II),



200 mg $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit 1 g Triphenylphosphin versetzt. Es wird 12 h gerührt, die tiefblauviolette Lösung filtriert und mit 30 ml Ether versetzt. In der Kälte kristallisieren rotviolette Plättchen von $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$, die abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

3.2.6 Darstellung von Bis(tetra(n-butyl)ammonium)-bis(acidophthalocyaninato(2-))iridat(II), $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{X})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{NCO}$)

100 mg $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ werden bei 0 °C in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 100 mg $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ versetzt. Die Lösung wird 2 min gerührt und mit 15 ml Ether versetzt. In der Kälte kristallisieren rotviolette Nadeln von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{X})\text{pc}^{2-}\}_2]$. Diese werden abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.2.7 Darstellung von Bis(tetra(n-butyl)ammonium)-bis(imidazolidophthalocyaninato(2-))iridat(II), $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^{2-}\}_2]$

100 mg Imidazol werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1 ml $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}/\text{MeOH}$ versetzt. Die Lösung wird mit 100 mg $[\text{Irpc}^{2-}]_2$ versetzt, 30 min gerührt und filtriert. In der Kälte kristallisiert blauschwarzes $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^{2-}\}_2]$ nach Zugabe von 15 ml Ether feinkristallin aus. Dieses wird abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.2.8 Darstellung von Bis(phthalocyaninato(1,5-))iridium(II)iodid, $[\text{Irpc}^{1,5-}]_2\text{I}$

b) 100 mg $[\text{Irpc}^{2-}]_2$ werden 1 h mit Iod bei 50 °C bedampft. Der rotviolette Rückstand wird mit Toluol gewaschen und getrocknet.

3.2.9 Darstellung von Bis(pyridinphthalocyaninato(1,5-))iridium(II)iodid, $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$

a) 100 mg $[\text{Irpc}^{2-}]_2$ werden in 15 ml einer Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{py}$ (5:1) gelöst und mit 200 mg Iod, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Es fällt schwerlösliches grauschwarzes $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_x$ ($1 \leq x \leq 5$) aus, das abgetrennt und mehrmals mit iodhaltigem CH_2Cl_2 gewaschen wird. Das Oxydationsprodukt hat einen stark wechselnden Iodgehalt.

b) 100 mg $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ werden 1 h mit Iod bei 50 °C bedampft. Der rotviolette Rückstand wird mit Toluol gewaschen und getrocknet.

3.3 Oxydationsreaktionen der Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) von Rh und Ir

3.3.1 Darstellung von Pyridiniodophthalocyaninato(2-)metall(III)-Pyridin von Rhodium und Iridium, $[\text{M}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ (M = Rh, Ir)

0,5 g $[\text{Mpc}^{2-}]_2$ werden in 20 ml Pyridin gelöst und nach Zugabe von 1,0 g Iod 1 h bei 50 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird mehrfach mit einem Gemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1:5) gewaschen und getrocknet. Quaderförmige Einkristalle von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ wachsen bei -15 °C innerhalb von 2 w durch Diffusion von Ether in die Reaktionslösung.

3.3.2 Darstellung von Pyridinnitrophthalocyaninato(2-)iridium(III), $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$

0,2 g $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ werden in Pyridin/Benzol (1:1; 50 ml) gelöst. In die Lösung wird bei 50 °C 1 h trockenes NO eingeleitet. Dabei schlägt die Farbe der Reaktionlösung von blauviolett nach blaugrün um, und es fällt schwerlösliches, rotviolett $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_x)\text{pc}^{2-}]$ ($x = 1, 2$) aus. Dieses wird abgetrennt, mehrfach mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Intermediär gebildetes $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO})\text{pc}^{2-}]$ wird an der Luft sofort zu $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$ oxidiert.

3.3.3 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium- und Bis(triphenylphosphin)iminium-dinitrophthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})$ - und $^l(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$

0,5 g $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ werden in Dichlormethan (20 ml) mit 1,5 g $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{NO}_2$ bzw. $(\text{PNP})\text{NO}_2$ versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand des jeweiligen Komplexsalzes wird mehrfach mit CH_2Cl_2 /Ether (1:5) und Wasser gewaschen und getrocknet. Prismatische Einkristalle wachsen innerhalb von 4 w durch Diffusion von Ether in eine verdünnte Lösung von $^l(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ in CH_2Cl_2 .

3.3.4 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumhydroxomethoxophthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{pc}^{2-}]$

a) 0,1 g $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ werden in 15 ml $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}/\text{MeOH}$ gelöst, mit 15 ml Ether versetzt und im verschlossenen Zentrifugenglas 2 a stehengelassen. An der Grenzfläche Lösung/Luft kristallisieren rotviolette prismatische Kristalle von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{pc}^{2-}]$.

b) 0,5 g $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ werden in 30 ml $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}/\text{MeOH}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1:1) in der Hitze gelöst, filtriert und mit 100 ml Wasser versetzt. Der rotviolette Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.4 Reduktionsreaktionen der Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) von Rh und Ir

3.4.1 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumphthalocyaninato(2-)rhodat(I) und -iridat(I), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ (M = Rh, Ir)

Je 200 mg $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ (M = Rh, Ir) bzw. $\text{H}[\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ (M = Rh, Ir; X = Cl, Br oder I) und $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{BH}_4$ werden mit 30 ml 2-Propanol versetzt und nach Zugabe von 0,5 g Na 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionslösung wird mit 50 ml Ether verdünnt und die rotvioletten Kristallplättchen von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ durch Zentrifugation abgetrennt. Der Niederschlag wird ausgiebig mit Wasser gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet. Aus dem Zentrifugat kann man nach Verdampfen des Ethers und Zugabe von Wasser einen weiteren Anteil sehr feinkristallines $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ isolieren.

3.4.2 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumphthalocyaninato(2-)cobaltat(I)-Aceton-Solvat, $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Je 200 mg $[\text{Copc}^{2-}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{BH}_4$ werden in 20 ml Aceton 5 min zum Sieden erhitzt. Die olivgrüne Lösung wird zentrifugiert und das Zentrifugat mit 20 ml Diethylether versetzt. Innerhalb von 24 h kristallisieren bei -10°C durchscheinende olivgrüne Plättchen von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Die Kristalle werden dekantiert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5 Reaktionen der Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Rh und Ir

3.5.1 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diacetylidophthalocyaninato(2-)metallat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}]$ (M = Rh, Ir)

100 mg $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ (M = Rh, Ir) werden in 20 ml thf unter Acetylenatmosphäre 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5.2 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diacetylidophthalocyaninato(2-)cobaltat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Co}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}$]

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Co}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}$] werden in 20 ml thf nach Zugabe von 1 ml methanolischer (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)OH unter Acetylenatmosphäre für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5.3 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diphenylacetylidophthalocyaninato(2-)metallat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}$] (M = Rh, Ir)

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Mpc^{2-}] (M = Rh, Ir) werden in 20 ml thf nach Zugabe von 2 ml Phenylacetylen 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5.4 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-diphenylacetylidophthalocyaninato(2-)cobaltat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}$]

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Co}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}$] werden in 20 ml thf nach Zugabe von 1 ml methanolischer (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)OH und 2 ml Phenylacetylen 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5.5 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)iridat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}$] (E = S, Se)

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Irpc^{2-}] werden in 20 ml thf nach Zugabe von 1 ml Thio- bzw. Selenophenol 12 h unter Rückfluß erhitzt. (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}$] kristallisiert während der Reaktion aus. Der blaue (S) bzw. rotviolette (Se) Rückstand wird abgetrennt, mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.5.6 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-C-acetonatoacidophthalocyaninato(2-)-iridat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Ir(aC)(X)pc²⁻] (X = Cl, I, N₃)

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Irpc²⁻] werden in 20 ml Aceton nach Zugabe von 100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)X 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der rotviolette Rückstand mit Ether und Wasser gewaschen und getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Ir(ac(C))(N₃)pc²⁻] und (TPPy)[Ir(ac(C))(Cl)pc²⁻] werden durch Rekristallisation aus CH₂Cl₂/Ether (N₃) bzw. Aceton/(TPPy)BF₄/Ether (Cl) erhalten.

3.5.7 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-C-acetonatochlorophthalocyaninato(2-)-rhodat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Rh(ac(C))(Cl)pc²⁻]

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Rhpc²⁻] werden in 20 ml Aceton nach Zugabe von 100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)Cl 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der rotviolette Rückstand mit Ether und Wasser gewaschen und getrocknet.

3.5.8 Darstellung von Tetra(n-butyl)ammonium-C-acetylacetonatorhodanophthalocyaninato(2-)-iridat(III)), (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Ir(acaC)(SCN)pc²⁻]

100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)[Irpc²⁻] werden in 20 ml frisch destilliertem Acetylaceton nach Zugabe von 100 mg (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)SCN 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und eingedampft. Der blauviolette ölige Rückstand wird aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert, mehrfach mit CH₂Cl₂/Ether (1:5) und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.6 Wiedergewinnung von Iridium/Rhodium-Phthalocyaninaten

Bedingt durch die hohen Preise von $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist die Wiederaufarbeitung der entsprechenden Metallphthalocyaninatabfälle zwecks Umwandlung in für Synthesen geeignete Rohprodukte lohnend. Die Tatsache, daß die Metallphthalocyaninate des Iridiums bzw. des Rhodiums durch Metallreduktion zur ein- bzw. zweiwertigen Stufe ihre axialen Liganden verlieren, macht diese Aufarbeitung sehr einfach.

Die gesammelten Ir- bzw. Rh-Phthalocyaninatabfälle werden mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur erschöpfend extrahiert. Bei besonders schwer löslichen Metallphthalocyaninaten kann auch mit Pyridin extrahiert werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende blauschwarze Feststoff in einer Mischung aus KOH/MeOH/Aceton in der Hitze gelöst. Die tiefblaue Lösung wird heiß in konzentrierte Salzsäure filtriert. Es fällt ein grünblauschwarzer Feststoff aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat farblos ist. Das getrocknete Produkt wird mit Natriumborhydrid in 100 ml thf 12 h unter Rückfluß erhitzt und heiß unter Rühren in 300 ml Wasser filtriert. Der blauviolette Niederschlag wird abgetrennt, ausgiebig mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand besteht zum größten Teil aus $[\{\text{Mpc}^{2-}\}_2]$ und $[\{\text{M(L)pc}^{2-}\}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{thf}, \text{H}_2\text{O}$). Er läßt sich problemlos zur Synthese weiterer Iridium- bzw. Rhodiumphthalocyaninate einsetzen.

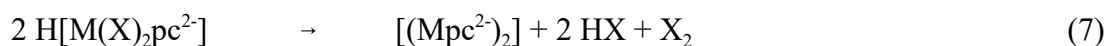
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Darstellung des Rohproduktes

Die Untersuchung neuer Iridiumphthalocyaninate erfordert die Synthese eines geeigneten Synthons in guter Ausbeute. Dieses gelingt durch Zugabe eines Gemisches von $\text{NH}_4\text{I}/\text{NaIrCl}_6$ (1:1) zu einer Phthalodinitril-(PDN)-Schmelze, wobei man “[Ir(X)(PDN)pc²⁻]” (X = Cl, I) in fast quantitativer Ausbeute erhält. Die Verwendung von Ammoniumiodid [151] erleichtert die Templatsynthese des Phthalocyaninats entscheidend, da erstens Ir^{IV} durch Iodid zu reaktiverem Ir^{III} reduziert wird, und zweitens die Bildung von Ammoniumiridaten die Löslichkeit des Metallsalzes in der Phthalodinitrilschmelze erhöht. “[Ir(X)(PDN)pc²⁻]” ist in Aceton, CH_2Cl_2 und ähnlichen Solventien mit grüner Farbe löslich, in Ether oder Wasser hingegen unlöslich. Die Abtrennung überschüssigen Phthalodinitrils erfolgt durch erschöpfende Extraktion mit Ether/ CH_2Cl_2 (10:1), anorganische Rückstände werden durch Waschen mit Wasser entfernt. “[Ir(X)(PDN)pc²⁻]” ist kein geeignetes Edukt zur Darstellung weiterer Iridium(III)-Phthalocyaninate, da der Acidoligand X sehr stabil gegenüber Substitution ist. Die Abstraktion der Axialliganden gelingt aber leicht unter reduktiven Bedingungen. Wird “[Ir(X)(PDN)pc²⁻]” 12 h in Tetrahydrofuran mit Natriumborhydrid unter Rückfluß erhitzt, erhält man nach Ausfällen mit Wasser eine Mischung niedervalenter Iridiumphthalocyaninate z.B. $[\text{Irpc}^{2-}]_2 \cdot \text{thf}$ oder $\text{Na}[\text{Irpc}^{2-}] \cdot \text{thf}$ als rotviolette Niederschläge. Auch wenn “[Irpc²⁻]” noch kein einheitliches Produkt darstellt, eignet es sich doch hervorragend zur Darstellung aller weiteren Iridiumphthalocyaninate, da entweder keine oder nur schwach gebundene Axialliganden vorhanden sind.

4.2 Darstellung und Eigenschaften von Bis(phthalocyaninatometall(II)), [(Mpc²⁻)₂] (M = Rh, Ir)

Die Darstellung der durch eine Metall-Metall-Einfachbindung verknüpften Bis(phthalocyaninatometalle(II)) von Rh und Ir gelingt durch chemische Reduktion von Vorläuferkomplexen der dreiwertigen Metalle nur unvollkommen. Es wird immer ein Gemisch mehrerer niedervalenter Metallphthalocyaninate erhalten. Aus diesem kann reines Bis(phthalocyaninatometall(II)) durch Erhitzen in einem hochsiedendem Lösungsmittel wie 1-ClN isoliert werden. Ebenfalls praktikable Methoden sind der thermische Abbau von leicht zersetzbarem Acidophthalocyaninatometall(III) entweder im Vak. oder in 1-ClN gemäß Gl. 7.



Iodhaltige Ausgangsverbindungen sind für den thermischen Abbau nicht geeignet, da bei der Reduktion elementares Iod entsteht. Dieses wird wegen seiner geringen Flüchtigkeit nicht aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und bildet mit [(Mpc²⁻)₂] partiell oxydiertes, unlösliches [(Mpc^{1,5-})₂]I_x. Eine schematische Vorgehensweise zur Darstellung von [(Mpc²⁻)₂] gibt Abb. 9. Der bessere Syntheseweg ist durch die durchgezogenen Pfeile kenntlich gemacht.

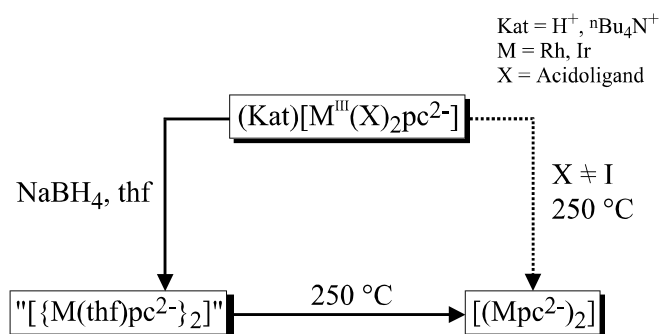


Abb. 9 Darstellung von [(Mpc²⁻)₂] (M = Rh, Ir)

$[(Mpc^{2-})_2]$ ist in N-Donorsolventien wie py, N-Methylimidazol, etc. unter Adduktbildung zu $[\{M(L)pc^{2-}\}_2]$ (L = py, etc.) löslich, ansonsten unlöslich. $[(Mpc^{2-})_2]$ ist sowohl an der Luft als auch in Lösung im Gegensatz zu den empfindlichen Bis(porphyrinatometallen(II)), $[(Mp^{2-})_2]$ (M = Rh, Ir; p = oep²⁻, tpp²⁻) [91, 92] stabil. Diese müssen unter Luftausschluß gehandhabt werden und bilden keine Addukte mit koordinierenden Lösungsmitteln. $[(Mpc^{2-})_2]$ und $[\{M(L)pc^{2-}\}_2]$ (L = py) zeigen keine Reaktivität gegenüber aliphatischen C-H-Bindungen. Die Aktivierung von C-H-Bindungen sowie die Insertion kleiner Moleküle stellt einen wichtigen Aspekt der Chemie der Bis(porphyrinatometalle(II)) dar [50, 93, 94]. Die Inertheit der zweikernigen Metallphthalocyaninate ist sowohl auf ihre geringe Löslichkeit als auch auf die hohe Stabilität durch den sterisch anspruchsvollen pc-Liganden zurückzuführen. Durch das im Gegensatz zu den Porphyrinaten ausgedehntere π -Elektronensystem wird außerdem die zweiwertige Oxydationsstufe der Metalle durch bessere d π -p π -Rückbindung stabilisiert, so daß die $[(Mpc^{2-})_2]$ -Komplexe sowohl hinsichtlich Disproportionierung in M^I und M^{III} als auch gegenüber homolytischer Bindungsspaltung in zwei $[M^{II}pc^{2-}]$ -Einheiten gemäß Gl. 8 stabiler sind.



Die Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) des Rhodiums und Iridiums stellen hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese weiterer Phthalocyaninat-Derivate dieser Metalle dar. Wie in nachfolgenden Kapiteln gezeigt wird, läßt sich ausgehend von der zweiwertigen Metalloxydationsstufe eine reichhaltige Chemie entwickeln. Abb. 73 (Anhang) zeigt schematisch die in dieser Arbeit mit $[(Irpc^{2-})_2]$ durchgeführten Synthesen.

4.2.1 UV-VIS-NIR-Spektren von $[(Mpc^2)_2]$

In Abb. 10 sind die UV-VIS-NIR-Spektren von $[(Irpc^2)_2]$ (a, b) und $[(Rhpc^2)_2]$ (c, d) gegenübergestellt. Die Spektren der in py gelösten Komplexe (a, c) unterscheiden sich signifikant von denen der in einem KBr-Preßling eingebetteten (b, d), hängen aber jeweils nur wenig vom Metallion ab. Sie zeigen die typischen B- und Q-Bereiche. Letzterer ist im Feststoffspektrum sehr breit oder von der starken Eigenabsorption des Lösungsmittels überlagert, und deshalb beschränkt sich die Diskussion auf den B-Bereich ($< 25000\text{ cm}^{-1}$). Hier heben sich die Spektren grundlegend von denen der Ir^{III} -Monophthalocyaninate(2-) ab [88]. Dieses betrifft zunächst weniger die Feststoffspektren, in denen aber wegen der stärkeren intradimeren π - π' -Wechselwirkung die Banden vergleichsweise erheblich verbreitert sind. Trotzdem erkennt man in Abb. 10b und 10d nach wie vor jeweils zwei getrennte Absorptionsmaxima, die mit der Zuordnung als B-Bande nebst Schwingungsfeinstruktur vereinbar sind, obwohl sie nicht wie gewöhnlich um ca. 1600 cm^{-1} , sondern nur um $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ differieren. Für beide Dimere sind darüber hinaus schwache NIR-Banden zwischen 5000 und 11000 cm^{-1} vorhanden, wie man sie besonders häufig bei partielloxydierten Diphthalocyaninaten der Lanthanide beobachtet [95]. Für eine partielle Oxydation spricht auch die verhältnismäßig starke Absorption bei $\sim 20600\text{ cm}^{-1}$. Eine partielle Oxydation oder nur "oxydative Dotierung" ist bei Metallphthalocyaninaten und -porphyrinaten keineswegs ungewöhnlich; bekannte Beispiele sind Nipcl [96] oder das "spezielle Paar" des Aktivitätszentrums der Photosynthese [97]. Infolgedessen darf man vermuten, daß die Dimeren sehr leicht, vorwiegend in Gegenwart von Luftsauerstoff, partiell oxydiert werden. Offenbar begünstigt die übliche "Hochtemperatur(HT)"-Synthese durch thermischen Abbau geeigneter Vorläufer die Bildung derartiger Komplexe, wobei im vorliegenden Fall das Ausmaß der tatsächlichen Dotierung noch ungeklärt ist. Vermutlich beruht die hohe elektrische Leitfähigkeit von $[(Rupc)_2]$, welches nach einer HT-Synthese präpariert wird [55], gleichfalls auf partieller Ringoxydation.

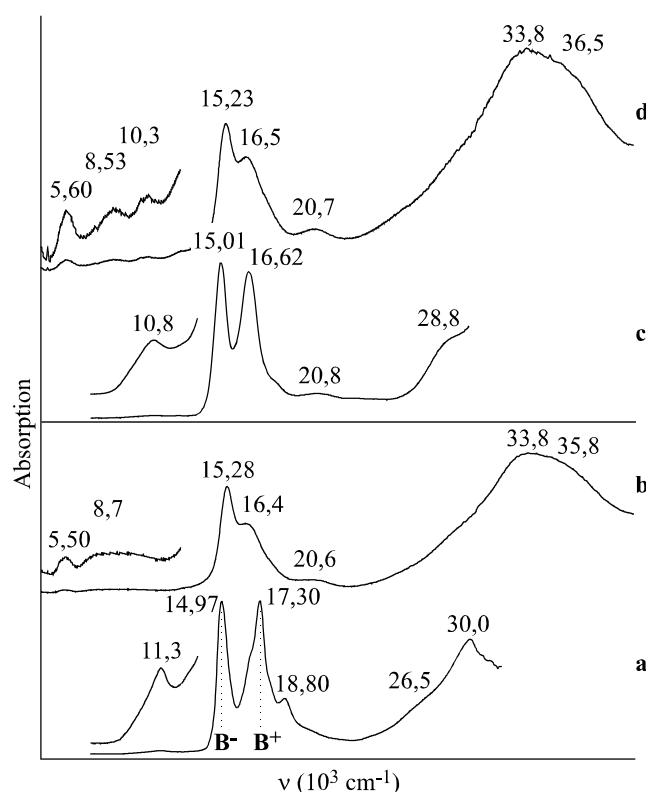


Abb. 10 UV-VIS-NIR-Spektrum von $[(Mpc^2)_2]$ ($M = Ir$ (a, b), Rh (c, d) in Pyridin (a, c) und als KBr-Preßling (b, d); 295 K

Die Spektren der py-Addukte $[\{ M(py)pc^2 \}_2]$ ($M = Rh, Ir$) in Abb. 10a, c zeigen die spezifischen Merkmale für Diphthalocyaninate(2-) in bislang unbekannt ausgeprägter Form, und es überrascht sehr, daß dieses für keines der kürzlich publizierten Spektren zweikerniger Rh-Phthalocyaninate(2-) zutrifft [98, 99]. Durch die besonders enge Nachbarschaft der beiden pc^2 -Liganden kommt es zu einer sehr starken excitonischen Wechselwirkung, aus der, wie von *Gouterman* [100] an Porphyrinaten erläutert, eine gegenüber der B-Bande eines Monophthalocyaninats(2-) höher- und niederenergetischere B^+ - und B^- -Bande resultiert, deren erstere bei idealer $D_{4h/d}$ -Symmetrie dipol-erlaubt, letztere aber dipol-verboten ist. Demnach sollte die Intensität der B^- -Bande von der Geometrie des Dimeren, die Größe der Aufspaltung vom Intraplanarabstand der beiden pc^2 -Liganden bestimmt werden. Zum besseren Verständnis dieser Spektren-Struktur-Beziehung werden in Tab. 1 die spektralen Eigenschaften (ausgedrückt durch den Schwerpunkt des B-Bereichs ($\nu_B = (\nu_B^+ + \nu_B^-)/2$), die B-Bereichsaufspaltung ($\delta_{ex} = \nu_B^+ - \nu_B^-$))

als Maß der Excitonen-Kopplung und das Intensitätsverhältnis ($\rho_I = I_B^+/I_B^-$) als das der Symmetriebrechung) ausgewählter Vertreter verschiedener Diphthalocyaninate(2-) gegenübergestellt. Im einzelnen handelt es sich beim Typ cd um einkernige Di(phthalocyaninato(2-))-metallate(III) und -metalle(IV), beim Typ tm und tml um die hier interessierenden zweikernigen Di(phthalocyaninato(2-))metalle(II) und beim Typ t1d, t2d um elementverbrückte Di(phthalocyaninato(2-))metallate(III/IV) und -metalle(III/IV). Die Geometrie dieser drei Typen wird in den Abb. 1/2 (Kap. 2.1) dargestellt. Als Lösungsmittel für die Neutralkomplexe dient py, thf oder 1-CIN, sonst CH_2Cl_2 . Von besonders schwerlöslichen Substanzen sind teilweise Feststoff-Spektren (in KBr) zum Vergleich herangezogen worden.

Tab. 1 Spektrale Eigenschaften zweikerniger Phthalocyaninate(2-): Schwerpunkt des B-Bereichs (ν_B (10^3 cm^{-1})), B-Bereichsaufspaltung (δ_{ex} (10^3 cm^{-1})) und Intensitätsverhältnis (ρ_I)

Komplex	ν_B	δ_{ex}	ρ_I	Lit.	Komplex	ν_B	δ_{ex}	ρ_I	Lit.
Gruppe I					Gruppe III				
$[\text{Ce}(\text{pc}^{2-})_2]^-$	15,22	0,85	>8	[101]	$[\{\text{Fepc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]^\#$	13,92*			[102]
$[\text{Lu}(\text{pc}^{2-})_2]^-$	15,22	1,92	2,06	[101]	$[\{\text{Fe}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]$	15,70	0,80	>15	[102]
$[\text{In}(\text{pc}^{2-})_2]^-$	15,00	2,69	2,02	[103]	$[\{\text{Fe}(\text{im})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$	15,25	0,70	>15	[102]
$[\text{Bi}(\text{pc}^{2-})_2]^-$	14,46	2,26	2,8	[104]	$[\{\text{Mn}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]$	14,55	1,58	>15	[105]
$[\text{Ce}(\text{pc}^{2-})_2]^\S$	15,15	0,90	~5	[101]	$[\{\text{Cr}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]$	15,05	1,50	>15	[106]
Gruppe II					$[\{\text{Al}(\text{F})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$	15,07	1,59	>15	[107]
$[\{\text{Ru}(\text{thf})\text{pc}^{2-}\}_2]$	15,56	2,33	3,8	[55]	$[\{\text{Fe}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-N})]$	15,53	0,87	>15	[108]
$[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$	15,82	1,61	0,95	[dA]	$[\{\text{Fe}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-N})]^+$	15,17	0,72	~7	[108]
$[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$	16,14	2,33	0,96	[dA]	$[\{\text{Ru}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-N})]^+$	16,41	0,56	>15	[109]
$[\{\text{Mopc}^{2-}\}_2]^\#$	14,82	1,52	3,8	[57]	$[\{\text{Ru}(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-N})]^-$	16,51	0,76	>15	[109]
$[\{\text{Repc}^{2-}\}_2]^\#$	15,54	1,25	0,91	[153]	$[\{\text{Os}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-N})]^+$	15,72	1,36	>8	[110]
$[\{\text{Rupc}^{2-}\}_2]^\#$	15,28*			[109]	$[\{\text{Fe}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-C})]$	15,66	0,71	~7	[108]
$[\{\text{Rhpc}^{2-}\}_2]^\#$	15,21*			[dA]	$[\{\text{Ru}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-C})]$	16,00	0,79	~7	[111]
$[\{\text{Irpc}^{2-}\}_2]^\#$	15,28*			[dA]	$[\{\text{Rupc}^{2-}\}_2(\mu\text{-C})]^\S$	16,12	0,81	~5	[111]

§: 1-CIN; #: KBr-Preßling; *: Absorptionsmaximum des B-Bereichs; dA: diese Arbeit

Die Geometrie der Komplexe vom Typ cd, welche inzwischen von den meisten schweren drei- und vierwertigen Hauptgruppenmetallionen, den entsprechenden Lanthanid- und Aktinidionen sowie von vierwertigen d^0 -Übergangsmetallionen isoliert worden sind, ist durch verschiedentliche Einkristallstrukturanalysen gut bekannt [101]. Demnach sind die beiden meist gestaffelt angeordneten pc^2 -Liganden (Twist-Winkel φ : $38 \leq \varphi \leq 45^\circ$) sehr stark konkav verzerrt, so daß zumindest für die periphereren Atome in etwa der van-der-Waals-Abstand erreicht wird, wodurch die Abstoßung der beiden ausgedehnten π -Elektronensysteme aufgrund des kurzen Intraplanarabstandes zwischen den $(N_{iso})_4$ -Ebenen ($< 2,9 \text{ \AA}$) minimiert wird. Entsprechend nimmt beispielsweise δ_{ex} mit abnehmendem Radius des Lanthanidions stetig zu [101]. Eine ähnliche Abhängigkeit beobachtet man für den Komplex von Y und In [103], während eventuell als Folge des freien Elektronenpaares für den von Bi δ_{ex} mit dem des In-Komplexes vergleichbar ist [104], obwohl der Radius von Bi^{3+} ($1,17 \text{ \AA}$) dem von La^{3+} ($1,16 \text{ \AA}$ [112]) ähnelt. Mit abnehmendem Radius wird die Verzerrung der pc^2 -Liganden und damit die Abweichung von der idealen D_{4d} -Symmetrie größer, so daß ρ_1 entsprechend einer Intensitätszunahme von B^- abnimmt.

Im Gegensatz zu den Komplexen vom Typ cd muß man bei den zweikernigen neben den "reinen" vom Typ tm/t1d die vom Typ tml/t2d unterscheiden, die Extra-Liganden an den freien axialen Positionen koordinieren und dadurch die aus der Ringebene in Richtung des anderen pc -Liganden verschobenen Metalle wieder zurück in die Ringebene (Ct) ziehen. Dies führt zu einer Annäherung der pc -Liganden und dadurch zu einem kürzeren $d(Ct-Ct)$ gekoppelt mit einer stärkeren excitonischen Wechselwirkung in den axial komplexierten Verbindungen. Über $d(Rh-, Ir-Ct)$ ist zwar nichts bekannt, allerdings weisen die mit dem von $[(Ru^{2+})_2]$ vergleichbaren Feststoffspektrum der Rh- und Ir-Dimeren auf eine sehr ähnliche Komplexgeometrie hin, die sicherlich in der Hauptsache vom $(Ct-Ct)$ -Abstand bestimmt wird, so daß bei $d(Ct-Ct) > \sim 3,2 \text{ \AA}$ nur mit einer schwachen konkaven Verzerrung der beiden pc^2 -Liganden zu rechnen ist. Demzufolge beobachtet man für das Ru-, Rh- und Ir-Dimere nur eine breitere B-Bande, während für das Mo-Dimere wegen des sehr kurzen $(Mo-Mo)$ -Abstandes die Excitonen-Kopplung bereits im festen Zustand beträchtlich wirksam ist.

In den Komplexen vom Typ tml mit Extra-Liganden an den freien axialen Positionen

befindet sich das Metall wie oben erwähnt in etwa im Zentrum der $(N_{iso})_4$ -Ebene. Wegen des nunmehr kurzen (Ct-Ct)-Abstandes kommt es zu einer starken Excitonen-Wechselwirkung und infolgedessen zu einer signifikanten konkaven Verzerrung zumindest des einen der beiden pc^{2-} -Liganden. Dieses spiegelt sich in einer großen B-Bereichsaufspaltung δ_{ex} und in dem ungewöhnlich kleinen Intensitätsverhältnis ρ_I wider.

Die geringste Excitonen-Kopplung beobachtet man erwartungsgemäß aufgrund des großen Interplanarabstandes infolge des "Spacer"-Atoms E für Komplexe vom Typ t1d. Ein prägnantes Beispiel ist $[\{Fe^{2+}pc^{2-}\}_2(\mu-O)]$, dessen Spektrum keine Anzeichen einer excitonischen Wechselwirkung erkennen läßt [102]. Allerdings nimmt die Excitonen-Kopplung bei entsprechenden μ -Nitrido- und μ -Carbido-Komplexen, soweit man sie von den Elementen der Eisengruppe schon kennt, merklich zu wie der Vergleich mit in 1-Chlornaphthalin gelöstem $[\{Ru^{2+}pc^{2-}\}_2(\mu-C)]$ belegt [111]. Dieses ist verständlich, da sich mit zunehmendem Doppelbindungscharakter der (M-(μ -E))-Bindung der Interplanarabstand signifikant verkürzt.

Im Unterschied zu $[\{Al^{3+}pc^{2-}\}_2(\mu-O)]$ [39] befinden sich die Metallatome in Komplexen vom Typ t2d aufgrund der Koordination axialer Liganden annähernd im Zentrum der $(N_{iso})_4$ -Ebenen, und zur Minimierung der nun stärkeren Elektronenabstoßung sind die pc^{2-} -Liganden gestaffelt angeordnet, während das (M-(μ -E)-M)-Gerüst im wesentlichen linear bleibt. Beispiele hierfür sind $[\{Mn^{2+}(py)pc^{2-}\}_2(\mu-O)]$ [105] oder $(nBu_4N)_2[\{Fe(F)pc^{2-}\}_2(\mu-C)] \cdot 3H_2O$ [44], in denen beide pc^{2-} -Liganden anders als in den Diphthalocyaninaten vom Typ cd geringfügig konvex verzerrt oder fast planar sind. Diese strukturellen Gegebenheiten kommen in den elektronischen Absorptionsspektren durch eine meist nur schwache Excitonen-Kopplung und ein sehr großes Intensitätsverhältnis zum Ausdruck, welches sich allerdings erwartungsgemäß mit zunehmender Formalladung des Metallatoms und abnehmendem (M-(μ -E))-Abstand in der Reihe der Brückenatome E ($O > N > C$) signifikant verkleinert.

4.2.2 Elektrochemische Untersuchungen an $[(Mpc^2)_2]$

a) $[(Irpc^2)_2]$

Die ausreichend gute Löslichkeit von $[(Irpc^2)_2]$ als $[\{Ir(py)pc^2\}_2]$ in py-haltigen Lösungsmitteln gestattet die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften mit der differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV). Ein Ausschnitt der Strom-Spannungs-Kurve einer DPV-Messung ist in Abb. 11 wiedergegeben. Zwischen -1,7 und 1,0 V beobachtet man vier reversible Elektrodenprozesse, bei denen es sich im wesentlichen um Eielektronenübertragungen handeln dürfte, die aber teilweise von chemischen Prozessen begleitet sind. Im Unterschied zu den Dihalogenophthalocyaninatoiridaten(III), $[Ir(X)_2pc^2]^-$ [88], treten im Anodischen zwei Oxydationsprozesse bei 0,55 und 0,82 V auf, von denen letzterer in etwa dem der ersten Ringoxydation der Dihalogeno-Komplexe, also dem Redoxpaar: $[Ir(X)_2pc^2]^-/[Ir(X)_2pc]^-$ entspricht. Dagegen wird der Prozeß bei 0,55 V für $[Ir(X)_2pc^2]^-$ nicht beobachtet. Bemerkenswerterweise hat man diesen Strompeak bei den elektrochemischen Untersuchungen an Rh-Phthalocyaninaten ebenfalls nicht festgestellt.

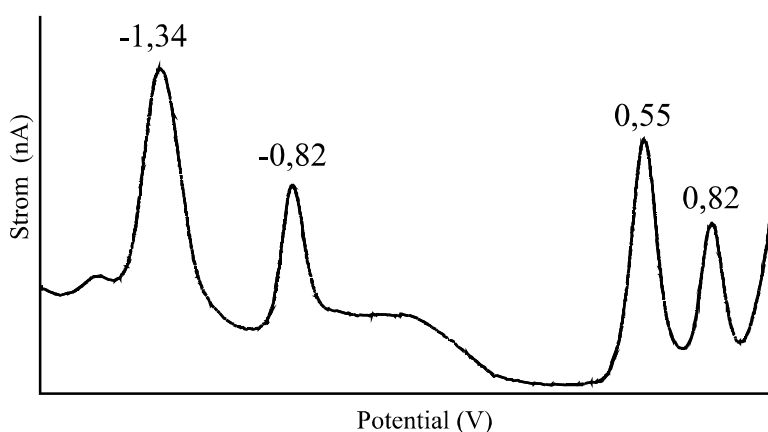


Abb. 11 Differentielles Pulsvoltammogramm von $[\{Ir(py)pc^2\}_2]$ in
0,1 m $(nBu_4N)ClO_4//CH_2Cl_2/py$ (10:1)

Hier ist die Annahme eines gemischtvalenten Diphthalocyaninats vom Typ $[pc^-(py)Ir-Ir(py)pc^2]^+$ naheliegend. Hierfür spricht zunächst das niedrige Oxydationspotential von 0,55 V.

So beruht die Oxydationsempfindlichkeit von Diphthalocyaninaten oder auch Diporphyrinaten auf der Excitonen-Wechselwirkung der eng benachbarten Makrozyklen, die die erste Ringoxydation des einen Liganden im Vergleich zu entsprechenden Monophthalocyaninaten teilweise beträchtlich erleichtert, die des anderen dagegen erschwert. Demnach wird angenommen, daß die sukzessiven Oxydationsprozesse auf der DPV-Zeitskala den Redoxpaaren $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]/[\text{pc}^-(\text{py})\text{Ir}-\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}]^+$ und $[\text{pc}^-(\text{py})\text{Ir}-\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}]^+ / [\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^-\}_2]^{2+}$ zuzuordnen sind. Sicherlich ist der letztgenannte Komplex sehr instabil; er dürfte über das valenzisomere Zwischenprodukt $[\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}]^+$ schnell zu stabilem $[\text{Ir}(\text{py})_2\text{pc}^{2-}]^+$ oder $[\text{Ir}(\text{py})(\text{ClO}_4)\text{pc}^{2-}]$ reagieren. Desweiteren liefert die spektroskopische Verfolgung der Oxydation von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ (Abb. 12b) mit überschüssigem Iod im Sichtbaren (Abb. 12a) einen entscheidenden Hinweis. Absorptionsspektren gemischtvalenter Diphthalocyaninate sind vornehmlich bei Komplexen vom Typ $[\text{pc}^-\text{Mpc}^{2-}]$ der Lanthanide [113] und einiger schwererer Hauptgruppenmetalle (Y, In [103], Bi [104]) gut untersucht. Da der Extinktionskoeffizient der pc^- -Komponente im B-Bereich um etwa eine Größenordnung kleiner ist als der der pc^{2-} -Komponente, dominiert letztere. Die Excitonen-Wechselwirkung zwischen dem benachbarten pc^- - und pc^{2-} -Liganden ist offenkundig wegen der reduzierten Elektronendichte stark vermindert, und folglich ähnelt der B-Bereich dem eines Monophthalocyaninats mit D_{4h} -Symmetrie, wobei die B-Bande gegenüber der B^+ -Bande des Dimeren um bis zum 1000 cm^{-1} bathochrom verschoben ist wie dieses hier in guter Näherung zutrifft. Die schwachen Banden bei 15000 und 17200 cm^{-1} weisen auf noch im Gleichgewicht vorhandenes $[\text{Ir}(\text{pc}^{2-})_2]$, die Bande bei 15400 cm^{-1} auf sehr wenig schon gebildetes $[\text{Ir}(\text{I})_2\text{pc}^{2-}]$ (Abb. 12d) hin. Neben der intensiven B-Bande sind gewöhnlich schwache, aber dennoch sehr charakteristische NIR-Banden (hier bei 12800 cm^{-1}) sowie die für den pc^- -Liganden diagnostische Bande bei etwa 19000 cm^{-1} vorhanden. Übereinstimmend mit dem Potential des zweiten Oxydationsprozesses beobachtet man wegen des zu niedrigen Oxydationspotentials von Iod kaum eine über das gemischtvalente Diphthalocyaninat hinausgehende Oxydation, insbesondere keine Bildung von $[\text{Ir}(\text{I})_2\text{pc}^-]$. Letzteres ist zwar noch nicht bekannt, sein elektronisches Absorptionsspektrum sollte aber nach aller Erfahrung dem in Abb. 12c gezeigten von $[\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{pc}^-]$ sehr ähnlich sein [88].

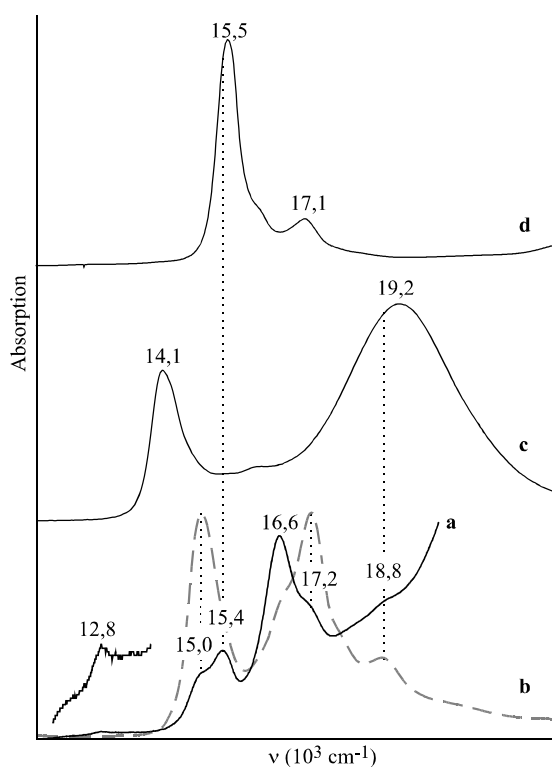


Abb. 12 VIS-NIR-Spektrum von a) $[\text{pc}^-(\text{py})\text{Ir}-\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}]^+$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{py}$ (10:1) mit Iod-Überschuß; b) $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{py}$ (10:1); c) $[\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{pc}^-]$ in CH_2Cl_2 ; d) $[\text{Ir}(\text{I})_2\text{pc}^{2-}]^-$ in CH_2Cl_2

Zusammengefaßt erweist sich die (Ir-Ir)-Bindung in $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ gegenüber milden Oxydationsmitteln als stabil. Der fehlende Strom-Peak um 0,5 V bei Acido- oder Diacido-phthalocyaninaten von Rh^{III} und Ir^{III} weist daraufhin, daß sich der zweikernige Komplex unter den milden Reaktionsbedingungen einer DPV-Messung wegen der starken (Ir-X)-Bindung offenbar nicht spontan bildet. Ob allerdings für die Kondensation unter den drastischeren Bedingungen der obigen Synthese monomere Ir^{II} - oder Ir^{I} -Phthalocyaninate als stabile Vorstufen ausschlaggebend sind, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Zuordnung der kathodischen Elektrodenprozesse ist wegen der unbekannten Redox- und Komplexgleichgewichte noch erheblich unsicherer. Dies verdeutlichen auch die elektrochemischen Untersuchungen an Rhodium-Phthalocyaninaten [98, 99, 114]. Die Zuordnung wird insbesondere dadurch erschwert, daß neben ringreduzierten pc^{3-} -Komplexen stabile pc^{2-} -Komplexe des formal zwei- und einwertigen Iridiums existieren, über deren physikalische

und chemische Eigenschaften bislang wenig oder nichts bekannt ist. Dieses betrifft insbesondere Informationen über die Löslichkeit der jeweiligen Spezies, von der die Reversibilität der Elektrodenprozesse entscheidend abhängt sowie die Koordinationseigenschaften gegenüber Acido- oder Solvato-Liganden des Iridiums in den verschiedenen Oxydationsstufen. Ähnlich wie für $[\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{pc}^{2-}]$ [88] beobachtet man zwei Elektrodenprozesse bei -0,82 und -1,34 V, die jedoch beide bei etwa gleicher Differenz von 0,5 V gegenüber dem Dichloro-Komplex um ca. 0,2 V anodisch verschoben sind. Es liegt nahe, diesen Befund als Einfluß des Extra-Liganden (dort Cl^- , hier py) bzw. des Lösungsmittels zu erklären. Andererseits zeigen Diphthalocyaninate ähnlich wie im Anodischen zwei getrennte sukzessive ringzentrierte Reduktionen, die hier den Redoxpaaren $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]/[(\text{py})\text{pc}^{2-}\text{Ir}-\text{Irpc}^{3-}(\text{py})]^-$ und $[(\text{py})\text{pc}^{2-}\text{Ir}-\text{Irpc}^{3-}(\text{py})]^-/[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{3-}\}_2]^{2-}$ zugeordnet werden. Vermutlich entspricht der Prozeß bei -0,82 V dem ersten Redoxpaar, während der zweite von der Reduktion zu $[\text{Irpc}^{2-}]$ überlagert wird. Letzteres ist sehr wahrscheinlich an dem hier nur wenig ausgeprägten Elektrodenprozeß bei -1,45 V beteiligt, der dann allerdings gleichwohl ringzentriert sein sollte (Redoxpaar $[\text{Irpc}^{2-}]/[\text{Irpc}^{3-}]^{2-}$).

b) $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$

Ebenso wie bei $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ können auch bei $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$ nur elektrochemische Untersuchungen an $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ vorgenommen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 13 dargestellt. Die vermutlichen Redoxvorgänge werden in Abb. 14 schematisch gezeigt. Metallgerichtete Redoxprozesse, die zum (Rh-Rh)-Bindungsbruch führen, stehen auf der rechten Seite, während ringgerichtete Elektronentransferschritte auf der linken Seite dargestellt sind. Sowohl ZV- als auch DPV-Experiment zeigen zwei quasireversible Einelektronentransferschritte im anodischen Bereich bei 0,55 und 0,81 V. Die Ergebnisse differieren signifikant von den Daten für $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L})\text{pc}^{2-}]$ (L = py, Dimethylsulfoxid) [98, 114] oder $[\text{Rh}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ (X = Cl, Br, I) [89], die nur einen anodischen Prozeß zwischen ca. 0,8 - 1,1 V zeigen. Ohne jeden Zweifel ist der Übergang bei 0,81 V pc^{2-} -gerichtet (Redoxpaar $\text{pc}^{2-}/\text{pc}^-$) wie durch Isolierung der ringoxydierten Komplexe von Di(halogeno)phthalocyaninato(1-)-rhodium(III), $[\text{Rh}(\text{X})_2\text{pc}]$ (X = Cl, Br, I) [115], gezeigt werden konnte. Andererseits zeigen UV-spektroskopi-

sche Untersuchungen der Oxydation von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ in py mit Iod (in Abb. 15 gezeigt) die eindeutige Bildung des mononuklearen Rh^{III} -Komplexes $[\text{Rh}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$ (s. a. Kap. 4.3.2). Der Bruch der (Rh-Rh)-Einfachbindung erfolgt demnach schon bei dem (in py) relativ niedrigen Oxydationspotential von Iod.

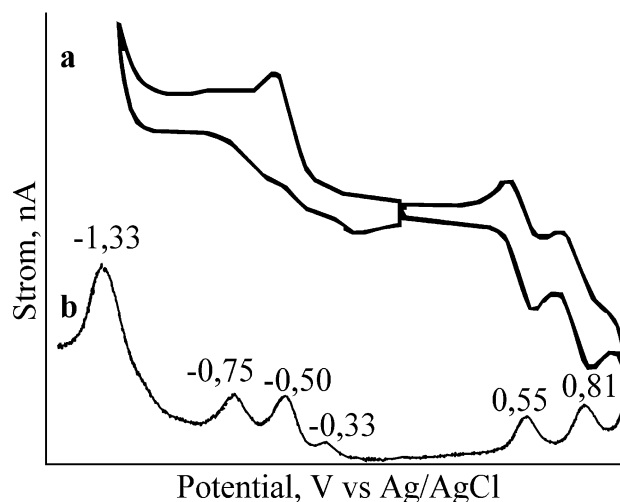


Abb. 13 Zyklovoltammogramm (a) und Differenz-Puls-Voltammogramm (b) von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ in 0,1 m $(\text{nBu}_4\text{N})\text{ClO}_4/\text{py}$ (253 K)

Der anodische Prozeß bei 0,81 V wird der ersten Ringoxydation des Rh^{III} -Komplexes zugeordnet. Auf der anderen Seite könnten die beobachteten Elektronentransferschritte auch mit der sukzessiven reversiblen Ringoxydation der beiden pc^{2-} -Liganden des Dimeren zu erklären sein. Die schon gut dokumentierten Diphthalocyaninate der Seltenen Erden und der tml-Klasse zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten im anodischen Bereich [116]. Durch die starke excitonische Wechselwirkung und die Anwesenheit des Rh^{II} -Kerns in $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ erscheint die erste Ringoxydation des Dimeren bei einem relativ geringen Potential von 0,55 V plausibel. Da das UV-Experiment aber keine partiell oxydierten dinuklearen $\text{pc}^{2-}/\text{pc}^{\cdot-}$ -Komplexe zeigt, können diese nur auf der Zeitskala des DPV/ZV-Experiments stabil sein. Sie werden offenbar schnell durch Valenzisomerisierung in stabilere mononukleare Rh^{III} -Komplexe umgewandelt.

Die Beschreibung der Reduktionsvorgänge von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ist wesentlich komplizierter als bei den bisher untersuchten Rh^{III} -Phthalocyaninaten. Das DPV zeigt zwei zusätzli-

Die Interpretation der elektrochemischen Daten ist sehr spekulativ, da eine Vielzahl von möglichen Intermediaten auftreten kann. Sowohl auf der kathodischen als auch auf der anodischen Seite scheinen die Endprodukte der Redoxvorgänge stabile mononukleare Rh^{I} - und Rh^{III} -Phthalocyaninate zu sein. Dies kann auch durch UV-spektroskopische Verfolgung der Reduktion und Oxydation von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ belegt werden.

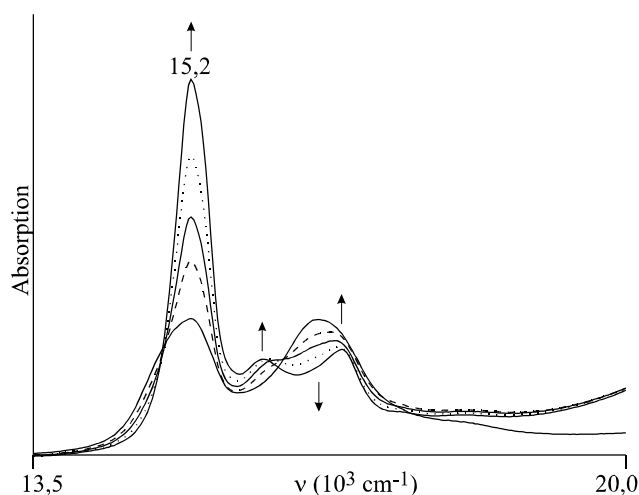


Abb. 15 Spektraler Verlauf der Oxydation von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ mit Iod in Pyridin

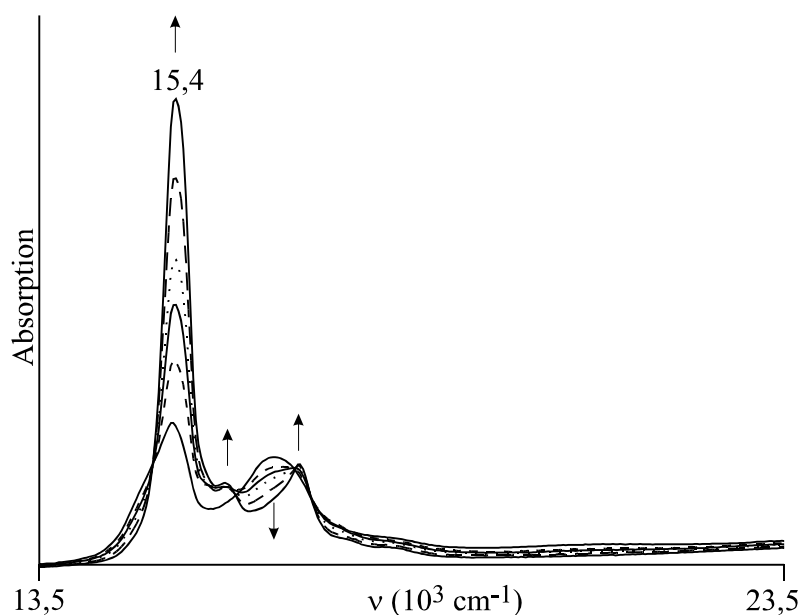


Abb. 16 Spektraler Verlauf der Reduktion von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ mit $(^i\text{Bu}_4\text{N})\text{BH}_4$ in Pyridin

4.2.3 Schwingungsspektren von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$

In Abb. 17 ist das MIR-Spektrum von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ (a) vier komplementären ausgewählten RR-Spektren (b-e) gegenübergestellt. Offenbar wegen der fehlenden axialen Liganden absorbieren die für Hexakoordination diagnostischen Banden bei 1070 und ca 1100 cm^{-1} im MIR-Spektrum (a) nur sehr schwach. Demgegenüber ist die für Säure-Addukte oder pc^- -Liganden charakteristische Bande bei 1461 cm^{-1} auffallend intensiv. Dies ist ein Hinweis auf Vorhandensein einer partiell oxydierten $\text{pc}^{2-}/\text{pc}^-$ -Komponente, der durch die Anregung der Linien bei 570, 1137 und 1600/1612 cm^{-1} im RR-Spektrum (e, $\lambda_0 = 482,5$ nm) noch unterstützt wird. Die hohe Temperatur bei der Darstellung von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ sowie das niedrige Potential für die erste Ringoxydation bei Diphthalocyaninaten begünstigen offenbar die Bildung von gemischtvalenten Dimeren der allgemeinen Formel $[(\text{Irpc}^{1.5-})_2]\text{X}$ (X = Gegenion). Bei Anregung im B-Bereich (c, $\lambda_0 = 647,1$ nm) werden in den RR-Spektren hauptsächlich Deformationsschwingungen ($\nu < 1000$ cm^{-1}) des pc-Ringes angeregt, während bei Anregung im niederfrequenten Q-Bereich (d, $\lambda_0 = 568,2$ nm) hauptsächlich die Linien der (C-C)- und (C-N)-Valenzschwingungen ($\nu > 1000$ cm^{-1}) selektiv verstärkt werden. Die Intensität von Ober- und Kombinationsschwingungen ist nur gering.

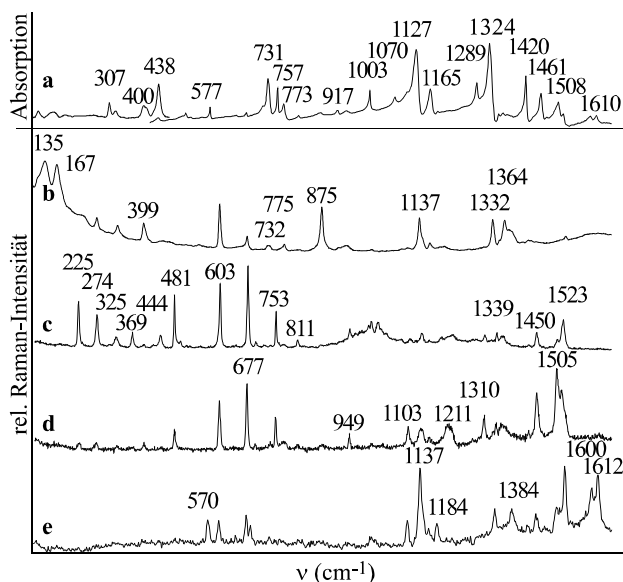


Abb. 17 Schwingungsspektren von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$; a) MIR-Spektrum (Basislinie korrigiert; 295 K); b-e) RR-Spektren ($\lambda_0 = 1064,0$ (b), 647,1 (c), 568,2 (d), 482,5 nm (e); 10 K)

Das FT-RR-Spektrum in Abb. 17b unterscheidet sich grundsätzlich von den RR-Spektren, die bei einer Anregung im B- und Q-Bereich (Abb. 17c-e) erhalten werden. Bemerkenswert sind insbesondere die Raman-Linien bei 135 und 167 cm^{-1} , die sonst nicht angeregt werden. Bei der ersteren handelt es sich in Übereinstimmung mit Untersuchungen an binuklearen Isocyanid-Komplexen von Ir^{II} [117] um die sym. (Ir-Ir)-Valenzschwingung, während es sich bei der letzteren vermutlich um die sym. (Ir- N_{iso})-Valenzschwingung handelt. Für die Selektivität der Anregung ist offenbar eine schwache Absorptionsbande im NIR (Abb. 10b) maßgeblich, bei der es sich wahrscheinlich um einen Trip-Multiplett-Übergang handelt. Dieser resultiert aus einer Spin-Spin-Kopplung des Triplett-Zustandes des pc^{2-} -Liganden mit Multiplizitäten von Ir^{II} , und folglich sind die Iridium-Atome an diesem Elektronenübergang beteiligt. Üblicherweise liegen die elektronischen ($\sigma\text{-}\sigma^*$)-Übergänge der (Ir-Ir)-Bindung bei beträchtlich höherer Energie ($\nu > 25000 \text{ cm}^{-1}$) [18] und haben deshalb wie die anderen RR-Spektren belegen, für das FT-RR-Spektrum keine Bedeutung.

Drei ausgewählte RR-Spektren von $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$ sind in Abb. 18 dargestellt. Das Anregungsprofil der Spektren entspricht dem von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$, insbesondere die schwache Anregung der für die pc^- -Komponente charakteristischen Linie bei 1612 cm^{-1} ($\lambda_0 = 568,2 \text{ nm}$ (c)). Durch Anregung mit einer Laserwellenlänge von $\lambda_0 = 1064,0 \text{ nm}$ (a) erhält man wie bei $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ ein völlig anderes RR-Spektrum. Nur wenige interne Schwingungen des pc^{2-} -Liganden werden selektiv verstärkt. Obwohl ihr Depolarisationsgrad nicht bekannt ist, können die meisten von ihnen den totalsymmetrischen Schwingungen des inneren $(\text{CN})_8$ -Ringes zugeordnet werden. Die Verstärkung ist vermutlich auf einen Präresonanz-Raman-Effekt, induziert durch einen schwachen elektronischen Übergang im Feststoff-UV-Spektrum bei 10300 cm^{-1} (Abb. 10d), zurückzuführen. Die charakteristische Raman-Linie bei 176 cm^{-1} , die in den RR-Spektren mit kürzerer Anregungswellenlänge nicht angeregt wird, kann in Übereinstimmung mit Messungen an dinuklearen Rh^{II} -Isocyanid-Komplexen der totalsymmetrischen (Rh-Rh)-Valenzschwingung $\nu_s(\text{Rh-Rh})$ zugeordnet werden [117].

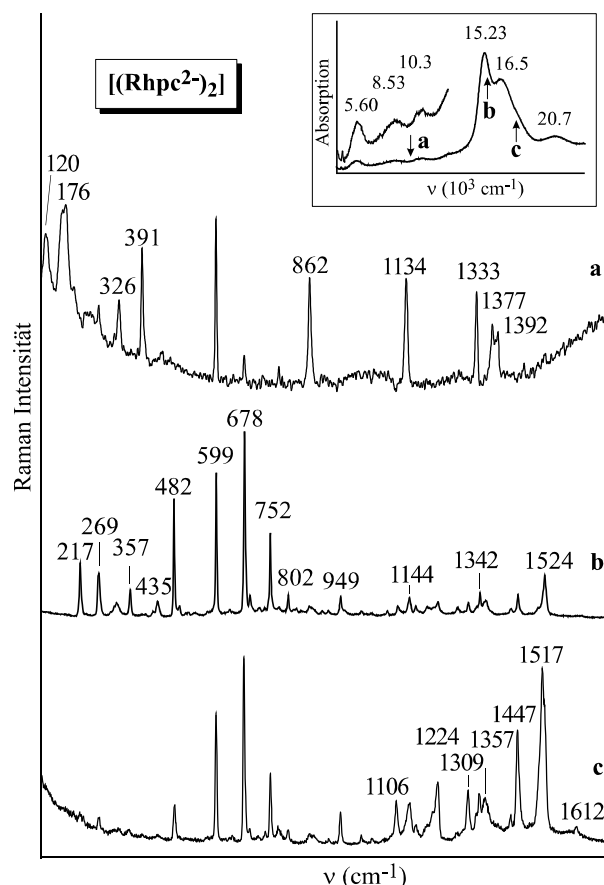


Abb. 18 RR-Spektren von $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$; ($\lambda_0 = 1064,0$ (a), $647,1$ (b), $568,2$ nm (c); 10 K)

In Abb. 19 sind zwei RR-Spektren (a, b) und das IR-Spektrum (c) von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ dargestellt. Das IR-Spektrum des Solvensadduktes zeigt gegenüber $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ keine für partielle Oxydation charakteristischen Banden und ähnelt im wesentlichen den Spektren der Ir^{III} -Phthalocyaninate [88]. Es gibt keine für einen dinuklearen Komplex typische Bande. Auffallend sind allerdings die im Vergleich zu den Ir^{III} -Spektren hohe bzw. niedrige Intensität der Schwingungsbanden bei 1002 cm^{-1} und 1070 cm^{-1} . Ein derartiges Intensitätsprofil in den IR-Spektren kann bei den Ir- und Rh-Phthalocyaninaten zur Identifikation niedriger Oxydationsstufen herangezogen werden. Das komplexgebundene Pyridin zeigt Banden bei 635 , 689 und 1216 cm^{-1} . Im FIR-Spektrum werden neben den typischen pc-Deformationsschwingungen bei 307 , 404 , 434 und 115 cm^{-1} noch zwei spezielle Banden bei 148 und 188 cm^{-1} beobachtet. Während die letztere sicherlich der antisymmetrischen ($\text{Ir}-\text{N}_{\text{py}}$) Valenzschwingung zugeordnet werden kann, ist die Zuordnung der ersteren zu $\nu_{\text{as}}(\text{Ir}-\text{Ir})$ eher spekulativ. Die RR-Spektren der

Verbindung zeigen das typische Anregungsprofil eines Iridiumphthalocyaninats mit pc^{2-} -Liganden. Wie schon in den RR-Spektren von Bis(phthalocyaninatoiridium(II)) und -rhodium(II) werden nur im Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum ($\lambda_0 = 1064,0$ (b)) noch zusätzliche Schwingungen verstärkt. Die Linie bei 123 cm^{-1} läßt sich sowohl $\nu_s(\text{Ir-N}_{\text{iso}})$, als auch $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ zuordnen, unter der Annahme, daß die (Ir-Ir)-Bindung durch Koordination des Pyridinliganden an die freie axiale Position geschwächt wird. Die Linie bei 188 cm^{-1} koinzidiert mit der im FIR-Spektrum beobachteten Bande bei 184 cm^{-1} und wird, da lokale C_{4v} -Symmetrie vorliegt, wie diese der $(\text{Ir-N}_{\text{py}})$ -Valenzschwingung zugeordnet.

Das MIR-Spektrum von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ und seines py-Adduktes stimmt bis auf geringe metallspezifische Verschiebungen mit dem von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ überein und wird deshalb hier nicht abgebildet. Eine für dinukleare Komplexe spezifische Bande ist auch hier nicht auszumachen. Im FT-RR-Spektrum treten im Erwartungsbereich der (Rh-Rh)-Schwingung drei Linien bei 164 , 178 und 199 cm^{-1} auf, deren Zuordnung allerdings unsicher ist.

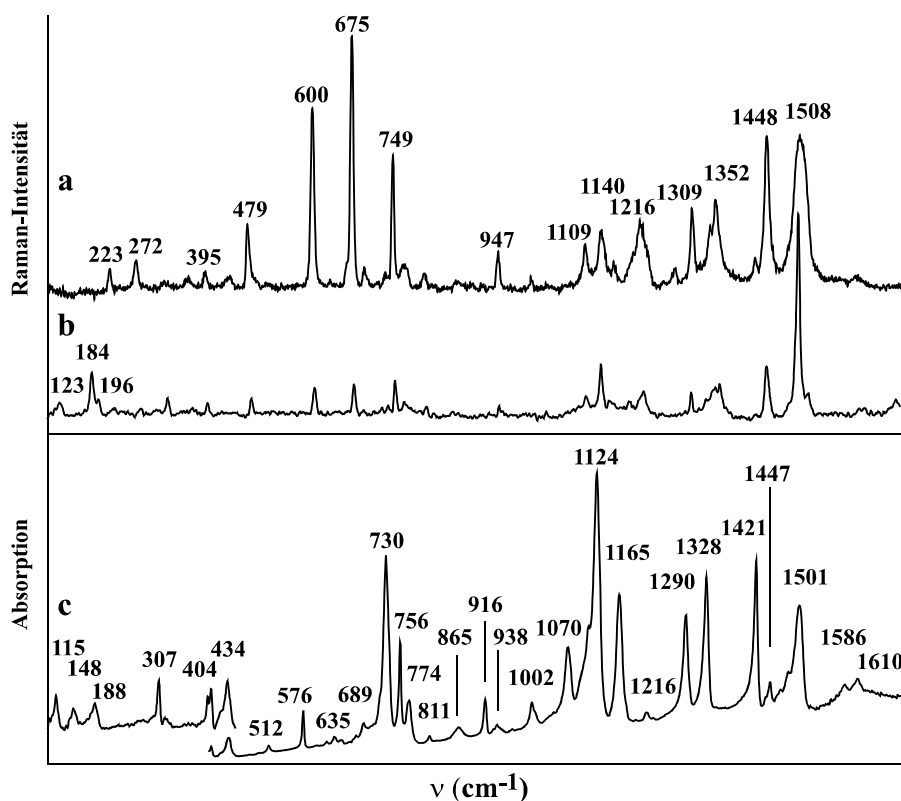


Abb. 19 Schwingungsspektren von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$; a, b) RR-Spektren ($\lambda_0 = 568,2$ (a) $1064,0$ (b); 10 K); c) MIR- und FIR-Spektrum (295 K)

4.2.4 Kristallstruktur von Bis(pyridinphthalocyaninato(2-))iridium(II), $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$

Da $[\{\text{Irpc}^{2-}\}_2]$ synthesebedingt nur als feinkristalliner Feststoff anfällt, erfolgt eine Strukturaufklärung an dem löslichen py-Donoraddukt der Verbindung. Quaderförmige Einkristalle von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ werden durch langsames Verdampfen einer Lösung von $[\{\text{Irpc}^{2-}\}_2]$ in py/Toluol (1:3) erhalten. $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19). Tab. 3 enthält detaillierte Angaben zur Kristallstrukturbestimmung, in Tab. 23 (Anhang) sind die fraktionellen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome aufgeführt. Abb. 20 zeigt die Molekülstruktur, Abb. 21 zeigt die Auslenkungen der beiden pc-Ringe aus der $(N_{\text{iso}})_4$ -Ebene; Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel innerhalb des Moleküls.

$[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ist isotyp mit anderen Solvensaddukten verbrückter Diphthalocyaninate. Beispiele für diesen Strukturtyp sind $[\{\text{M}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-C})]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) und $[\{\text{Fe}(\text{thf})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu\text{-C})]$ [44]. Eine stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ist in Abb. 22 dargestellt. Das Kristallgitter ist aus alternierenden Ketten gegeneinander verkippter Moleküle aufgebaut. Zwischen den Molekülsträngen befinden sich relativ große Hohlräume, in die leicht Solvatmoleküle eingebaut werden.

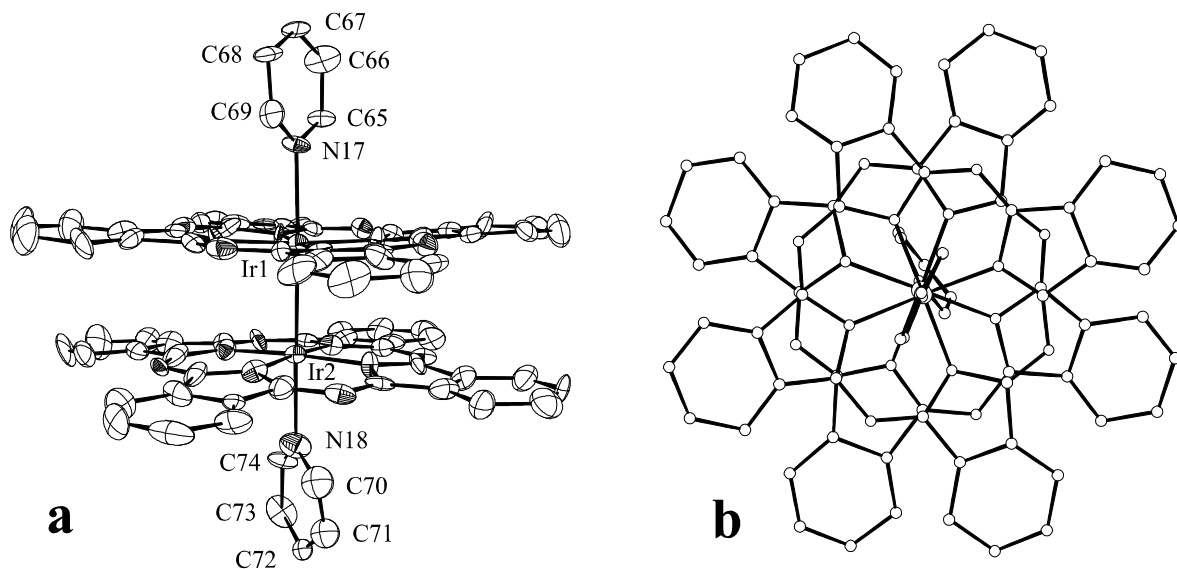


Abb. 20 Molekülstruktur (ohne H-Atome) von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$; a) seitliche Ansicht; b) Ansicht entlang der (Ir-Ir)-Achse

In [$\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2$] sind zwei $[\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}]$ -Fragmente durch eine (Ir-Ir)-Einfachbindung verknüpft. Auffallend ist der sehr kurze (Ir-Ir)-Abstand von 2,707(1) Å, der auf eine starke (Ir-Ir)-Einfachbindung schließen läßt. Nach einer neueren Übersicht von Cotton und Walton [18] sind bislang erst wenige zweikernige Ir^{II} -Komplexe vom Typ L_4MML_4 oder L_5MML_5 bekannt, deren (Ir-Ir)-Einfachbindung nicht durch verbrückende Liganden unterstützt wird. Üblicherweise ist der (Ir-Ir)-Abstand in diesen Fällen kaum kleiner als etwa 2,82 Å. Infolge der Koordination der py-Liganden in axialer Position befinden sich die Ir-Atome praktisch im Zentrum (Ct) der von den vier Isoindol-N-Atomen (N_{iso}) des pc^{2-} -Liganden aufgespannten Ebene ($d(\text{Ir-Ct}) = 0,06(1)$ Å).

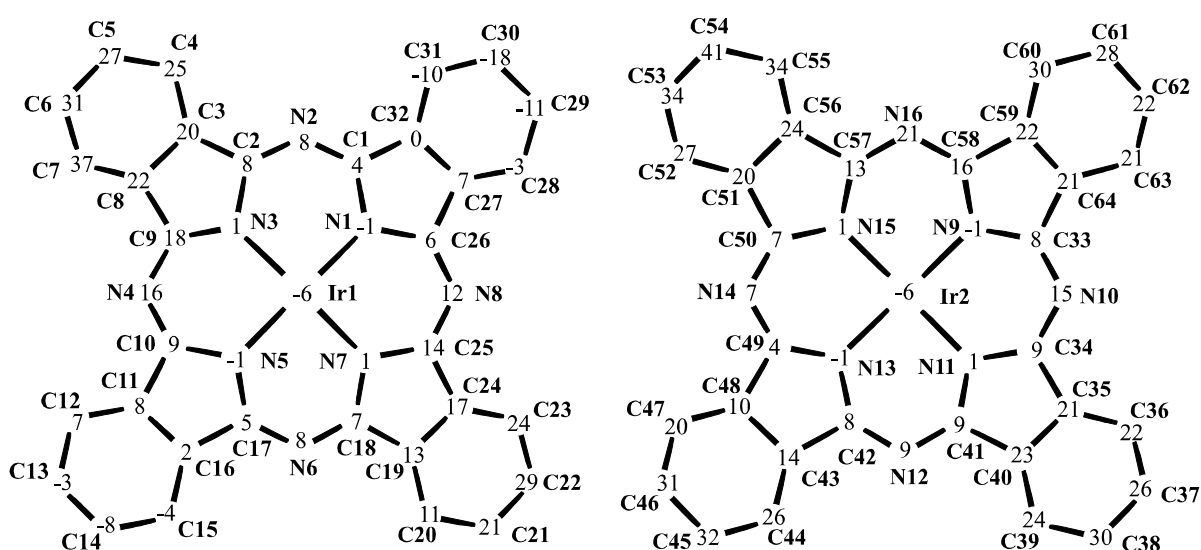


Abb. 21 Diagramm der beiden unabhängigen $[\text{Irpc}^{2-}]$ -Gruppen mit Bezeichnung der Nichtwasserstoffatome sowie Auslenkungen der Atome aus den "besten" N_{iso} -Ebenen in 0,01 Å Einheiten (N_{iso} : N1, N3, N5, N7 und N9, N11, N13, N15)

Die beiden pc^{2-} -Liganden sind gestaffelt angeordnet, wobei der Torsionswinkel $\varphi(\text{N-Ir-Ir}'-\text{N}') = 43(1)^\circ$ nur wenig vom idealen Wert abweicht. Die gestaffelte Konformation ist angesichts der (Ir-Ir)-Einfachbindung nicht ungewöhnlich, und sie ist auch bei zahlreichen anderen Diphthalocyaninaten keineswegs unüblich. Im Unterschied zu letzteren sind die beiden pc^{2-} -Liganden trotz des kurzen Interplanarabstandes ($d(\text{Ct-Ct}) = 2,827(7)$ Å) kaum verzerrt. Wie man Abb. 21b entnehmen kann, hat der eine pc^{2-} -Ligand (Ir1) eine schwach ausgeprägte Propel-

lerform, indem jeweils zwei gegenüberliegende Isoindolgruppen nach innen (ca. 0,1 - 0,2 Å) und außen (ca. 0,3 - 0,4 Å) verdrillt sind. Die vier Isoindolgruppen des Ir2-pc²⁻-Liganden sind demgegenüber gleichmäßig um ca. 0,3 - 0,4 Å nach außen in Richtung des py-Liganden gerichtet, so daß eine konkave Verzerrung resultiert. Unabhängig von den genannten Verzerrungen bleiben die jeweiligen Pyrrol- oder Benzolgruppen weitgehend planar. Als Grund für die unterschiedliche Verzerrung der beiden pc²⁻-Liganden dürften im wesentlichen Kristallpackungseffekte ausschlaggebend sein. Während Ir1 ein auf kristallographisch voll besetzten Lagen liegendes Pyridinmolekül im Abstand d(Ir1-N17) = 2,35(2) Å koordiniert, ist der an Ir2 gebundene py-Ligand (d(Ir2-N18) = 2,291(1) Å) in starkem Maße fehlgeordnet. Dabei ist es bemerkenswert, daß sowohl die konkave Verzerrung des pc²⁻-Liganden als auch die Fehlordnung des py-Liganden Hand in Hand gehen. Diese Fehlordnung wie auch die Anwesenheit eines zusätzlichen, nicht exakt zu lokalisierenden Solvatmoleküls (wahrscheinlich ebenfalls Pyridin) im Abstand von ca. 3,5 - 4 Å zu diesem py-Liganden sind letztlich der Grund für die insgesamt nicht optimale Strukturverfeinerung. Die Bindungsabstände d(Ir-N_{py}) (N_{py}: N17, N18) sind zwar ungewöhnlich lang, dennoch lassen sich hierfür verschiedene plausible Gründe angeben. Zunächst stoßen sich die ausgedehnten π-Elektronensysteme des pc²⁻- und py-Liganden ab. Dann übt die (Ir-Ir)-Bindung einen stark labilisierenden *trans*-Einfluß auf die (Ir-N_{py})-Bindung aus. Und schließlich kommt hinzu, daß die N_{py}-Atome durch den pc²⁻-Ring hindurch an die Ir-Atome koordinieren müssen.

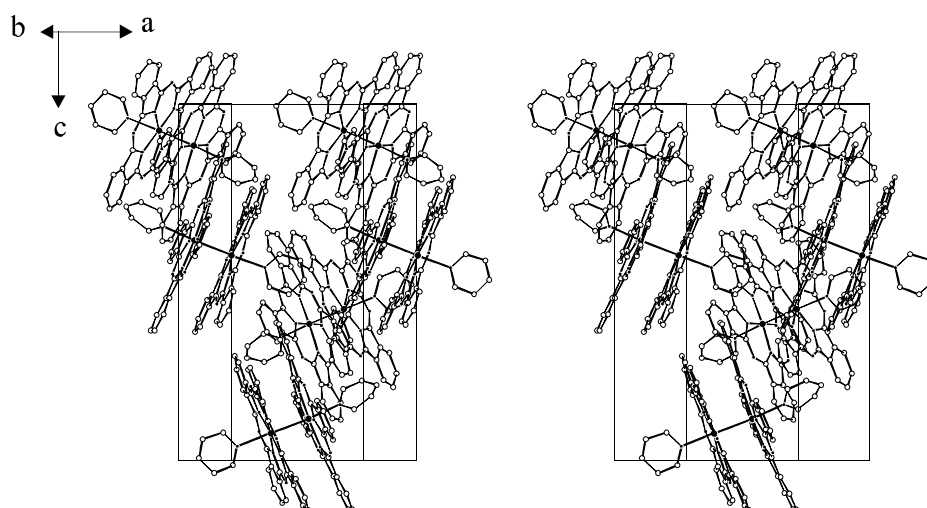


Abb. 22 Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$

Interessanterweise weicht auch das (N_{py}-Ir1-Ir2-N'_{py})-Gerüst geringfügig von der idealen Linearität ab wie aus den Bindungswinkeln $\varphi(\text{N17-Ir1-Ir2}) = 177,4(4)^\circ$ und $\varphi(\text{N18-Ir2-Ir2}) = 176,9(1)^\circ$ hervorgeht. Die Umgebung der Ir^{II}-Zentren ist folglich verzerrt oktaedrisch. Der mittlere (Ir-N_{iso})-Abstand beträgt 1,99(2) Å; er entspricht, wie alle anderen Bindungsabstände und -winkel innerhalb des pc²⁻- und py-Liganden, von denen einige ausgewählte Mittelwerte Tab. 2 angegeben sind, in guter Näherung den Erwartungswerten.

Tab. 2 Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [$\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2$]

Ir1-N17	2,35(2)	N _{iso} -C _α -N _{aza}	127,6	Ir2-N18	2,27(2)	N _{iso} -C _α -N _{aza}	129,0
Ir1-N _{iso}	1,992	C _α -N _{iso} -C _α	109,8	Ir2-N _{iso}	1,973	C _α -N _{iso} -C _α	111,8
N _{iso} -C _α	1,373	C _α -N _{aza} -C _α	124,5	N _{iso} -C _α	1,365	C _α -N _{aza} -C _α	122,5
C _α -N _{aza}	1,323	N _{iso} -C _α -C _β	107,8	C _α -N _{aza}	1,318	N _{iso} -C _α -C _β	108,3
C _α -C _β	1,453	C _α -C _β -C _β	107,4	C _α -C _β	1,473	C _α -C _β -C _β	106,4
C _β -C _γ	1,387	C _β -C _β -C _γ	121,5	C _β -C _γ	1,383	C _β -C _β -C _γ	119,9
C _γ -C _δ	1,381	C _β -C _γ -C _δ	115,4	C _γ -C _δ	1,351	C _β -C _γ -C _δ	119,0
C _δ -C _δ	1,381	C _γ -C _δ -C _δ	121,8	C _δ -C _δ	1,391	C _γ -C _δ -C _δ	121,1
C _β -C _β	1,383			C _β -C _β	1,407		

Tab. 3 Ausgewählte kristallographische Daten für [$\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2$]

Summenformel	C ₇₄ H ₄₂ N ₁₈ Ir ₂	ρ _{ber} (g cm ⁻³)	1,499
Molmasse (g/mol)	1567,71	μ (mm ⁻¹)	3,947
Kristallsystem	orthorhombisch	Temperatur (K)	208(2)
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	θ _{min} /θ _{max} (°)	2,05/24,99
a (Å)	12,385(4)	Scan-Modus	ω/2θ
b (Å)	23,707(4)	unabh. Reflexe	10771
c (Å)	23,266(4)	mit I > 2σ(I)	8171
V (Å ³)	6831(3)	Parameter	812
Z	4	R ₁ [I > 2σ(I)]	0,0699

4.2.5 Kristallstruktur von Bis(pyridinphthalocyaninato(2-)-rhodium(II))-2Benzol, $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

$[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ kristallisiert als Benzolsolvat in der ungewöhnlichen kubischen Raumgruppe Ia-3 mit 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Verdampfen einer Lösung von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ in einer Mischung aus py/Benzol (1:3) erhalten. Kristallisiert man aus py/Toluol (1:3), werden qualitativ schlechtere Kristalle mit orthorhombischer Elementarzelle isotyp zu $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ und anderen Diphthalocyaninaten [44] erhalten. Die hohe kubische Kristallsymmetrie scheint also durch Einkristallisation des symmetrischen Benzols solvatbedingt. Tab. 4 enthält detaillierte Angaben zur Kristallstrukturbestimmung. Die Molekülstruktur mit Atombezeichnungen und vertikalen Auslenkungen der Atome aus der Ringebene sind in Abb. 23; ein Stereobild der Elementarzelle in Abb. 24 wiedergegeben. Zwei kofaciale Rhodiumphthalocyaninate werden durch eine (Rh-Rh)-Einfachbindung bei einem Abstand von 2,741(2) Å zusammengehalten. Diese Distanz ist normal für nicht durch verbrückende Liganden unterstützte (Rh-Rh)-Metallbindungen, wie sie in einigen Nitril-, makrozyklischen oder Chelatkomplexen mit Ligand-Koordination *trans* zur (Rh-Rh)-Bindung auftreten [18]. Durch die axiale Koordination des py-Liganden befinden sich die Rh-Atome fast im Zentrum (Ct) der N_{iso} -Ebene (N_{iso} : Pyrrol N-Atome N1, N3, N5, N7). Die Auslenkung der Rh-Atome aus der N_{iso} -Ebene beträgt 0,08 Å in Richtung des anderen Rh-Atoms. Der Wert ist infolge der etwas schwächeren Bindung des Rhodiums innerhalb des pc-Ringes geringfügig größer als bei der analogen Ir-Verbindung (0,06 Å). Die (Rh- N_{py})-Distanz ist mit 2,309(8) Å bedingt durch den starken *trans*-labilisierenden Einfluß der (Rh-Rh)-Bindung ca. 0,2 Å länger als ein üblicher (Rh-N)-Abstand [18], ist aber ähnlich zu $d(\text{Ir}-N_{\text{py}})$ in $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$. Dies ist verständlich, da das freie Elektronenpaar des Pyridinstickstoffes mit dem antibindenden d_z^2 -Orbital der Metall-Metall-Bindung überlappt und die Bindungskraft infolgedessen nur schwach ist. Bindungslabilisierend wirkt außerdem noch die Koordination des Axialliganden durch den pc-Ring hindurch. Je weiter das Metallatom in Richtung des zweiten Metallatoms aus dem Ring verschoben ist, desto schwächer die Bindungsstärke des Axialliganden. Um die (pc-pc)-Abstoßung infolge des kurzen (Ct-Ct)-Abstandes von 2,89 Å zu

minimieren, nehmen die pc^{2-} -Liganden eine gestaffelte Anordnung ein (Drehwinkel 42°). Die pc-Ringe sind konkav verzerrt, wobei die Verzerrung etwas geringer für die beiden Isoindoleinheiten ist, auf die der py-Ligand gerichtet ist. Die gemittelte (Rh-N_{iso})-Bindungslänge ist mit 1,985(9) Å ebenso wie die gemittelten Bindungsabstände innerhalb der pc-Liganden im Erwartungsbereich.

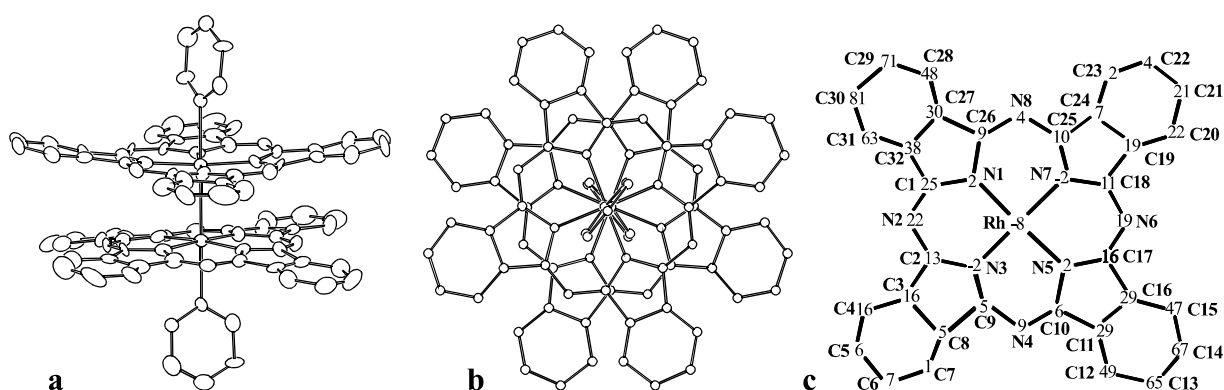


Abb. 23 Molekülstruktur von $[\{Rh(py)pc^{2-}\}_2]$ (a, b). Bild der $Rhpc^{2-}$ -Gruppe sowie vert. Auslenkung der Atome aus der (N_{iso})₄-Ebene (N_{iso}: N1, N3, N5, N7) in 0,01 Å-Einheiten.

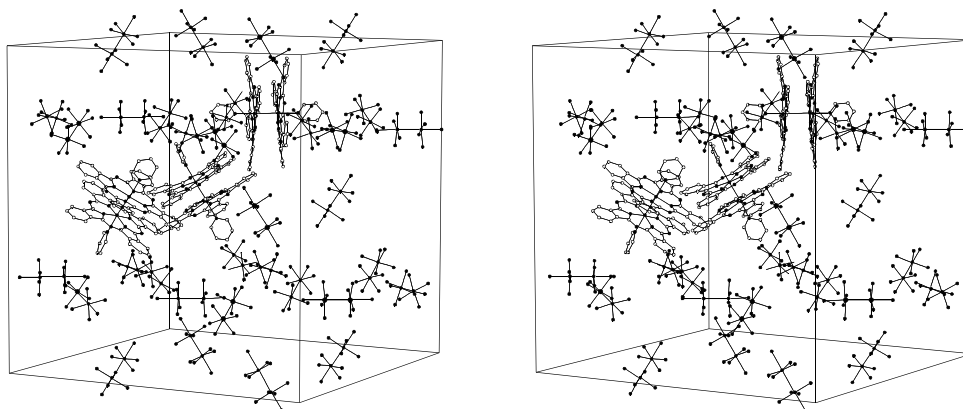


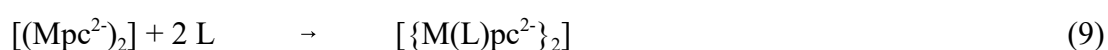
Abb. 24 Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $[\{Rh(py)pc^{2-}\}_2] \cdot 2C_6H_6$ (ohne H-Atome und Solvat). Zur besseren Übersicht sind nur drei vollständige Moleküle ansonsten $[\{RhN_5\}_2]$ -Fragmente wiedergeben.

Tab. 4 Ausgewählte kristallographische Daten für $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Summenformel	$\text{C}_{86}\text{H}_{54}\text{N}_{18}\text{Rh}_2$	μ (mm^{-1})	0,485
Molmasse (g/mol)	1545,31	Temperatur (K)	293(2)
Kristallsystem	kubisch	$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ ($^\circ$)	1,60/22,65
Raumgruppe	Ia-3 (Nr. 206)	Scan-Modus	Flächendetektor
a (\AA)	35,960(7)	unabh. Reflexe	5059
V (\AA^3)	46500(16)	mit $I > 2\sigma(I)$	2466
Z	24	Parameter	484
F(000)	19248	R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0674
ρ_{ber} (g cm^{-3})	1,359	wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1739

4.2.6 Löslichkeitsverhalten von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) gegenüber Donormolekülen der V. Hauptgruppe

Die Bis(phthalocyaninatometalle(II)) von Iridium und Rhodium bilden neben dem in Kap. 4.2.4 und 4.2.5 vorgestellten py-Addukten gemäß Gl. 9 weitere stabile Solvato-Komplexe mit N- oder P-Donorverbindungen. Einen Überblick über die durchgeführten Versuche zur Löslichkeit von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ in unterschiedlichen Solventien gibt Tab. 5.



Die Löslichkeit von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ in N- oder P-Donorverbindungen ist relativ unspezifisch. Eine gute Löslichkeit ist nur in Pyridin oder pyridinähnlichen Substanzen zu beobachten. Das beste Lösungsmittel für Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) ist 1-Methylimidazol, in dem sich sowohl das Rhodium- als auch das Iridiumdimere schon in der Kälte sehr gut lösen. Ebenfalls hervorragend eignen sich Pyridin und 4-Methylpyridin (nur $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$). In 2-Methylpyridin ist nur $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ unzersetzt löslich, während $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$ vermutlich aufgrund der schwächeren (Rh-Rh)-Bindung durch die sterische Beanspruchung des orthoständigen Methylrestes zu monomerem Rh(III)-Phthalocyaninat oxydiert wird. Durch Pyrazin werden sowohl $[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$

als auch $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ zu monomeren Phthalocyaninaten zersetzt. Der Bruch der Metall-Metall-Bindung erfolgt reduktiv, da Pyrazin auch gegenüber Fe(III)-Phthalocyaninaten ein erstaunlich hohes Reduktionsvermögen besitzt [119].

Tab. 5 Löslichkeit von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ in N- und P-Donorsolventien

Solvens (L)	$[(\text{Rhpc}^{2-})_2]$	$[(\text{Irpc}^{2-})_2]$
Pyridin	ja	ja
4-Methylpyridin	ja (Zersetzung)	ja
2-Methylpyridin	ja (Zersetzung)	ja
1-Methylimidazol	ja	ja
Benzonitril	nein	nein
Acetonitril	nein	nein
Pyrazin	ja (Zersetzung)	ja (Zersetzung)
Di-/Triphenylamin	nein	nein
Triphenylphosphin	ja (Zersetzung)	ja
Triethylphosphit	ja (Zersetzung)	ja (Zersetzung)

Die für Phthalocyaninate ansonsten gut geeigneten organischen Lösungsmittel Acetonitril und Benzonitril lösen $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ überhaupt nicht, was auf die geringe Nukleophilie des Cyanidstickstoffatoms zurückzuführen ist. Freie Amine wie Di- und Triphenylamin zeigen ebenfalls keine Reaktivität gegenüber den unkomplexierten Dimeren. Die beiden genannten Beispiele sind allerdings als Feststoffe auf die Verwendung von Co-Solventien wie z.B. CH_2Cl_2 angewiesen. Schmilzt man $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ in den freien Aminen, kommt es zur irreversiblen Zersetzung der Dimeren. Vermutlich wirkt die sterische Hinderung der Phenylreste der Amine bei einem vermutlichen Metall-N-Abstand von ca. 2,2 Å (siehe Kap. 4.2.4/5) der Adduktbildung an der freien Koordinationsstelle entgegen. Die M^{II} -P-Bindungslänge ist hingegen wesentlich größer. Sie beträgt im allgemeinen um 2,5 Å, wie kürzlich für $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ (2,516(3) Å) oder auch $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{tp}^{2-}]$ (2,433(2) Å) röntgenographisch ermittelt worden ist [120, 121]. Für Addukte *trans*-ständig zur Metall-Metall-Bindung in $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ dürfte sie, unter Berücksichti-

gung der (M-N_{py})-Abstände von [$\{M(py)pc^{2-}\}_2$] bei ca. 2,6 - 2,7 Å liegen. Bei einer solchen Bindungslänge wird die sterische Beanspruchung von $[(Mpc^{2-})_2]$ durch die axialen Liganden schon sehr viel kleiner. Mit Triphenylphosphin bildet sich demnach auch in einer benzolischen Lösung [$\{Ir(PPh_3)pc^{2-}\}_2$], während die entsprechende Rhodiumverbindung nicht stabil ist und in Lösung oxydativ zersetzt wird. Andere Phosphordonorverbindungen wie z.B. Triethylphosphit bilden mit $[(Mpc^{2-})_2]$ keine stabilen Addukte.

4.2.7 Darstellung und Eigenschaften von Bis(acidophthalocyaninato(2-))iridaten(II), $(^nBu_4N)_2[\{Ir(X)pc^{2-}\}_2]$ (X = CN, Br, N₃, NCO, im)

Die Anlagerung anionischer Liganden an $[(Mpc^{2-})_2]$ führt zu Bis(acidophthalocyaninato-metallaten(II)), in denen zwei $[M^II(X)pc^{2-}]^-$ -Anionen über eine Metall-Metall-Bindung verbrückt sind. Diese Substanzklasse ist außerordentlich selten, wie einer Gesamtübersicht von Cotton [18] zu entnehmen ist. Sie werden meist durch verbrückende Liganden wie z.B. $Li_2[Rh_2(O_2CCH_3)_4Cl_2] \cdot 8H_2O$ [122] stabilisiert. Die Darstellung der Bis(acidophthalocyaninato-iridate(II)) $[\{Ir(X)pc^{2-}\}_2]^{2-}$ gelingt nur durch schnelle Substitution eines leicht abspaltbaren Neutralliganden wie PPh₃ mit $(^nBu_4N)X$ (X = CN, Br, N₃, NCO) in dem relativ unpolaren Lösungsmittel CH₂Cl₂ in homogener Lösung und sofortiger Isolierung der gebildeten Komplexsalze. Bei Umsetzung von schwerlöslichem $[(Irpc^{2-})_2]$ mit $(^nBu_4N)X$ bildet sich als Endprodukt $(^nBu_4N)[Ir(X)_2pc^{2-}]$. Einzige Ausnahme ist schwerlösliches $(^nBu_4N)_2[\{Ir(im)pc^{2-}\}_2]$ (im = Imidazolid), das durch Umsetzung von $[(Irpc^{2-})_2]$ mit Imidazol in Gegenwart von $(^nBu_4N)OH$ (CH₂Cl₂) entsteht und das in der Kälte schnell feinkristallin ausfällt. $[\{Ir(py)pc^{2-}\}_2]$ zeigt hingegen gegenüber Acidoliganden in Pyridin keinerlei Reaktivität.

In Abb. 25 sind die MIR-Spektren von $[\{Ir(PPh_3)pc^{2-}\}_2]$ und $(^nBu_4N)_2[\{Ir(CN)pc^{2-}\}_2]$ gegenübergestellt. Die Schwingungsspektren sind typisch für niedervalente Ir-Phthalocyaninate. Dies wird vorallem an der geringen Intensität der Banden bei 1069, 1290 und 1329 cm⁻¹ sowie der erhöhten Absorption bei 1004 cm⁻¹ im Vergleich zu den Schwingungsspektren der Ir(III)-Phthalocyaninate [88] deutlich. Die Anwesenheit des PPh₃-Liganden wird durch Banden bei 522 (ν_{as}(P-C)) sowie 677 und 697 cm⁻¹ der aromatischen C-H-Deformationsschwingungen bestätigt.

Nach Umsetzung von $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$ in CH_2Cl_2 und Zugabe von Diethylether erhält man $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{CN})\text{pc}^{2-}\}_2]$ in Form feiner rotvioletter Nadeln. Im MIR-Spektrum fehlen die für Triphenylphosphin typischen Banden. Stattdessen treten die typischen Banden des Tetra(n-butyl)ammoniumkations bei 877, 1379 und im Bereich von 2900 - 3000 cm^{-1} (nicht abgebildet) auf. Im Erwartungsbereich von $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ bei 2123 cm^{-1} zeigt eine geringe Absorption die Anwesenheit des Cyanidliganden an.

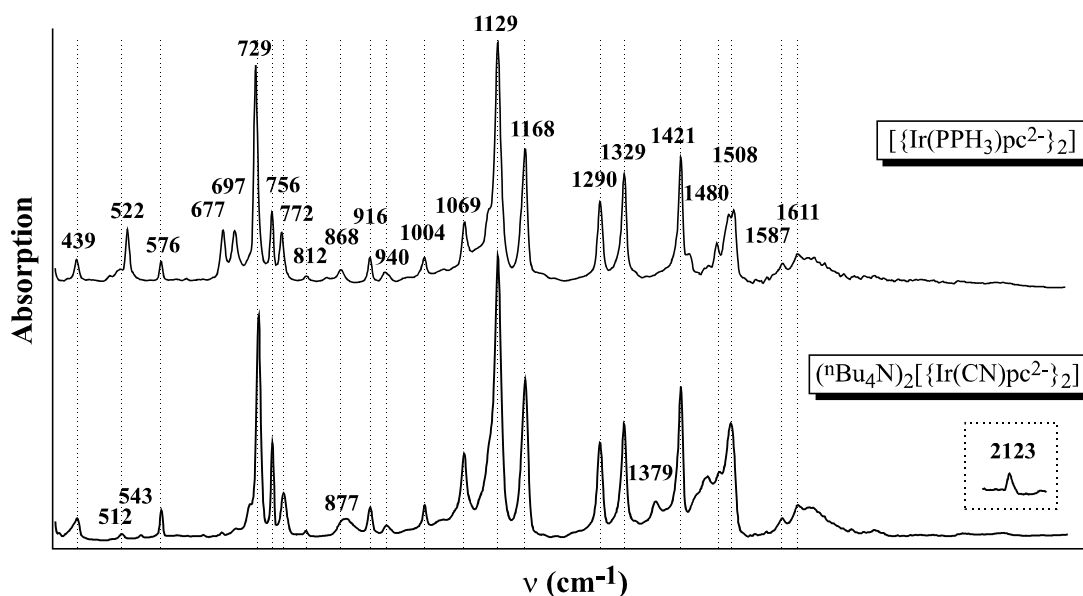


Abb. 25 MIR-Spektren von $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{CN})\text{pc}^{2-}\}_2]$; 295 K

Der Ligandenaustausch von PPh_3 durch X^- ist besonders gut spektroskopisch zu verfolgen. In Abb. 26 sind die UV-Vis-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{X})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{NCO}$) dem von $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ gegenübergestellt. Im Gegensatz zu den in Pyridin aufgenommenen Spektren der py-Addukte von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) wird der Q- und N-Bereich nicht durch die Eigenabsorption des Lösungsmittels verdeckt. Die Spektren zeigen alle den für zweikernige Phthalocyaninate in B^+ und B^- -Bande aufgespaltenen B-Bereich zwischen 15300 und 17200 cm^{-1} , wie sie auch beim py-Addukt (s. a. Kap. 4.2.1) beobachtet wird. Während die Lage der B^- -Bande bei $15400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ annähernd lagekonstant bleibt, sich aber im Gegensatz zu $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ca. 400 cm^{-1} hypsochrom verschiebt, ist B^+ stärker abhängig von der Art des Axialliganden. Die hypsochrome Verschiebung von B^+ ist für PPh_3 mit 16630 cm^{-1} am geringsten. Für Cyanid und Bromid shiftet B^+ zu 16930 und 16870 cm^{-1} , während B^+ durch die

N-bindenden Liganden N_3^- und NCO^- sogar zu 17180 bzw. 17190 cm^{-1} verschoben wird. Für die Stärke der excitonischen Aufspaltung des B-Bereichs sind neben elektronischen sicherlich auch strukturelle Faktoren, darunter z.B. der Abstand der beiden pc-Ringe $d(\text{Ct-Ct})$, verantwortlich. Je größer $d(\text{Ct-Ct})$, desto geringer wird im allgemeinen die Aufspaltung von B^+/B^- , wie anhand der UV-Vis-Spektren von elementverbrückten Diphthalocyaninaten oder der Lanthaniddiphthalocyaninate gezeigt werden kann [44, 123]. Die extrem große B-Bereichsaufspaltung $\delta_{\text{ex}} = 2330\text{ cm}^{-1}$ von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ wird in keinem der abgebildeten Spektren erreicht. Sie beträgt für $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ nur 1230 cm^{-1} , woraus geschlossen werden kann, daß die (Ir-Ir)-Bindung durch Anlagerung von PPh_3 stärker geschwächt wird als durch Koordination von Pyridin.

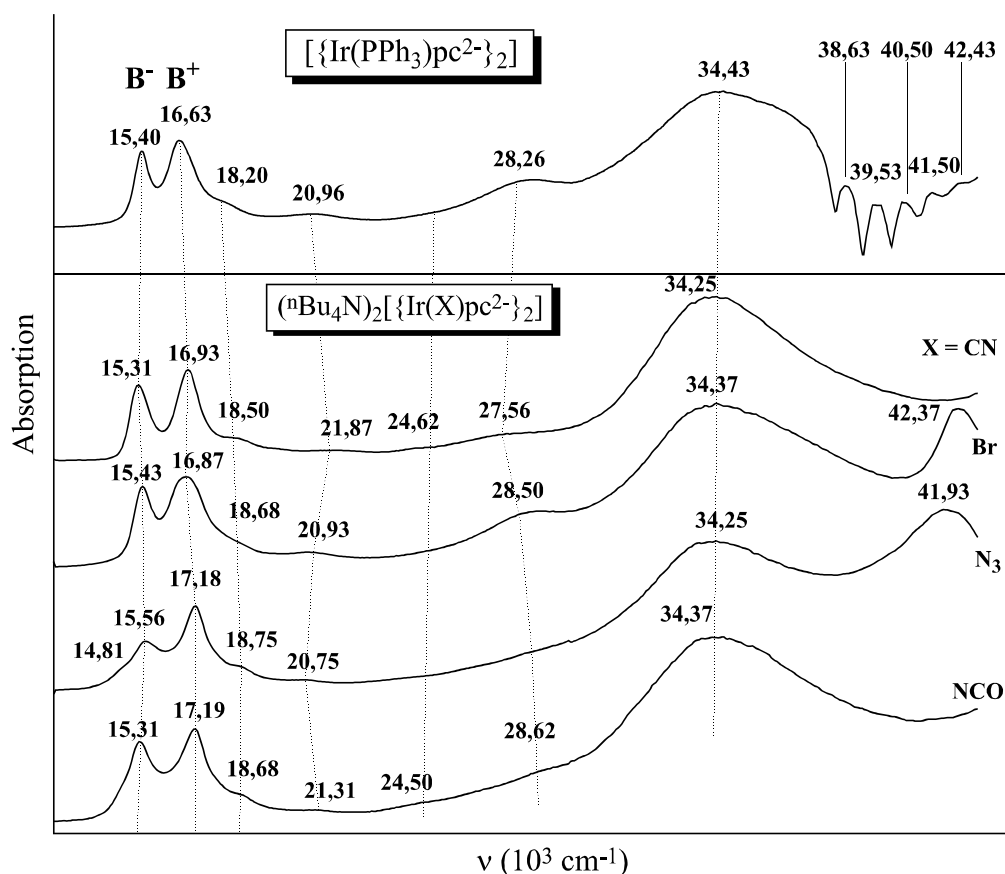


Abb. 26 UV-Vis-Spektren von $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ und $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{X})\text{pc}^{2-}\}_2]$ (X = CN, Br, N_3 , NCO) gelöst in CH_2Cl_2 ; 295 K

Die Schwäche der Ir-P-Bindung in $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ macht den schnellen Ligandenaustausch gegen Acidoliganden überhaupt erst möglich. Die Bis(acidophthalocyaninatoirridat(II))

zeigen allesamt eine größere B-Bereichsaufspaltung δ_{ex} als $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$. Vermutlich wird die Metall-Metall-Bindung durch die geringere repulsive Wechselwirkung der sterisch wenig anspruchsvollen Acidoliganden mit dem pc-Ring weniger geschwächt, als durch die Anlagerung von PPh_3 . Auffallend ist, daß die über Stickstoff gebundenen Liganden ähnlich große B-Bereichsaufspaltungen liefern, wie die neutralen N-Donoraddukte von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$. Für diesen Effekt sind offensichtlich elektronische Wechselwirkungen verantwortlich. Durch die hohe Elektronendichte der Bis(acidophthalocyaninatoiridate(II)) sind diese oxydationsempfindlich, und so beginnen sich ihre Lösungen im Gegensatz zu denen der zweikernigen Neutralkomplexe schon bald zu zersetzen. Zum besseren Vergleich sind in Tab. 6 noch einmal die wichtigsten spektralen Daten der in diesem Kapitel besprochenen Komplexe aufgeführt.

Tab. 6 Spektrale Eigenschaften zweikerniger Rh^{II} - und Ir^{II} -Phthalocyaninate(2-): Schwerpunkt des B-Bereichs (ν_{B}), B-Bereichsaufspaltung (δ_{ex}) und Intensitätsverhältnis B/B^+ (ρ_1)

Komplex	ν_{B} (10^3 cm^{-1})	δ_{ex} (10^3 cm^{-1})	ρ_1
$[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$	16,14	2,33	0,96
$[\{\text{Ir}(1\text{-meim})\text{pc}^{2-}\}_2]$	16,14	2,33	0,98
$[\{\text{Ir}(2\text{-mepy})\text{pc}^{2-}\}_2]$	16,16	2,27	1,00
$[\{\text{Ir}(4\text{-mepy})\text{pc}^{2-}\}_2]$	16,15	2,31	0,99
$[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$	15,82	1,61	0,95
$[\{\text{Rh}(1\text{-meim})\text{pc}^{2-}\}_2]$	15,98	1,44	1,00
$[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$	16,01	1,23	0,95
$[\{\text{Ir}(\text{CN})\text{pc}^{2-}\}_2]^{2-}$	16,12	1,62	0,91
$[\{\text{Ir}(\text{Br})\text{pc}^{2-}\}_2]^{2-}$	16,15	1,44	0,96
$[\{\text{Ir}(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]^{2-}$	16,37	1,62	0,86
$[\{\text{Ir}(\text{NCO})\text{pc}^{2-}\}_2]^{2-}$	16,25	1,88	0,96
$[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^{2-}\}_2]^{2-}$	16,03	2,04	0,91

Zu höherer Energie schließt sich an die B-Bande ein Bereich mit mehreren wenig intensiven elektronischen Übergängen bei ca. 21000, 24500 und 28000 cm^{-1} an. Der Ursprung

dieser Übergänge ist bisher ungeklärt, vermutlich handelt es sich um erlaubte ($n-\pi^*$)-Übergänge. Darauf folgt der für zweikernige Phthalocyaninate sehr intensive konturlose Q-Bereich bei ca. 34300 cm^{-1} . Eine excitonische Aufspaltung des Q-Bereichs, der erfahrungsgemäß aus mehreren einander überlagernden Übergängen besteht, wird nicht beobachtet, da sich die Excitonenkopplung in diesem Bereich erheblich weniger bemerkbar macht als im B-Bereich [124]. Im Spektrum von $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^{2-}\}_2]$ zeigen sich bei ca. $38600 - 42500\text{ cm}^{-1}$ die typischen ($\pi-\pi^*$)-Übergänge der PPh_3 -Phenylreste (Fünffingerbanden).

Ein interessantes Phänomen tritt in den RR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^{2-}\}_2]$ auf. Bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 676,4\text{ nm}$ (Abb. 27), (a) die mit dem Maximum der B⁻-Bande (15000 cm^{-1} ; Feststoffspektrum (c)) zusammenfällt, wird sowohl $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ (ν_1) als auch $\nu_s(\text{Ir-N}_{\text{iso}})$ (ν_2) ($123/182\text{ cm}^{-1}$) mit erstaunlich hoher Intensität angeregt. Außerdem tritt noch ein Oberton von ν_1 bei 246 cm^{-1} ($2\nu_1$), eine Kombinationsbande $\nu_1+\nu_2$ bei 304 cm^{-1} , eine Kombinationsbande (406 cm^{-1}) von ν_2 mit der pc-Deformationsschwingung bei 226 cm^{-1} (ν_3) und schließlich noch deren Oberton $2\nu_3$ bei 451 cm^{-1} auf. $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ ist etwas niedriger (12 cm^{-1}), $\nu_s(\text{Ir-N}_{\text{iso}})$ etwas höher (15 cm^{-1}) als im FT-RR-Spektrum von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ (Kap. 4.2.3). Dies entspricht der Erwartung, da die (Ir-Ir)-Bindung durch Anlagerung eines anionischen Liganden geschwächt wird, was zu einer Verstärkung der (Ir-N_{iso})-Bindung führt, da Ir^{II} in diesem Fall weniger aus der Ringebene herausgezogen ist. Die hohe Selektivität des RR-Effektes zeigt sich daran, daß bei Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 568,2\text{ nm}$ im Bereich zwischen B⁺- und Seitenbande keine Anregung von $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ zu beobachten ist. Gleichzeitig nimmt die Intensität von $\nu_s(\text{Ir-N}_{\text{iso}})$ stark ab. Trotzdem tritt aber noch $\nu_2+\nu_3$ und der erste Oberton von ν_3 bei 406 und 451 cm^{-1} auf. Die Verschiebung des Metalls in Richtung Ringebene bewirkt eine Aufweitung des pc-Liganden. Aus diesem Grund ist die Linie bei 1497 cm^{-1} (symmetrische (C-N)-Valenzschwingung) gegenüber der im RR-Spektrum von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ um 8 cm^{-1} bathochrom verschoben (Kap 4.2.3). Infolge der hohen Intensität sowie Selektivität der Anregung von $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ bei $\lambda_{\text{exc}} = 676,4\text{ nm}$ muß es eine Koinzidenz mit einem (Ir-Ir)-Übergang geben. Typische ($d\sigma-d\sigma^*$)-Übergänge liegen bei deutlich höherer Energie ($> 30000\text{ cm}^{-1}$) und besitzen teilweise sehr hohe Extinktionskoeffizienten [117]. Sie scheiden also als Ursache für einen RR-Effekt aus, könnten aber durch Überlagerung für das diffuse Erscheinungsbild des Q-Bereichs ($33000-35000\text{ cm}^{-1}$) mitverantwortlich sein. Ein Trip-Multiplett-

Übergang mit Spin-Spin-Kopplung von pc-Triplett-Zuständen mit Multiplizitäten von Ir(II), wie für $[(\text{Irpc}^2)_2]$ postuliert (Kap. 4.2.3), ist wegen der dazu notwendigen hypsochromen Verschiebung dieses Übergangs um ca. 5000 cm^{-1} unwahrscheinlich. Vermutlich fällt die B-Bande mit einem elektronischen Übergang von Ir_2^{4+} zusammen. Die in den UV-Spektren zweikerniger Rhodiumcarboxylate $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$ bei $15000\text{--}18000 \text{ cm}^{-1}$ auftretende Bande (mit Schwingungsfineinstruktur von $\nu_s(\text{Rh-Rh})$, Extinktion < 10000) wurde anhand UV- sowie MCD-Messungen einem $e_g \rightarrow a_{2u} (d\pi^* \rightarrow \sigma^*)$ -Übergang zugewiesen [18, 118].

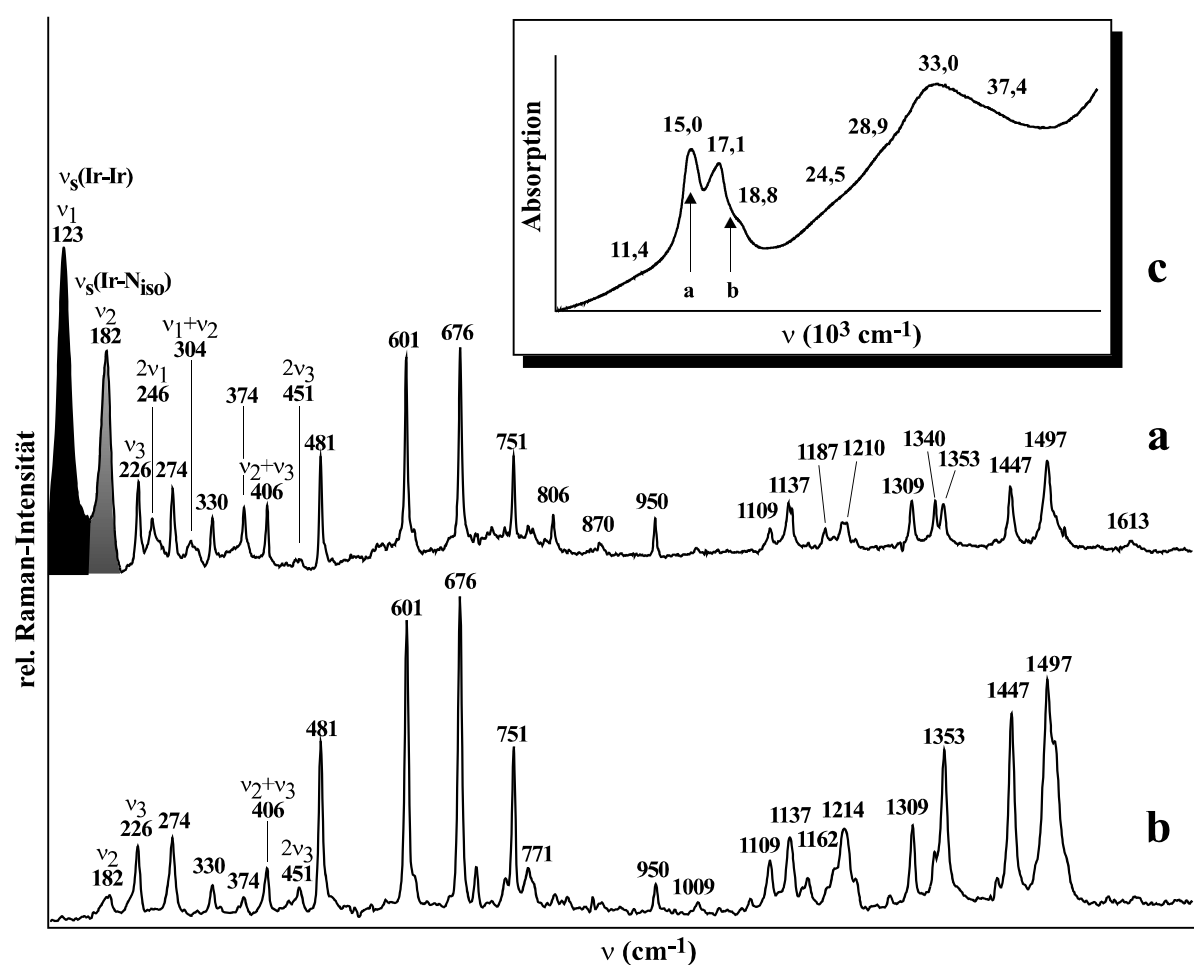


Abb. 27 RR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 676,4$ (a), $568,2$ nm (b)); 80 K, Feststoff UV-Vis-Spektrum (KBr) (c); 295 K

4.3 Oxydationsreaktionen von $[(Mpc^{2-})_2]$

4.3.1 Oxydation von Bis(phthalocyaninato(2-))iridium(II); Darstellung und Eigenschaften von $[{Irpc}^{1,5-}]_2I_x$

Die elektrochemischen Eigenschaften der Bis(phthalocyaninato(2-))metalle(II) des Rhodiums und Iridiums (Kap. 4.2.2), die sich beträchtlich von denen vergleichbarer Monophthalocyaninate unterscheiden [88, 114, 115] haben erste Hinweise auf eine zweistufige Oxydation dieser Dimeren geliefert. Tatsächlich entsteht bei der Synthese durch thermischen Abbau geeigneter Vorläuferkomplexe ja auch immer ein Anteil an gemischtvalentem $[(Mpc^{1,5-})_2]X$ ($M=Rh, Ir$; X = Gegenion), der durch seine charakteristischen Linien im RR-Spektrum identifiziert werden kann. Bedampfen von $[(Irpc^{2-})_2]$ mit Iod bei 50 °C liefert ein metallisch glänzendes, bronzefarbenes Pulver, dessen spektroskopische Daten in Abb. 29 dargestellt sind. Halogenwertbestimmungen und elektronendispersive Röntgenfluoreszenzmessungen (EDX) sprechen für eine Summenformel $[Irpc^{2-}-Irpc^-]I_5 = [{Irpc}^{1,5-}]_2I_5$. Die entsprechende Rhodiumverbindung läßt sich dagegen nicht darstellen. Selbst durch kurzzeitige Einwirkung von Iod bilden sich merkliche Anteile von monomeren $[Rh(I)_2pc^-]$ dessen spektroskopische Eigenschaften ausführlich von *Ostendorp et. al.* beschrieben worden sind [115].

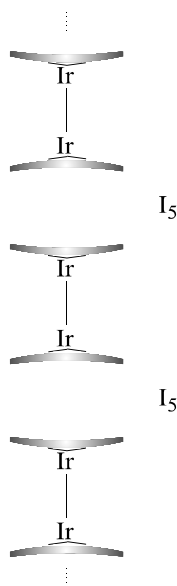


Abb. 28 Kolumnarstruktur von $[{Irpc}^{1,5-}]_2I_5$

Falls die Kristallstruktur von $[\{\text{Irpc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_5$, wie in Abb. 28 gezeigt, aus kolumnaren $[\{\text{Irpc}^{1,5-}\}_2]$ -Baugruppen mit I_5^- -Ketten in den dazwischenliegenden Kanälen besteht, dürfte die Verbindung eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Interessant ist vor allem die Frage, ob es eine merkliche elektrische Leitfähigkeit entlang der (Ir-Ir)-Achse gibt, d. h. ob es eine merkliche d_z^2 -Orbitalwechselwirkung zwischen den Iridiumzentren benachbarter Dimerer gibt.

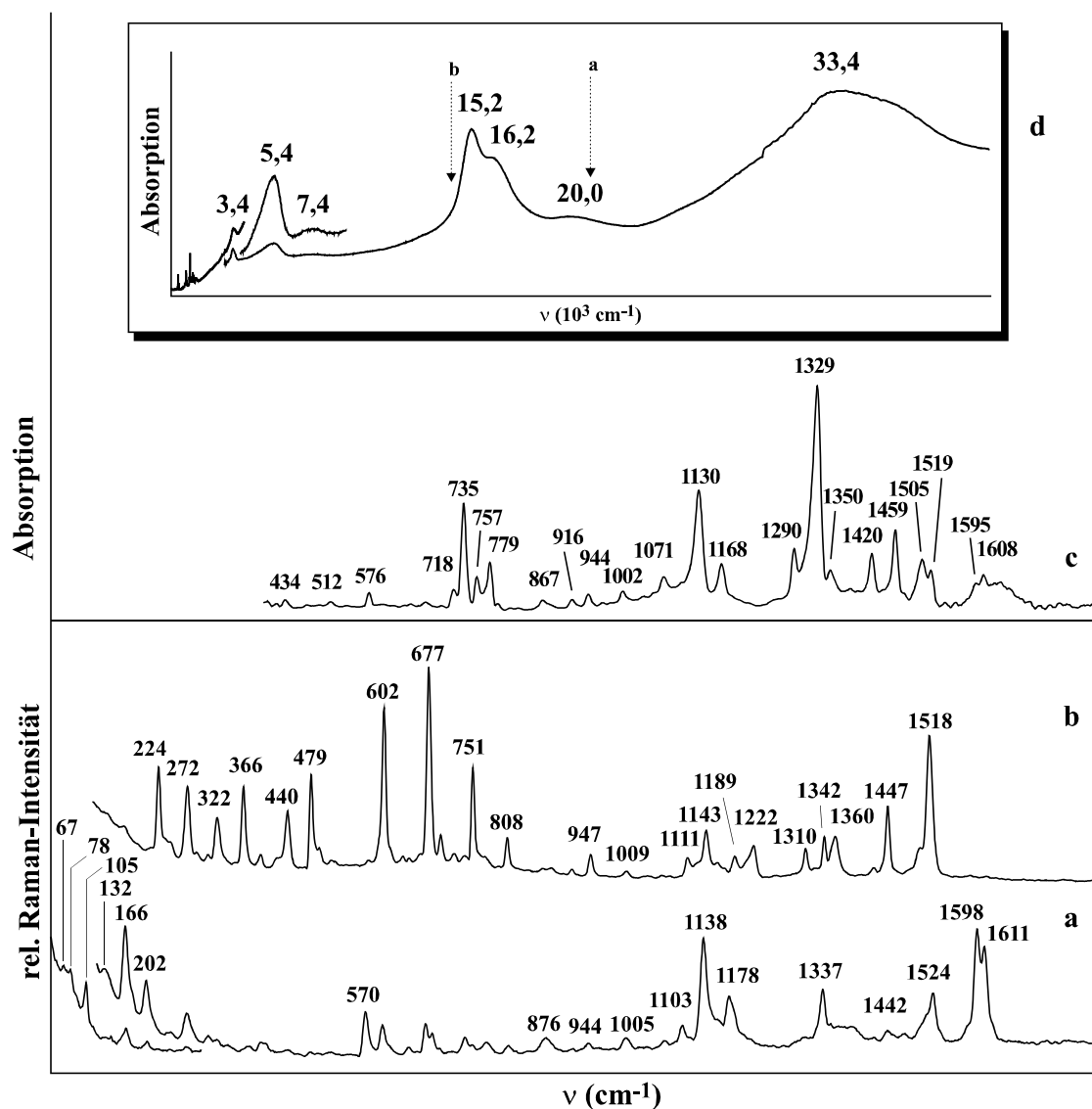


Abb. 29 RR-Spektren von $[\{\text{Irpc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_5$ ($\lambda_{\text{exc}} = 488,0$ (a), 676,4 nm (b); 80 K); MIR-Spektrum (basislinienkorrigiert) von $[\{\text{Irpc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_5$ (c); UV-VIS-NIR-Spektrum von $[\{\text{Irpc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_5$ (in KBr) (d); 295K

$[\{\text{Irpc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_5$ ist unlöslich in allen org. Lösungsmitteln. Die spektroskopische Charakterisierung kann deshalb nur am Feststoff erfolgen. Das Feststoff UV-VIS-NIR-Spektrum (Abb. 29d) ist dem von reinem $[\{\text{Irpc}^{2-}\}_2]$ (Kap. 4.2.3) sehr ähnlich. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, daß schon diese Verbindung zum Teil gemischtvalent vorliegt. Die zwei getrennten Absorptionen bei 15190 und 16180 cm^{-1} werden wie dort der (B $^-$ /B $^+$)-Bande mit Schwingungsfeinstruktur zugeordnet. NIR-Banden bei 5410 und $\sim 7400 \text{ cm}^{-1}$ ("D-Bande") sowie der Übergang bei $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ sind typische Merkmale partielloxydierter zweikerniger Phthalocyaninate [125]. RR- und MIR-Spektren (Abb. 29a-c) sind ebenfalls denen von $[\{\text{Irpc}^{2-}\}_2]$ sehr ähnlich. Insbesondere die hohe Intensität der Banden bei 1329 und 1459 cm^{-1} (MIR) sowie RR-Linien bei 570, 1138 und 1598/1611 cm^{-1} bestätigen das Vorliegen des pc^- -Liganden. Für unterschiedliche Anregungswellenlängen λ_{exc} der RR-Spektren werden deutlich unterschiedliche Anregungsprofile erhalten. Bei Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 676,4 \text{ nm}$ (Abb. 29a, gestrichelte Pfeile im Feststoff-UV-Spektrum) resultiert ein typisches " pc^{2-} "-Spektrum, in dem hauptsächlich die Intensität der (C-C)-Deformationsschwingungen im Bereich von 200 - 800 cm^{-1} durch den RR-Effekt selektiv verstärkt wird. Bei Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 488,0 \text{ nm}$ (Abb. 29b, $\sim 20500 \text{ cm}^{-1}$), die mit dem Elektronenübergang bei $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ koinzidiert, werden Schwingungen des pc^- -Liganden verstärkt. Im unteren Wellenzahlbereich treten drei zusätzliche Linien bei 105, 132, 166 und 202 cm^{-1} auf. Eine Zuordnung der Linien zu $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ und $\nu_s(\text{Ir-N}_{\text{iso}})$ kommt hier nicht in Betracht, da diese nur im langwelligen Frequenzbereich angeregt werden. Vielmehr handelt es sich bei den Linien um Kombinationsbanden und Obertöne der symmetrischen (I-I)-Valenzschwingung der eingelagerten I_3^- und I_5^- -Anionen bzw. Iod-Moleküle, wie sie z.B. auch im RR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{I})_2\text{pc}^-]$ [115] und $[\text{LipcI}]$ [49] auftreten.

4.3.2 Oxydationsreaktionen der Bis(pyridinphthalocyaninato(2-))metalle(II)

Sowohl $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ als auch $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ zeigen im DPV-Experiment zwei quasireversible Oxydationsschritte bei 0,55 und ca. 0,8 V (Kap. 4.2.2). Demnach sollte sich in einer py-haltigen Lösung im ersten Schritt unter Erhalt der Metall-Metall-Bindung ein gemischtvalentes Diphthalocyaninat(1,5-) des Typs $[\{\text{M}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]^+$ bilden, welches sich bei weiterer Oxydation unter Bruch der Metall-Metall-Bindung und Valenzisomerisierung zu einem mononuklearen Acidophthalocyaninat des formal dreiwertigen Metalls, $[\text{M}(\text{py})(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ stabilisiert.

Bei der Oxydation von $[\{\text{M}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit Iod in Pyridin bildet sich beim Erwärmen schnell diamagnetisches $[\text{M}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$. Oxydiert man dagegen unter sonst gleichen Bedingungen bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$, wird trotz der vergleichbaren elektrochemischen Eigenschaften beider Dimere (Kap. 4.2.2) nur im Falle des Iridium-Dimeren zunächst die Stufe des partiell ringoxydierten zweikernigen Komplexes $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]^+$ durchlaufen. Die Formulierung als $\text{pc}^{1,5-}$ soll zum Ausdruck bringen, daß die Oxydation ringgerichtet ist, in dem gemischtvalenten Komplex aber eventuell keine lokalisierten Ladungen vorliegen. Erst bei weiterer Oxydation kommt es zum Bruch der (Ir-Ir)-Bindung mit nachfolgender Valenzisomerisierung, und es entsteht $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$. Oxydiert man $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$, welches man zuvor in einer Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{py}$ (10:1) gelöst hat, in der Kälte mit Iod, fällt $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}_x$ als Iodid mit variablem Iodgehalt sofort fast vollständig aus. $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$ erhält man durch Behandeln von festem $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ mit Ioddampf. Das diamagnetische Komplexsalz ist bei Luftausschluß stabil. Demgegenüber wird die Bildung des gemischtvalenten dinuklearen Rh-Komplexes ebenso wie die eines kationischen Komplexes vom Typ $[\text{M}(\text{py})_2\text{pc}^{2-}]\text{I}$ auch bei niedrigeren Temperaturen bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet. Vielmehr bildet sich in jedem Fall als Endprodukt der Oxydation $[\text{M}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$, das man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als Pyridin-Solvat isoliert. Überschüssiges Iod, welches nicht wie häufig üblich als Iodkette im Kristall gebunden ist [49], läßt sich anders als bei obigem Diphthalocyaninat(1,5-) durch erschöpfende Extraktion mit Ether problemlos entfernen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle fallen durch langsame Diffusion von Ether in die gekühlte Reaktionslösung aus.

Rotviolett $[\text{M}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ löst sich in Dichlormethan, Dimethylformamid und py

gut, in Aceton, Tetrahydrofuran sowie Alkoholen schlecht mit blauer Farbe. Solvatgebundenes Pyridin lässt sich durch Erhitzen auf 130 °C im Vakuum quantitativ entfernen. Interessanterweise wird es auch sehr leicht beim Kontakt des festen Komplexes mit Aceton gegen solvatgebundenes Aceton, erkennbar an den Aceton-spezifischen IR-Banden bei 531 und 1712 cm⁻¹, ausgetauscht. Dadurch kann man die IR-Banden des koordinierten Pyridins bei 689, 1016 und 1448 cm⁻¹, die beim Solvataustausch erhalten bleiben, eindeutig von denen des solvatgebundenen bei 704, 990 und 1436 cm⁻¹, die im übrigen mit denen des freien Pyridins vergleichbar sind, unterscheiden. [M(py)(I)pc²⁻] kommt wegen der beachtlichen Stabilität kaum als Synthone für anders substituierte Gemischtligandkomplexe in Betracht, indem man etwa selektiv den Iododurch einen anderen Acido-Liganden ersetzt.

4.3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung von $\{[Ir(py)pc^{1,5-}]_2\}I$ und $[M(py)(I)pc^{2-}]$ (M = Rh, Ir)

In Abb. 30 sind die Absorptionsspektren von $[M(py)(I)pc^{2-}] \cdot py$ (M = Ir, Rh) vergleichend gegenübergestellt, und zwar ist in Abb. 30a das Spektrum des in einem KBr-Preßling eingebetteten Ir-Komplexes und in Abb. 30b und 30c das Spektrum des in Dichlormethan gelösten Ir- (b) und Rh-Komplexes (c) wiedergegeben. Die Spektren sind typisch für Komplexe mit D_{4h}-Symmetrie, wie man es für solche von Übergangsmetallionen mit einem elektronischen low-spin nd⁶-Grundzustand erwartet. Das Feststoffspektrum ist gegenüber dem des gelösten Komplexes um etwa 500 cm⁻¹ bathochrom verschoben, und der Bereich niedriger Energie (> 4000 cm⁻¹) ist frei von Zusatzbanden. Die nur wenig metallabhängigen Spektren werden dominiert von der sehr intensiven B-Region ($a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$) mit dem 0-0-Übergang bei ~15400 cm⁻¹ und der intensivsten vibronischen Komponente bei ~17100 cm⁻¹. Ihr folgt die Q-Region ($a_{2u}, b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$) bei ~29000 bis 33000 cm⁻¹, über die sich aber offenbar ein (I → M)-Charge-Transfer bei 33500/35300 cm⁻¹ für M = Ir/Rh lagert. Dadurch unterscheidet sich das sonst überwiegend identische Spektrum des Ir- von dem des Rh-Komplexes und die höherenergetischere, allgemein aber nur schwach absorbierende N-Region bei ~35000 cm⁻¹ lässt sich nicht mehr eindeutig identifizieren.

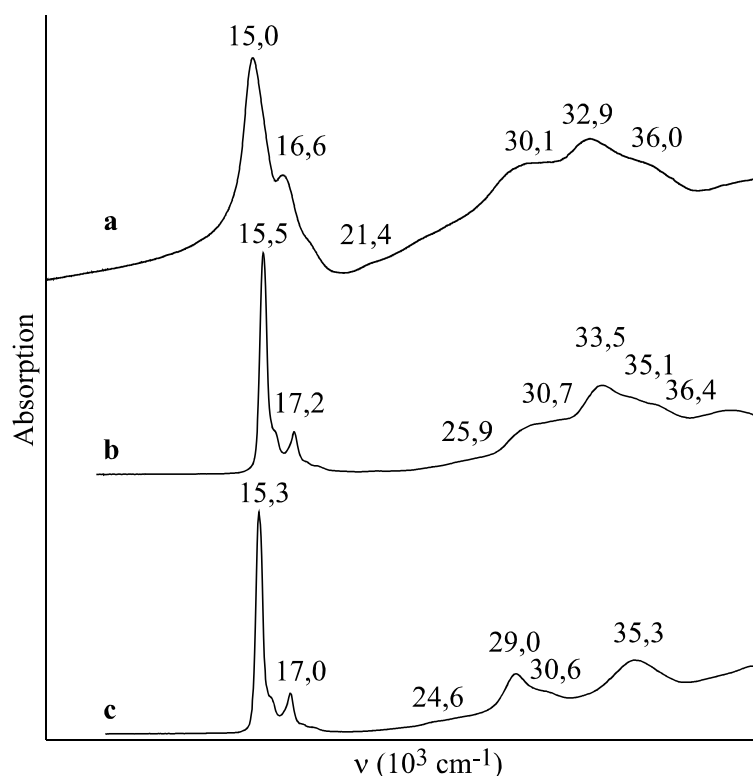


Abb. 30 Absorptionsspektrum von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ eingebettet in einem KBr-Preßling (a) und gelöst in CH_2Cl_2 (b); Absorptionsspektrum von $[\text{Rh}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ gelöst in CH_2Cl_2 ; 295 K

Die Absorptionsspektren von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$ sind in Abb. 31 gezeigt. Neben dem wegen starker Streueffekte nur schwachen Spektrum der in einem KBr-Preßling gemessenen Probe (Abb. 31b) ist zusätzlich ein grundlinienkorrigiertes Spektrum (Abb. 31a) dargestellt. Das Spektrum der in Pyridin gelösten Probe (I) (Abb. 31c) unterscheidet sich von dem der festen (s) im wesentlichen durch eine ungewöhnlich große bathochrome Verschiebung ($\Delta_{s-l} \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$) der einzelnen Absorptionsbanden in der B-Region. Als Ursache der Verschiebung, die für die NIR-Bande bei 5620 cm^{-1} noch weit größer ausfällt, werden besondere strukturelle Einflüsse wie etwa eine eindimensionale Stapelung der molekularen Baugruppen vermutet, die zu ungewöhnlich starken excitonischen Wechselwirkungen innerhalb der Molekülstapel Anlaß geben können. Da der Extinktionskoeffizient der pc^{2-} -Komponente bekanntlich etwa eine Größenordnung größer ist als der der pc^- -Komponente überwiegt in den gemischtvalenten Diphthalocyaninaten erwartungsgemäß die erstere. Demzufolge herrschen die für gewöhnliche Phthalocyaninate(2-)

typischen Absorptionsbereiche ($B \approx 15500 \text{ cm}^{-1}$; $Q \approx 32500 \text{ cm}^{-1}$) noch immer vor. Daneben sind eine Reihe zusätzlicher schwacher Banden vorhanden, von denen diejenigen bei $5620(\text{s})/7980(\text{l})$ und $19800 \text{ cm}^{-1} (\text{s})$ für die Präsenz der pc-Komponente besonders diagnostisch sind. Obwohl eine exakte Beschreibung der Absorptionsspektren gemischt-valenter Diphthalocyaninate(1,5-) noch aussteht, wird die NIR-Bande üblicherweise einem Intervallenz-Übergang zugeordnet. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß eine nahe spektrale Verwandtschaft zu den zahlreich bekannten Diphthalocyaninaten(1,5-) der Lanthanide vorhanden ist [113]. Auffallendster Unterschied ist jedoch die Bande bei $13800/15400 \text{ cm}^{-1}$, die in den Lanthanid-Komplexen offensichtlich auf der höherenergetischen Seite der B-Bereichs auftritt.

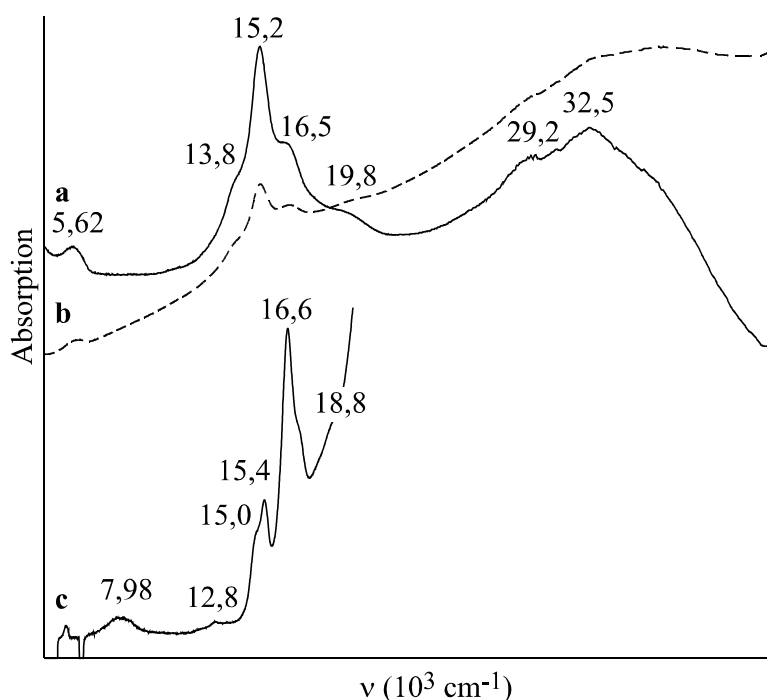


Abb. 31 Absorptionsspektrum von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$: a) eingebettet in einem KBr-Preßling, grundlinienkorrigiert; b) wie (a), unkorrigiert; c) gelöst in iodhaltigem Pyridin; 253 K

Die Schwingungsspektren von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$ (a und b) und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{py}$ (c bis e) sind in Abb. 32 wiedergegeben, und zwar handelt es sich in Abb. 32b, c um IR-Spektren sowie in Abb. 32a, d, e um die ergänzenden RR-Spektren. Letztere weisen für $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$ bei

einer Anregung im Sichtbaren und nahen Infrarot eine geringe Streuintensität auf, und deshalb ist in Abb. 32a nur ein kleiner Ausschnitt des Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrums zwischen 100 und 600 cm^{-1} gezeigt. Es sind hier zwei intensivere Linien bei 139 und 172 cm^{-1} vorhanden, die in Anlehnung an Kap. 4.2.3 der (Ir-Ir)-Valenzschwingung und einer sym. (Ir-N_{iso})-Valenzschwingung des pc^{2-} -Liganden zugeordnet werden. Eine vergleichbar selektiv angeregte Linie bei $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$, die einer sym. Lanthanid-Stickstoff-Valenzschwingung zugeordnet worden ist, beobachtet man gleichfalls in den FT-Raman-Spektren der Diphthalocyaninate(1,5-) der Lanthanide [113].

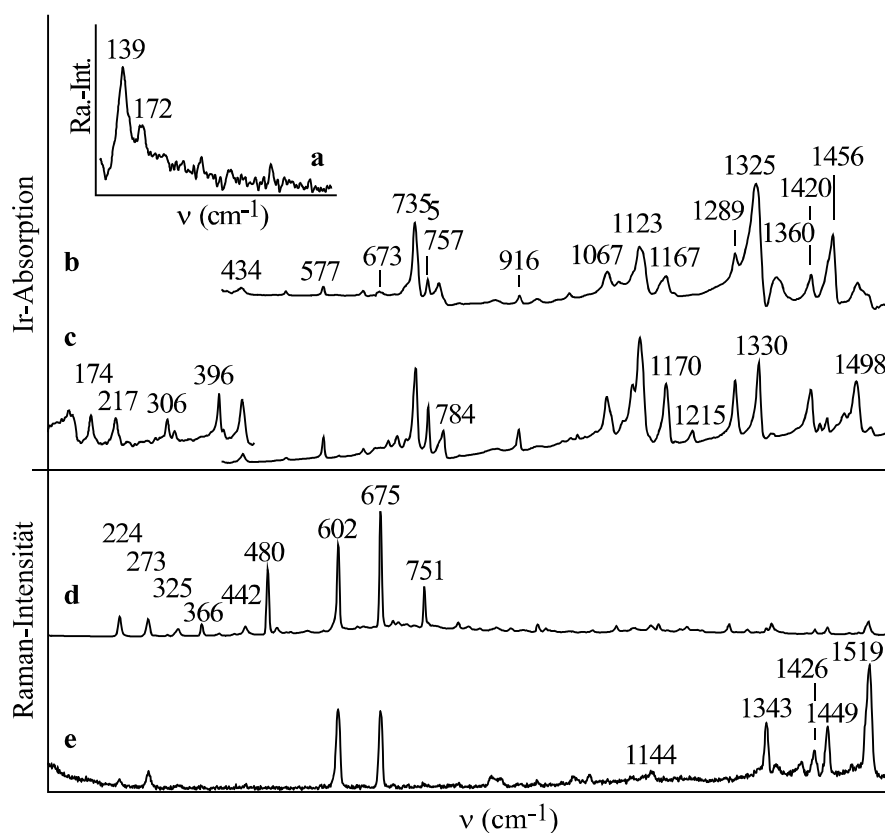


Abb. 32 Schwingungsspektren von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5-}\}_2]\text{I}$: a) FT-RR-Spektrum, $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$, 10 K; b) IR-Spektrum; Schwingungsspektren von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{Ipc}^{2-})\cdot\text{py}]$; c) FIR/IR-Spektrum; d, e) RR-Spektren, $\lambda_{\text{exc}} = 647,1 \text{ nm}$ (d), 488 nm (e), 80 K

Das zugehörige IR-Spektrum in Abb. 32b, welches den Fingerprint-Bereich des pc^- -Liganden zeigt, enthält die typischen Merkmale für die pc^- -Komponente, die bekanntlich in den IR-Spektren gegenüber der pc^{2-} -Komponente überwiegt. Diese Besonderheiten sind im

wesentlichen die im Vergleich zum IR-Spektrum von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2]\cdot\text{py}$ in Abb. 32c geringe Intensität der Banden um 1120, 1289 und 1498 cm^{-1} sowie die hohe Intensität bei 1360 und 1456 cm^{-1} . Im FIR-Spektrum von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2]\cdot\text{py}$ (Abb. 32b) beobachtet man neben verschiedenen Deformationsschwingungen des pc^2 -Liganden insbesondere zwei ausgezeichnete Banden bei 174 und 217 cm^{-1} , die der (Ir-I)- und (Ir- N_{py})-Valenzschwingung zugeordnet werden. Beide Schwingungen sind zwar ebenfalls Raman-aktiv, werden aber wegen des ausgeprägten RR-Effektes, der ausschließlich von den elektronischen Anregungen im B-Bereich des pc^2 -Liganden bestimmt wird, nicht angeregt. In Abb. 32d und e ist der Einfluß dieses RR-Effektes an zwei ausgewählten RR-Spektren veranschaulicht. Ähnlich wie schon mehrfach an anderen Beispielen diskutiert [126], wird bei der Anregung im Maximum des B-Bereichs vornehmlich die Intensität niederenergetischer Deformationsschwingungen ($< 800 \text{ cm}^{-1}$), auf der Flanke zum Q-Bereich dagegen die einiger Valenzschwingungen des pc^2 -Liganden selektiv verstärkt.

4.3.2.2 Kristallstruktur von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2]\cdot\text{py}$

$[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2]\cdot\text{py}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und den Zellparametern enthält Tab. 7; die fraktionellen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Nicht-Wasserstoffatome sind im Anhang abgedruckt. In Abb. 33a - c ist die Molekülstruktur (ohne Solvat) mit der Bezeichnung der Nichtwasserstoffatome, der Angabe ausgewählter gemittelter Atomabstände und Winkel und der vertikalen Auslenkung der Atome aus der "besten" (N_{iso})₄-Ebene (N_{iso} : N1, N3, N5, N7) gezeigt. Hexakoordiniertes Ir^{III} ist von vier N_{iso} -Atomen des pc^2 -Liganden, einem N_{py} -Atom des Pyridins sowie einem I-Atom in *trans*-Anordnung umgeben. Ir^{III} befindet sich im Rahmen der Standardabweichung im Zentrum der (N_{iso})₄-Ebene. Der gemittelte (Ir- N_{iso})-Abstand beträgt 1,995(5) Å, der (Ir- N_{py})- und (Ir-I)-Abstand 2,102(5) Å und 2,6573(6) Å (N_{py} : N9); vergleichbare Abstände sind in der Literatur bekannt [127]. Die Ebene des Pyridin-Liganden steht fast senkrecht zur (N_{iso})₄-Ebene und fast parallel zur (N4-Ir-N8)-Ebene. Die Abstände und Winkel innerhalb des

pc²-Liganden (Abb. 33c) entsprechen in guter Näherung denen anderer Metallphthalocyaninate [128, 185]. Der pc²-Ligand ist nicht planar, sondern zum Iodo-Liganden hin konkav verzerrt ("doming distortion"). Allerdings ist, wie in Abb. 33c angegeben, eine Isoindoleinheit (N5, C10-C17) aufgrund von Kristallpackungseffekten geringfügig entgegengesetzt (konvex) verzerrt. Die Auslenkungen der jeweiligen Atome aus der 'besten' (N_{iso})₄-Ebene sind vermutlich aufgrund von Kristallpackungseffekten verschieden groß und betragen bis zu 0,35 Å (Abb. 33c).

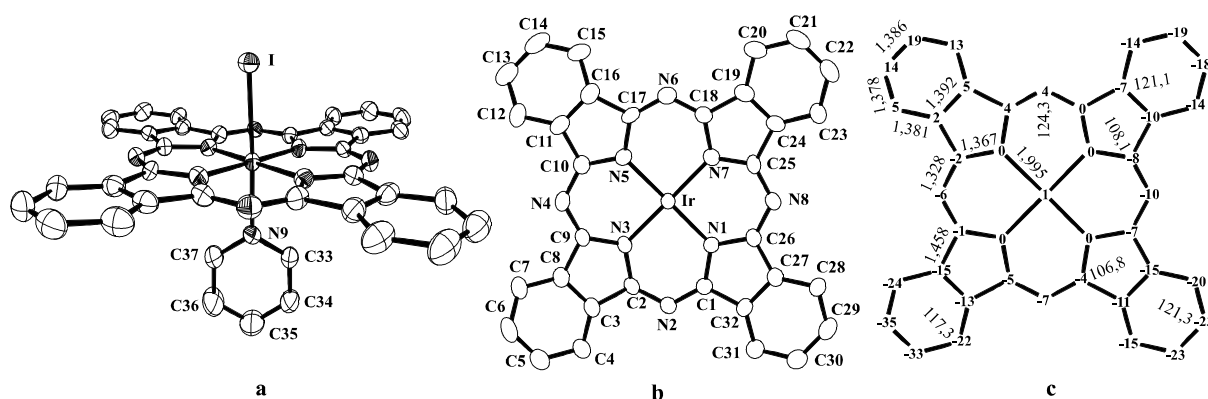


Abb. 33 Molekülstruktur von [Ir(py)(I)pc²⁻] mit Atombezeichnung (ohne H-Atome) (a, b); Angabe ausgewählter gemittelter Strukturparameter der [Irpc²⁻]-Gruppe und der vertikalen Auslenkungen der Atome aus der (N_{iso})₄-Ebene (in 0,01 Å) (c)

Die Kristallpackung in der Elementarzelle ist in Abb. 34 gezeigt. Senkrecht zueinander stehende Schichten der Komplexmoleküle bilden Hohlräume, in denen Pyridin eingelagert ist. Das N-Atom des Solvatmoleküls konnte nicht eindeutig lokalisiert werden. Zur Vereinfachung wurde es während der Strukturverfeinerung als Kohlenstoff behandelt. Die Molekülpackung ist isostrukturell mit der von Pyridincarbonylphthalocyaninato(2-)osmium(II) [35] und Pyridinthiocyanato(S)phthalocyaninato(2-)cobalt(III)-Chloroform [129]. Überraschenderweise kristallisiert ersteres trotz Fällung aus Chloroform solvtfrei, während der Cobalt-Komplex, dessen Zellvolumen übrigens dem des Ir-Komplexes in guter Näherung entspricht, als Chloroform-Solvat vorliegt. Vermutlich ist ein Einschluß von Gastmolekülen im Fall des Os-Komplexes aufgrund des um mehr als 10 % kleineren Zellvolumens ungünstig. Beim derzeitigen Kenntnis-

stand lässt sich dieses unterschiedliche Verhalten jedoch nicht einwandfrei klären. Möglicherweise gestattet die propellerartige Verzerrung des pc^2 -Liganden eine dichtere Packung im Os-Komplex. Ob sich Komplexe vom allgemeineren Typ $[M(L)(X)pc^2]$ im weiteren wegen ihrer mikroporösen Struktur als geeignete Wirte für bedeutsamere als die hier genannten Gastmoleküle erweisen, müsste im Hinblick auf eine potentielle praktische Anwendbarkeit noch untersucht werden.

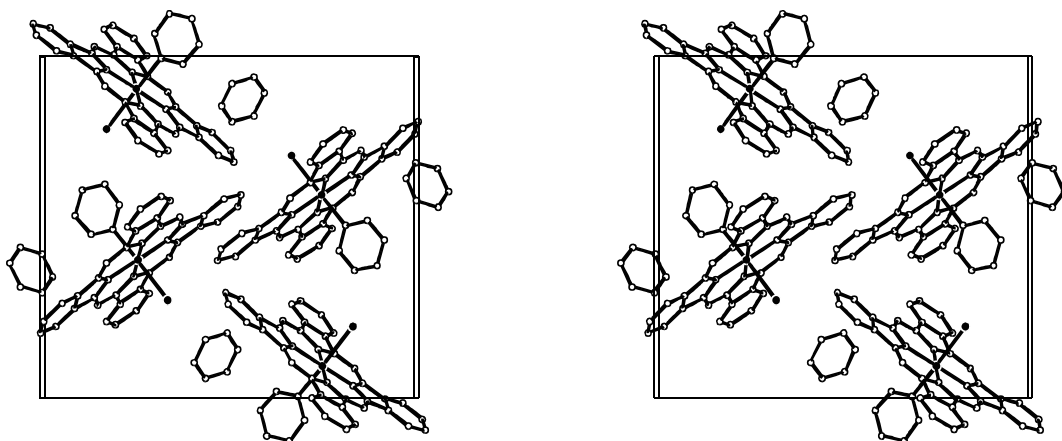


Abb. 34 Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $[Ir(py)(I)pc^2] \cdot py$

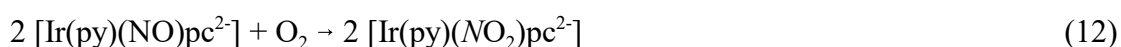
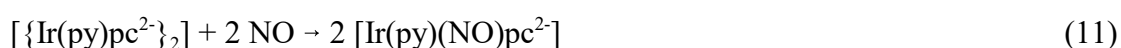
Tab. 7 Ausgewählte kristallographische Daten für $[Ir(py)(I)pc^2] \cdot py$

Summenformel	$C_{42}H_{26}IrN_{10}$	$\rho_{\text{ber}} (\text{g cm}^{-3})$	1,837
Molmasse (g/mol)	989,86	$\mu (\text{mm}^{-1})$	4,673
Kristallsystem	monoklin	Temperatur (K)	173(2)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} (^\circ)$	2,07/25,00
a (Å)	10,258(1)	Scan-Modus	$\omega/2\theta$
b (Å)	17,589(3)	gemessene Reflexe	6606
c (Å)	19,723(2)	unabh. Reflexe	6234
$\beta (^\circ)$	92,95(1)	mit $I > 2\sigma(I)$	6227
V (Å ³)	3553,9(8)	Parameter	488
Z	4	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,0319
F(000)	1888	wR2 $[I > 2\sigma(I)]$	0,0718

4.3.3 Darstellung und Eigenschaften nitrithaltiger Iridiumphthalocyaninate

Das Nitrit-Ion verfügt als ambidenter Ligand über eine ausgesprochen reichhaltige Koordinationschemie, die von Hitchman und Rowbottom vor einiger Zeit umfassend referiert worden ist [130]. Bemerkenswerterweise haben jedoch bislang Nitrit-haltige "Tetrapyrrol"-Komplexe kaum Beachtung gefunden, obwohl gerade derartige Chelatkomplexe beispielsweise als Nitrit-Reduktasen im natürlichen Kreislauf des Stickstoffs eine zentrale Rolle spielen. Für das Verständnis dieser nur teilweise aufgeklärten Nitrit-Reduktion sind Modellkomplexe auf der Basis von Porphyrinen und Phthalocyaninen eine wertvolle Hilfe [131].

$[(\text{Irpc}^2)_2]$ löst sich in Pyridin (py) zunächst als Pyridin-Addukt $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^2\}_2]$ (Gl. 10), welches dann mit Stickstoffmonoxid zu einem Gemisch verschiedener nitrosylhaltiger Ir-Phthalocyaninate(2-), u. a. Pyridinnitrosylphthalocyaninato(2-)iridium ($[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO})\text{pc}^2]$) reagiert (Gl. 11). Eindeutige Hinweise auf Nitrosyl-Komplexe ergeben sich aus den IR-Spektren, in denen man für NO-Valenzschwingungen typische Absorptionen bei 1540, 1650 und 1670 cm^{-1} beobachtet [132]. Diese Komplexe sind extrem luftempfindlich und deshalb einzeln bislang nicht analysenrein isoliert worden. Vielmehr werden sie, wie am Beispiel von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO})\text{pc}^2]$ formuliert, bei Luftkontakt gemäß Gl. 12 momentan zu stabilem, diamagnetischem Pyridinnitrophthalocyaninato(2-)iridium(III) ($[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^2]$) oxidiert.



Ein ähnliches Verhalten ist für die Reaktion von $[(\text{Rhoep}^2)_2]$ (H_2oep : Octaethylporphin) mit NO in Anwesenheit von Sauerstoff beschrieben worden [133]. Die große Reaktivität des NO-Liganden ist verständlich, denn nach *Enemark* und *Feltham* [134] sollte für einen $\{\text{Ir}(\text{NO})\}^8$ -Komplex das (Ir-N-O)-Gerüst gewinkelt sein, eine Annahme, die durch neuere Untersuchungen an strukturell eng verwandten Co-Porphyrinaten gestützt wird, die $\angle(\text{Co-N-O}) = 119,6(4)^\circ$ angeben [132]. In dieser gewinkelten Anordnung ist der NO-Ligand erwartungs-

gemäß einem elektrophilen Angriff des Sauerstoffs leicht zugänglich [135]. $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$ löst sich als Neutralkomplex nur schlecht in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe. Es kristallisiert aus CH_2Cl_2 in Form dünner rotvioletter Plättchen, die sich nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eignen.

$[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ löst sich auch in Dichlormethan nach Zugabe von $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{NO}_2$ oder $(\text{PNP})\text{NO}_2$. Aus der tiefblauen Lösung, erhält man nach Verdünnen mit Ether oder Entfernen des Solvens das jeweilige Komplexsalz von diamagnetischem *trans*-Dinitrophthalocyaninato(2-)iridat(III) ($^{trans}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^-$); (Gl. 13).



Der Mechanismus der Ir-Oxydation ist nicht geklärt. Daher ist nicht auszuschließen, daß auch hier intermediär Nitrosyl- oder, da nicht unter Luftausschluß gearbeitet wird, sauerstoffhaltige Komplexe auftreten. Besonders erwähnenswert ist die Beobachtung, daß man mit $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ eine ligandfreie Vorstufe zur Darstellung von Acidophthalocyaninatoiridaten(III) zur Hand hat, die ansonsten durch eine Halogenid-Substitution der kinetisch äußerst inerten Halogenophthalocyaninatoiridate(III) nur schwer zugänglich sind. $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^-$ ist als $(^n\text{Bu}_4\text{N})$ -schlecht, als (PNP)-Komplexsalz hingegen leicht in Dichlormethan, Aceton oder Dimethylformamid löslich und auch ohne Nitrit-Überschuß stabil.

4.3.3.1 UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$

Abb. 35 zeigt die UV-Vis-Absorptionsspektren einer Dichlormethan-Lösung von $^{trans}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^-$ (a) und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$ (b). Im Sichtbaren sind die Spektren typisch für Phthalocyaninate von Metallionen mit einem elektronischen low-spin- d^6 -Grundzustand [136]. Wie gewöhnlich beobachtet man jeweils eine sehr intensive, schmale B-Bande ($a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$) bei 15550 cm^{-1} , der sich schwache vibronische Banden bei 16200 , 17250 und 18500 cm^{-1} anschließen. Der Q-Bereich, der in Abb. 35b das weitverbreitete Bandendublett bei 29200 und

31900 cm^{-1} noch klar erkennen läßt, ist entgegen der Erwartung in beiden Fällen von einer intensiven breiten Bande mit Maximum bei etwa 34700 cm^{-1} überlagert. Im Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Bishalogeno-Komplexe kommt eine Zuordnung als N-Bande nicht in Betracht, da diese bekanntlich bei etwa 35000 cm^{-1} nur sehr schwach absorbiert. Vielmehr ist der signifikante Einfluß des Nitro-Liganden unverkennbar. Verständlicherweise bieten Übergangsmetallphthalocyaninate eine Reihe zusätzlicher Elektronenanregungen, die Orbitale des Metalls und der Axialliganden involvieren. Neben verschiedenen Ligand \rightleftharpoons Metall-Charge-Transfer-Übergängen müssen hier insbesondere auch am Nitrit lokalisierte spin-erlaubte ($n\text{-}\pi^*$)- und ($\pi\text{-}\pi^*$)-Übergänge berücksichtigt werden, die man im Spektrum des Nitrit-Ions bei 27800, 35700 und 47600 cm^{-1} beobachtet [137]. Aufgrund der Vielfalt der Elektronenanregungen sowie der starken Konfigurationswechselwirkungen ist hier aber augenblicklich ohne Zusatzinformationen etwa aus Resonanz-Raman-Spektren oder magnetischen Zirkular-Dichroismus-Spektren keine sinnvolle Zuordnung möglich.

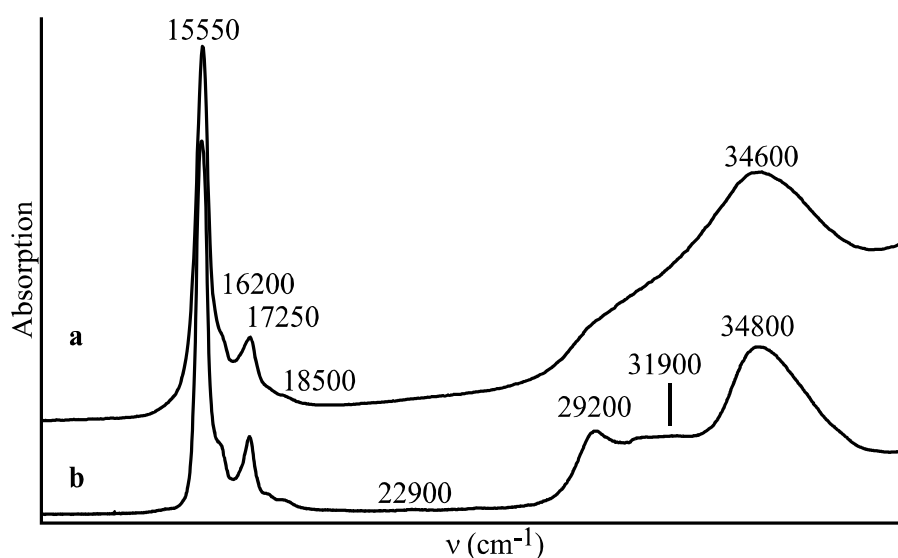


Abb. 35 UV-Vis-Spektrum von $^{trans}\text{[Ir(NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^-$ (a) und $[\text{Ir(py)(NO}_2\text{)pc}^{2-}]^-$ (b) gelöst in CH_2Cl_2 ; 295 K

4.3.3.2 Schwingungsspektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$

Abb. 36 zeigt einen Ausschnitt der Schwingungsspektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$. Die Raman-Spektren, die mit den typischen Linien der verwendeten Laser im Sichtbaren angeregt worden sind, hängen wegen des Resonanz-Raman(RR)-Effektes stark von der jeweiligen Anregungsfrequenz ab. Dieser RR-Effekt wird ausschließlich von den am pc^{2-} -Liganden lokalisierten $(\pi-\pi^*)$ -Übergängen bestimmt, so daß, wie anhand eines ausgewählten RR-Spektrums (Abb. 36a) dargestellt, nur bestimmte pc^{2-} -Gerüstschwingungen selektiv angeregt werden. Eine ähnlich starke Dominanz der komplementären IR-aktiven pc^{2-} -Gerüstschwingungen beobachtet man auch im MIR-Spektrum (Abb. 36b). Dennoch gelingt hier eine sichere Zuordnung der teilweise von pc^{2-} -Schwingungen überlagerten internen Schwingungen der Nitro-Liganden durch Spektren-Subtraktion etwa vom dem des sehr ähnlichen MIR-Spektrums von $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{I})_2\text{pc}^{2-}]$ [88].

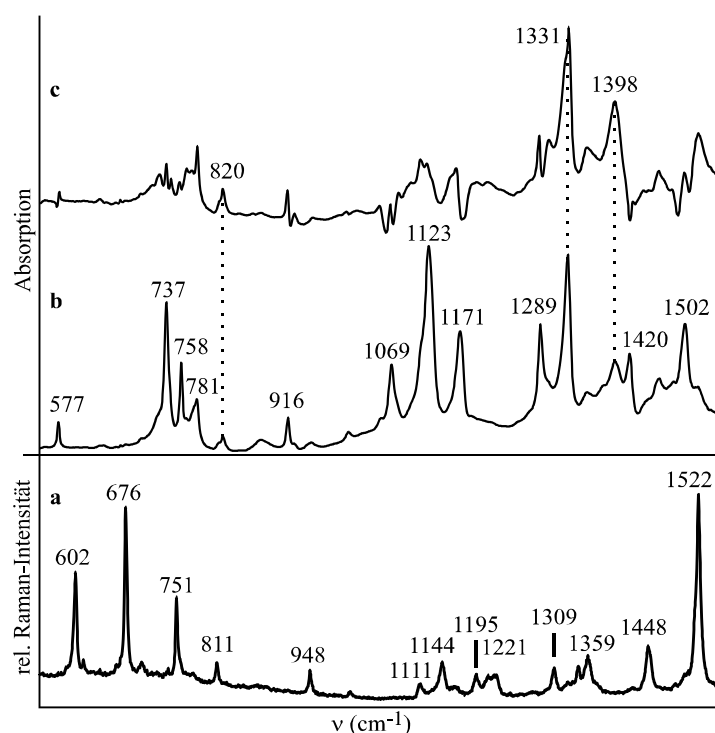


Abb. 36 Schwingungsspektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$; a) RR-Spektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 568,2 \text{ nm}$, 10 K); b) IR-Spektrum; c) Differenz-IR-Spektrum: $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}] - (^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{I})_2\text{pc}^{2-}]$; 295 K

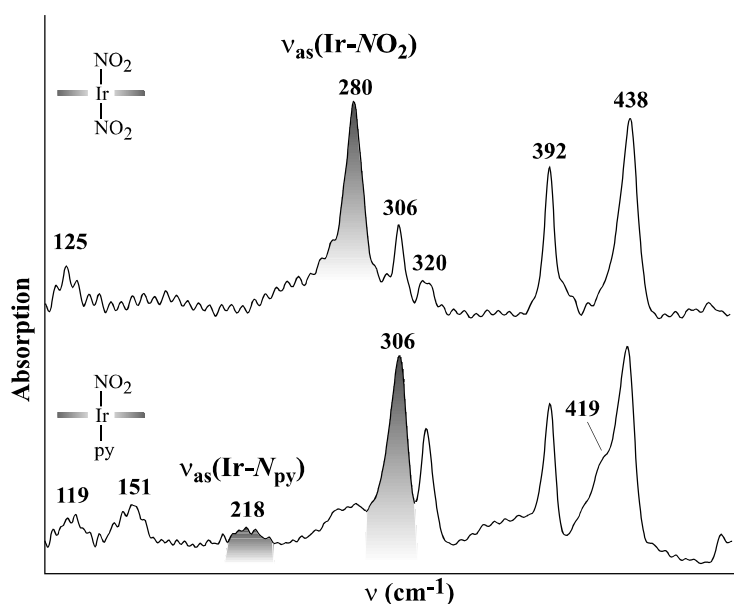


Abb. 37 FIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ und $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$; 295 K

Demnach werden die Banden bei 820, 1331, 1398 cm^{-1} der (O-N-O)-Deformations-schwingung sowie der "symmetrischen" und "antisymmetrischen" (N-O)-Valenzschwingung zugeordnet (Abb. 36c). Die energetische Lage der (N-O)-Valenzschwingungen und ihre Differenz von $\Delta = 67 \text{ cm}^{-1}$ sind ein eindeutiger Hinweis für eine N-Koordination des Nitrits [138]. Interessanterweise entspricht die Differenz Δ der von NaNO_2 , obwohl dessen (N-O)-Valenzschwingungen wohl wegen des etwas längeren (N-O)-Abstandes um 70 cm^{-1} bathochrom verschoben sind [130]. Neben einigen typischen nahezu lagekonstanten pc^{2-} -Deformations-schwingungen bei 305, 320 (schwach), 391 und 436 cm^{-1} (stark) beobachtet man in den FIR-Spektren (Abb. 37) für den Dinitro-Komplex eine charakteristische starke Bande bei 280 cm^{-1} , die der asym. (Ir- NO_2)-Valenzschwingung zugeordnet wird. Im Spektrum von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{NO}_2)\text{pc}^{2-}]$ überlagert $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-NO}_2)$ die pc-Deformationsschwingung bei 306 cm^{-1} , die dadurch stark an Intensität gewinnt. Eine schwache Absorption bei 218 cm^{-1} kann wie auch im Spektrum von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$ (s. o.) $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-N}_{\text{py}})$ zugeordnet werden. Außer der schwachen (O-N-O)-Deformationsschwingung bei 823 cm^{-1} lassen sich jedoch vermutlich wegen der Koinzidenz mit pc^{2-} -Gerüstschwingungen keine (N-O)-Valenzschwingungen sicher nachweisen.

4.3.3.3 Kristallstruktur von ${}^I(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$

${}^I(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (Tab. 8). In Abb. 38a, b ist die Molekülstruktur des Komplexanions mit der Bezeichnung der Nicht-Wasserstoffatome und Angabe der vertikalen Auslenkung der Atome des (Irpc)-Gerüsts aus der $(\text{N}_{\text{iso}})_4$ -Ebene (N_{iso} : N2, N4) gezeigt. Demnach ist der pc^{2-} -Ligand nicht exakt planar, sondern propellerartig deformiert. Eine vergleichbare Verzerrung ist kürzlich für $[\text{Copc}^{2-}]$ durch Neutronenbeugung nachgewiesen worden, und die in Tab. 10 zusammengefaßten strukturellen Daten des pc^{2-} -Liganden stimmen tatsächlich mit denen von Copc^{2-} ebenfalls sehr gut überein [31]. Hexakoordiniertes Ir^{III} ist von vier N_{iso} -Atomen des pc^{2-} -Liganden und den N -Atomen der beiden Nitro-Liganden (N : N5) in *trans*-Anordnung umgeben. Ir^{III} befindet sich im Zentrum der $(\text{N}_{\text{iso}})_4$ -Ebene. Der (Ir- N_{iso})-Abstand beträgt 1,993(3) Å. Im Unterschied zum entsprechenden Dinitro-Komplex von Ru^{II} [140] koordinieren die Nitro-Liganden an Iridium in ekliptischer Anordnung in einem Abstand von 2,189(3) Å, so daß ein stark gestrecktes (IrN_6)-Oktaeder mit typischer D_{4h} -Symmetrie resultiert. Beide (Ir-N)-Abstände entsprechen Erwartungswerten [127]. Die Nitro-Liganden sind fast parallel ($\varphi = 7(1)^\circ$) zur (N1-Ir-N1')-Ebene ausgerichtet. Eine solche Ausrichtung der axialen Liganden bezüglich gegenüberliegender N_{aza} -Atome (N_{aza} : N1, N3) wird häufiger beobachtet und dient sicherlich der Minimierung intramolekularer Wechselwirkungen zwischen dem Makrozyklus und den Axialliganden [141]. Sowohl der (O1- N -O2)-Winkel von $131,7(4)^\circ$ als auch die (N -O1)- und (N -O2)-Abstände, die 1,194(4) Å und 1,042(5) Å betragen, sind für eine Nitro-Koordination eher ungewöhnlich. Dieses gilt insbesondere für die überraschend starke Differenzierung der (N -O)-Abstände, die kaum mit der kleinen Differenz Δ der (N -O)-Valenzschwingungen harmonisiert. Andererseits zeigt der Vergleich der strukturellen Daten verschiedener Nitrite und anderer Nitrit-haltiger Metallphthalocyaninate in Tab. 9, daß schon die Daten für das freie Nitrit eine beträchtliche Schwankungsbreite aufweisen können. Außerdem ist eine charakteristische Korrelation zwischen Koordinationstyp und Struktur unverkennbar. So ist der (N -O)-Abstand in den Nitrito- erwartungsgemäß länger als in den Nitro-Komplexen und besonders bei einzähniger Koordination grundsätzlich stärker differenziert, während sich der in den Nitro-

Komplexen größere (O-N-O)-Winkel umso stärker aufweitet, je kürzer der (N-O)-Abstand ist. Schließlich entspricht auch die Aufweitung des (O-N-O)-Winkels beim Übergang von einem zwei- zu einem dreiwertigen Metallion der Erwartung, obwohl sie auch hier vermutlich wegen der stark unterschiedlichen Metallionen ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ir}^{\text{III}}$) größer als sonst üblich ausfällt [130].

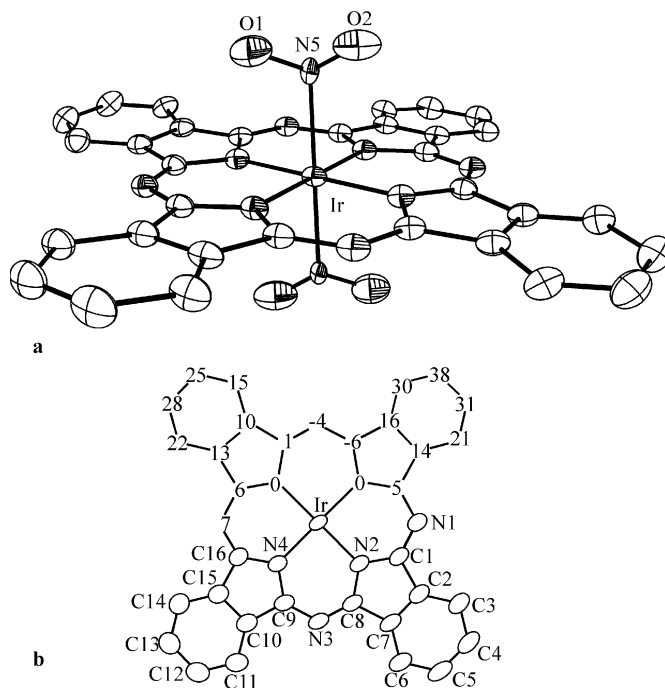


Abb. 38 Molekülstruktur von $\text{trans}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$ mit Atombezeichnung (a, b; ohne H-Atome) und Angabe der vertikalen Auslenkungen der Atome aus der $(\text{N}_{\text{iso}})_4$ -Ebene (in 0,01 Å) für das (Irpc)-Gerüst (b)

Abb. 39 veranschaulicht den schichtartigen Aufbau der Kristallstruktur. Dabei besetzen die Ir-Atome des Anions die Ecken der Elementarzelle, während sich das (PNP)-Kation, welches symmetriebedingt in der eher seltenen exakt *linearen* Konformation vorliegt ($d(\text{P-N}) = 1,545(2)$ Å; $\angle(\text{P-N-P}) = 180^\circ$), in deren Zentrum befindet. Die Kristallpackung, die von den intermolekularen Kontakten der voluminösen Kationen und Anionen bestimmt wird, bedingt aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen der aromatischen π -Systeme eine geringe Überlappung benachbarter pc^{2-} -Liganden. Die Überlagerung von zwei Benzoringen der Komplexanionen ist in Abb. 40 verdeutlicht und, wie in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel zu entnehmen, ein überaus häufig anzutreffendes Phänomen [139]. Allerdings ist der

kürzeste intermolekulare (C-C)-Abstand zwischen zwei benachbarten Benzosubstituenten ($d(\text{C15-C11}') = 3,64(1) \text{ \AA}$) zu lang, um in Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des festen Komplexsalzes signifikante excitonische Wechselwirkungen zu erlauben.

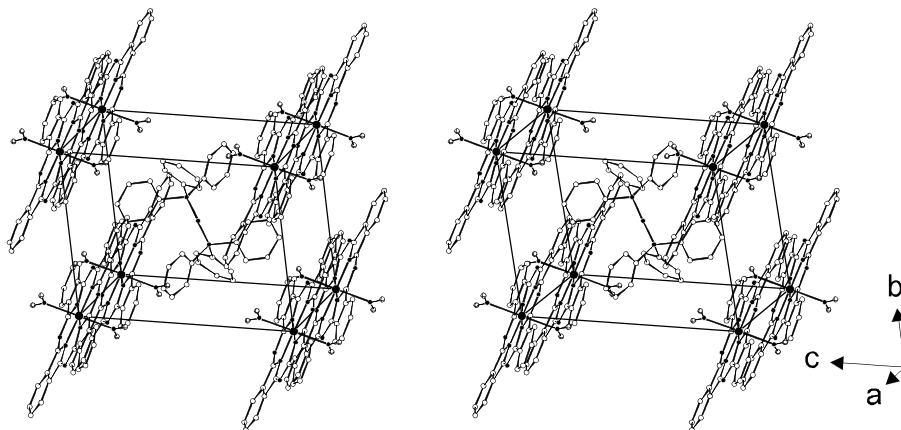


Abb. 39 Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $l(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$

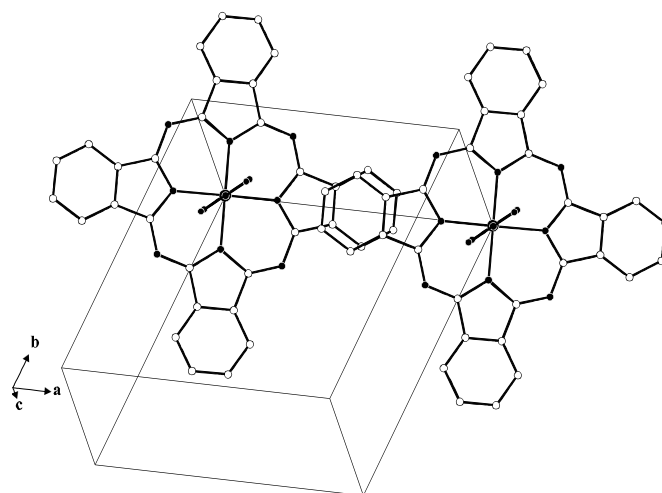


Abb. 40 Überlappung der $^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^-$ -Anionen (Ansicht entlang der $(\text{O}_2\text{N-Ir-NO}_2)$ -Achse)

Tab. 8 Ausgewählte kristallographische Daten für ${}^l(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$

Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{IrN}_{11}\text{O}_4\text{P}_2$	F(000)	670
Molmasse (g/mol)	1335,30	$\rho_{\text{ber}} (\text{g cm}^{-3})$	1,569
Kristallsystem	triklin	$\mu (\text{mm}^{-1})$	2,482
Raumgruppe	$\text{P } \bar{1}$ (Nr. 2)	Temperatur (K)	173(2)
a (Å)	10,649(1)	$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} (^\circ)$	2,21/25,01
b (Å)	12,357(1)	Scan-Modus	$\omega/2\theta$
c (Å)	12,841(1)	gemessene Reflexe	5264
$\alpha (^\circ)$	75,47(1)	unabh. Reflexe	4970
$\beta (^\circ)$	67,88(1)	mit $I > 2\sigma(I)$	4943
$\gamma (^\circ)$	65,31(1)	Parameter	464
V (Å ³)	1413,5(2)	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,0246
Z	1	wR2 $[I > 2\sigma(I)]$	0,0657

Tab. 9 Strukturelle Daten für Nitrit und an Metallphthalocyaninate koordiniertes Nitrit.

Komplex	Koordinationstyp	d(N-O) [Å]	(O-N-O) [°]	Lit.
NaNO_2	ionisch	1,240(3) ^c	114,9(5)	[142]
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{NO}_2$	ionisch	1,084(4) ^c	141(1)	[143]
$[\text{Zn}(\text{ONO})\text{pc}^{2-}]^-$	nitrito	1,200(3) / 1,234(3)	116,6(2)	[144]
${}^{\text{trans}}[\text{Al}(\text{ONO})_2\text{pc}^{2-}]^-$	nitrito	1,221(4) / 1,277(4)	114,3(3)	[128]
${}^{\text{trans}}[\text{Cr}(\text{ONO})_2\text{pc}^{2-}]^-$	nitrito	1,205(2) / 1,307(2)	113,7(2)	[185]
${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{O}_2\text{N})_2\text{pc}^{2-}]^-$	nitrito	1,23(1) / 1,25(1)	111(1)	[27]
${}^{\text{trans}}[\text{Ru}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^{2-}$	nitro(s) ^a	1,231(7) ^c	118,5(5)	[140]
${}^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]^-$	nitro(e) ^b	1,194(4) / 1,042(5)	131,7(4)	[dA]

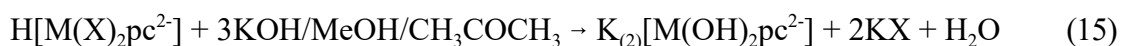
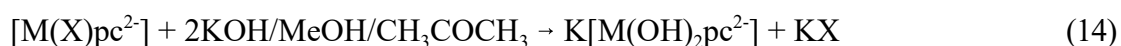
^a) s: gestaffelt; ^b) e: ekliptisch; ^c) gemittelte Werte; dA: diese Arbeit

Tab. 10 Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für $l(\text{PNP})^{\text{trans}}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^{2-}]$

Ir-N2	1,993(2)	O2-N5-O1	131,7(4)
Ir-N5	2,189(3)	O2-N5-Ir	115,9(3)
N5-O2	1,042(5)	O1-N5-Ir	112,3(2)
N5-O1	1,194(4)	C1-N1-C16	124,0(3)
N1-C1	1,323(4)	C1-N2-C8	110,2(3)
N1-C16	1,331(4)	C1-N2-Ir	124,8(2)
N2-C1	1,368(4)	C8-N2-Ir	124,9(2)
N2-C8	1,372(4)	C8-N3-C9	123,9(3)
N3-C8	1,321(4)	C16-N4-Ir	124,9(2)
N3-C9	1,333(4)	N1-C1-N2	128,1(3)
N4-C9	1,363(4)	N1-C1-C2	123,9(3)
N4-C16	1,365(4)	N2-C1-C2	108,0(3)
C1-C2	1,454(4)	C7-C2-C3	121,2(3)
C2-C7	1,388(5)	C7-C2-C1	107,1(3)
C2-C3	1,393(5)	C3-C2-C1	131,7(3)
C3-C4	1,382(5)	C4-C3-C2	117,4(4)
C4-C5	1,382(7)	C3-C4-C5	121,5(4)
C5-C6	1,389(6)	C4-C5-C6	121,7(4)
C6-C7	1,394(5)	C5-C6-C7	117,0(4)
C7-C8	1,462(4)	C2-C7-C6	121,3(3)
C9-C10	1,456(5)	C2-C7-C8	107,2(3)
C10-C11	1,383(5)	C6-C7-C8	131,6(3)
C10-C15	1,394(5)	N3-C8-N2	128,1(3)
C11-C12	1,374(6)	N3-C8-C7	124,4(3)
C12-C13	1,388(6)	N2-C8-C7	107,5(3)
C13-C14	1,386(6)	C11-C10-C15	121,2(3)
C14-C15	1,388(5)	C12-C11-C10	117,7(4)
C15-C16	1,453(5)	C11-C12-C13	121,5(4)
P-N6	1,545(1)	C14-C13-C12	121,2(4)

4.4 Reaktionen von Übergangsmetallphthalocyaninaten mit alkoholischer Hydroxid-Lösung; Eigenschaften von Hydroxomethoxophthalocyaninato(2-)iridat(III)

Von den Reaktionen zur Darstellung löslicher Metallphthalocyaninate nimmt die Umsetzung mit Hydroxid in alkoholischer Lösung eine herausragende Stellung ein. Man nimmt an, daß sich gemäß Gl. 14 und 15 unter Verwendung einer Mischung von Methanol/Aceton die Dihydroxophthalocyaninato(2-)metallate bilden, die sich als hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese weiterer Acidophthalocyaninato(2-)metallate eignen.



Die so gebildeten Komplexe lassen sich als Tetra(n-butyl)ammonium-Salze durch Verdünnen mit Ether oder Zugabe von Wasser leicht als rotviolette Feststoffe isolieren.

Wie sich inzwischen herausgestellt hat, sind die obigen Annahmen nur bedingt korrekt. So ist beispielsweise der entsprechende Os^{II}-Komplex kürzlich von *Schlehahn* als $[Os(OCH_3)_2pc^{2-}]^{2-}$ identifiziert worden, und die in früheren Arbeiten als $\nu_{as}(M-OH)$ und $\nu_{as}(O-H)$ bezeichneten Schwingungsbanden bei ~ 500 und $\sim 2700-2800\text{ cm}^{-1}$ werden nun als $\nu_{as}(M-OCH_3)$ und $\nu_{as}(C-H)_{OCH_3}$ gedeutet [110]. Weiterhin wird eine MIR-Bande bei $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{as}(C-O)_{OCH_3}$ zugeordnet. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ist jetzt anhand einer Röntgenstrukturanalyse von $(PNP)[Fe(OCH_3)_2pc^{2-}]$ bestätigt worden [147]. Tatsächlich handelt es sich wohl bei fast allen bisherigen "Dihydroxo"-Komplexen, insbesondere bei denen der Eisengruppe, eher um Dimethoxo-Komplexe, da sie allesamt die gleichen spektroskopischen Merkmale aufweisen [146]. Die Darstellung gemischter Hydroxomethoxo-Komplexe ist aber auch möglich, wie die unten diskutierte Röntgenstrukturanalyse von $(^nBu_4N)[Ir(OCH_3)(OH)pc^{2-}]$ bestätigt. Das strukturell aufgeklärte Dihydroxophthalocyaninato(2-)germanium(IV) $[Ge(OH)_2pc^{2-}]$ zeigt eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [148]. Bei seiner Darstellung ist aber keine alkoholische Lösung verwendet worden, und so bleibt die Frage offen, ob in diesem Fall auch ein Alkoholatligand koordiniert werden könnte.

Die IR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{OCH}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ (a), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ (b) und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^{2-}]$ (c) sind in Abb. 41 vergleichend gegenübergestellt. Charakteristisches Merkmal für den Methoxo-Liganden ist $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{OCH}_3}$, das bei allen Komplexen bei 2760 cm^{-1} absorbiert. Aus der Intensität läßt sich aber kein Rückschluß auf die Anzahl der koordinierten Alkoholatliganden ziehen wie das Beispiel von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^{2-}]$ (c) belegt. Die (M-O)-Bindung hat offensichtlich nur σ -Charakter. Die Lagekonstanz von $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{OCH}_3}$ ergibt sich aus dem Fehlen von π -Rückbindungsanteilen sowie der Tatsache, daß die Methylgruppe nicht direkt an das Metall gebunden ist. Im Spektrum des Kobalt- und Eisenkomplexes tritt eine weitere intensive Absorption bei $1055/1053\text{ cm}^{-1}$ auf. Hier handelt es sich um $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ des komplexgebundenen Methanolats. Sie ist beim Iridium nicht oder nur als schwache Schulter überlagert von der Bande bei 1068 cm^{-1} zu erkennen. Die (M-O)-Valenzschwingung liegt bei allen drei Komplexen um $\sim 500\text{ cm}^{-1}$.

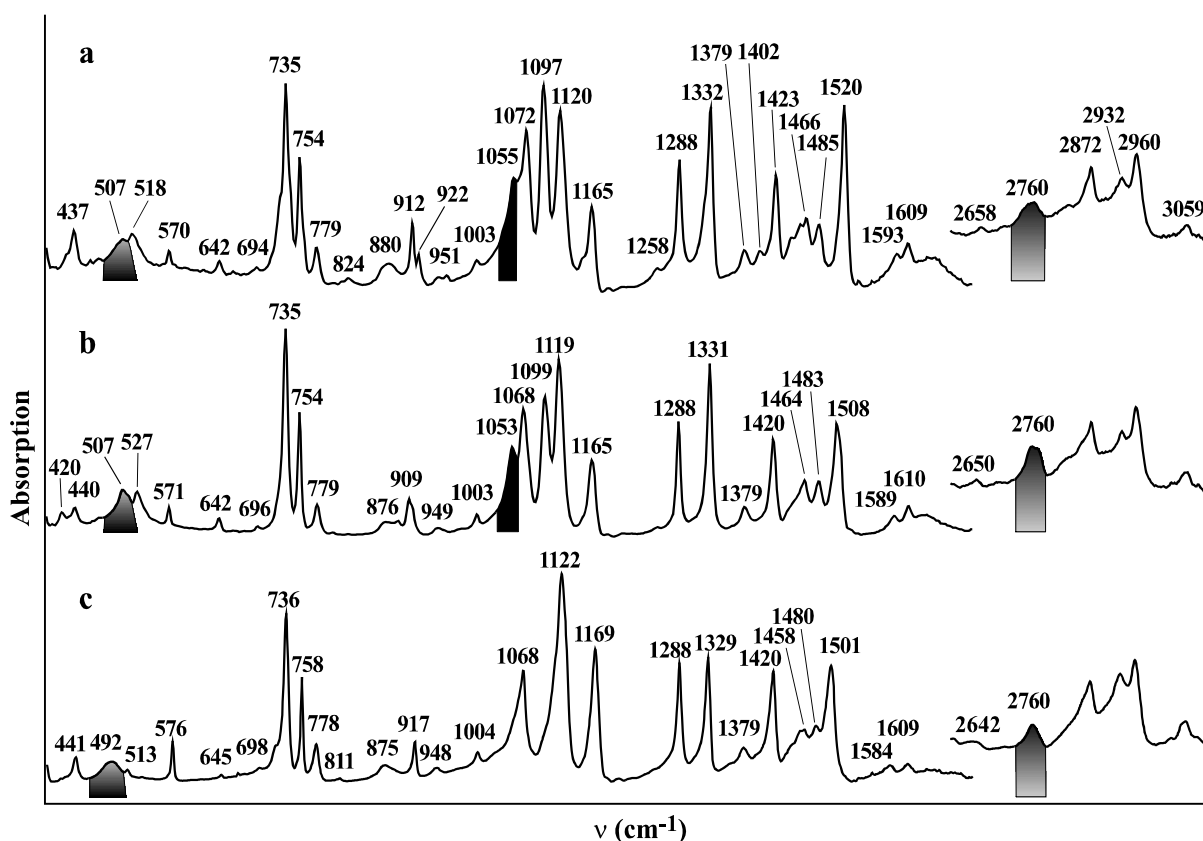
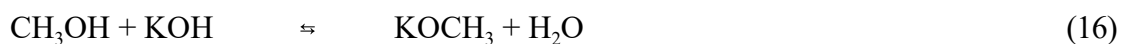


Abb. 41 MIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{OCH}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ (a), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ (b) [146] und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^{2-}]$ (c); 295 K

Beim Kobalt- und Eisenkomplex kommt es zu einer Schwingungskopplung von $\nu_{\text{as}}(\text{M-O})$ (507 cm^{-1}) mit einer pc-Deformationsschwingung gleicher Rasse ($518/527\text{ cm}^{-1}$), die auf Kosten von $\nu_{\text{as}}(\text{M-O})$ deutlich an Intensität gewinnt. Ähnliche Schwingungskopplungen werden auch für die Di(chloro)-Komplexe der Eisen- und Kobaltreihe beobachtet [158, 88, 89]. Sie treten aber bevorzugt bei Phthalocyaninaten des Typs *trans*- MN_4X_2 auf, d. h. bei axialer Koordination zweier identischer Liganden. Das Fehlen der Kopplung im Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^{2-}]$ (c) ($\nu_{\text{as}}(\text{Ir-O}) = 492\text{ cm}^{-1}$) kann also als Anzeichen für gemischte axiale Koordination gedeutet werden.

Interessant bleibt die Frage, weshalb die Bildung von Dimethoxophthalocyaninato(2-)metallaten gegenüber der Koordination von Hydroxid bevorzugt ist. Bislang ist offensichtlich unter Vernachlässigung der pK_s -Werte immer davon ausgegangen worden, daß sowohl eine methanolische Tetra(n-butyl)ammoniumhydroxid-, als auch Kaliumhydroxidlösung hauptsächlich Hydroxid-Ionen enthält. Dies ist aber für Methanol nicht der Fall. Berücksichtigt man die Säurestärke der Alkohole (Tab. 11), erkennt man, daß das in Gl. 16 beschriebene Gleichgewicht bei äquimolarer Ansatzmenge dazu führt, daß in derartigen Lösungen Hydroxid- und Methoxid-Ionen etwa im Verhältnis von 1:1 vorliegen.



Das Gleichgewicht kann z.B. durch großen Methanolüberschuß, Entfernen des gebildeten Wassers und bessere Löslichkeit von Tetra(n-butyl)ammoniumhydroxid in CH_3OH auf die Produktseite verschoben werden. In jedem Fall enthält eine $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{Aceton}$ -Lösung einen sehr großen Anteil Methoxid-Ionen. Bei länger-kettigen Alkoholen mit größeren pK_s -Werten liegt das Gleichgewicht mehr auf der Eduktseite. In diesem Fall lassen sich neben den Alkoxo- auch Hydroxokomplexe nachweisen, wie Untersuchungen zur Reduktion von $[\text{Fe}(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ in anaerober $\text{KOH}/\text{Isopropanol}$ -Lösung zeigen [111].

Tab. 11 pKs-Werte von Wasser und einigen Alkoholen [144]

Säure	pK _s
H ₂ O	15,7
CH ₃ OH	15,5
CH ₃ CH ₂ OH	15,9
(CH ₃) ₂ CHOH	17,1
CH ₃) ₃ COH	18,0

Aufgrund des induktiven Effektes der Methylgruppe ist Methanolat etwas nukleophiler als das Hydroxid-Ion und reagiert deshalb schneller mit elektrophilen Zentren. Auf der anderen Seite ist die (Metall-OH)-Bindung vermutlich thermodynamisch stabiler, was sich in einem etwas geringeren Abstand (s. u.) bemerkbar macht, so daß bei sehr langsamer Kristallisation zumindestens auch gemischte Hydroxomethoxo-Komplexe erhalten werden können. Eine umfassende Charakterisierung von Dihydroxophthalocyaninato(2-)metallaten(II/III), die man durch Umsetzung von Metallphthalocyaninaten in nichtalkoholischen Lösungsmitteln mit OH⁻-Ionen erhalten könnte, steht noch aus.

4.4.1 Kristallstruktur von (nBu₄N)[Ir(OCH₃)(OH)pc²⁻]-CH₃OH

(nBu₄N)[Ir(OCH₃)(OH)pc²⁻] kristallisiert monoklin als Methanolsolvat in der für (nBu₄N)-Salze von Metallphthalocyaninaten nicht ungewöhnlichen Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und den Zellparametern enthält Tab. 12. Die Kristallstruktur (Abb. 42c) zeigt mit ihrem schichtartigen Aufbau von diskreten seitlich versetzten und gegeneinander verkippten Anionenschichten, zwischen die Stränge von Tetra(n-butyl)ammoniumionen eingelagert werden, das übliche Bild für Komplexsalze dieser Verbindungsklasse [140].

In Abb. 42a,b ist die Molekülstruktur mit der Bezeichnung der Nicht-Wasserstoffatome und eine seitliche Ansicht des Anions dargestellt. Iridium(III) koordiniert vier N_{iso}-Atome des pc-Liganden (N_{iso}: N1, 3, 5, 7), O1 des Hydroxo- sowie O2 des Methoxoliganden.

Das (O1-Ir-O2)-Bindungsgerüst ist mit einem Winkel von 176,7(3) ° fast linear. Der gemittelte (Ir-N_{iso})-Abstand beträgt 1,982(7) Å, d(Ir-O1) = 2,042(6) und d(Ir-O2) = 2,061(7) Å. Alle drei Abstände liegen im Erwartungsbereich [150]. Es wird eine schwache konkave Verzerrung des pc²-Liganden beobachtet (Abb. 42b). Drei Isoindolgruppen sind auf die Seite des Methoxo-Liganden gerichtet; nur eine Gruppe zeigt in Richtung des Hydroxids. Die größte Abweichung aus der “besten” N_{iso}-Ebene beträgt dabei 0,42 Å für C20. Konkave “regenschirmartige” Verzerrungen des pc-Makrozyklus treten oft bei Diphthalocyaninaten durch sterische Abstoßung der großen pc-Liganden [125] oder dann auf, wenn bei oktaedrisch koordinierten Komplexen durch stark unterschiedliche Axialliganden das Zentralatom in Richtung des stärker bindenden Liganden aus dem pc-Ring verschoben ist [110, 152, 153]. In diesem Fall ist die konkave Verzerrung auf die räumliche Wechselwirkung des pc-Liganden mit drei Butylresten des Tetra(n-butyl)ammoniumkations zurückzuführen. Dieselben Seitenketten flankieren den Hydroxo-Liganden; die kürzesten Abstände betragen d(C34-O1) = 3,37 Å, d(C39-O1) = 3,48 Å und d(C46-O1) = 3,28 Å. Diese Abstände sind zu lang, um eine signifikante Wechselwirkung der Alkylwasserstoffatome mit O1 zu ermöglichen.

Tab. 12 Ausgewählte kristallographische Daten für (nBu₄N)[Ir(OCH₃)(OH)pc²] \cdot CH₃OH

Summenformel	C ₅₀ H ₆₀ IrN ₉ O ₃	ρ_{ber} (g cm ⁻³)	1,498
Molmasse (g/mol)	1027,30	μ (mm ⁻¹)	3,004
Kristallsystem	monoklin	Temperatur (K)	173(2)
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}$ (°)	2,08/24,96
a (Å)	12,510(1)	Scan-Modus	$\omega/2\theta$
b (Å)	19,561(3)	gemessene Reflexe	7624
c (Å)	18,489(2)	unabh. Reflexe	7238
β (°)	90,418(8)	mit $I > 2\sigma(I)$	4445
V (Å ³)	4524,3(9)	Parameter	573
Z	4	R ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0511
F(000)	2068	wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1297

Das Wasserstoffatom des Hydroxo-Liganden ist nicht zu lokalisieren. Komplexgebundenes Methanolat orientiert sich über N_{iso} des pc-Liganden ($\varphi(\text{N7-Ir-O2-C33}) = 10,2(1)^\circ$). Das Wasserstoffatom H1 des solvatgebundenen Methanols bildet eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu O2 des Methoxo-Liganden. Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen O2 und O3 beträgt nur 2,59(1) Å. Die Wasserstoffbrücke ist mit $\angle(\text{O2-H1-O3}) = 148,6(1)^\circ$ gewinkelt; H1 befindet sich näher an O3 des Solvatmoleküls ($d(\text{H1-O3}) = 1,05(1) \text{ Å}$, $d(\text{H1-O2}) = 1,55(1) \text{ Å}$). Die (C-O)-Abstände innerhalb des Methoxo-Liganden und des Methanolmoleküls sind mit 1,37(1) und 1,35(2) Å fast identisch. Der (Ir-O2-C33)-Winkel von 117,3(7)° ist vermutlich aufgrund der sterischen Abstoßung durch das Solvat etwas kleiner als in (PNP)[Fe(OCH₃)₂pc²⁻] (~123°) [147]. Die übrigen Abstände und Winkel innerhalb des Anions entsprechen den üblichen Werten. Fraktionelle Atomkoordinaten von (nBu₄N)[Ir(OCH₃)(OH)pc²⁻]·CH₃OH sowie isotrope Temperaturfaktoren sind im Anhang aufgeführt.

4.5 Darstellung und Eigenschaften der Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Co, Rh und Ir

Die Synthese der Phthalocyaninatometallate(I) von Co, Rh, Ir ($[M^Ipc^{2-}]$) gelingt problemlos durch die Reduktion entsprechender höhervalenter Ausgangskomplexe mit Boranat in nicht-wässriger alkalischer Lösung. Als Vorstufen eignen sich Halogeno-Komplexe der formal dreiwertigen Metallionen wie $(Kat)[M(X)_2pc^{2-}]$ ($Kat = ^nBu_4N^+$, H^+ ; $X = Cl, Br, I$) oder die Metallphthalocyaninate $[Copc^{2-}]$, $[(Rhpc^{2-})_2]$ und $[(Irpc^{2-})_2]$ selbst. Während $[Copc^{2-}]$ bereits bei 20 °C durch $(^nBu_4N)BH_4$ in Aceton unter Luftausschluß reduziert wird, erfordern die schwereren Homologen drastischere Reaktionsbedingungen. Die quantitative Reduktion gelingt hier in siedendem Natriumisopropylat/Isopropanol mit $(^nBu_4N)BH_4$. Der besondere Vorteil der stark basischen Reaktionslösung beruht auf ihrer großen Reduktionswirkung sowie auf der wirksamen Verhinderung der Bildung entsprechender stabiler Rh^{III} - und Ir^{III} -Hydridkomplexe. Im Unterschied zu $[Copc^{2-}]$ sind Lösungen der Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Rh und Ir an der Luft einige Zeit stabil. Aus den Lösungen lassen sich die Anionen als $(^nBu_4N)$ -Komplexsalze durch Zugabe von Ether ($(^nBu_4N)[Copc^{2-}]$, grün) bzw. von Wasser im Falle der Rh^I - und Ir^I -Komplexe als rotviolette, feinkristalline Niederschläge isolieren. Die drei Komplexsalze sind der Erwartung entsprechend diamagnetisch. Festes $(^nBu_4N)[Copc^{2-}]$ ist nur unter Sauerstoff-Ausschluß beständig, während die Rh^I - und Ir^I -Salze an Luft beständig sind. Alle drei Salze lösen sich, gegenüber Oxydation geschützt, gut in den üblichen bevorzugt halogenfreien organischen Lösungsmitteln.

4.5.1 Die spektroskopischen Eigenschaften von $(^nBu_4N)[Mpc^{2-}]$ ($M = Co, Rh, Ir$)

In Abb. 43 sind die Absorptionsspektren einer Lösung von $[Mpc^{2-}]$ in Aceton ($M = Co$, b) bzw. Isopropanol (Rh (c); Ir (d)) dem Absorptionsspektrum von festem $(^nBu_4N)[Copc^{2-}]$ (a), eingebettet in einem KBr-Preßling, gegenübergestellt. Die Spektren weisen überwiegend die gewohnten Absorptionsbereiche bei etwa 15000, 31000 und 36000 cm^{-1} auf, die der B-, Q und N-Region zugeordnet werden.

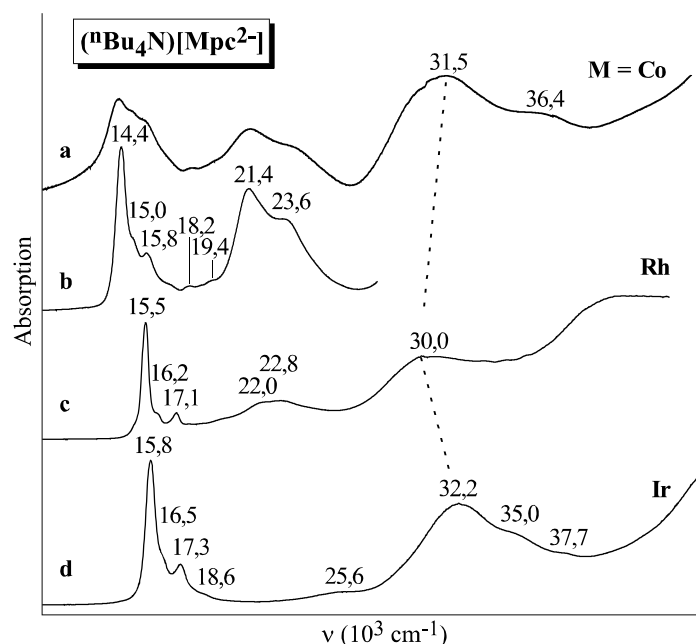


Abb. 43 Absorptionsspektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$; a) fest eingebettet in einem KBr-Preßling, $\text{M} = \text{Co}$; b) gelöst in Aceton, $\text{M} = \text{Co}$; c,d) gelöst in Isopropanol, $\text{M} = \text{Rh}$ (c), Ir (d)

Aufgrund der nd^8 -Elektronenkonfiguration und der lokalen D_{4h} -Symmetrie entspricht die Ähnlichkeit mit dem typischen " D_{4h} -Spektrum" eines Monophthalocyaninats(2-), die insbesondere für den Ir-Komplex festzustellen ist, der Erwartung. So besteht die B-Region aus einem scharfen 0-0-Übergang, dem einige Schwingungssatelliten metallabhängig bis etwa 18600 cm^{-1} folgen. Diese Bandengruppe verschiebt sich mit zunehmender Kovalenz in der Reihe $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ hypsochrom. Gleiches gilt in etwa auch für die anderen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge. Hiervon ausgenommen ist der Co-Komplex, in dessen Spektrum zusätzlich starke Absorptionen bei $21400/23600\text{ cm}^{-1}$ vorhanden sind, die in Übereinstimmung mit einer MCD-Untersuchung ($\text{Co} \rightarrow \text{pc}$)-Charge-Transfer-Übergängen vom Typ $\text{e}_g(\text{d}) \rightarrow \text{b}_{1u}, \text{b}_{2u}(\pi^*)$ zugordnet worden sind [154, 155]. Der Extinktionskoeffizient ϵ der B-Bande halbiert sich fast beim Übergang vom Co^{III} - zum Co^{I} -Komplex ($\log \epsilon_{\text{Co}^{\text{III}}} = 5,15$), und außerdem verschiebt sich die B-Bande bei Reduktion bathochrom (Abb 43), während sich die Spektren der Rh^{I} - und Ir^{I} -Komplexe kaum von denen ihrer M^{III} -Vorstufen unterscheiden [88, 89]. Als Erklärung für den markanten Intensitätstransfer von der B-Region auf die $(\text{Co} \rightarrow \text{pc})\text{CT}$ -Übergänge kommt eine $(\text{e}_g(\text{d})/\text{e}_g(\pi^*))$ -

Kopplung in Betracht. Bei der auffallend starken Absorption im Bereich um 40000 cm^{-1} in Abb. 43c könnte es sich um entsprechende $(\text{Rh} \rightarrow \text{pc})\text{CT}$ -Übergänge handeln, die man gegenüber denen des Co^{I} -Komplexes deutlich hypsochrom verschoben erwartet. In allen Spektren ist eine weitere Bandengruppe vorhanden, die sich in der Reihe $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ hypsochrom von $18200/19400\text{ cm}^{-1}$ (Co) bis auf 25600 cm^{-1} (Ir) verschiebt. Aufgrund der deutlichen Metallabhängigkeit ist eine Zuordnung als $(\text{M} \rightarrow \text{pc})\text{CT}$ vom Typ $b_{2g}(\text{d}) \rightarrow b_{1u}(\pi^*)$ denkbar.

Lösungen von $[\text{Copc}^{2-}]^-$ sind bei Luftabschluß in Boranat-haltigem Aceton über viele Tage stabil. Allerdings ändert sich die Farbe der Lösung von anfänglich olivgrün nach gelb, eine Farbe, die übrigens in der Literatur häufiger genannt wird. Das Differenzspektrum in Abb. 44, welches man aus dem einer frischbereiteten (Abb. 44b) und einer gealterten Lösung (Abb. 44c) berechnet, bestätigt, daß die für die gelbe Farbe verantwortliche, sehr stark absorbierende Bande im Blauen (u. a. bei 25400 cm^{-1}) zweifelsfrei nicht von einer Zersetzung des Co-Komplexes, sondern von der des Solvents herrührt.

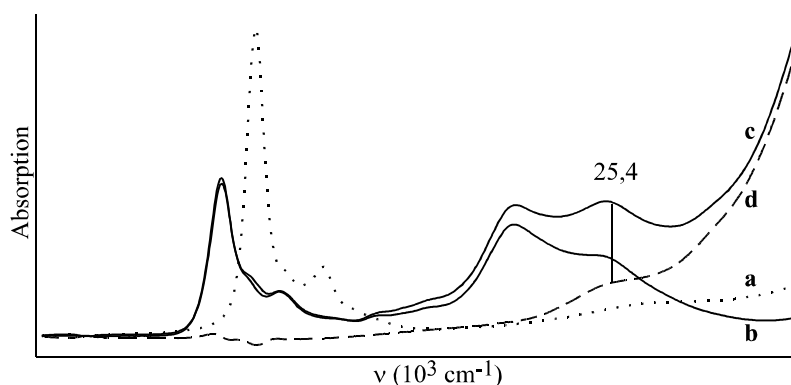


Abb. 44 Absorptionsspektrum einer Lösung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{Cl})_2\text{pc}^{2-}]$ [13] in Aceton (a), direkt nach Zugabe von $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{BH}_4$ (b) und nach 12 h (c); Differenzspektrum (d) aus (b) und (c)

Abb. 45 zeigt die MIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) im Fingerprint-Bereich. Die Frequenzen der meisten antisymmetrischen Gerüstschwingungen des pc^{2-} -Liganden variieren in der Reihe kaum; größere Unterschiede ($\pm 5\text{ cm}^{-1}$) sind in Abb. 45 vermerkt. Bemerkenswert ist eigentlich nur der Unterschied für die Bande bei $1520(\text{Co})/1502(\text{Rh}, \text{Ir})\text{ cm}^{-1}$, der offensichtlich mit den Ringdurchmessern $d(\text{N}_{\text{aza}}-\text{N}_{\text{aza}})$ korreliert, so daß eine Zuordnung als

antisymmetrische $C-N_{\text{aza}}$ -Valenzschwingung vorgeschlagen wird. Obwohl diese Schwingung stark metallabhängig ist, wird sie nur wenig von der Oxydationzahl des Metalls beeinflusst. Bemerkenswert ist weiterhin die geringe Absorption der Banden bei 1329 , 1067 und 916 cm^{-1} , die für Phthalocyaninate(2-) niedrigvalenter Übergangsmetallionen diagnostisch ist.

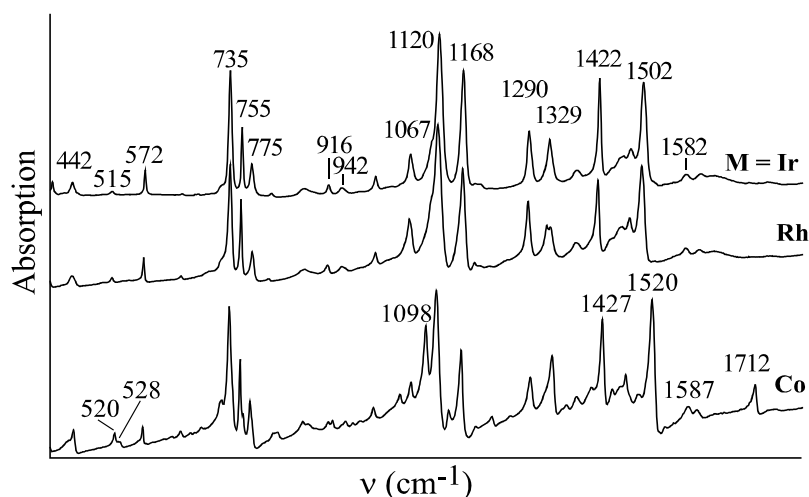


Abb. 45 IR-Spektren von $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Co}$ (als Aceton-Solvat), Rh , Ir)

Die komplementären RR-Spektren, von denen eine Auswahl in Abb. 46 und 47 wiedergegeben ist, zeigen bei einer Anregung im Bereich der B-Region die hierfür typischen RR-Effekte, so daß kaum ein signifikanter Metall-Effekt erkennbar ist (Abb. 46b und c). Ein wesentlicherer Unterschied besteht allerdings zwischen den RR-Spektren des Co-Komplexes und denen der schwereren Homologen bei einer Anregung im Bereich der $(\text{M} \rightarrow \text{pc})\text{CT}$ -Übergänge, indem neben der selektiven Intensitätszunahme der Linien bei 590 und 1334 cm^{-1} nunmehr auch die höherfrequenten Linien bei 1549 und 1586 cm^{-1} verstärkt angeregt werden (Abb. 46a). Eine besondere Intensitätszunahme der symmetrischen $(\text{Co}-\text{N}_{\text{iso}})$ -Valenzschwingung beobachtet man aber nicht, denn bei der Linie bei 260 cm^{-1} handelt es sicherlich nicht um $\nu_s(\text{Co}-\text{N}_{\text{iso}})$, sondern um eine pc^{2-} -Deformationsschwingung, die in RR-Spektren vieler anderer Metallphthalocyaninate mit vergleichbarer Wellenzahl ebenfalls auftritt. Ein weiterer Unterschied ist im Bereich der Ober- und Kombinationsschwingungen vorhanden. Diese sind, wie am Beispiel des RR-Spektrums des Ir-Komplexes in Abb. 47 gezeigt, nur für den Rh - und Ir -Komplex mit großer Intensität vorhanden; sie lassen sich wie angegeben ohne besondere Schwierigkeiten

zuordnen. Da stets kaum mehr als nur ein Oberton vorhanden ist, darf man annehmen, daß sich in Übereinstimmung mit vielen früheren Arbeiten die Geometrie der pc^{2-} -Liganden im angeregten (B)-Zustand nur wenig von der des Grundzustandes unterscheidet.

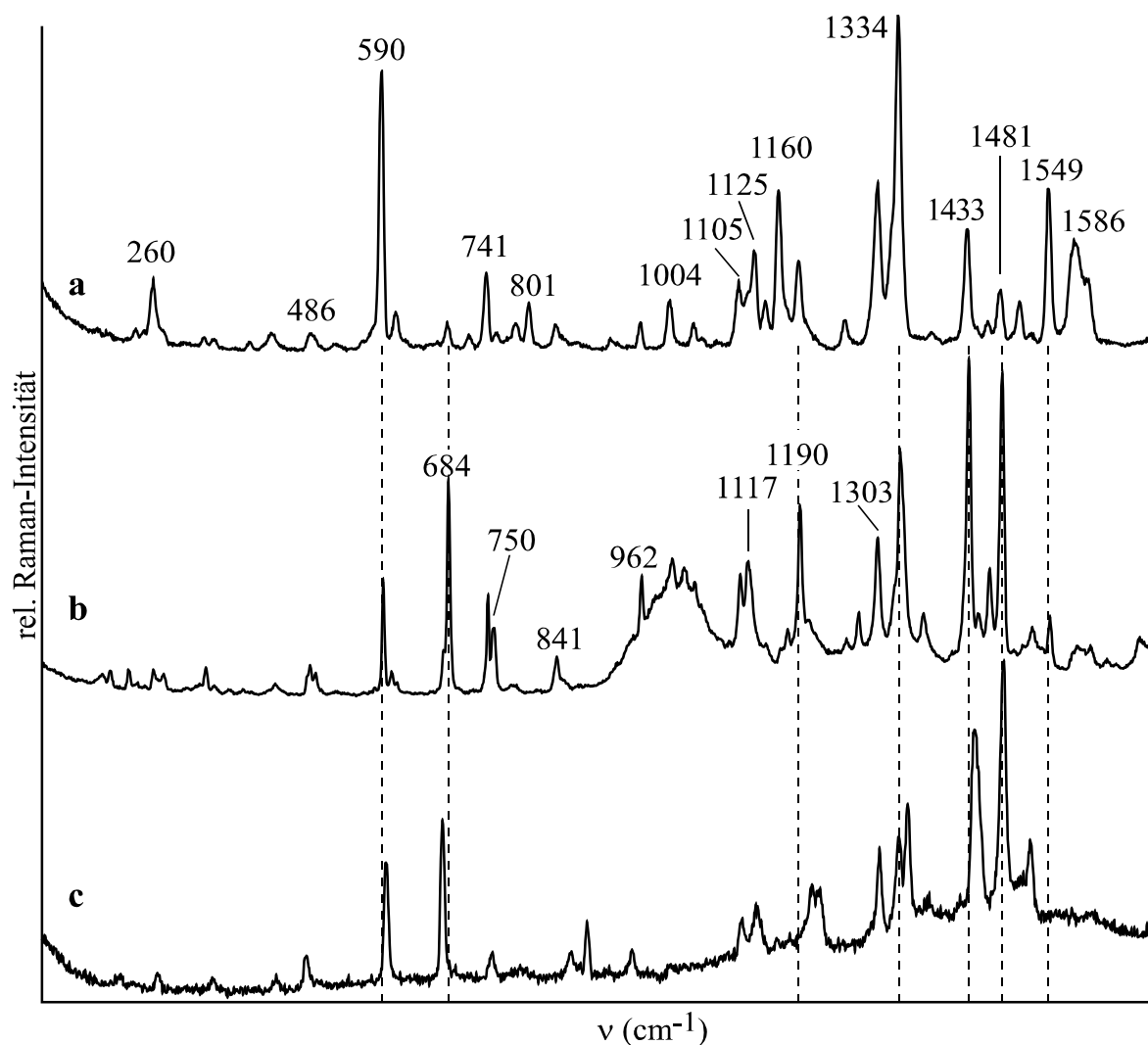


Abb. 46 RR-Spektren von $(nBu_4N)[Copc^{2-}] \cdot (CH_3)_2CO$ (a, b) und $(nBu_4N)[Rhpc^{2-}]$; $\lambda_{exc} = 476,5$ (a), $647,1$ (b), $520,8$ nm (c)

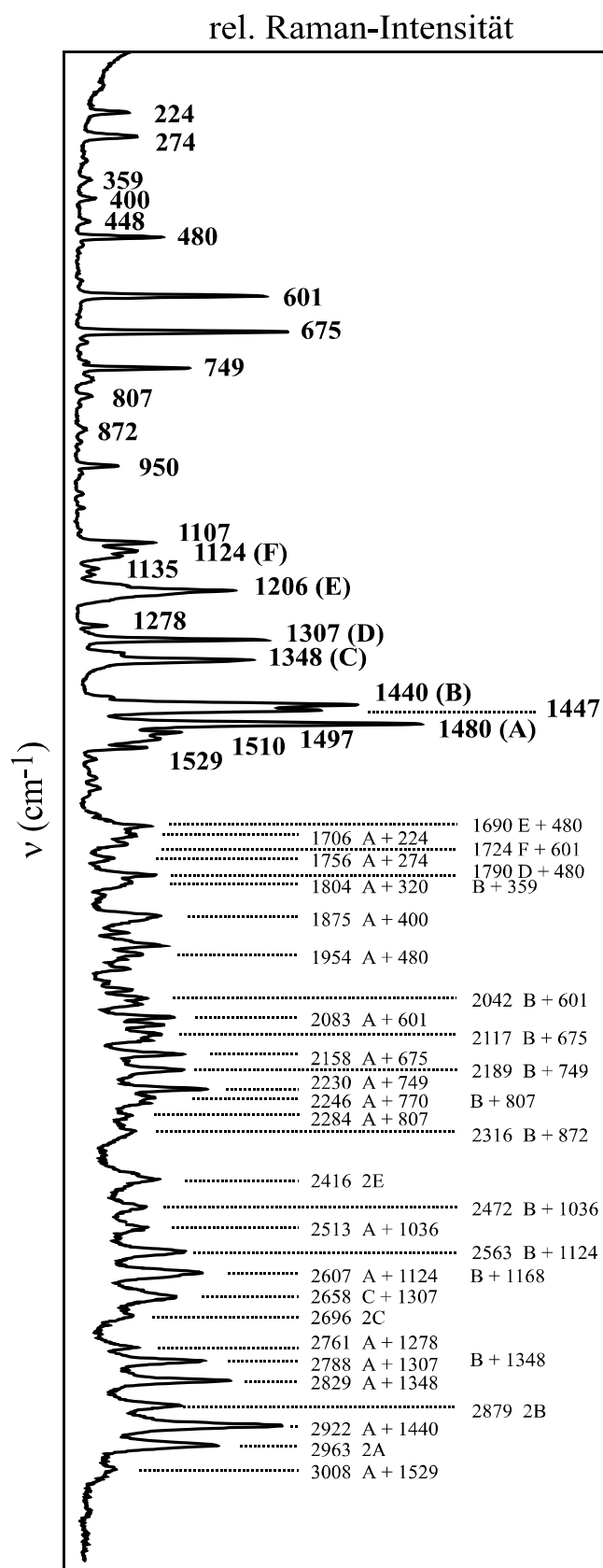


Abb. 47

Resonanz-Raman-Spektrum von $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Irpc}^{2-}]$; $\lambda_{\text{exc}} = 568,2 \text{ nm}$

4.5.2 Kristallstruktur von Tetra(n-butyl)ammoniumphthalocyaninato(2-)cobaltat(I)-Aceton-Solvat, ($n\text{Bu}_4\text{N}$)[Copc $^{2-}$] $\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Das Co $^{\text{I}}$ -Komplexsalz kristallisiert als Aceton-Solvat ($n\text{Bu}_4\text{N}$)[Copc $^{2-}$] $\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ monoklin in der Raumgruppe P1 21/c (Nr. 14). Es ist isotyp mit ($n\text{Bu}_4\text{N}$)[Lipc $^{2-}$] $\cdot\text{thf}$ (thf: Tetrahydrofuran) [156]. Ausgewählte Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung enthält Tab. 13. Die Molekülstruktur des [Copc $^{2-}$] $^{-}$ -Anions ist mit der Bezeichnung der Nichtwasserstoffatome sowie Angaben zu den vertikalen Auslenkungen der C- und N-Atome aus der “idealen” (N_{iso}) $_4$ -Ebene (N_{iso} : N1,3,5,7) in Abb. 48 dargestellt. Das Co-Atom befindet sich im Zentrum der (N_{iso}) $_4$ -Ebene des pc $^{2-}$ -Liganden. Der (Co- N_{iso})-Abstand beträgt zwischen 1,88(1) und 1,92(1) Å (Mittelwert: 1,894 Å) und ist damit geringfügig kürzer als der mittlere in [Copc $^{2-}$] (1,914 Å [31]). Die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie um das Co-Atom entspricht der Erwartung für eine d 8 -Elektronenkonfiguration. Der pc $^{2-}$ -Ligand selbst ist allerdings nicht planar, sondern gewellt (waving distortion). Die größte vertikale Auslenkung aus der (N_{iso}) $_4$ -Ebene beträgt für C5, C21 und C22 immerhin etwa 0,4 Å (Abb. 48b). Diese relativ starken Verzerrungen des pc-Liganden sind sicherlich Ausdruck von Kristallpackungseffekten. Ähnliche Verzerrungen sind inzwischen für fast alle von uns in der letzten Zeit untersuchten Phthalocyaninate(2-) festgestellt worden, so daß man ihre lange Zeit als sprichwörtlich geltende Planarität wohl tatsächlich nur ausnahmsweise antrifft. Der Durchmesser des pc $^{2-}$ -Liganden $d(\text{N}_{\text{aza}}-\text{N}_{\text{aza}}) = 6,71(1)$ Å, ausgedrückt durch den Abstand gegenüberliegender N_{aza} -Atome (N_{aza} : N2,4,6,8), entspricht dem gemittelten von [Copc $^{2-}$] (6,72(2) Å [31]), ist aber kleiner als etwa der in [$\{\text{M}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2$] (M = Rh, Ir [dA]; py: Pyridin; 6,75 - 6,77 Å), bei denen auch der (M- N_{iso})-Abstand um ca 0,1 Å länger ist. Ansonsten entsprechen die Atomabstände und Winkel, von denen einige Mittelwerte in Abb. 48b angegeben sind, sowie die strukturellen Daten des Kations der Erwartung [156].

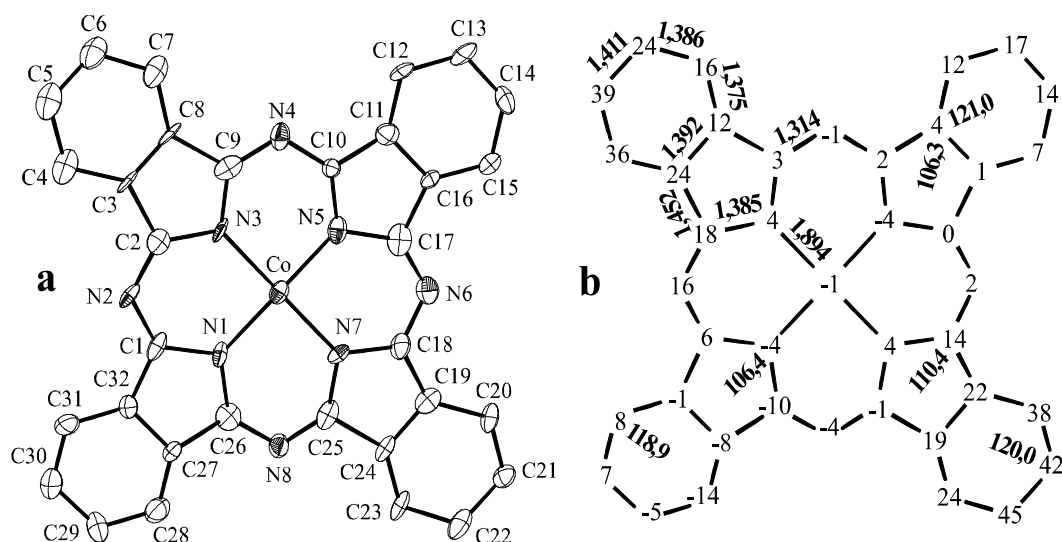


Abb. 48 Molekülstruktur von [Copc²⁻]⁻ mit Atombezeichnung (a) und Angabe ausgewählter Strukturdaten und der vertikalen Auslenkungen der C- und N-Atome des (Copc)-Gerüsts (in 0,01 Å) aus der (N_{iso})₄-Ebene

Tab. 13 Ausgewählte Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung für (nBu₄N)[Copc²⁻]⁻·C₃H₆O

Summenformel	C ₅₁ H ₅₈ CoN ₉ O	ρ _{ber} (g cm ⁻³)	1,254
Molmasse (g/mol)	871,97	μ (mm ⁻¹)	0,421
Kristallsystem	monoklin	Temperatur (K)	173(2)
Raumgruppe	P1 2 ₁ /c (Nr. 14)	θ _{min} /θ _{max} (°)	2,16/25,03
a (Å)	12,37(1)	Scan-Modus	ω
b (Å)	23,370(3)	gemessene Reflexe	10417
c (Å)	15,952(8)	unabh. Reflexe	5282
β (°)	93,55(2)	mit I > 2σ(I)	1584
V (Å ³)	4603(2)	Parameter	555
Z	4	R ₁ [I > 2σ(I)]	0,0969
F(000)	1836	wR2 [I > 2σ(I)]	0,2319

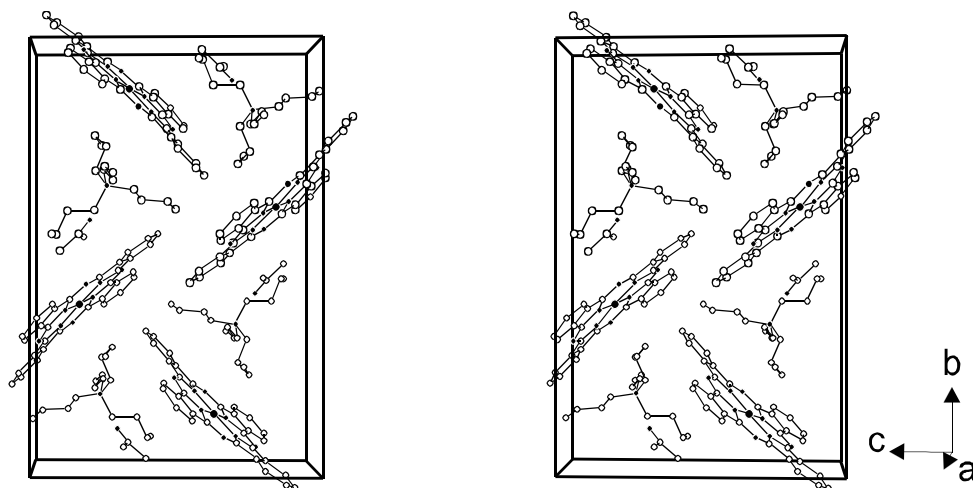


Abb. 49 Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Abb. 49 zeigt eine stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ längs der a-Achse. Das Kristallgitter ist aus alternierenden Schichten fast orthogonal aufeinanderstehender $[\text{Copc}^{2-}]$ -Anionen aufgebaut, und zwischen den Anionenschichten befinden sich die $(^n\text{Bu}_4\text{N})^+$ -Kationen, die in diesem Fall infolge fehlender Axialliganden und des daraus resultierenden großen Platzangebots eine fast ideal tetraedrische Konformation einnehmen. Das Sauerstoff-Atom des Aceton-Moleküls ist auf die Atome C41 und C46 zweier Butyl-Reste des Kations gerichtet. Da die kürzesten (C-O)-Abstände aber $d(\text{C41-O}) = 3,36(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{C46-O}) = 3,51(1) \text{ \AA}$ betragen, ist in Übereinstimmung mit den IR-aktiven acetonspezifischen Banden bei 1711 und 532 cm^{-1} (Abb. 45) keine signifikante Wechselwirkung vorhanden.

4.6.1.1 Die UV-VIS-Spektren

In Abb. 51 sind die UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{R})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) gelöst in CH_2Cl_2 gegenübergestellt. Die Spektren sind typisch für Metallphthalocyaninate mit abgeschlossener Elektronenschale und zeigen beim Übergang zu den schwereren Elementen die bereits bekannte Blauverschiebung des B-Übergangs ($a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$; Co : ~ 14950 , Rh : ~ 15400 , Ir : $\sim 15600 \text{ cm}^{-1}$) [88]. Zwischen den intensiven B- und Q-Bereichen (ca. 22500 cm^{-1}) sind mehrere sehr schwache Banden vorhanden, die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden.

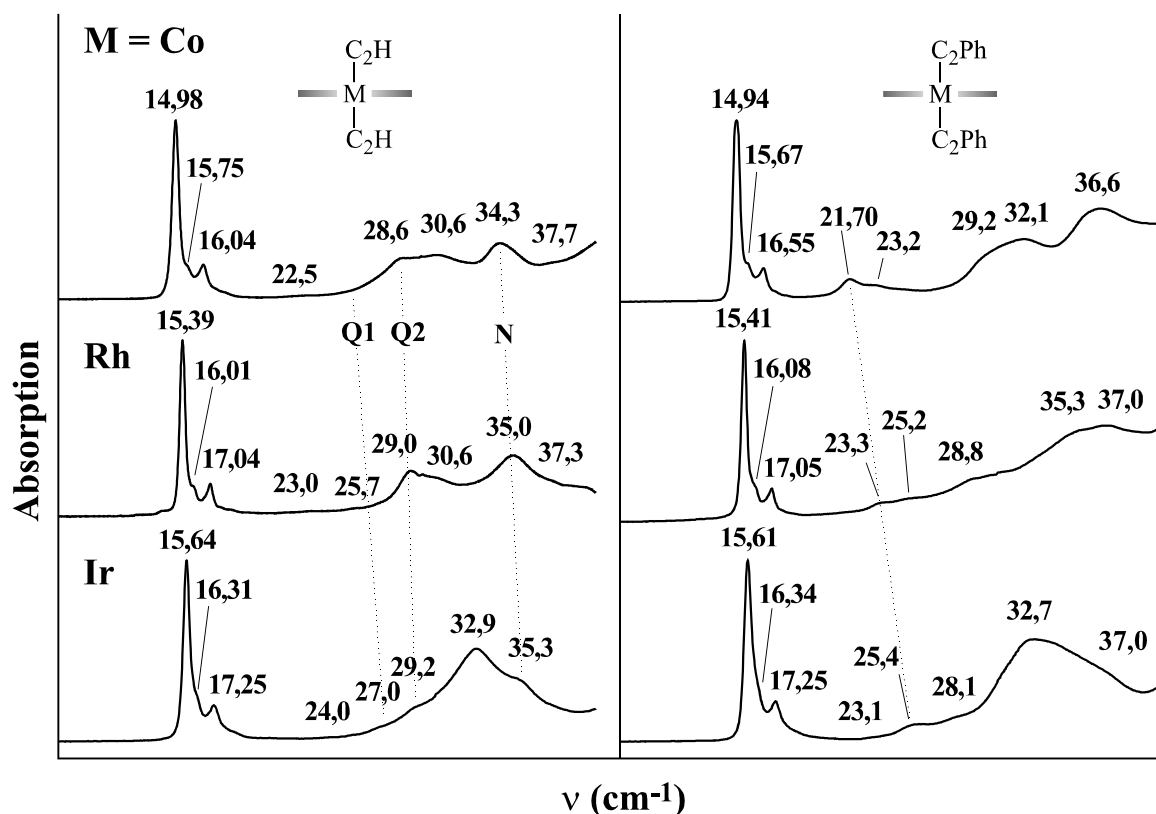


Abb. 51 UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{R})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) in Dichlormethan; 295 K

Auffallend ist der intensive Übergang bei 21700 cm^{-1} im Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}]$, der sich bei den schweren Homologen zu 23300 (Rh) bzw. 25400 cm^{-1} (Ir) verschiebt. Die Lage dieser Bande ist ein Indiz für einen $\text{C} \rightarrow \text{MCT}$ -Übergang, ein eindeutiger Beweis könnte durch ergänzende MCD-Messungen erbracht werden. Eine ähnliche Bande tritt auch in den Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{I})_2\text{pc}^{2-}]$ auf und dort zeigten RR-Messungen bei Anregung

in diesem Energiebereich teilweise längere Obertonprogressionen von $\nu_s(\text{Co-I})$ [13]. Die Spektren der leichteren Elemente Co und Rh zeigen die typischen Q1-, Q2- und N-Bereiche zwischen 25000 und 35000 cm^{-1} in differenzierter Form. Der intensive elektronische Übergang bei 32900 (R = H) und 32700 cm^{-1} (R = Ph), der in den Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{C}_2\text{R})_2\text{pc}^{2-}]$ den Q-Bereich fast vollständig überdeckt, ist in [88] einem Ir \rightarrow pcCT zugeordnet worden. Inwieweit die elektronenreichen Acetylidliganden den Q-Bereich mit erlaubten Intraligand ($\pi\rightarrow\pi^*$)-Übergängen überlagern, kann nicht geklärt werden.

4.6.1.2 Die Schwingungsspektren

In Abb. 52 und 53 sind die IR-Spektren der Diacetyrido- und phenylacetylidophthalocyaninato(2-)-metallate(III) von Kobalt, Rhodium und Iridium vergleichend gegenübergestellt. Die Spektren zeigen das für $1s\text{-}d^6$ -Metall(III)-Phthalocyaninate der Kobaltgruppe typische Bild. Der Einfluß der unterschiedlichen Metalle wird besonders an der Bande bei 1521 cm^{-1} (Co) deutlich, die $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ des inneren pc-Rings zugeordnet worden ist [158, 44]. Durch Koordination der schweren 4d- und 5d-Metalle Rhodium und Iridium wird der pc-Ring gegenüber den Kobaltphthalocyaninaten um ca. 0,05 Å aufgeweitet (Kap. 4.5.3). Dies bewirkt einen bathochromen Shift von $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ um ca. 20 cm^{-1} auf 1501 cm^{-1} für Rhodium und Iridium. Ansonsten zeigen sich die Unterschiede zwischen den Spektren der Co-, Rh- und Ir-Komplexe vor allem bei der Bande bei 1331 cm^{-1} (Co), die bei den schweren Elementen leicht zu niedrigen Wellenzahlen verschoben ist (ca. 1329 cm^{-1}) und an Intensität verliert. Das für Co(III)-Phthalocyaninate typische Bandenquartett zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} verändert sich bei den Platinmetallen zu einem Bandentriplett, da die Absorption bei 1094 cm^{-1} (Co) um ca. 30 cm^{-1} hypsochrom verschoben wird und nun als Schulter unter der Bande bei 1120 cm^{-1} zu liegen kommt. Diese erhält dadurch zusätzlich Intensität und wird bei den Rh(III)- und Ir(III)-Phthalocyaninaten zur intensivsten des IR-Spektrums. Ein ähnlicher Schweratomeffekt wird auch bei den Metall(III)-Phthalocyaninaten der Eisengruppe beobachtet [158]. Unabhängig von den Schwingungen des pc^{2-} -Liganden eignen sich die Schwingungsspektren ausgezeichnet zur Identifikation der Innerligandschwingungen der axialkoordinierten Acetylidionen. Diese lassen sich eindeutig durch die asymmetrische (C-C)-Valenzschwingung der Ethingruppe als schwache Bande bei

1979 (Co), 1986 (Rh) und 1983 cm^{-1} (Ir) identifizieren. Diese Werte stimmen gut mit dem Wert von $\nu_s(\text{C-C})$ des freien Acetylens überein (1974 cm^{-1}) [160]. Offenbar ist es für die Stärke der Acetylen-(C-C)-Bindung ohne Belang, ob terminal ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom σ -gebunden vorliegt. Ebenso gibt es keinen signifikanten Metalleffekt auf die $\nu_{as}(\text{C-C})$ des koordinierten Acetylids. Nach Taube gibt es praktische keine π -Bindungsanteile in der (M-C)-Bindung und damit auch keine ($d\pi$ - $p\pi$)-Rückbindung (back-donation). Die Lage von $\nu_{as}(\text{C-C})$ ist damit unabhängig von der π -Akzeptorfähigkeit des beteiligten Übergangsmetalls.

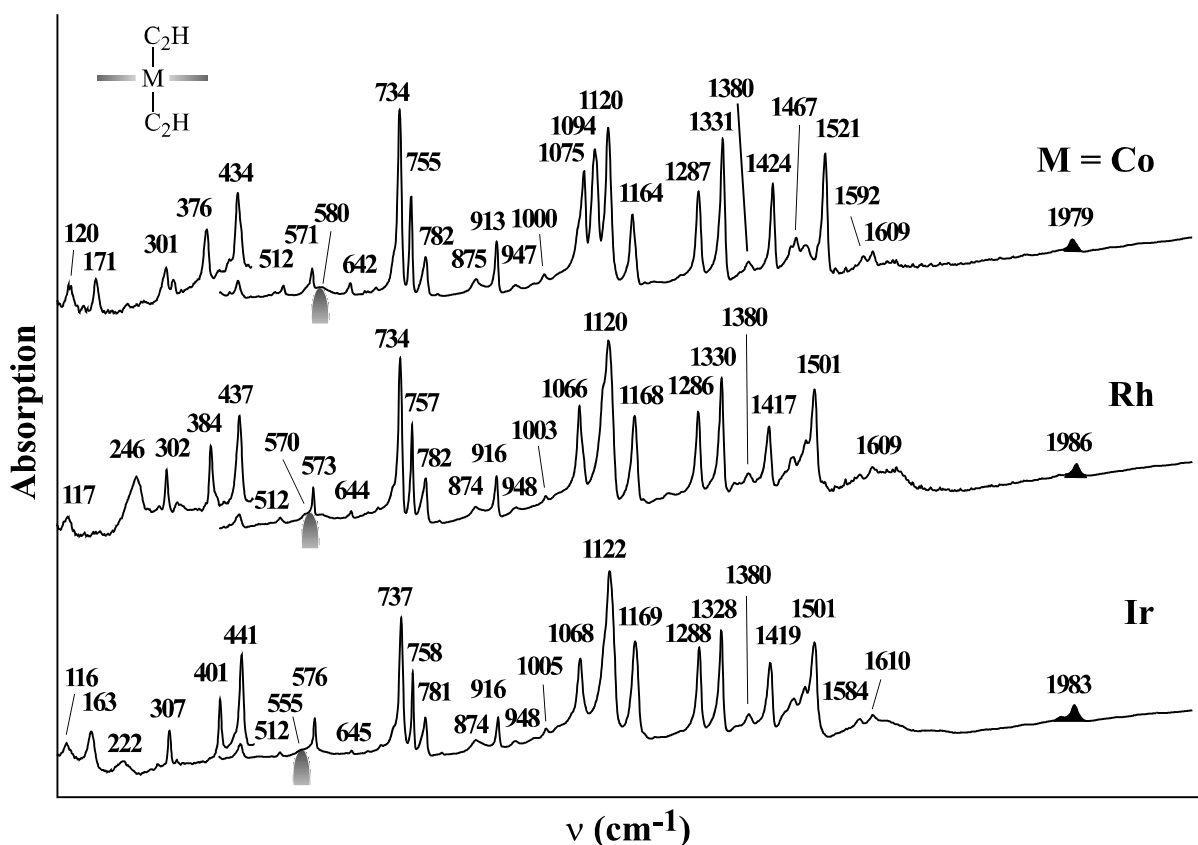


Abb. 52 IR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}]$ (M = Co, Rh, Ir); 295 K

Es ist eine gesicherte Tatsache, daß durch Ausbildung einer koordinativen σ -Bindung die (C-C)-Dreifachbindung generell verstärkt wird, da durch Koordination die Elektronenpopulation des höchsten besetzten σ -MOs, das leicht antibindenden Charakter aufweist, erniedrigt wird. Die höchste Verstärkung und damit Zunahme der (C-C)-Schwingungsfrequenz tritt bei Metallen mit hohem σ -Akzeptorcharakter (kleiner Ionenradius, hohe Elektronegativität) auf [161, 162]. Die σ -Akzeptorfähigkeit ist für die Elemente der Kobaltgruppe praktisch identisch und deshalb

liegt $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$ in einem engen Bereich. Die asymmetrische (C-H)-Valenzschwingung des Acetylidliganden wird metallunabhängig bei 3293 (Co), 3292 (Rh) und 3289 cm^{-1} (Ir) beobachtet. Das Auftreten dieser Bande belegt unzweifelhaft, daß es sich bei den isolierten Substanzen nicht um acetylidverbrückte Metallphthalocyaninate handelt, deren Bildung ebenfalls denkbar ist.

Mit höherer Intensität als bei den Acetylidkomplexen absorbiert $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$ bei den Diphenylacetylidophthalocyaninatometallaten(III) von Kobalt, Rhodium und Iridium. Die entsprechenden Banden liegen bei 2087 (Co) und 2092 cm^{-1} (Rh, Ir). Auch bei diesen Komplexen ist kein signifikanter Metalleinfluß auf $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$ zu beobachten. Die Schwingungsfrequenzen liegen ca. 20 cm^{-1} niedriger als in freiem Phenylacetylen. Die hypsochrome Verschiebung um ca. 100 cm^{-1} von $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})_{\text{Phenylacetylen}}$ gegenüber $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})_{\text{Acetylen}}$ ist durch die hohe Elektronegativität des Phenylsubstituenten (-I, -M-Effekt) zu erklären, die zu einer Verstärkung der (C-C)-Dreifachbindung führt. Zusätzliche, für den Phenylacetylidliganden charakteristische Banden treten in den MIR-Spektren bei 698 (arom. Ringdeformationsschwingung) und ca. 1200 cm^{-1} auf.

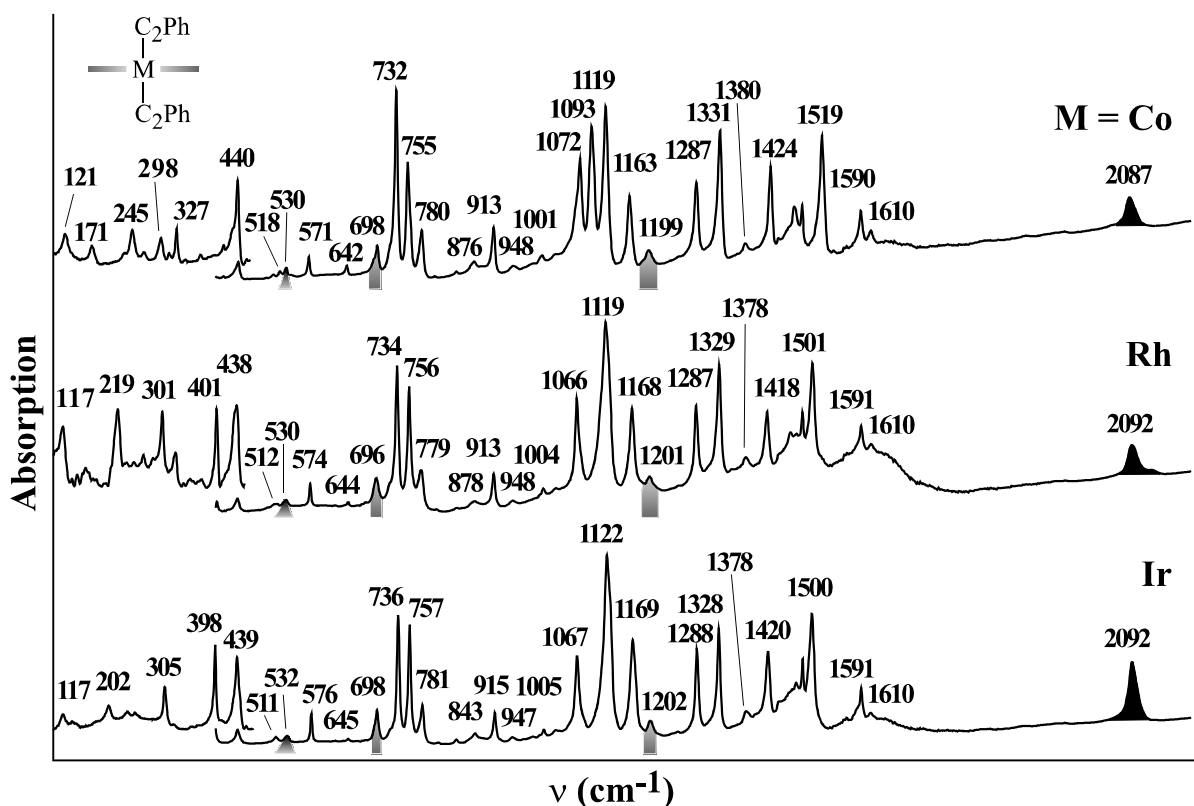


Abb. 53 IR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$); 295 K

Es gibt bislang nur wenig gesicherte Daten über die Lage der Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingung in derartigen Komplexen. In den meisten Arbeiten beschränken sich die Angaben auf die Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$. Überträgt man die Ergebnisse von *Nakamoto* [163], der einige Normalkoordinatenanalysen an C-gebundenen Acetylacetonatübergangsmetallkomplexen durchgeführt hat, auf die Acetylidkomplexe, so ergibt sich ein Erwartungsbereich für $\nu_{\text{as}}(\text{M-C})$ von ca. 450 - 600 cm^{-1} .

Tatsächlich treten in den Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{C}_2\text{R})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) in diesem Bereich zusätzliche sehr schwache Banden auf, die der asymmetrischen (M-C)-Valenzschwingung zugeordnet werden sollen. Diese befinden sich für die Phenylacetylidkomplexe bei 530 (Co, Rh) und 532 cm^{-1} (Ir); bei den Acetylidkomplexen bei ~580 (Co), ~570 (Rh) und 555 cm^{-1} (Ir). Die relativ hohe Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{M-C})$ ist ein Indiz für die Stärke der Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindung. Beide Komplextypen zeigen im FIR-Bereich zwischen 160 und 260 cm^{-1} ¹ Schwingungsübergänge, bei denen es sich vermutlich um Metall-Kohlenstoff-Deformationsschwingungen des Typs $\delta(\text{C-M-C})$ und $\delta(\text{M-C-C})$ handelt. Eine Zuordnung ist ohne Normalkoordinatenanalyse nicht möglich.

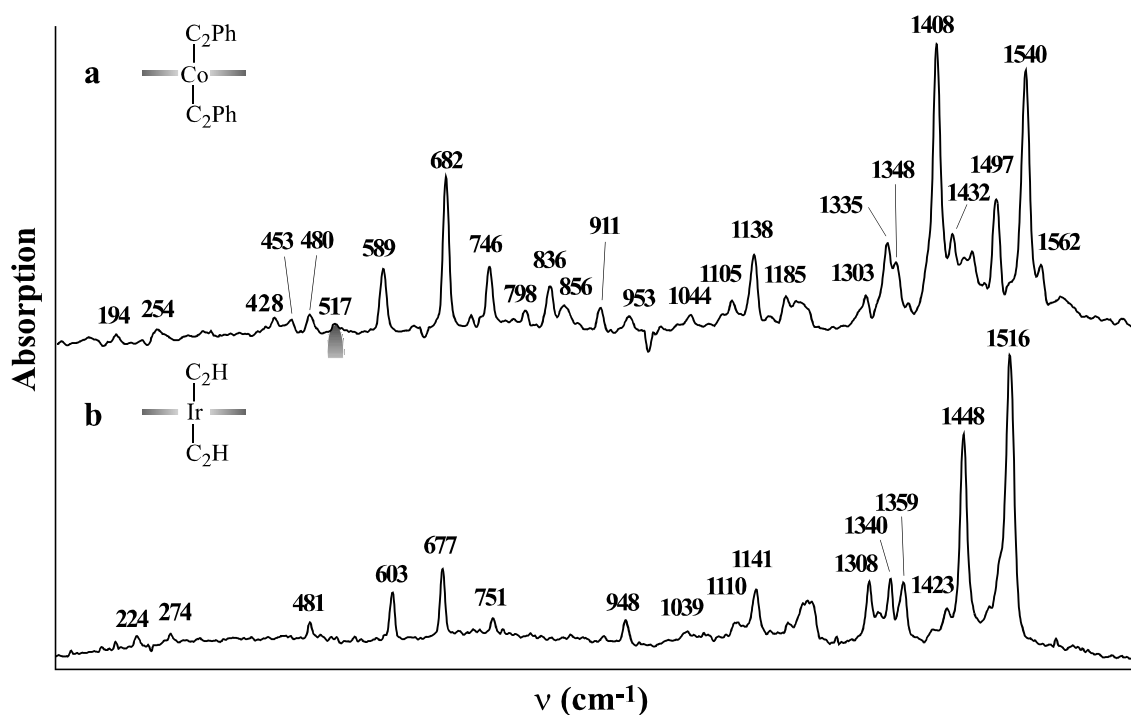


Abb. 54 RR-Spektren von a) $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}]$ und b) $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 530,9 \text{ nm}$); 80 K

Die in Abb. 54 exemplarisch gezeigten RR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H})_2\text{pc}^{2-}]$ bestätigen durch fehlende Koinzidenzen mit korrespondierenden IR-Banden das Vorliegen lokaler D_{4h} -Symmetrie. Die RR-Spektren sind typisch für hexakoordinierte $1s-d^6$ -Phthalocyaninatometallate(III). Metallabhängige Verschiebungen einzelner Ramanlinien innerhalb der Co/Rh/Ir-Reihe sind an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden [164, 88].

Ligandabhängige Schwingungen, insbesondere die symmetrische (C-C)-Valenzschwingung der Acetylidanionen, werden nicht angeregt. Nur im Fall von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{pc}^{2-}]$ wird im Erwartungsbereich eine Linie bei 517 cm^{-1} ($\lambda_{\text{exc}} = 530,9\text{ nm}$) angeregt, die $\nu_s(\text{Co-C})$ zugeordnet werden kann. Die Anregungswellenlänge liegt in der Nähe des elektronischen Übergangs bei 21700 cm^{-1} , und so stützt das Auftreten der Ramanlinie dessen Zuordnung als $\text{C}\rightarrow\text{CoCT}$.

4.6.2 Darstellung und Eigenschaften von Diphenolat-Komplexen des Rhodiums und Iridiums

Frühere Untersuchungen an Komplexen des Typs $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}; \text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [157] zeigen teilweise ungewöhnliche Eigenschaften der Komplexsalze. In den UV-VIS-Spektren der intensiv blauviolett gefärbten Verbindungen tritt jeweils eine zusätzliche Bande zwischen 18000 und 20000 cm^{-1} auf, die auf eine excitonische Wechselwirkung von pc^{2-} - π -System mit dem aromatischen π -System des Phenolatliganden zurückgeführt worden ist. Um den Ursprung dieses elektronischen Übergangs zu klären, werden die entsprechenden Iridium-Komplexe $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) dargestellt und charakterisiert sowie eine Röntgenstrukturanalyse für das Rhodium-Komplexsalz $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ durchgeführt.

Die Synthese von Tetra(n-butyl)ammonium-dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)-iridat(III) gelingt analog den acetylidhaltigen Komplexen (Kap. 4.6.1) durch Umsetzung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Irpc}^{2-}]$ mit dem entsprechenden Phenol in thf, indem die Komplexsalze schwerlöslich sind und als blauviolette Plättchen ausfallen. Ein wahrscheinlicher Reaktionsablauf ist in Abb. 55 skizziert.

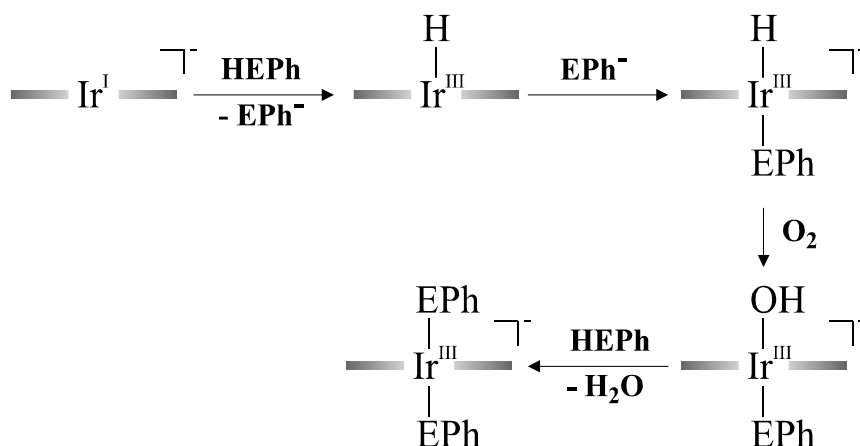


Abb. 55 Darstellung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ (E = S, Se)

4.6.2.1 Die UV-VIS-Spektren

Die in Abb. 56 gezeigten Absorptionsspektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ (E = S, Se) unterscheiden sich kaum von den bereits bekannten Spektren der entsprechenden Rhodiumverbindungen [157]. Vor allem die zwei deutlich getrennten breiten und intensiven Maxima bei ~ 31000 (Q2: $(3b_{2u} \rightarrow 6e_g)$) und ~ 36000 (N: $(3a_{2u} \rightarrow 6e_g)$) cm^{-1} sind typisch für Absorptionsspektren von phenolathaltigen Metallphthalocyaninaten. Die Bandenlagen der übrigen elektronischen Übergänge (B: ~ 15600 cm^{-1} ; Q1: ~ 25500 cm^{-1}) liegen im Erwartungsbereich für hexakoordinierte ls-d^6 - Ir^{III} -Phthalocyaninate [88]. Wie zu erwarten, tritt auch bei den Phenolatkomplexen von $\text{Ir}(\text{III})$ eine zusätzliche Absorptionsbande zwischen 18000 und 20000 cm^{-1} auf, die wohl auf eine excitonische Wechselwirkung des pc^{2-} - mit dem Phenolat- π -System zurückzuführen ist. Dabei fällt auf, daß die Absorption beim Übergang vom Thio- zum Selenophenolat um ca. 1000 cm^{-1} bathochrom verschoben wird und ihre Intensität, ausgedrückt durch das Intensitätsverhältnis ρ_1 ($I_{\text{ex}}/I_{\text{B}}$) von excitonischer Bande und B-Bande, verdoppelt wird. In Tab. 14 sind einige Werte für Rh^{III} - und Ir^{III} -Phenolatkomplexe aufgeführt. Ein $\text{E} \rightarrow \text{MCT}$ ist als Erklärung für die zusätzliche Bande aufgrund der relativen Lagekonstanz der Absorption unwahrscheinlich.

Tab. 14 Spektrale Eigenschaften^{a)} von Dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)-metallaten(III) (M = Rh, Ir): Lage der B-Bande (ν_B), der excitonischen Bande (ν_{ex}) und Intensitätsverhältnis ($\rho_1 = I_{ex}/I_B$)

Komplex	ν_B (10^3 cm^{-1})	ν_{ex} (10^3 cm^{-1})	ρ_1	Lit.
$[\text{Ir}(\text{SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,60	19,80	0,06	[dA]
$[\text{Ir}(\text{SePh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,56	18,73	0,13	[dA]
$[\text{Rh}(2\text{Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,26	19,13	0,04	[165]
$[\text{Rh}(2,6\text{Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,20	19,93	0,05	[165]
$[\text{Rh}(4\text{Me-SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,30	19,90	0,02	[165]
$[\text{Rh}(4\text{Br-SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,30	18,40	0,05	[165]
$[\text{Rh}(3\text{Br-SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$	15,30	18,76	0,04	[165]

^{a)} CH_2Cl_2 -Lösung; 295 K

Vermutlich hängt die excitonische Kopplung vom Überlappungsgrad des Phenolatliganden mit dem pc- π -System ab. Dieser dürfte bei einer Bedeckung des äußeren Benzorings der pc-Isoindolgruppe am größten sein. Weiter ist sicherlich der mittlere Abstand sowie der Winkel zwischen beiden π -Systemen von Belang. Die Wechselwirkung zwischen beiden Ringsystemen ist umso größer, je geringer der Abstand und die Abweichung von der Parallelität ist. In diesem Sinne lassen sich auch die Bandenlagen und Intensitätsverhältnisse deuten. Alle Thiophenolatkomplexe zeigen ein ähnliches Intensitätsverhältnis ρ_1 von $\sim 0,05$, da diese Komplexe sicherlich eine ähnliche Komplexgeometrie (d.h. vergleichbarer (M-S)-Abstand, (M-S-C)-Winkel, Überlappung mit Isoindolpyrrolgruppe) aufweisen. Die exakte Lage der excitonischen Bande ist sicherlich auch von elektronischen Einflüssen des Metalls und der Liganden abhängig, hat aber auf die Stärke (Intensität) der Wechselwirkung keinen signifikanten Einfluß. Da der (Ir-Se-C)-Winkel im Ir-Selenophenolatkomplex kleiner ist, als in den analogen Thioverbindungen (ca. 108°) wie anhand der Reihe der H_2E -Moleküle ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) nachvollzogen werden kann ($\angle(\text{H-E-H}) = 104,5^\circ (\text{O}), 92,3^\circ (\text{S}), 91,0^\circ (\text{Se})$) [166] und durch die längere (C-Se)-Bindung die Überlappung mit dem äußeren Benzoring zunimmt, steigt auch die Intensität der excitonischen Kopplung ($\rho_1 = 0,13$). Der etwas größere (Ir-Se)-Abstand wird dabei durch

die bessere Überlappung und den kleineren Winkel zwischen den π -Systemen mehr als kompensiert. Nicht zuletzt wird die stärkste excitonische Wechselwirkung für Komplexe des Typs $[\{\text{Ir}(\text{L})\text{pc}^{2-}\}_2]$ ($\text{L} = \text{py}$, 4-meim) beobachtet [dA], deren cofaciale pc^{2-} -Liganden trotz des sehr geringen Abstandes ($\sim 2,8 \text{ \AA}$) kaum konkav verzerrt sind.

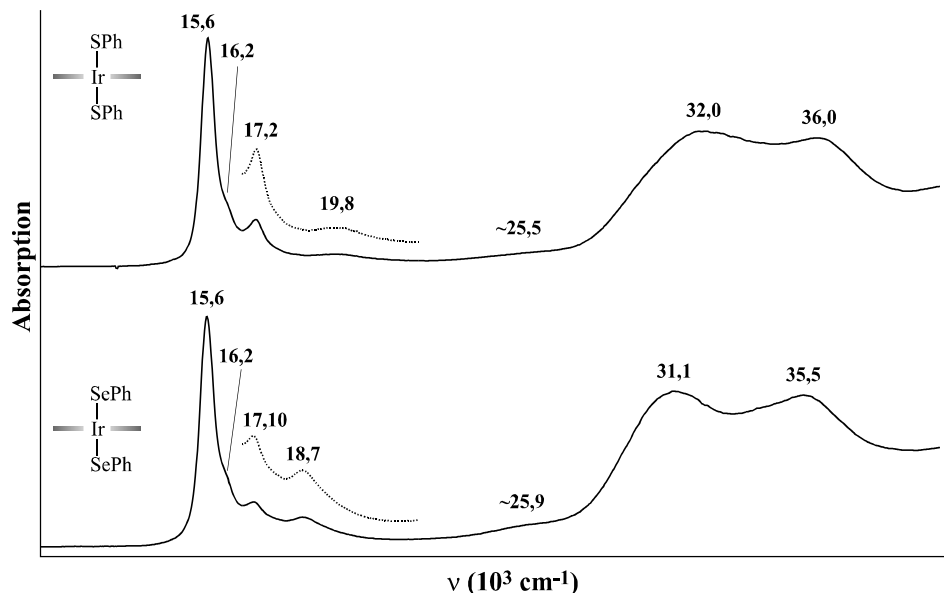


Abb. 56 UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) in CH_2Cl_2 ; 295K

4.6.2.2 Die Schwingungsspektren

In Abb. 57 sind die MIR- und FIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) vergleichend gegenübergestellt. Die Infrarotspektren eignen sich hervorragend zur Identifikation der Komplexe, da die Phenolatliganden einige charakteristische IR-aktive Schwingungen aufweisen. Dazu zählen insbesondere die aromatischen (C-C-H)-Deformationsschwingungen bei $693/701 \text{ cm}^{-1}$ (S) und 692 cm^{-1} (Se), deren Lage charakteristisch für monosubstituierte Benzolderivate ist [160]. Die Aufspaltung im Thiophenolatokomplex kann vermutlich auf stereoisomere Komplexanionen im Feststoff zurückgeführt werden (s. u.). Nur im Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ wird $\nu_{\text{as}}(\text{S-C})$ bei 1083 cm^{-1} beobachtet; für den Selenophenolatokomplex fällt die Schwingung mit der pc^{2-} -Bande bei 1069 cm^{-1} zusammen. Weitere Banden des Chalkogenophenolatgerüsts treten bei 492 (S) und 471 cm^{-1} (Se) (Deformationsschwingung) und bei $1025/1021 \text{ cm}^{-1}$ (S/Se) (arom. (C-C)-Streckschwingung) auf. Im FIR können sowohl $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-E})$ als auch $\delta(\text{Ir-E-C})$ gut beobachtet werden. Die Zuordnung erfolgt in Anlehnung an Nakamoto [159]

und *Sievertsen*: $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-E})$ 262/218 cm^{-1} (S/Se); $\delta(\text{Ir-E-C})$ 199/188 cm^{-1} (S/Se) [157].

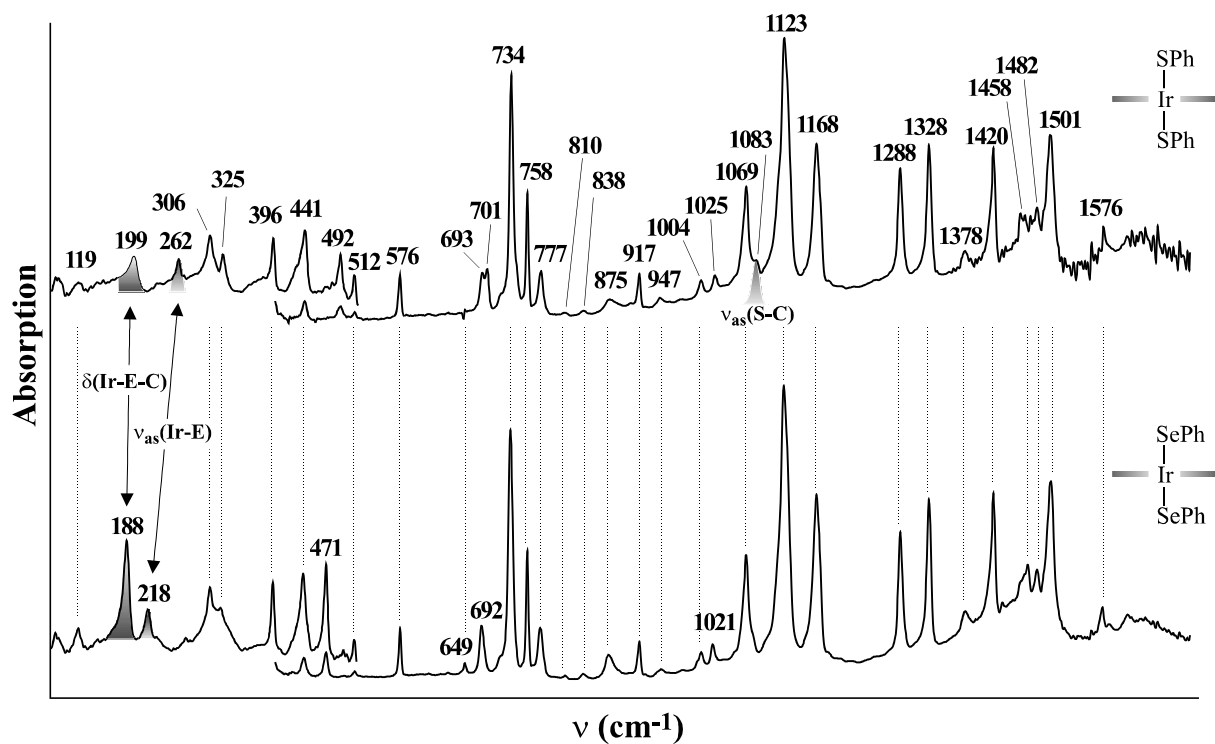


Abb. 57 FIR- und MIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ (E = S, Se); 295 K

Tab.15 Charakteristische Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)metallaten(III); $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ (M = Co, Rh, Ir; E = O, S, Se)

Komplex	$\nu_s(\text{M-E})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-E})$	$\delta(\text{C-C-E})$	$\delta(\text{M-E-C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{E-C})$	$\nu_s(\text{E-C})$
$\text{Co}(\text{OPh})_2$	381	352	554	246	1256	1269
$\text{Co}(\text{SPh})_2$	271	277	420	217	-	-
$\text{Co}(\text{SePh})_2$	139	235	-	204	-	1085
$\text{Rh}(\text{OPh})_2$	408	391	568	230	1246	1265
$\text{Rh}(\text{SPh})_2$	297	278	420	206	-	-
$\text{Rh}(\text{SePh})_2$	156	225	-	200	-	1085
$\text{Ir}(\text{SPh})_2$	260	262	427	199	1083	1087
$\text{Ir}(\text{SePh})_2$	169	218	307	188	-	1071

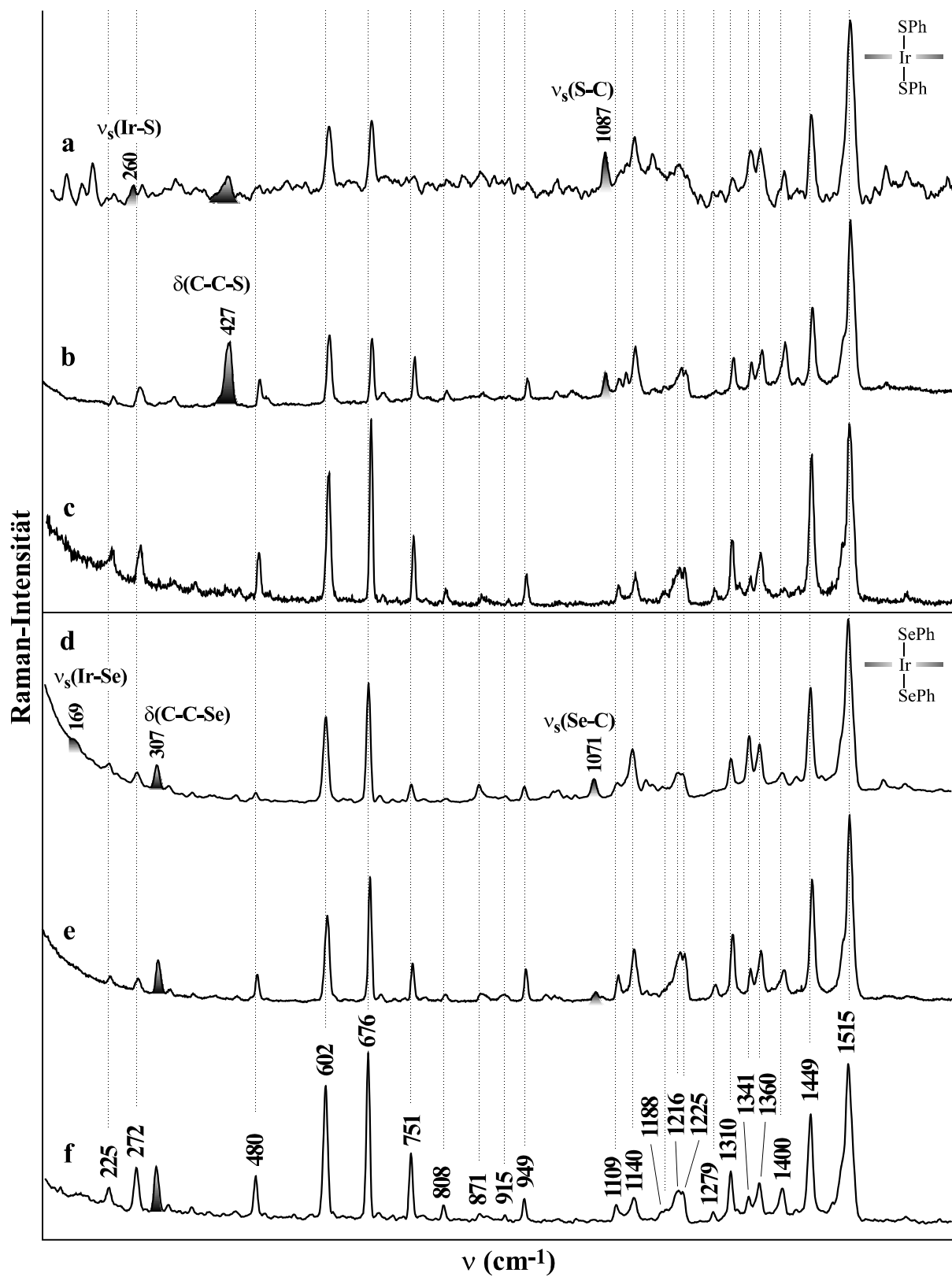


Abb. 58 RR-Spektren von $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$ (a), $514,5 \text{ nm}$ (b), $568,2 \text{ nm}$ (c)) und $(n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{SePh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 488,0 \text{ nm}$ (d), $514,5 \text{ nm}$ (e), $568,2 \text{ nm}$ (f)); 80 K

Die RR-Spektren variieren in der für den RR-Effekt bekannten Weise mit der Wellenlänge der Erregerstrahlung; ausgewählte Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{EPh})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) sind in Abb. 58 zusammengestellt. Bei Anregungswellenlängen zwischen 457,9 und 568,2 nm werden typische Spektren für Phthalocyaninatoiridate(III) erhalten, deren Erscheinungsbild schon in [88] ausführlich diskutiert worden ist. Bei Anregung mit höherer Energie ($\lambda_{\text{exc}} < 568,2 \text{ nm}$; $> 17500 \text{ cm}^{-1}$) werden auch Schwingungen des Chalkogenophenolat- sowie des *trans*- ME_2N_4 -Gerüsts angeregt, was aufgrund der Selektivität des RR-Effekts als Indiz für $\text{E} \rightarrow \text{MCT}$ -Übergänge in diesem Bereich gewertet werden kann. Allerdings kann die Anregung von Schwingungen, in welche die Schwefel- oder Selen-Atome involviert sind, auch auf die gute Polarisierbarkeit dieser Atome zurückzuführen sein. Sämtliche Chalkogenophenolatschwingungen werden beim Übergang vom Schwefel zum schwereren Selen erwartungsgemäß bathochrom verschoben. Beobachtet werden $\nu_s(\text{C-E})$ bei 1087(S)/1071 cm^{-1} (Se), $\delta(\text{C-C-E})$ bei 427(S)/307 cm^{-1} (Se) und $\nu_s(\text{Ir-E})$ bei 260 (S) und 169 cm^{-1} (Se). Zum besseren Vergleich mit den bereits bekannten Dichalkogenophenolatokomplexen von Kobalt und Rhodium [157] sind in Tab. 15 alle zugeordneten Schwingungen gegenübergestellt.

4.6.2.3 Kristallstruktur von Tetra(n-butyl)ammonium-di-2-chlorthiophenolatophthalocyaninato(2-)-rhodat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$

$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Detaillierte Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 16 angegeben. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ -Anionen, die als Stereoisomere (Rotamere) aufzufassen sind. In Anion 1 befinden sich die Thiophenolatliganden über den Isoindolgruppen des pc-Ringes, in Anion 2 fehlgeordnet über den Aza-N-Atomen. Die Rhodiumatome liegen auf den Inversionszentren der Flächenmitten der Elementarzelle, während das Inversionszentrum im Zellmittelpunkt unbesetzt ist. Eine stereoskopische Ansicht der Elementarzelle zeigt Abb. 61. Die Kristallstruktur wird aus alternierenden Schichten der Anionen 1 und 2, getrennt durch die Tetra(n-butyl)ammoniumkationen, aufgebaut. In Anion 1, dessen Molekülstruktur Abb. 59 zeigt, überlappt der 2-Chlorthiophenolatligand vollständig den Pyrrolring (N3-C19-C10-C15-C16). Zur Veranschaulichung

des Überlappungsgrades ist in Abb. 60 eine horizontale und eine vertikale Projektion dieses Anions dargestellt.

Tab. 16 Ausgewählte kristallographische Daten für $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_9\text{RhS}_2\text{Cl}_2$	F(000)	1188
Molmasse (g/mol)	1145,10	$\rho_{\text{ber}} (\text{g cm}^{-3})$	1,378
Kristallsystem	triklin	$\mu (\text{mm}^{-1})$	0,530
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	Temperatur (K)	173(2)
a (Å)	11,231(8)	$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} (^\circ)$	2,06/21,98
b (Å)	13,486(6)	Scan-Modus	ω
c (Å)	18,929(7)	gem. Reflexe	5497
$\alpha (^\circ)$	89,50(3)	unabh. Reflexe	5185
$\beta (^\circ)$	83,57(5)	mit $I > 2\sigma(I)$	3338
$\gamma (^\circ)$	75,71(5)	Parameter	641
V (Å ³)	2760(3)	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,1152
Z	2	wR2 $[I > 2\sigma(I)]$	0,2720

Die Bindung S1-C33 ist fast parallel der Rh1-N3-Achse (Torsionswinkel $\varphi = 5^\circ$). Der (Rh-S)-Abstand beträgt 2,407(4) Å und liegt im Erwartungsbereich für diesen Bindungstyp [167]. Die (S-C)-Bindungslänge d(S1-C33) ist mit 1,68(2) Å bei einem (Rh-S1-C33)-Winkel von 108,8(6) ° etwas kürzer als bei Porphyrinatkomplexen vergleichbarer Zusammensetzung ($1,76 \pm 0,01$ Å) [168, 169]. Der Abstand des Chloratoms zum aromatischen Ring beträgt 1,76(2) Å. Erstaunlicherweise beträgt $\angle(\text{N}_{\text{iso}}\text{-Rh1-S1})$ nur 85,4 ° (Abb. 60a). Die Koordination des Rh1-Atoms ist demnach verzerrt oktaedrisch, was vermutlich auf die Repulsion des Phenolatliganden durch das aromatische π -System zurückzuführen. Ähnliches tritt auch in den Kristallstrukturen verschiedener Chalkogenophenolatokomplexe von Eisenporphyrinaten auf [169]. Der mittlere Abstand des Thiophenolats zum pc^{2-} -Liganden beträgt ca. 3,6 Å. Dies entspricht in etwa dem Van-der-Waals-Abstand zweier π -Systeme. Da der (C-E)-Abstand von O über S zu Se zunimmt, dürfte die Überlappung des Phenolatliganden mit dem äußeren Benzoring der

pc-Isoindolgruppe und damit die Intensität der excitonischen Wechselwirkung bei Selenophenolatkomplexen am größten sein. Der gleichfalls zunehmende (Rh-E)-Abstand wirkt sich vermutlich kaum auf den mittleren Abstand der aromatischen Systeme (Phenolat - pc) aus.

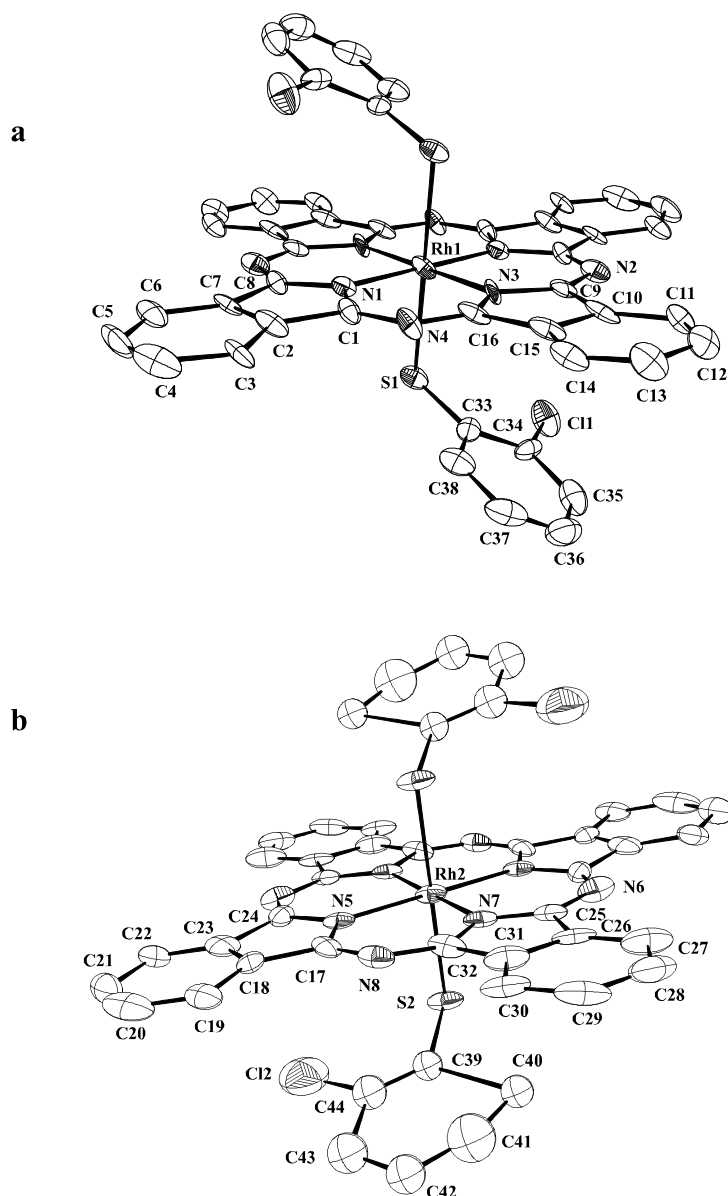


Abb. 59 Molekülstruktur (ohne H-Atome) der beiden $[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]^-$ -Rotamere; a) Thiophenolatligand über N_{iso} , b) fehlgeordnetes Thiophenolat über N_{aza}

In Anion 2 ist der Thiophenolatligand bezüglich der Cl2-Atomlage fehlgeordnet. Deshalb ist das dem Chloratom gegenüberliegende Kohlenstoffatom C40 nicht exakt zu lokalisieren, und dieses bedingt die insgesamt nicht optimale Strukturlösung. Bei einer Orientierung der

Liganden in Richtung der N_{aza} -Atome ist die intramolekulare elektronische Abstoßung zwischen Axialligand und pc-Ring am geringsten. Folglich ist $d(\text{Rh2-S2})$ mit $2,396(4) \text{ \AA}$ etwas kürzer als $d(\text{Rh1-S1}) = 2,407(4) \text{ \AA}$. Die geringere Abstoßung führt mit $\angle(N_{\text{iso}}-\text{Rh2-S2}) = 86,9^\circ$ auch zu einer geringeren Verzerrung des Rh-Koordinationsoktaeders. Damit einher geht ein etwas kleinerer (Rh2-S2-C39) -Winkel von $107,3^\circ$ (Anion 1: $108,8^\circ$). Das Auftreten zweier stereoisomerer Anionen im Kristallgitter von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ erklärt auch die von *Sievertsen* und *Ostendorp* beobachtete Aufspaltung von ligandabhängigen Banden in den Schwingungsspektren [157] durch die leicht abweichende chemische Umgebung der Axialliganden im Feststoff. In Lösung werden diese Unterschiede aufgehoben, da die Phenolatliganden sicherlich um die (E-M-E)-Achse rotieren.

Die gemittelten Rh-N_{iso} -Abstände liegen mit $1,99(1)$ und $2,00(2) \text{ \AA}$ ebenso wie die übrigen internen Bindungslängen und -winkel des pc^{2-} -Liganden im typischen Bereich für Phthalocyaninate der Platinmetalle. Die pc-Ringe weichen nur sehr wenig von der Planarität ab.

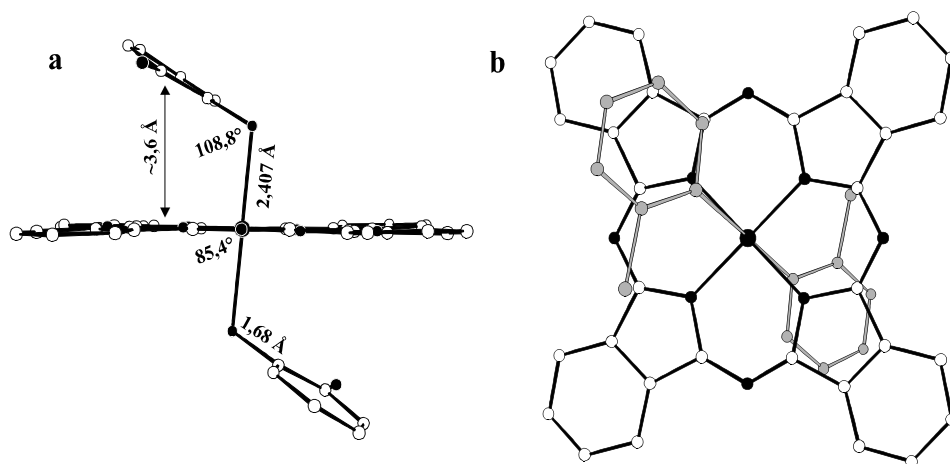


Abb. 60 Projektion des Anions 1; a) Ansicht entlang der $(N_{\text{aza}}-\text{Rh1}-N_{\text{aza}})$ -Achse, b) Ansicht entlang der (S1-Rh1-S1) -Achse

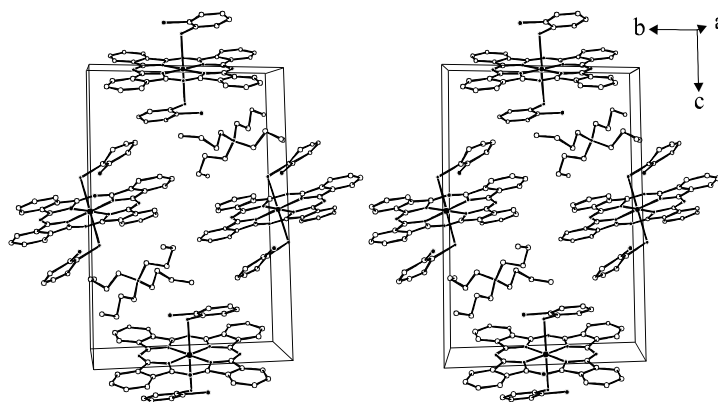


Abb. 61 Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$

4.6.3 Aktivierung von C-H-Bindungen; Darstellung und Eigenschaften von C-Acetonato-acidophthalocyaninato(2-)metallat(III) von Rhodium und Iridium

Aufgrund ihrer hohen Oxydationsempfindlichkeit lassen sich die Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Rhodium und Iridium bei Anwesenheit von Luftsauerstoff nicht unzersetzt in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, thf oder dmf lösen. Durch Reaktion mit O₂ entstehen intermediär Phthalocyaninate dreiwertiger Metalle mit freier axialer Koordinationsstelle. Diese wirken durch ihren hohen Drang zur oktaedrischen Koordination am Metallzentrum als starke Lewis-Säuren und reagieren mit C-H-aziden Carbonylverbindungen unter direkter Knüpfung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Die Reaktion erfolgt dabei aus der Enolform der organischen Substrate. Ein möglicher Reaktionsablauf ist in Abb. 62 skizziert. Der Mechanismus der M-C-Bindungsbildung in Rh-Porphyrinaten ist ausführlich von *Ogoshi et. al.* untersucht worden [170-172]. Insbesondere die durch [Rhoep²⁻]⁺-Kationen katalysierte Enolisierung von Aceton, deren Geschwindigkeitskonstante gegenüber reinem Aceton in Wasser um den Faktor 10⁷ steigt, ist bemerkenswert. Katalytische Aktivität ist allerdings nur bei koordinativ nicht abgesättigten Rhodiumkomplexen festgestellt worden. Die gebildeten Enole reagieren sofort mit dem Rh-Zentrum unter Bildung α -metallierter Organometallkomplexe. Diese zeigen nur bei sterisch anspruchsvollen Carbonylverbindungen, wie Cyclohexanon eine merkliche Tendenz zur Aldolreaktion. Ansonsten sind die Komplexe des Typs [Rh(R)oep²⁻] stabil und besitzen gegenüber den hier vorgestellten Phthalocyaninaten keine Tendenz zur Hexakoordination. Das leichtere Gruppenhomologe Kobalt reagiert vermutlich nach dem gleichen Mechanismus wie die Bildung von [Co(aC)tpp²⁻] durch Reaktion von [Cotpp²⁻] mit Aceton an der Luft zeigt [173]. Die von *Wayland* bestimmten Dissoziationsenergien für die (Co-C)-Bindung (18 kcal/mol) und die (Rh-C)-Bindung (58 kcal/mol) in Porphyrinaten belegen die hohe Stabilität der (Rh-C)-Bindung [174, 175]. Eine analoge Bestimmung der (Ir-C)-Dissoziationsenergie in Ir-Porphyrinaten ist zwar nicht durchgeführt worden, sie dürfte aber deutlich über der des Rhodiums liegen.

Das Besondere für die in dieser Arbeit vorgestellten *C*-Acetonatoacidophthalocyaninato(2-)metallate(III) von Rhodium und Iridium ist das Phänomen der Hexakoordination. Diese ist bislang nur von $[\text{Mo}(\text{Ph})(\text{Cl})\text{tpp}^{2-}]$ und $[\text{Rh}(\text{Ph})(\text{Cl})\text{tpp}^{2-}]$ bekannt [176, 177]. Die *trans*-ständig zum Acetonatliganden koordinierten Acidoliganden sind offensichtlich beliebig austauschbar. Selbst ein großer Überschuß von X^- führt aber in keinem Fall zur Substitution des Acetonats. Am besten werden die Komplexe gemäß Gl. 17 durch Umsetzung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ in Aceton oder Acetylaceton dargestellt.

4.6.3.1 ¹H-NMR-Untersuchungen

Wegen der guten Löslichkeit der hexakoordinierten diamagnetischen Komplexsalze des Typs (ⁿBu₄N)[M(aC)(X)pc²⁻] (M = Ir, Rh; X = Cl, I, N₃, SCN) in CD₂Cl₂ oder Aceton-d₆ sind NMR-spektroskopische Untersuchungen hervorragend dazu geeignet, die Alkylgruppen anhand der ¹H-Signale zu identifizieren. Sowohl die Methylen- als auch die Methylwasserstoffsignale der CH₂COCH₃ bzw. CH(COCH₃)₂-Liganden werden durch den Ringstromeffekt des pc-Liganden zu höherem Feld verschoben. Untersuchungen unterschiedlicher Alkylcobalt- und Rhodiumporphyrinate zeigen chemische Verschiebungen zwischen -3,5 und -6,5 ppm für die α-Methylprotonen ([Co(CH₃)tpp²⁻]: H_α = -4,75 ppm [178], [Co(CH₃)oep²⁻]: H_α = -5,00 ppm [179], [Rh(CH₃)tpp²⁻]: H_α = -5,80 ppm [179], [Rh(CH₃)oep²⁻]: H_α = -6,47 ppm [180], [Ir(CH₃)oep²⁻]: H_α = -7,00 ppm [181]). Die größeren Hochfeldverschiebungen der Signale bei den Rhodium- und Iridiumverbindungen resultieren aus der besseren Rückbindung, die eine höhere Elektronendichte im π-System und damit einen größeren Ringstromeffekt zufolge hat. Acetonatoporphyrinatorrhodium(III) bzw. -cobalt(III) zeigt ebenfalls stark hochfeldverschobene Protonensignale. Diese sind zum Vergleich mit den Komplexen dieser Arbeit in Tab. 17 aufgeführt. Abb. 63 zeigt exemplarisch den Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums von (ⁿBu₄N)[Ir(aC)(N₃)pc²⁻]. Es treten zwei scharfe Singuletts auf, wobei das bei -1,26 ppm (3H) der endständigen Methylgruppe des Acetonats, das bei -4,58 ppm (2H) der an das Metall gebundenen Methylengruppe zugeordnet wird. Die Signale sind gegenüber den entsprechenden Acetonatoporphyrinaten um ca. 1 ppm tieffeldverschoben. Der geringere Hochfeldshift der Acetonatsignale im Vergleich mit Alkylgruppen ist auf den entschirmenden Einfluß der Carbonylgruppe zurückzuführen. Durch Variation der *trans*-gebundenen Acidoliganden sowie durch Wechsel des Zentralmetalls werden die Signallagen kaum verschoben. Sie hängen hauptsächlich von der Komplexgeometrie, d. h. vom Abstand des Acetonatliganden zum pc-Liganden, ab, der für die hier untersuchten Komplexe sicher sehr ähnlich ist. Geringe Signalverschiebungen geben die elektronischen Verhältnisse im pc²⁻-Liganden und Zentralatom wieder, die von *cis*- bzw. *trans*-Effekten der Acidoliganden sowie der (M-X)-Rückbindungsstärke beeinflusst werden können. Das ¹H-NMR-Spektrum von (ⁿBu₄N)[Ir(acaC)(CNS)pc²⁻] zeigt anstelle der erwarteten zwei eine Aufspaltung in vier fast gleich intensive Signale. Die Verwendung des ambidenten

Thiocyanatliganden führt hier vermutlich zur Bildung eines Isomerengemisches mit S- und N-gebundenem Thiocyanat (~50:50), das auch im IR-Spektrum beobachtet wird.

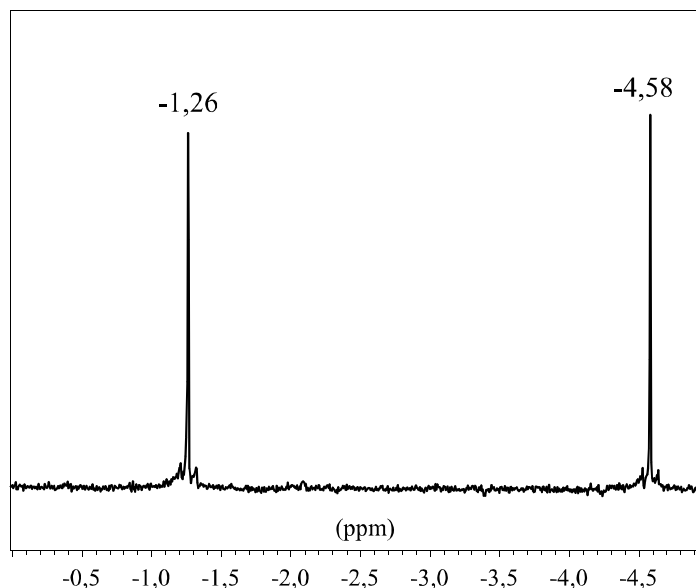


Abb. 63 Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$; 295K

Tab. 17 ^1H -NMR-Verschiebungen von C-Acetonatoacidophthalocyaninato(2-)metallaten(III) von Rh und Ir sowie C-Acetonatoporphyrinatorhodium(III) bzw. -kobalt(III) (ppm)

Komplex	M-CH ₂ -R	-COCH ₃	H _a (pc)	H _β (pc)	Solvens
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$	-4,57	-1,27	9,24	8,01	Aceton-d ₆
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$	-4,45	-1,32	9,26	8,08	CD ₂ Cl ₂
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$	-4,58	-1,26	9,26	8,01	CD ₂ Cl ₂
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{acaC})(\text{X})\text{pc}^{2-}]$	-2,62	-0,91	9,36	8,08	CD ₂ Cl ₂
(X = SCN/NCS)	-2,80	-0,96	9,35	8,06	
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$	-4,49	-1,35	9,41	8,11	CD ₂ Cl ₂
$[\text{Rh}(\text{aC})\text{oep}^{2-}]$ [172]	-5,40	-2,31			CDCl ₃
$[\text{Rh}(\text{aC})\text{naoep}^{2-}]$ ¹⁾ [170]	-4,67	-1,85			CDCl ₃
$[\text{Co}(\text{aC})\text{tpp}^{2-}]$ [173]	-3,68	-1,78			

¹⁾ naoep²⁻: *trans*- bzw. *cis*-5,15-Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)octaethylporphyrinat(2-)

Neben den ^1H -Signalen der Axialliganden und der Tetra(n-butyl)ammoniumionen treten in den Spektren auch die zwei typischen Multipletts des pc-Liganden auf. Es existiert für Iridium- und für Rhodiumphthalocyaninate kein Datenmaterial, so daß ein Vergleich nur mit den von *Schlehahn* untersuchten isoelektronischen Diacidophthalocyaninato(2-)osmaten(II) [110] erfolgen kann. In Anlehnung an diese Ergebnisse werden die Multipletts ($\delta = 9,24 - 9,41$ ppm) den H_α - und die Multipletts bei ($\delta = 8,01 - 8,11$ ppm) den H_β -Protonen des pc^{2-} -Liganden zugeordnet. Die Signale der Ir- und Rh- sind gegenüber denen der Os-Komplexsalze (H_α : $\sim 8,20 - 8,80$ ppm; H_β : $\sim 7,40 - 7,80$ ppm) wegen der um eins geringeren Ionenladung tieffeldverschoben. Der schwache Hochfeldshift von $\text{H}_\alpha(\text{Ir})$ gegenüber $\text{H}_\alpha(\text{Rh})$ ist auf die stärkere (Ir- pc^{2-})-Rückbindung zurückzuführen.

4.6.3.2 Die Schwingungsspektren

Zur Identifikation acetonathaltiger Komplexe sind die MIR-Spektren hervorragend geeignet. Neben den typischen Gerüstschwingungen des pc^{2-} -Liganden treten mehrere charakteristische Banden der koordinierten Carbanionen auf. In Abb. 64 sind die MIR-Spektren von drei C-Acetonatoacidophthalocyaninato(2-)metallaten(III) vergleichend gegenübergestellt. Alle zeigen die asymmetrische (C-O)-Valenzschwingung des koordinierten Acetonats- bzw. Acetylacetonats als intensive Bande bei ca. 1650 cm^{-1} . Durch die negative Ladung am α -C-Atom wird die (C=O)-Doppelbindung geschwächt, was zu einer Erniedrigung der Schwingungsfrequenz gegenüber der des freien Moleküls um ca. 60 cm^{-1} (Aceton: 1715 cm^{-1}) führt. Ähnliche Frequenzen für $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ sind auch in den Arbeiten von *Ogoshi* und *Scheidt* für Rh- und Co-Porphyrinate mit komplexgebundenem Acetonat erwähnt [170-173]. Die Aufspaltung von $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ im Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{acaC})(\text{CNS})\text{pc}^{2-}]$ ($1654/1668\text{ cm}^{-1}$) ist auf die Anwesenheit der (SCN/NCS)-Bindungsisomere zurückzuführen, die sich auch im Auftreten von zwei Intra-ligandbanden $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ des Thiocyanatliganden bei 2053 und 2106 cm^{-1} bemerkbar macht. Die Banden bei 1654 und 2053 cm^{-1} werden gemäß *Nakamoto* dem N-gebundenen, die bei 1668 und 2106 cm^{-1} dem S-gebundenen Isomer zugeordnet [159]. Trotz starker *trans*-Labilisierung des Thiocyanatliganden ist $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ gegenüber 2109 cm^{-1} in $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{SCN})_2\text{pc}^{2-}]$ kaum verschoben

[90]. Im Gegensatz zu den Carbonylacidophthalocyaninato(2-)metallaten(II) des Rutheniums und Osmiums ist $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ gegenüber $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ des Carbonylliganden keine effektive Sonde zur Bestimmung des *trans*-Effektes [182, 183]. $\nu_{\text{as}}(\text{N-N})$ von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$ ist mit 2017 cm^{-1} um 11 cm^{-1} hypsochrom gegenüber dem Diazido-Komplex verschoben [90].

Zusätzlich zu der (C-O)-Valenzschwingung treten in den MIR-Spektren noch weitere Banden des koordinierten Acetonats bei 1349, ~ 1230 und 1028 cm^{-1} auf. Die bei allen Komplexsalzen (Ir und Rh) auftretende Absorption bei $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$ wird wie bei den oben besprochenen Diacetylidophthalocyaninato(2-)metallaten der (M-C)-Valenzschwingung zugeordnet.

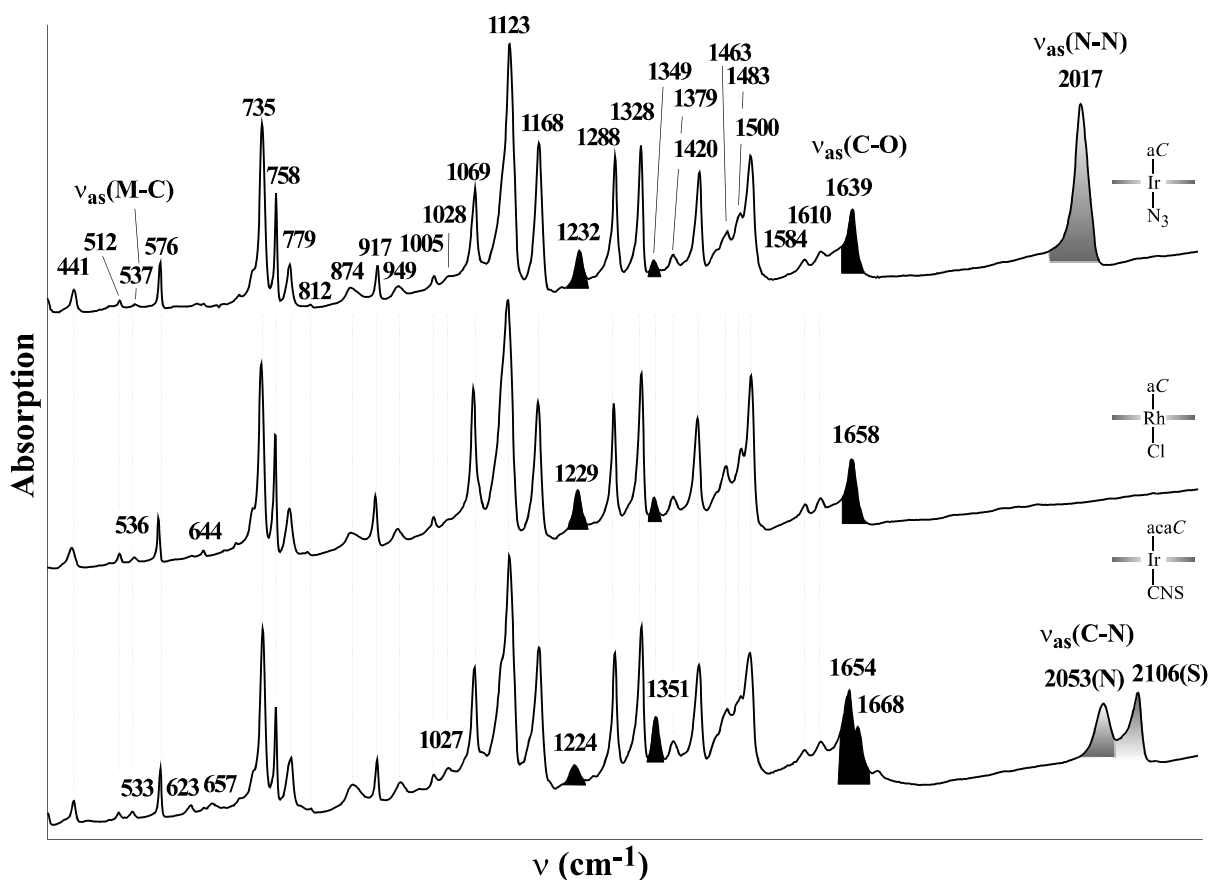


Abb. 64 MIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$, $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{acaC})(\text{CNS})\text{pc}^{2-}]$; 295 K

$\nu_{\text{as}}(\text{M-X})$ der *trans* zum Acetonat koordinierten Acidoliganden wird im FIR-Bereich beobachtet. Tab. 18 liefert einen Vergleich der Schwingungsfrequenzen von $\nu_{\text{as}}(\text{M-X})$ in Komplexen des Typs $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{aC})(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir; X} = \text{Cl, I, N}_3$,

SCN). Durch den großen *trans*-labilisierenden Effekt der (M-C)-Bindung, der bei den Alkylporphyrinatometallen die Pentakoordination erzwingt, werden alle Schwingungsfrequenzen um ca. 20 - 50 cm⁻¹ bathochrom verschoben. Aufgrund der wesentlich stärkeren (M-X)-Bindung in Rhodium- und Iridiumkomplexen fällt die bathochrome Verschiebung durch den *trans*-Effekt des Kohlenstoffs wesentlich kleiner aus, als z. B. in den μ -Carbidophthalocyaninaten des Rutheniums und Eisens [44]. Die größte Verschiebung tritt für die Chlorokomplexe des Rhodiums und Iridiums auf, bei denen $\nu_{\text{as}}(\text{M-Cl})$ bei 231 (Rh) und 240 cm⁻¹ (Ir) (gegenüber 290 (Rh) und 295 cm⁻¹ (Ir) in $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{Cl})_2\text{pc}^{2-}]$) auftritt.

Die RR-Spektren zeigen allesamt die typischen, von der Erregerfrequenz abhängigen, Linien des pc^{2-} -Liganden und werden hier deshalb nicht explizit abgebildet. Für die Axialliganden charakteristische Linien treten nicht auf.

Tab. 18 Charakteristische Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{M-X})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$) von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{R})(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ (M = Rh, Ir; R = aC, acaC; X = Cl, I, N₃, SCN) und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$

Komplex	$\nu_{\text{as}}(\text{M-X})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-X}) [\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$	240	295 ^a	1663
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{I})\text{pc}^{2-}]$	161	182 ^a	1661
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$	334	358 ^a	1639
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{acaC})(\text{SCN})\text{pc}^{2-}]$	235(S)/357(N)	257(S) ^a	1654/1668
$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$	231	290 ^b	1658

^a) [88, 90]; ^b) [89]

4.6.3.3 Die UV-VIS-Spektren

Abb. 65 zeigt exemplarisch die UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ (M = Ir, Rh). Die UV-VIS-Spektren der anderen Ir-Komplexsalze sind nahezu identisch mit dem hier abgebildeten und werden nicht extra aufgeführt. Die Spektren sind typisch für ls-d⁶-Phthalocyaninate der Kobaltgruppe [13, 88, 89]. Während die B-Bande noch eindeutig bei 15630/15430

cm^{-1} (Ir/Rh) mit den Phononenseitenbanden bei $17260/17060 \text{ cm}^{-1}$ zu identifizieren ist, ist der Q- und N-Bereich sehr konturlos. Die Spektren werden dort von einem sehr intensiven Übergang bei $32800/34800 \text{ cm}^{-1}$ dominiert, der einem M-pcCT zugeordnet wird [88] und für den Rh-Komplex den N-Bereich überdeckt. Bei den elektronischen Übergängen bei 25160 und 35600 cm^{-1} im Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ handelt es sich vermutlich um den Q1- und N-Übergang. Interessanterweise können im UV-VIS-Spektrum des analogen Rh-Komplexsalzes nur Q2- und L-Übergang (29200 und 41500 cm^{-1}) eindeutig zugeordnet werden, während Q1- und N-Bereich unsichtbar bleiben. Zwischen B- und Q-Bereich ($17500 \leftrightarrow 25000 \text{ cm}^{-1}$) treten für beide Komplexsalze mehrere sehr schwache Übergänge auf. Bei diesen handelt es sich um $(n-\pi)$ -Übergänge, in die vermutlich die freien Elektronenpaare der Aza-N-Atome involviert sind.

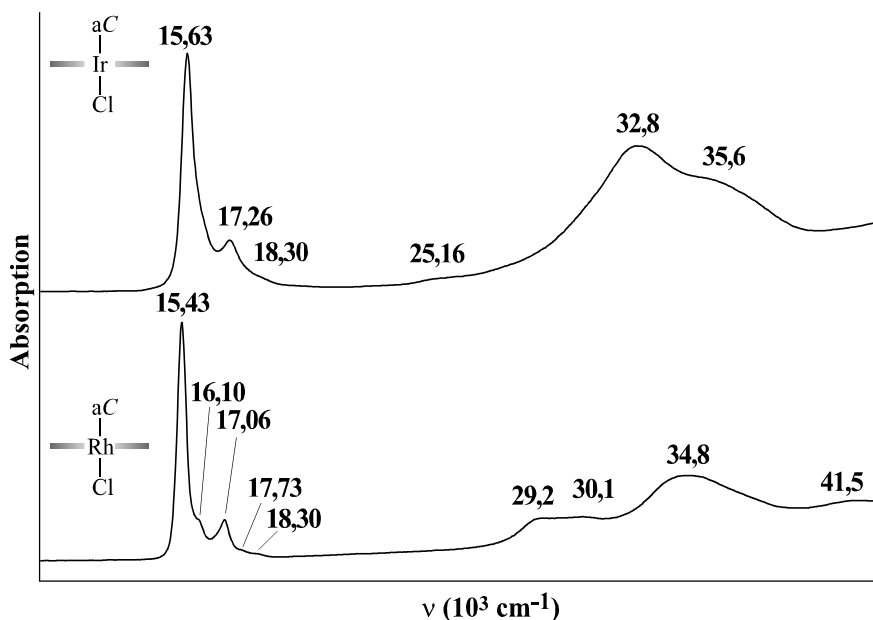


Abb. 65 UV-VIS-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$)
gelöst in CH_2Cl_2 ; 295 K

Axiale Substitution des *trans*-gelockerten Acidoliganden führt im Gegensatz zu den Komplexsalzreihen $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{X})_2\text{pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{NCO}, \text{N}_3, \text{CN}$) [90, 164] zu keiner signifikanten Änderung der UV-VIS-Spektren. Der elektronische Einfluß (*cis*-Effekt) der Acidoliganden auf das makrozyklische System nimmt mit zunehmendem Abstand stark ab, während ein Einfluß der stabilen Alkyliganden (*aC* bzw. *acaC*) über die (M-C- σ)-Bindung nicht zu beobachten ist. Dies ist infolge fehlender Möglichkeiten zur elektronischen

Anregung (kein π -System, keine $d\pi$ - $p\pi$ -Rückbindung, C-MCT energetisch sehr hoch) auch nicht zu erwarten.

4.6.3.4 Kristallstrukturen von 2,4,6-Triphenylpyrylium-*C*-acetonatochlorophthalocyaninatoiridat(III)-Hydrat und Tetra(*n*-butyl)ammonium-*C*-acetonatoazidophthalocyaninatoiridat(III)-Diethylether-Dichlormethan-Solvat

(TPPy)[Ir(aC)(Cl)pc²⁻] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P1n1 (Nr. 7) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Daten zur Strukturverfeinerung enthält Tab. 20. Die Kristallstruktur unterscheidet sich bedingt durch die Verwendung des Triphenylpyryliumkations (TPPy) deutlich von der anderer Phthalocyaninate(2-). Diese kristallisieren als Bis(triphenylphosphin)iminium- [184] oder Tetra(*n*-butyl)ammoniumsalze [185] häufig in Raumgruppe 2 ($P\bar{1}$) oder 14 ($P2_1/n$, $P2_1/c$) mit einer oder vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Elementarzelle (Abb. 68) von (TPPy)[Ir(aC)(Cl)pc²⁻] bilden die Kationen und Anionen dicht gepackte Ionenpaare, wobei das Pyryliumion einen schräg versetzten Platz auf der Seite des Chloroliganden einnimmt. Der geringste Abstand zwischen zwei Phenylresten des Kations und zwei Benzogruppen des pc-Ringes (dargestellt in Abb. 67) beträgt 3,46 Å, verursacht durch π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Systeme. Eine ähnliche Aggregation zu π -Dimeren ist von vielen Phthalocyaninaten bekannt [139], wobei es dort aber zu einer Wechselwirkung der pc-Ringe untereinander kommt. Die für derartige π -Aggregate spezifischen Daten lauten: $d(C_{t_{pc}}-C_{t_{TPPy}}) = 5,64$ Å; Slipwinkel $\alpha = 52,6^\circ$; laterale Verschiebung (L.S.) = 4,48 Å [186]. Kristallstrukturen von Pyryliumsalzen sind bisher nicht bekannt. Molekülstrukturen von Kation und Anion sind in Abb. 66 dargestellt. Der Vergleich mit kürzlich publizierten Kristallstrukturen von 2,4,6-Triphenylpyridin und 2,4,6-Triphenylbenzol zeigt neben üblichen Abständen einen deutlich geringeren Torsionswinkel der drei Phenylreste ($16,2^\circ$; $11,3^\circ$; $15,9^\circ$) [187, 188]. Die Ursache für die Abnahme der Ringtorsion dürfte in der hohen Elektronenaffinität des positiven Pyryliumsauerstoffatoms liegen. Diese führt zu einer Elektronenverarmung des aromatischen Ringsystems in 2-, 4- und 6-Position. Ein Ausgleich dieser Elektronenverarmung durch Mesomerie über die drei Phenylreste kann aber nur erfolgen, wenn diese eine annähernd planare Position einnehmen. Die ideale Planarität des Triphenylpyryliumions

wird durch die sterische Abstoßung der orthoständigen Wasserstoffatome verhindert.

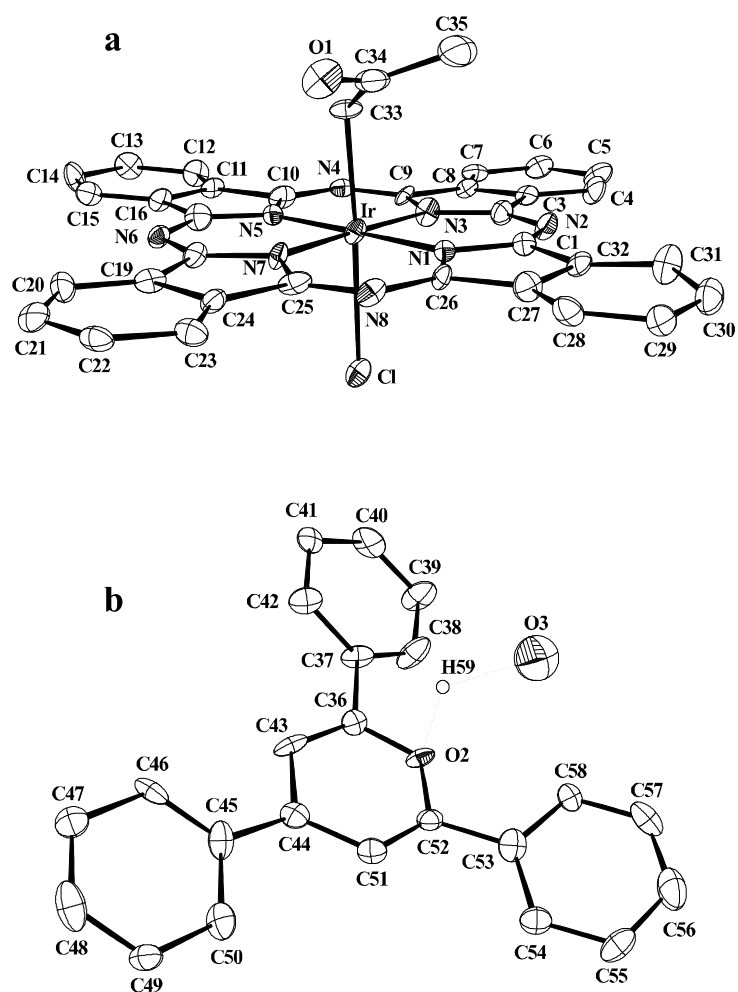


Abb. 66 Molekülstruktur (ohne H-Atome) von [Ir(aC)(Cl)pc²]⁻ (a) und des 2,4,6-Triphe-
nylpyryliumkations (TPPy) (b)

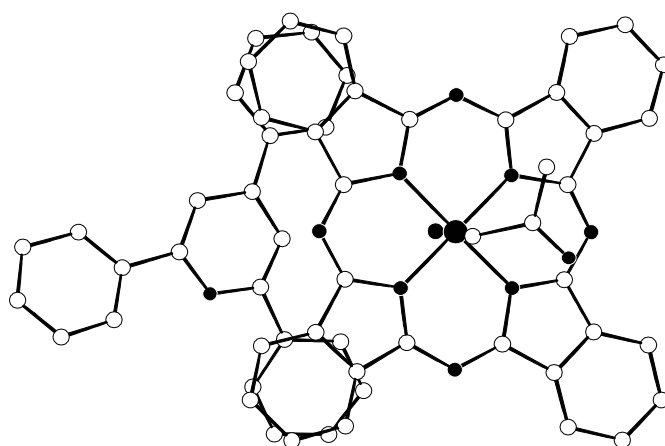


Abb. 67 Überlappung von (TPPy)⁺-Kation und [Ir(aC)(Cl)pc²]⁻-Anion

2,4,6-Triphenylpyrylium-*C*-acetonatochlorophthalocyaninatoiridat(III) kristallisiert als Monohydrat. Das Sauerstoffatom O3 des Kristallwassers befindet sich in einem Abstand von 2,685 Å zu O2 des Pyryliumions, was für eine signifikante Wasserstoffbrückenbindung spricht. Das Brückenwasserstoffatom H59 läßt sich in einem Abstand von 1,297 Å zu O2 und 1,756 Å zu O3 lokalisieren ($\angle(\text{O2-H59-O3}) = 122,4^\circ$). Der kurze Abstand H59-O2 ist ein weiteres Anzeichen dafür, daß der formal positiv geladene Sauerstoff im (TPPy)-Kation eher negativ polarisiert ist. Das Wassermolekül liegt versetzt über der Pyryliumringebene und wird von zwei Phenylresten des Kations flankiert. Ungewöhnlich kurz sind die Abstände des Hydrats zu den ortho-Wasserstoffatomen dieser beiden Phenylreste ($d(\text{O3-H58}) = 1,65 \text{ Å}$; $d(\text{O3-H38}) = 2,47 \text{ Å}$), was eine Wechselwirkung zwischen den Arylwasserstoffatomen und dem Hydrat vermuten läßt.

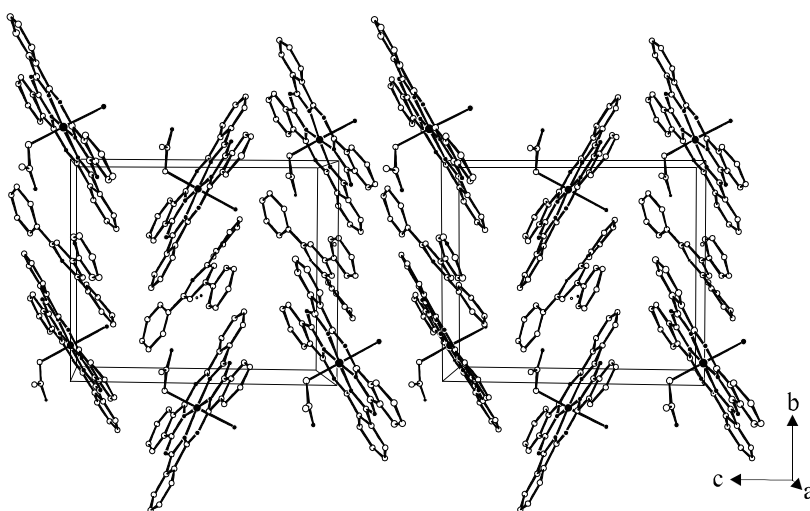


Abb. 68 Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur von $(\text{TPPy})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Das Tetra(*n*-butyl)ammoniumsalz von *C*-Acetonatoazidophthalocyaninatoiridat(III) kristallisiert hingegen als Dichlormethan-Ether-Solvat in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die Elementarzelle (Abb. 70) enthält jeweils zwei kristallographisch unterschiedliche Komplexsalze, die durch das Inversionszentrum verdoppelt werden, so daß die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle insgesamt vier beträgt. Kationen und Anionen sind im Kristall stapelförmig in Strängen übereinandergepackt. Die beiden stereoisomeren Anionen (Rotamere) sind in Abb. 69 wiedergegeben. In dem stark verzerrten Anion 1 orientiert sich der Azidligand über N_{aza} des pc^2 -Rings (Torsionswinkel $\varphi = 7,4(1)^\circ$), während in dem annähernd planaren Anion 2 eine

Ausrichtung über N_{iso} ($\varphi = 10,0(1)^\circ$) zu beobachten ist. In beiden Anionen orientiert sich das über Kohlenstoff koordinierte Acetonat im Gegensatz zu oben besprochenem (TPPy)[Ir(aC)(Cl)pc²⁻] (Ausrichtung über N_{aza} : $\varphi = 16,3(1)^\circ$) über N_{iso} des pc-Liganden ($\varphi = 10,5(1)^\circ$; $6,6(1)^\circ$), wobei auffällt, daß in beiden Fällen die Acetonato- und Azidoliganden fast *cis*-ständig angeordnet sind.

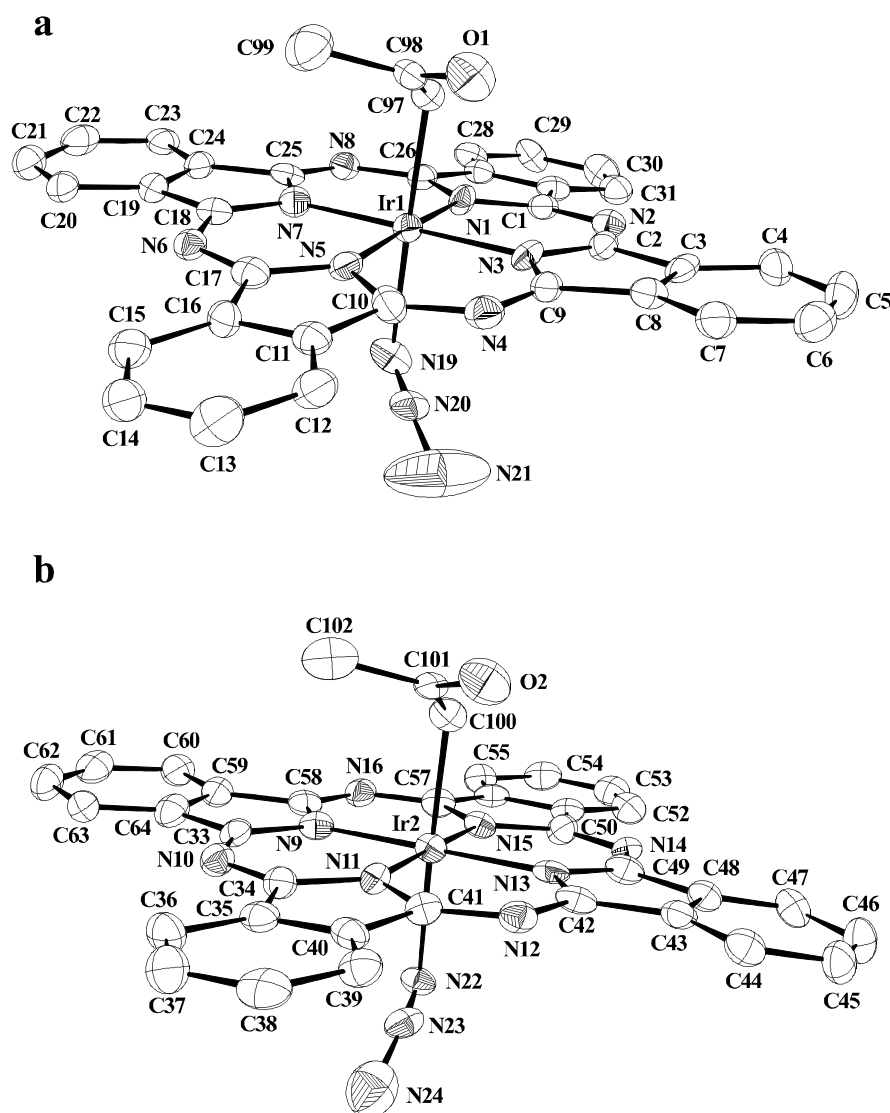


Abb. 69 Molekülstrukturen (ohne H-Atome) von [Ir(aC)(N₃)pc²⁻]

In beiden Komplexsalzen ist Iridium verzerrt oktaedrisch von vier Isoindolstickstoffatomen (N_{iso}), einem Acetonatkohlenstoff- und dem *trans*-ständigen Acidoligandatom umgeben. Ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tab. 22 aufgelistet. Der gemittelte Ir- N_{iso} -Abstand beträgt 1,966 Å für den Chloro, bzw. 1,987 Å (beide pc-Ringe gemittelt) für den Azidokomplex.

Dieser Abstand ist normal für Ir(III)-Phthalocyaninate. Durch die starke Metall-C-Bindung ist Iridium geringfügig ($\sim 0,02$ Å) aus der Ringebene (N_{iso}) in Richtung des Kohlenstoffatoms verschoben. Die (Ir-C)-Abstände liegen mit 2,11 - 2,14 Å am längeren Ende des Erwartungsbereichs für diese Bindungsart [189]. Pentakoordiniertes $[Ir(C_8H_{13})oep^2]$ besitzt z.B. nur eine (Ir-C)-Bindungslänge von 1,89 Å [190]. Offensichtlich führt die *trans*-Koordination eines Acidoliganden zu einer Bindungsaufweitung der (Ir-C)-Bindung. Auf der anderen Seite sind sowohl der Chloro- ($d(Ir-Cl) = 2,501(5)$ Å) als auch der Azidoligand ($d(Ir-N_{azid}) = 2,217(11)$ bzw. $2,239(10)$ Å) ungewöhnlich weit vom Ir-Atom entfernt. Hier macht sich der starke *trans*-labilisierende Einfluß des Kohlenstoffatoms bemerkbar, der die *trans*-ständige Bindung um ca. 0,1-0,15 Å aufweitet [44, 189]. Typische (Ir-X)-Abstände liegen bei: $d(Ir-Cl) \sim 2,4$ Å [191] und $d(Ir-N) \sim 2,1$ Å (z.B. $2,102(5)$ Å in $[Ir(py)(I)pc^2]$ [dA]). Innerhalb der Acetonatoliganden beobachtet man typische (C-C)-Bindungslängen zwischen 1,26 und 1,55 Å. Durch Mittelung erhält man 1,38 und 1,52 Å für die (C-C)- und 1,25 Å für die (C-O)-Bindungen. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 19 aufgeführt. Die $(Ir-C_\alpha-C_\beta)$ -Bindungswinkel innerhalb der unterschiedlichen Komplexanionen liegen mit $112,6 - 116,2^\circ$ deutlich über dem idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$, was für eine teilweise Enolisierung (sp^2 -Hybridisierung) des Acetonatoliganden spricht.

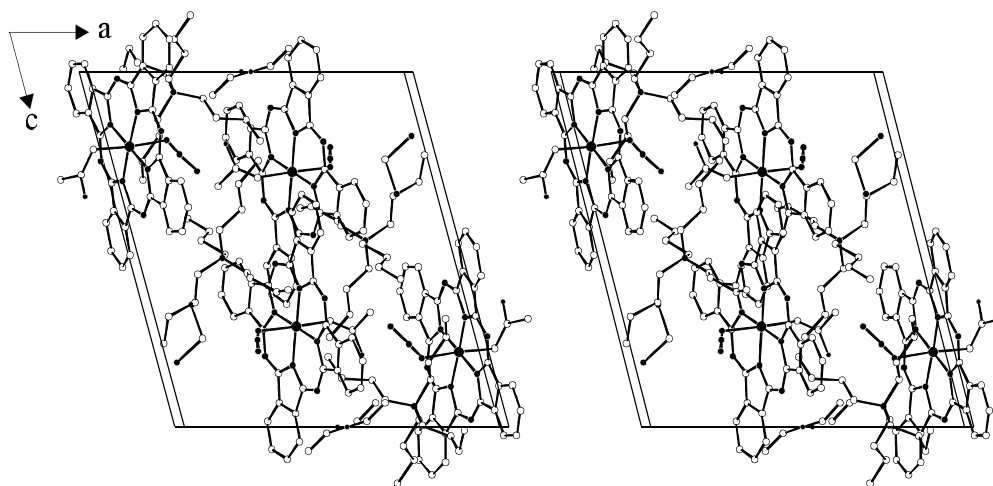
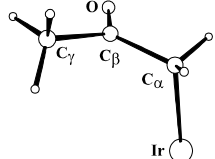
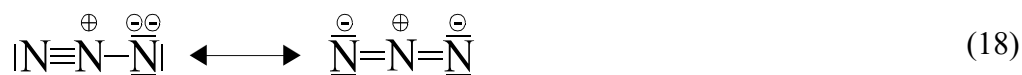


Abb. 70 Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur von $(nBu_4N)[Ir(aC)(N_3)pc^2] \cdot 0,25(C_2H_5)_2O \cdot 0,5CH_2Cl_2$

Tab. 19 Ausgewählte (gemittelte) Abstände (Å) und -winkel (°) der Acetonatliganden

	[Ir(aC)(N ₃)pc ²⁻] ⁻ (a)	[Ir(aC)(N ₃)pc ²⁻] ⁻ (b)	[Ir(aC)(Cl)pc ²⁻] ⁻	gemittelt
C _α -C _β	1,37	1,27	1,51	1,38
C _β -O	1,28	1,27	1,22	1,26
C _β -C _γ	1,53	1,55	1,47	1,52
Ir-C _α -C _β	112,8	116,2	112,6	113,9
C _α -C _β -C _γ	120,7	121,6	119,0	120,4
C _α -C _β -O	126,1	129,0	120,0	125,0
C _γ -C _β -O	113,2	108,9	121,0	114,3

Unabhängig vom relativ großen (Ir-N_{azid})-Abstand ist das Azidion in üblicher Form an Ir(III) koordiniert. Die Bindungswinkel (N20-N19-Ir1) und (N23-N22-Ir2) betragen 120,4(1) bzw. 120,6(1) °. Innerhalb der Azidoliganden unterscheiden sich die (N-N)-Bindungslängen wie auch im von *Kienast* beschriebenen (PNP)[{Fe(N₃)pc²⁻}₂(μ-N)]I₃ stark [44]. Sie betragen: d(N19-N20) = 0,94(1) Å; d(N20-N21) = 1,22(2) Å sowie d(N22-N23) = 0,86(1) Å; d(N23-N24) = 1,35(2) Å. Infolge Mesomerie sind zwei unterschiedliche Strukturformeln des Azidions denkbar. Die beobachteten Bindungsabstände sprechen für die in Gl. 18 auf der linken Seite dargestellte Form mit einer (N-N)-Dreifach- und einer (N-N)-Einfachbindung. Dies steht jedoch im Widerspruch zum (N-N-Ir)-Bindungswinkel von ca. 120 °, der für ein sp²-hybridisierten N-Atom spricht.



Extrem kurze, chemisch nicht sinnvolle (N-N)-Abstände sind in früheren Arbeiten auf ein falsches kristallographisches Strukturmodell (Raumgruppenfehler bzw. falsches Rechenmodell) oder Fehlordnung der Azidgruppe durch Verunreinigung z.B. mit Chlorid (Mischkristallbildung) zurückgeführt worden [192, 193]. Beide Gründe sind für die oben diskutierte Kristallstruktur sicherlich nicht zutreffend.

Tab. 20 Ausgewählte kristallographische Daten für (TPPy)[Ir(aC)(Cl)pc²⁻] \cdot H₂O

Summenformel	C ₅₈ H ₄₀ N ₈ O ₃ ClIr	ρ_{ber} (g cm ⁻³)	1,610
Molmasse (g/mol)	1124,68	μ (mm ⁻¹)	2,997
Kristallsystem	monoklin	Temperatur (K)	208(2)
Raumgruppe	P1n1 (Nr. 7)	$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}$ (°)	2,13/24,99
a (Å)	12,452(3)	Scan-Modus	$\omega/2\theta$
b (Å)	12,339(3)	gemessene Reflexe	4024
c (Å)	15,352(4)	unabh. Reflexe	4024
β (°)	100,75(2)	mit $I > 2\sigma(I)$	3621
V (Å ³)	2317(1)	Parameter	616
Z	2	R ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0523
F(000)	1122	wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1365

Tab. 21 Ausgewählte kristallographische Daten für (nBu₄N)[Ir(aC)(N₃)pc²⁻] \cdot 0,25(C₂H₅)₂O \cdot 0,5CH₂Cl₂

Summenformel	C _{52,5} H _{60,5} ClIrN ₁₂ O _{1,25}	F(000)	2240
Molmasse (g/mol)	1096,80	ρ_{ber} (g cm ⁻³)	1,480
Kristallsystem	triklin	μ (mm ⁻¹)	2,801
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	Temperatur (K)	173(2)
a (Å)	16,267(8)	$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}$ (°)	2,11/24,98
b (Å)	17,938(3)	Scan-Modus	$\omega/2\theta$
c (Å)	18,335(4)	gem. Reflexe	10125
α (°)	74,77(2)	unabh. Reflexe	9754
β (°)	73,73(3)	mit $I > 2\sigma(I)$	7806
γ (°)	84,25(3)	Parameter	1223
V (Å ³)	4954(3)	R ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0447
Z	4	wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0893

Tab. 22 Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von
 (TPPy)[Ir(aC)(Cl)pc²⁻] \cdot H₂O und (nBu₄N)[Ir(aC)(N₃)pc²⁻] \cdot 0,25(C₂H₅)₂O \cdot 0,5CH₂Cl₂
 (gemittelte Werte ohne Angaben der Standardabweichungen)

	[Ir(aC)(N ₃)pc ²⁻] ⁻ (a)	[Ir(aC)(N ₃)pc ²⁻] ⁻ (b)	[Ir(aC)(Cl)pc ²⁻] ⁻
Ir-C _{ac}	2,14(1)	2,12(1)	2,11(2)
Ir-X	2,22(1)	2,24(1)	2,50(1)
Ir-N _{iso}	1,988	1,987	1,966
N _{iso} -C _α	1,368	1,374	1,373
C _α -N _{aza}	1,328	1,324	1,331
C _α -C _β	1,458	1,462	1,460
C _β -C _γ	1,396	1,384	1,380
C _γ -C _δ	1,379	1,385	1,383
C _δ -C _δ	1,385	1,375	1,402
C _β -C _β	1,388	1,396	1,393
N _{iso} -C _α -N _{aza}	127,8	127,6	127,0
C _α -N _{iso} -C _α	109,7	109,7	108,0
C _α -N _{aza} -C _α	123,9	124,4	124,3
N _{iso} -C _α -C _β	108,2	108,3	109,7
C _α -C _β -C _β	107,0	106,9	106,4
C _β -C _β -C _γ	121,0	121,2	121,3
C _β -C _γ -C _δ	117,5	117,2	117,1
C _γ -C _δ -C _δ	121,5	121,6	121,4

4.6.3.5 Elektrochemische Untersuchungen

Die gute Löslichkeit der C-Acetonatoacidophthalocyaninato(2-)iridate(III) in CH_2Cl_2 ermöglicht erstmals die elektrochemische Untersuchung eines Alkylphthalocyaninats eines Übergangsmetalls durch ZV- und DPV-Methoden. Abb. 71 zeigt beispielhaft das Zyklovoltammogramm und Differenz-Puls-Voltammogramm von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$

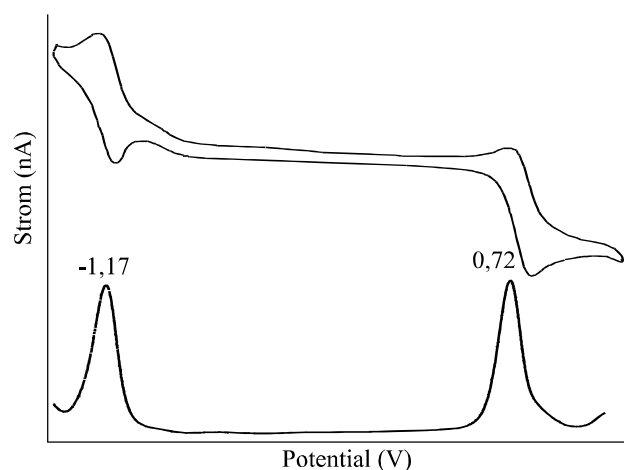


Abb. 71 Differenz-Puls-Voltammogramm und Zyklovoltammogramm von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]$; 295 K

Im Meßbereich zwischen -1,4 und 1,0 V treten nur zwei ringgerichtete quasireversible Eielektronentransferprozesse bei -1,17 und 0,72 V auf, die der ersten Ringreduktion (Redoxpaar: $[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]/[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{3-}]^{2-}$) und Ringoxydation (Redoxpaar: $[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}]/[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^-]$) zugeordnet werden. Die Redoxpotentiale sind praktisch identisch mit denen der Dihalogenophthalocyaninato(2-)iridate(III) [88], bei denen vor allem der reduktive Zweig noch von halogenidabhängigen Elektronentransferschritten überlagert wird. Ringreduzierte Ir(III)-Phthalocyaninate konnten chemisch bislang nicht erzeugt werden. Die auf der DPV- bzw. ZV-Zeitskala postulierten pc^{3-} -Verbindungen valenzisomerisieren sich vermutlich schnell zu stabilen Ir(II)- und Ir(I)-Phthalocyaninaten. Das Fehlen zusätzlicher Redoxschritte zeigt, daß vor allem die (Ir-C)-Bindung über den vollen Potentialbereich stabil ist, so daß die Darstellung von ringoxydiertem Alkylacidophthalocyaninato(1-)iridium(III) theoretisch möglich sein sollte. Es gibt bislang nur ein redoxstabiles (Alkyl)porphyrinatometall, und zwar $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{oep}^{2-}]$, dessen elektrochemische Eigenschaften von *Kadish* untersucht worden sind [190].

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung und Eigenschaften neuer Rhodium- und Iridiumphthalocyaninate der Metall-Oxydationsstufen +I, +II und +III. Die neuen Verbindungen werden soweit möglich mittels Röntgenstrukturanalyse, UV-Vis-NIR-Spektroskopie, MIR/FIR-, Resonanz-Raman- und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie elektrochemischer Methoden charakterisiert.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen die diamagnetischen zweikernigen Bis(phthalocyaninato(2-)metalle(II)), $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit einer Metall-Metall-Einfachbindung (Elektronenkonfiguration: $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$), die durch thermischen Abbau von Acidophthalocyaninato(2-)metallen(III) bzw. Diacidophthalocyaninato(2-)metallaten(III) erstmals leicht zugänglich gemacht worden sind. Die Kristallstrukturen der Pyridin-Addukte $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ und $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ sind bestimmt worden. Der Iridiumkomplex kristallisiert isotyp zu strukturell verwandten Diphthalocyaninaten wie $[\{\text{Fe}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2\{\mu\text{-C}\}]$, $[\{\text{Fe}(\text{thf})\text{pc}^{2-}\}_2\{\mu\text{-C}\}]$ und $[\{\text{Ru}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2\{\mu\text{-C}\}]$ orthorhombisch (RG: $\text{P}2_12_12_1$, $a = 12,385(4) \text{ \AA}$, $b = 23,707(4) \text{ \AA}$, $c = 23,266(4) \text{ \AA}$, $V = 6831(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$), der Rhodiumkomplex als Benzolsolvat kubisch (RG: Ia-3 , $a = 35,960(7) \text{ \AA}$, $V = 46500(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 24$). Der Metall-Metall-Abstand beträgt $d(\text{Ir-Ir}) = 2,707(1) \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{Rh-Rh}) = 2,741(2) \text{ \AA}$. Durch die axiale Koordination von Pyridin befinden sich die Metallatome praktisch im Zentrum (Ct) der pc^{2-} -Liganden. Die Metall- N_{py} -Abstände sind durch den *trans*-labilisierenden Einfluß der (M-M)-Bindung ungewöhnlich lang ($d(\text{Ir-N}_{\text{py}}) = 2,32 \text{ \AA}$, $d(\text{Rh-N}_{\text{py}}) = 2,31 \text{ \AA}$). Die pc^{2-} -Liganden sind gestaffelt (Twistwinkel $\varphi = 42\text{-}43^\circ$) angeordnet und wegen des kurzen Interplanarabstandes ($d(\text{Ct-Ct}) = 2,83 \text{ \AA}$ (Ir), $2,89 \text{ \AA}$ (Rh)) konkav verzerrt.

Die elektronischen Absorptionsspektren von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ und $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^{2-}\}_2]$ zeigen die für Diphthalocyaninate typische Excitonenkopplung mit einer Aufspaltung der B-Bande in B^+ - ($17300/16620 \text{ cm}^{-1}$ (Ir/Rh)) und B^- -Komponente ($14970/15010 \text{ cm}^{-1}$ (Ir/Rh)) in bisher nicht dagewesener Intensität. Im FT-Raman-Spektrum von $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) werden die symmetrischen Metall-Metall-Valenzschwingungen bei 135 cm^{-1} (Ir) bzw. 176 cm^{-1} (Rh) beobachtet. Linien bei 167 cm^{-1} (Ir) und 120 cm^{-1} (Rh) werden $\nu_s(\text{M-N}_{\text{iso}})$ zugeordnet. Die elektrochemischen Eigenschaften ähneln denen anderer Diphthalocyaninate und deuten wie die Schwingungsspektren auf eine partielle Ringoxydation und Bildung von $[(\text{Mpc}^{1,5-})_2]\text{X}$.

$[(\text{Irpc}^2)_2]$ reagiert mit Triphenylphosphin in Benzol zu $[\{\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{pc}^2\}_2]$. Im Gegensatz zu $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^2\}_2]$ lässt sich der PPh_3 -Ligand in CH_2Cl_2 durch Acido-Liganden substituieren und es bilden sich die oxydationsempfindlichen Bis(acidophthalocyaninato(2-))iridate(II) $[\{\text{Ir}(\text{X})\text{pc}^2\}_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{NCO}$), die als $(^n\text{Bu}_4\text{N})$ -Komplexsalze isoliert werden. Umsetzung von $[(\text{Irpc}^2)_2]$ in CH_2Cl_2 mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}/\text{Imidazol}$ führt zu schwerlöslichem, stabilem $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^2\}_2]$. Die elektronischen Absorptionsspektren von $[\{\text{Ir}(\text{X})\text{pc}^2\}_2]^{2-}$ ähneln denen von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^2\}_2]$, zeigen aber aufgrund der schwächeren Metall-Metall-Bindung geringere Aufspaltungen des B-Bereichs. Im RR-Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Ir}(\text{im})\text{pc}^2\}_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 676,4 \text{ nm}$) wird $\nu_s(\text{Ir-Ir})$ bei 123 cm^{-1} aufgrund einer Koinzidenz mit einem elektronischen (Ir-Ir)-Übergang ungewöhnlich intensiv angeregt.

Die Reaktion von $[(\text{Mpc}^2)_2]$ und $[\{\text{M}(\text{py})\text{pc}^2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit Iod ist verfolgt worden. $[(\text{Irpc}^{1,5})_2]\text{I}_5$ und $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^{1,5}\}_2]\text{I}_5$ sind stabil. Ihre spektroskopischen Eigenschaften ähneln denen der gemischtvalenten Lanthaniddiphthalocyaninate $[\text{M}^{\text{III}}(\text{pc}^{1,5})_2]$ ($\text{M} = \text{La} \dots \text{Lu}$). Durch längere Einwirkung von Iod auf $[(\text{Mpc}^2)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) in Pyridin wird stabiles diamagnetisches $[\text{M}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) erhalten. Die Kristallstruktur von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2]$ ist bestimmt worden. Der Komplex kristallisiert als Pyridin-Solvat monoklin (RG: $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 10,258(1) \text{ \AA}$, $b = 17,589(3) \text{ \AA}$, $c = 19,723(2) \text{ \AA}$, $\beta = 92,95(1)^\circ$, $V = 3553,9(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$). Iridium befindet sich hexakoordiniert im Zentrum eines leicht wellenförmig verzerrten pc-Liganden. Der (Ir-I)-Abstand beträgt $2,6573(6) \text{ \AA}$, der (Ir- N_{py})-Abstand $2,102(5) \text{ \AA}$.

Umsetzung von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^2\}_2]$ mit NO in Pyridin führt über instabiles $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{py})\text{pc}^2]$ zu $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{py})\text{pc}^2]$, das spektroskopisch charakterisiert wurde. Ausgehend von $[(\text{Irpc}^2)_2]$ wird durch Reaktion mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})$ - bzw. $(\text{PNP})\text{NO}_2$ in CH_2Cl_2 $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^2]^-$ erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse von $(\text{PNP})[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^2]$ ist durchgeführt worden. Das Komplexsalz (triklin, RG: $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,649(1) \text{ \AA}$, $b = 12,357(1) \text{ \AA}$, $c = 12,841(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 75,47(1)^\circ$, $\beta = 67,88(1)^\circ$, $\gamma = 65,31(1)^\circ$, $V = 1413,5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$) ist isotyp zu Phthalocyaninaten vergleichbarer Zusammensetzung. Iridium befindet sich im Zentrum des pc^2 -Liganden und koordiniert zwei Nitro-Liganden in ekliptischer Konformation. Der (Ir- NO_2)-Abstand beträgt $2,189(3) \text{ \AA}$; innerhalb des Nitrits werden sehr kurze (N-O)-Abstände von $1,194(4) \text{ \AA}$ und $1,042(5) \text{ \AA}$ bei einem Winkel von $131,7(4)^\circ$ beobachtet. Die (Ir- NO_2)-Valenzschwingung tritt bei 280 cm^{-1} im Erwartungsbereich für Nitrokoordination auf.

Durch Oxydation von $[(\text{Irpc}^2)_2]$ mit Luftsauerstoff in einer methanolischen $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$ -

Lösung erhält man im Gegensatz zu den Metallphthalocyaninaten der Eisengruppe nicht den Dimethoxo-Komplex sondern $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^{2-}]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$. Die Kristallstrukturanalyse für letzteren (monoklin; RG: $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 12,510(1) \text{ \AA}$, $b = 19,561(3) \text{ \AA}$, $c = 18,489(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90,418(8)^\circ$, $V = 4524,3(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) zeigt Iridium im Zentrum eines schwach regenschirmartig verzerrten pc-Liganden. Die (Ir-O)-Bindungslängen betragen: $d(\text{Ir-OH}) = 2,042(6) \text{ \AA}$, $d(\text{Ir-OCH}_3) = 2,061(7)$. Der Hydroxid-Rest des Solvats bildet eine starke Wasserstoff-Brücken-Bindung zum Sauerstoffatom des Methoxo-Liganden aus.

Phthalocyaninato(2-)metallate(I) von Co, Rh und Ir werden durch Reduktion von $[\text{Copc}^{2-}]$ bzw. $[(\text{Mpc}^{2-})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{BH}_4$ in Aceton (Co) bzw. einer siedenden Natriumisopropylat-Lösung (Rh, Ir) dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Entsprechend der ls-d^8 -Elektronenkonfiguration der Metalle liegen diese, wie die Kristallstrukturanalyse von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (monoklin; RG: $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 12,37(1) \text{ \AA}$, $b = 23,370(3) \text{ \AA}$, $c = 15,952(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93,55(2)^\circ$, $V = 4603(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) zeigt, in quadratisch planarer Konfiguration vor. Die elektronischen Absorptionsspektren zeigen nur für $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Copc}^{2-}]$ mit einem intensiven Co-pcCT bei $21400/23600 \text{ cm}^{-1}$ signifikante Unterschiede zu denen der höhervalenten Homologen. Im IR ist die schwache Intensität der pc-Gerüstschwingungen bei 1067 und 1329 cm^{-1} typisch für niedervalente Metallphthalocyaninate.

Durch Umsetzung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Mpc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit Acetylen oder Phenylacetylen in thf wird Diacetylidophthalocyaninato(2-)metallat(III) erhalten. Die entsprechenden Co-Komplexe werden aus $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]$ dargestellt. Die diamagnetischen Komplexsalze werden spektroskopisch charakterisiert. Die Identifizierung erfolgt durch die antisymmetrische (C-C)-Valenzschwingung der Acetylid-Liganden um 1980 cm^{-1} (Acetylid) bzw. 2090 cm^{-1} (Phenylacetylid).

Durch Umsetzung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Irpc}^{2-}]$ mit Ph-EH ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) in thf wird Dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)iridat(III) dargestellt. Die spektroskopischen Eigenschaften werden vergleichend zu den bereits bekannten Dichalkogenophenolatophthalocyaninato(2-)metallaten(III) von Co und Rh diskutiert. Zusätzliche Absorptionen zwischen 18000 und 20000 cm^{-1} werden auf excitonische Wechselwirkungen der π -Elektronensysteme von pc²⁻- und Phenolat-Liganden zurückgeführt. Die Kristallstruktur von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^{2-}]$ (triklin; RG: $\text{P}\bar{1}$, $a = 11,231(8) \text{ \AA}$, $b = 13,486(6) \text{ \AA}$, $c = 18,929(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 89,50(3)^\circ$, $\beta = 83,57(5)^\circ$, $\gamma = 75,71(5)^\circ$, $V = 2760(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$) enthält zwei Stereoisomere (Rotamere) des Anions. In

einem Isomer sind die Thiophenolatliganden über einer Isoindolgruppe, im anderen über den Aza-N-Atomen des pc-Liganden angeordnet. Der (Phenolat-pc)-Abstand beträgt gemittelt etwa 3,5 Å und entspricht damit dem Van-der-Waals-Abstand zweier aromatischer Systeme.

$[\text{Mpc}^2]^-$ von Rh und Ir ist in Lösung sehr oxydationsempfindlich und wird durch Luft-sauerstoff sofort zur M^{III} -Stufe oxydiert. Diese reagiert mit enolisierbaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetylaceton zu C-gebundenen Acetonato- bzw. Acetylacetonato-Komplexen $[\text{M}(\text{R})\text{pc}^2]^-$ ($\text{R} = \text{aC}, \text{acaC}$), die im Gegensatz zu vergleichbaren Metallporphyrinaten, *trans*-ständig sofort einen Acido-Liganden anlagern und als Komplexsalze des Typs $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{R})(\text{X})\text{pc}^2]^-$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{R} = \text{aC}, \text{acaC}; \text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{N}_3, \text{SCN}$) isoliert werden können. Die ^1H -Spektren zeigen aufgrund des Ringstromeffekts des resonanzstabilisierten pc^2 -Liganden für die Acetonat-Liganden die typischen Hochfeld-Verschiebungen. Im FIR-Bereich treten die (M-X)-Valenzschwingungen durch den starken *trans*-lockernden Einfluß des Kohlenstoffs teilweise um bis zu 50 cm^{-1} bathochrom verschoben auf. Die Kristallstruktur von $(\text{TPPy})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TPPy = 2,4,6-Triphenylpyrylium) ist bestimmt worden. Das Komplexsalz kristallisiert monoklin (RG: P1N1, $a = 12,452(3) \text{ Å}$, $b = 12,339(3) \text{ Å}$, $c = 15,352(4) \text{ Å}$, $\beta = 100,75(2)^\circ$, $V = 2317(1) \text{ Å}^3$, $Z = 2$), das Ir-Atom ist oktaedrisch von den N_{iso} -Atomen des pc-Liganden, dem Cl-Atom und dem Kohlenstoffatom des Acetonat-Liganden umgeben. Der (Ir-C)-Abstand beträgt typische $2,11(2) \text{ Å}$, $d(\text{Ir-Cl})$ ist mit $2,50(1) \text{ Å}$ sehr lang. Das Hydrat bildet eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu dem Sauerstoff-Atom des Pyrylium-Kations aus. $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^2]^- \cdot 0,25(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert hingegen triklin (RG: $\text{P}\bar{1}$, $a = 16,267(8) \text{ Å}$, $b = 17,938(3) \text{ Å}$, $c = 18,335(4) \text{ Å}$, $\alpha = 74,77(2)^\circ$, $\beta = 73,73(3)^\circ$, $\gamma = 84,25(3)^\circ$, $V = 4954(3) \text{ Å}^3$, $Z = 4$). Das Salz enthält zwei stereoisomere Anionen (Rotamere). Im einen Anion ist der Acetonat-Ligand über eine Isoindolgruppe des pc-Liganden, im anderen über eine Aza-N-Brücke orientiert. Die (Ir-C)-Abstände sind mit $2,12(1)$ und $2,14(1) \text{ Å}$ mit dem von $[\text{Ir}(\text{aC})(\text{Cl})\text{pc}^2]^-$ praktisch identisch. Wie dort sind die (Ir-N)-Abstände ($2,22(1)/2,24(1) \text{ Å}$) des *trans*-koordinierten Azids aufgrund der *trans*-Lockerung durch den Alkyliliganden ungewöhnlich lang. Elektrochemische Untersuchungen zeigen, daß die (Ir-C)-Bindung zwischen $-1,17$ und $0,72 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) stabil ist.

6 Anhang

Abb. 72 Gegenüberstellung verschiedener Co-, Rh- und Ir-Phthalocyaninate

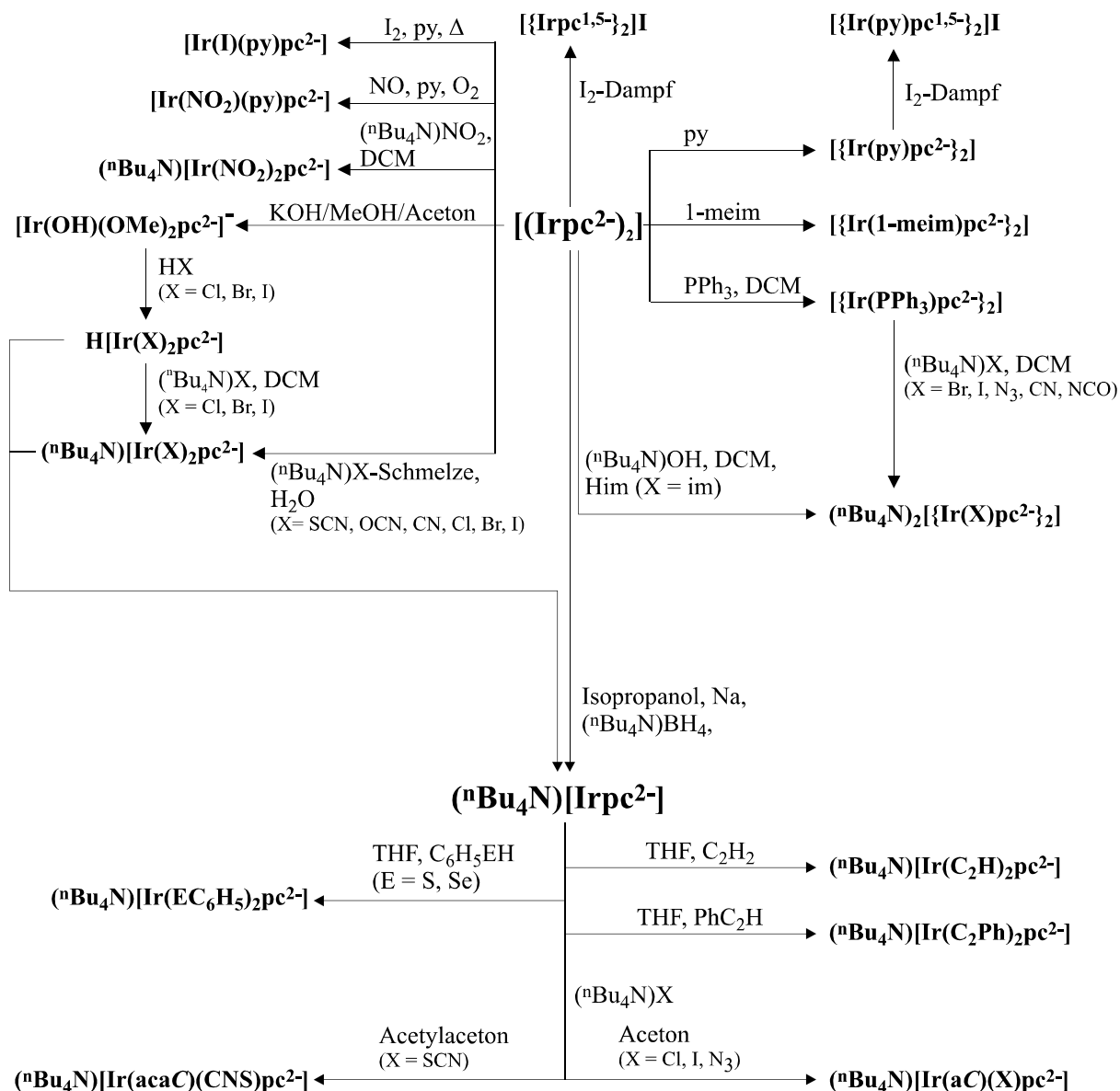


Abb. 73 Synthesewege von Iridium-Phthalocyaninaten ausgehend von $[(\text{Irpc}^{2-})_2]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Irpc}^{2-}]$

6.1 Lageparameter und Temperaturfaktoren

Tab. 23 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\{\text{Ir}(\text{py})\text{pc}^2\}_2]$; $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
Ir(1)	16266(1)	20660(1)	15758(1)	23(1)
Ir(2)	14309(1)	20354(1)	16171(1)	24(1)
N(1)	17024(13)	20207(6)	16356(7)	24(4)
N(2)	17253(14)	20915(8)	17077(7)	28(4)
N(3)	16310(14)	21340(6)	16260(6)	24(3)
N(4)	15554(14)	22037(7)	15621(6)	32(4)
N(5)	15568(12)	21118(7)	15143(6)	21(3)
N(6)	15484(13)	20434(8)	14390(7)	37(5)
N(7)	16303(16)	20004(6)	15222(7)	32(4)
N(8)	17249(12)	19329(7)	15825(7)	32(4)
N(9)	13801(15)	21151(6)	16156(7)	30(4)
N(10)	14245(14)	21434(7)	17113(7)	33(4)
N(11)	14803(14)	20460(7)	16974(7)	29(4)
N(12)	15363(14)	19496(6)	17192(7)	31(4)
N(13)	14721(13)	19541(6)	16207(7)	27(4)
N(14)	14106(12)	19233(7)	15286(7)	26(4)
N(15)	13697(15)	20222(6)	15387(6)	26(4)
N(16)	12885(13)	21154(8)	15227(7)	29(4)
C(1)	17358(15)	20402(9)	16885(8)	23(4)
C(2)	16794(18)	21348(9)	16810(10)	34(5)
C(3)	16713(15)	21927(9)	17010(7)	26(5)
C(4)	17013(20)	22182(10)	17549(11)	48(7)
C(5)	16746(24)	22748(12)	17603(13)	68(10)
C(6)	16291(26)	23046(11)	17185(11)	56(7)
C(7)	16091(18)	22813(8)	16660(10)	36(5)
C(8)	16213(17)	22258(8)	16578(9)	33(5)
C(9)	16047(15)	21856(9)	16104(9)	30(5)
C(10)	15369(15)	21696(9)	15200(9)	32(5)
C(11)	14830(17)	21871(9)	14643(9)	31(5)
C(12)	14413(17)	22396(9)	14500(9)	35(5)
C(13)	13919(20)	22401(11)	13961(12)	56(7)
C(14)	13884(20)	21932(10)	13610(10)	45(6)
C(15)	14314(20)	21418(10)	13751(9)	45(6)
C(16)	14799(17)	21402(9)	14312(9)	36(5)
C(17)	15332(15)	20941(8)	14608(8)	19(4)
C(18)	15943(16)	20002(8)	14679(8)	26(5)
C(19)	16120(17)	19462(8)	14428(8)	30(5)
C(20)	15828(21)	19226(10)	13898(9)	50(7)
C(21)	16199(29)	18663(12)	13810(12)	76(10)
C(22)	16742(21)	18354(11)	14209(11)	52(7)
C(23)	16973(24)	18598(10)	14739(11)	53(7)
C(24)	16656(17)	19140(9)	14838(9)	35(5)
C(25)	16801(15)	19490(8)	15336(8)	25(5)
C(26)	17367(15)	19646(10)	16291(7)	29(5)
C(27)	17873(16)	19482(9)	16831(10)	35(6)
C(28)	18216(19)	18973(10)	16987(9)	39(6)
C(29)	18582(19)	18911(11)	17550(10)	48(7)
C(30)	18539(14)	19395(10)	17933(8)	32(5)
C(31)	18193(17)	19887(10)	17748(10)	37(6)
C(32)	17826(15)	19946(9)	17182(9)	26(5)
C(33)	13853(18)	21520(7)	16601(8)	25(5)
C(34)	14703(15)	20942(9)	17278(8)	24(4)
C(35)	15094(18)	20856(10)	17877(9)	39(6)
C(36)	15253(18)	21200(11)	18340(9)	42(6)
C(37)	15710(21)	20981(11)	18822(11)	50(6)
C(38)	16015(19)	20414(11)	18853(9)	50(7)
C(39)	15903(18)	20061(10)	18386(9)	42(6)
C(40)	15399(16)	20294(10)	17891(7)	31(5)
C(41)	15220(16)	20042(9)	17314(9)	27(5)
C(42)	15157(17)	19289(9)	16689(8)	30(5)
C(43)	15321(20)	18700(11)	16556(9)	45(6)

C (44)	15696 (23)	18252 (10)	16856 (11)	51 (6)
C (45)	15750 (28)	17737 (10)	16630 (12)	65 (8)
C (46)	15356 (25)	17657 (10)	16050 (12)	62 (9)
C (47)	14979 (19)	18084 (8)	15741 (12)	42 (5)
Fortsetzung Tab. 23				
C (48)	14954 (18)	18599 (9)	15973 (9)	35 (5)
C (49)	14564 (18)	19157 (9)	15787 (10)	41 (6)
C (50)	13729 (19)	19708 (9)	15122 (8)	35 (5)
C (51)	13121 (18)	19789 (10)	14556 (9)	35 (6)
C (52)	12889 (20)	19442 (12)	14094 (10)	55 (7)
C (53)	12363 (18)	19657 (13)	13647 (9)	47 (6)
C (54)	12008 (20)	20190 (13)	13632 (10)	51 (7)
C (55)	12204 (16)	20564 (11)	14076 (9)	44 (6)
C (56)	12764 (14)	20370 (10)	14545 (9)	31 (5)
C (57)	13135 (18)	20621 (10)	15089 (9)	35 (5)
C (58)	13195 (15)	21387 (8)	15722 (9)	26 (5)
C (59)	12937 (16)	21969 (10)	15880 (10)	36 (5)
C (60)	12398 (19)	22394 (9)	15585 (11)	44 (6)
C (61)	12331 (21)	22925 (11)	15846 (13)	54 (7)
C (62)	12764 (19)	22987 (10)	16391 (12)	45 (7)
C (63)	13216 (20)	22575 (11)	16672 (11)	47 (6)
C (64)	13324 (18)	22025 (10)	16416 (9)	34 (5)
N (17)	17998 (14)	20882 (8)	15408 (7)	33 (4)
C (65)	18740 (16)	21043 (8)	15795 (9)	30 (4)
C (66)	19802 (19)	21194 (12)	15600 (9)	49 (7)
C (67)	20035 (17)	21126 (10)	15066 (11)	43 (6)
C (68)	19242 (20)	20967 (11)	14659 (11)	50 (6)
C (69)	18246 (20)	20865 (10)	14864 (9)	43 (6)
N (18)	12709 (13)	20085 (8)	16560 (8)	46 (5)
C (70)	12704 (16)	19687 (11)	16998 (11)	63 (18)
C (71)	11738 (21)	19539 (12)	17263 (11)	64 (16)
C (72)	10777 (16)	19789 (13)	17088 (12)	96 (13)
C (73)	10782 (14)	20187 (15)	16650 (14)	255 (70)
C (74)	11747 (17)	20335 (12)	16385 (11)	55 (13)

Tab. 24 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\{\text{Rh}(\text{py})\text{pc}^2\}_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; U(äq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U (äq)
Rh	2281 (1)	2341 (1)	312 (1)	38 (1)
N (1)	2107 (2)	2859 (3)	223 (2)	52 (2)
N (2)	1518 (2)	2710 (3)	-112 (2)	48 (2)
N (3)	1852 (2)	2133 (2)	37 (2)	46 (2)
N (4)	1946 (2)	1478 (2)	140 (2)	49 (2)
N (5)	2429 (2)	1834 (2)	446 (2)	44 (2)
N (6)	2948 (2)	1969 (3)	858 (2)	51 (2)
N (7)	2697 (2)	2558 (2)	615 (2)	41 (2)
N (8)	2567 (2)	3207 (2)	545 (2)	39 (2)
N (9)	1924 (2)	2342 (2)	846 (2)	42 (2)
C (1)	1759 (3)	2933 (3)	62 (3)	41 (3)
C (2)	1564 (3)	2347 (3)	-110 (3)	38 (3)
C (3)	1293 (3)	2104 (3)	-284 (3)	56 (3)
C (4)	978 (3)	2185 (4)	-501 (3)	76 (4)
C (5)	806 (5)	1880 (5)	-650 (4)	102 (6)
C (6)	902 (4)	1515 (5)	-583 (4)	108 (6)
C (7)	1221 (4)	1438 (4)	-384 (4)	81 (4)
C (8)	1424 (3)	1735 (3)	-231 (3)	46 (3)
C (9)	1763 (3)	1764 (3)	1 (3)	51 (3)
C (10)	2256 (3)	1514 (3)	343 (3)	51 (3)
C (11)	2422 (4)	1195 (3)	534 (3)	66 (4)
C (12)	2338 (4)	813 (4)	542 (4)	83 (4)
C (13)	2573 (4)	577 (4)	758 (4)	87 (5)
C (14)	2860 (4)	732 (4)	960 (4)	80 (4)
C (15)	2945 (4)	1103 (4)	951 (4)	77 (4)
C (16)	2723 (3)	1341 (3)	740 (3)	54 (3)
C (17)	2710 (3)	1736 (3)	685 (3)	50 (3)
C (18)	2931 (3)	2336 (3)	819 (3)	55 (3)

C(19)	3181 (3)	2593 (4)	1017 (3)	66 (4)
C(20)	3494 (3)	2536 (3)	1242 (3)	60 (3)
C(21)	3697 (4)	2850 (5)	1377 (4)	100 (6)
C(22)	3605 (4)	3211 (5)	1256 (4)	92 (5)
C(23)	3283 (3)	3262 (4)	1029 (3)	65 (3)
C(24)	3088 (3)	2955 (3)	911 (3)	53 (3)
C(25)	2768 (3)	2940 (2)	666 (2)	33 (2)
C(26)	2263 (3)	3168 (3)	352 (3)	44 (3)
Fortsetzung Tab. 24				
C(27)	2024 (3)	3487 (3)	261 (3)	44 (3)
C(28)	2061 (4)	3867 (3)	345 (3)	68 (4)
C(29)	1775 (4)	4090 (4)	228 (4)	79 (4)
C(30)	1466 (4)	3969 (4)	48 (3)	74 (4)
C(31)	1425 (3)	3587 (4)	-39 (3)	65 (3)
C(32)	1711 (3)	3350 (3)	74 (3)	49 (3)
C(33)	2006 (3)	2576 (3)	1120 (3)	58 (3)
C(34)	1806 (4)	2564 (4)	1469 (4)	78 (4)
C(35)	1536 (4)	2298 (4)	1513 (4)	73 (4)
C(36)	1466 (3)	2046 (4)	1251 (3)	58 (3)
C(37)	1663 (3)	2075 (3)	910 (3)	60 (3)
C(43)	876 (7)	260 (5)	-364 (6)	262 (18)
C(38)	1227 (9)	340 (5)	-506 (4)	299 (25)
C(39)	1541 (6)	280 (5)	-289 (7)	268 (22)
C(40)	1505 (5)	140 (5)	69 (7)	295 (25)
C(41)	1155 (7)	60 (4)	211 (3)	247 (19)
C(42)	840 (4)	120 (5)	-5 (7)	212 (16)
C(44)	1268 (5)	1026 (7)	740 (6)	109 (6)
C(45)	982 (7)	1298 (5)	738 (5)	115 (6)

Tab. 25 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Ir}(\text{py})(\text{I})\text{pc}^2] \cdot \text{py}$; $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (\AA^2)
Ir(1)	4703 (1)	950 (1)	2515 (1)	24 (1)
I(1)	5258 (1)	2114 (1)	1721 (1)	34 (1)
N(1)	2963 (5)	1432 (3)	2600 (2)	26 (1)
N(2)	1794 (5)	871 (3)	1634 (2)	29 (1)
N(3)	3997 (5)	377 (3)	1706 (2)	27 (1)
N(4)	5960 (5)	-299 (3)	1418 (3)	32 (1)
N(5)	6455 (5)	463 (3)	2423 (2)	28 (1)
N(6)	7637 (5)	1039 (3)	3379 (3)	34 (1)
N(7)	5418 (5)	1529 (3)	3320 (2)	30 (1)
N(8)	3502 (5)	2263 (3)	3555 (2)	28 (1)
C(1)	1894 (6)	1323 (3)	2172 (3)	29 (1)
C(2)	2758 (6)	440 (3)	1423 (3)	27 (1)
C(3)	2662 (6)	-30 (3)	815 (3)	29 (1)
C(4)	1649 (7)	-166 (4)	343 (3)	37 (2)
C(5)	1882 (7)	-631 (4)	-202 (4)	42 (2)
C(6)	3079 (8)	-960 (4)	-269 (3)	44 (2)
C(7)	4103 (7)	-837 (4)	208 (3)	36 (2)
C(8)	3877 (6)	-362 (3)	744 (3)	31 (1)
C(9)	4716 (6)	-102 (3)	1319 (3)	27 (1)
C(10)	6742 (6)	-43 (3)	1926 (3)	30 (1)
C(11)	8093 (6)	-280 (3)	2040 (3)	33 (1)
C(12)	8855 (7)	-793 (4)	1701 (4)	42 (2)
C(13)	10105 (7)	-918 (4)	1951 (4)	46 (2)
C(14)	10589 (7)	-537 (4)	2530 (4)	50 (2)
C(15)	9846 (6)	-18 (4)	2863 (4)	43 (2)
C(16)	8594 (6)	105 (4)	2614 (3)	37 (2)
C(17)	7522 (6)	581 (4)	2849 (3)	30 (1)
C(18)	6685 (6)	1478 (4)	3584 (3)	31 (1)
C(19)	6822 (6)	2014 (4)	4146 (3)	34 (2)
C(20)	7884 (7)	2216 (4)	4579 (3)	42 (2)
C(21)	7677 (7)	2749 (4)	5066 (3)	43 (2)
C(22)	6465 (8)	3088 (4)	5132 (3)	44 (2)
C(23)	5422 (7)	2897 (4)	4699 (3)	36 (2)
C(24)	5621 (6)	2367 (4)	4206 (3)	31 (1)

C(25)	4748 (6)	2059 (3)	3663 (3)	28 (1)
C(26)	2693 (6)	1978 (3)	3067 (3)	29 (1)
C(27)	1364 (6)	2232 (3)	2945 (3)	28 (1)
C(28)	615 (6)	2751 (4)	3281 (3)	32 (1)
C(29)	-665 (7)	2846 (4)	3033 (4)	39 (2)
C(30)	-1172 (7)	2448 (4)	2472 (4)	39 (2)
C(31)	-430 (6)	1920 (3)	2146 (3)	33 (1)
C(32)	852 (6)	1817 (3)	2393 (3)	28 (1)
N(9)	4182 (5)	59 (3)	3158 (2)	31 (1)
C(33)	3611 (8)	206 (4)	3731 (4)	50 (2)
C(34)	3262 (11)	-361 (5)	4166 (5)	82 (3)
C(35)	3461 (12)	-1110 (5)	3979 (5)	84 (3)
Fortsetzung Tab. 25				
C(36)	4007 (9)	-1262 (4)	3387 (4)	53 (2)
C(37)	4369 (7)	-669 (4)	2988 (3)	36 (2)
SQ1	2146 (11)	1902 (6)	5020 (5)	72 (3)
SQ2	11263 (11)	1439 (7)	4731 (6)	86 (3)
SQ3	942 (12)	783 (7)	5011 (6)	90 (3)
SQ4	7266 (14)	-1728 (8)	4390 (7)	112 (5)
SQ5	7552 (16)	-1050 (9)	4099 (7)	133 (6)
SQ6	8469 (12)	-593 (7)	4399 (6)	86 (3)

Tab. 26 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von ${}^i(\text{PNP})^{trans}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2\text{pc}^2]$; U(äq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij-Tensors.

Atom	x	y	z	U (äq)
Ir(1)	0	10000	10000	33 (1)
N(5)	-451 (2)	10529 (2)	11646 (2)	28 (1)
O(1)	-1260 (4)	10112 (4)	12391 (3)	85 (1)
O(2)	39 (5)	11106 (4)	11642 (4)	103 (1)
N(1)	-1793 (3)	8109 (2)	11424 (2)	39 (1)
N(2)	569 (3)	8295 (2)	10676 (2)	36 (1)
N(3)	3153 (3)	7810 (2)	10222 (2)	39 (1)
N(4)	-2058 (3)	10114 (2)	10470 (2)	36 (1)
C(1)	-376 (4)	7706 (3)	11252 (3)	38 (1)
C(2)	445 (4)	6510 (3)	11673 (3)	40 (1)
C(3)	20 (5)	5559 (3)	12310 (3)	48 (1)
C(4)	1085 (5)	4525 (3)	12587 (3)	56 (1)
C(5)	2518 (5)	4434 (3)	12242 (4)	58 (1)
C(6)	2958 (5)	5372 (3)	11598 (3)	50 (1)
C(7)	1885 (4)	6419 (3)	11325 (3)	41 (1)
C(8)	1952 (4)	7564 (3)	10687 (3)	37 (1)
C(9)	3193 (3)	8872 (3)	9680 (2)	37 (1)
C(10)	-4526 (4)	10872 (3)	10862 (3)	41 (1)
C(11)	-5970 (4)	11585 (4)	11002 (3)	50 (1)
C(12)	-6992 (4)	11063 (4)	11579 (3)	60 (1)
C(13)	-6598 (4)	9861 (4)	12005 (4)	60 (1)
C(14)	-5157 (4)	9149 (4)	11899 (3)	50 (1)
C(15)	-4123 (4)	9674 (3)	11318 (3)	41 (1)
C(16)	-2554 (3)	9214 (3)	11068 (3)	37 (1)
P(1)	-3922 (1)	13894 (1)	14369 (1)	36 (1)
N(6)	-5000	15000	15000	54 (1)
C(17)	-3178 (4)	14355 (3)	12902 (2)	38 (1)
C(18)	-1819 (4)	13678 (3)	12262 (3)	47 (1)
C(19)	-1300 (5)	14078 (4)	11129 (3)	56 (1)
C(20)	-2127 (5)	15127 (4)	10661 (3)	61 (1)
C(21)	-3484 (6)	15790 (4)	11294 (3)	63 (1)
C(22)	-4027 (4)	15409 (3)	12419 (3)	49 (1)
C(23)	-2444 (4)	13095 (3)	14950 (3)	48 (1)
C(24)	-1946 (5)	11881 (4)	15216 (5)	78 (1)
C(25)	-840 (6)	11338 (6)	15725 (5)	94 (2)
C(26)	-271 (6)	12022 (6)	15946 (4)	85 (2)
C(27)	-751 (6)	13219 (6)	15686 (4)	81 (1)
C(28)	-1868 (5)	13776 (5)	15211 (4)	67 (1)
C(29)	-4800 (3)	12888 (3)	14469 (3)	39 (1)
C(30)	-5890 (4)	12765 (4)	15458 (3)	52 (1)
C(31)	-6585 (5)	11999 (4)	15573 (4)	61 (1)

C (32)	-6203 (5)	11367 (4)	14690 (4)	62 (1)
C (33)	-5118 (5)	11466 (4)	13717 (4)	62 (1)
C (34)	-4404 (5)	12220 (3)	13599 (3)	51 (1)

Tab. 27 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)- $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{pc}^2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$; $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (\AA^2)
Ir (1)	635 (1)	4639 (1)	6828 (1)	26 (1)
O (1)	905 (6)	5622 (3)	6506 (4)	36 (2)
O (2)	444 (5)	3648 (3)	7183 (4)	34 (2)
C (33)	-386 (11)	3276 (7)	6889 (8)	74 (4)
N (1)	8676 (6)	5716 (4)	4049 (4)	23 (2)
N (2)	3127 (6)	4117 (4)	6427 (4)	28 (2)
N (3)	2020 (6)	4620 (4)	7363 (4)	27 (2)
N (4)	1459 (7)	5086 (4)	8506 (5)	31 (2)
Fortsetzung Tab. 27				
N (5)	-70 (7)	4984 (4)	7714 (4)	30 (2)
N (6)	-1904 (7)	5016 (4)	7281 (5)	36 (2)
N (7)	-758 (6)	4636 (5)	6305 (4)	29 (2)
N (8)	10189 (7)	5790 (4)	4855 (4)	31 (2)
C (1)	2379 (8)	4077 (5)	5905 (5)	29 (2)
C (2)	2974 (9)	4356 (5)	7084 (6)	35 (3)
C (3)	3775 (9)	4394 (5)	7651 (6)	30 (3)
C (4)	4829 (9)	4202 (5)	7684 (6)	38 (3)
C (5)	5384 (9)	4304 (6)	8331 (6)	40 (3)
C (6)	4891 (10)	4603 (6)	8921 (6)	47 (3)
C (7)	3848 (9)	4805 (5)	8911 (6)	39 (3)
C (8)	3289 (8)	4689 (6)	8259 (5)	30 (2)
C (9)	2178 (8)	4821 (5)	8061 (6)	29 (3)
C (10)	444 (9)	5162 (4)	8348 (5)	27 (2)
C (11)	-351 (8)	5415 (5)	8848 (5)	30 (2)
C (12)	-267 (10)	5672 (5)	9560 (6)	43 (3)
C (13)	-1199 (10)	5879 (5)	9879 (6)	43 (3)
C (14)	-2191 (10)	5814 (5)	9544 (6)	40 (3)
C (15)	-2291 (10)	5566 (5)	8849 (6)	41 (3)
C (16)	-1340 (8)	5371 (6)	8495 (5)	34 (2)
C (17)	-1143 (9)	5108 (5)	7774 (6)	32 (3)
C (18)	-1720 (8)	4803 (5)	6620 (6)	31 (3)
C (19)	-2563 (8)	4666 (6)	6090 (5)	28 (2)
C (20)	-3650 (8)	4718 (5)	6156 (6)	38 (3)
C (21)	5754 (9)	4519 (5)	5564 (6)	40 (3)
C (22)	6216 (9)	4301 (6)	4916 (7)	40 (3)
C (23)	7311 (10)	4268 (6)	4862 (6)	40 (3)
C (24)	7926 (8)	4442 (5)	5461 (6)	31 (3)
C (25)	9093 (8)	4429 (5)	5613 (5)	27 (2)
C (26)	9178 (8)	5866 (5)	4692 (5)	27 (2)
C (27)	8386 (9)	6159 (5)	5190 (6)	32 (3)
C (28)	8454 (9)	6399 (5)	5880 (6)	35 (3)
C (29)	7564 (10)	6694 (6)	6196 (6)	45 (3)
C (30)	6621 (9)	6769 (6)	5797 (6)	44 (3)
C (31)	6522 (9)	6516 (5)	5092 (7)	42 (3)
C (32)	7418 (8)	6206 (5)	4797 (6)	27 (2)
N (9)	2093 (7)	7116 (4)	7582 (5)	39 (2)
C (34)	992 (8)	6857 (5)	7782 (6)	37 (3)
C (35)	167 (10)	7399 (6)	7903 (7)	53 (4)
C (36)	-896 (8)	7106 (6)	8146 (7)	51 (3)
C (37)	-1737 (10)	7645 (7)	8255 (9)	79 (5)
C (38)	2024 (9)	7616 (5)	6952 (6)	42 (3)
C (39)	1500 (10)	7346 (6)	6283 (6)	51 (3)
C (40)	1557 (11)	7832 (6)	5660 (7)	63 (4)
C (41)	11056 (13)	7581 (7)	4965 (7)	75 (5)
C (42)	2588 (10)	7508 (7)	8207 (7)	54 (3)
C (43)	3124 (17)	7138 (9)	8897 (14)	144 (11)
C (44)	2420 (14)	6761 (9)	9244 (11)	113 (7)
C (45)	3090 (14)	6567 (9)	10052 (8)	106 (7)
C (46)	2749 (8)	6494 (5)	7375 (7)	40 (3)

C (47)	3813 (9)	6678 (6)	7022 (9)	66 (4)
C (48)	4597 (10)	6069 (7)	7020 (8)	66 (4)
C (49)	5254 (14)	6072 (8)	7646 (7)	95 (6)
C (50)	-578 (20)	3429 (11)	8771 (13)	131 (8)
O (3)	436 (11)	3329 (6)	8548 (6)	91 (4)
H (1)	377 (78)	3480 (52)	8003 (63)	40 (31)

Tab. 28 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Cope}^{2-}] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (\AA^2)
Co	242 (2)	1158 (1)	3396 (1)	35 (1)
C (10)	-2097 (13)	1250 (7)	3077 (10)	28 (4)
N (1)	1635 (11)	1289 (5)	3913 (8)	36 (4)
N (2)	1268 (13)	2053 (6)	4877 (8)	38 (4)
N (3)	-370 (12)	1704 (5)	4107 (8)	39 (4)
N (4)	-2262 (12)	1637 (6)	3671 (9)	47 (4)
N (5)	-1152 (11)	1006 (5)	2911 (8)	41 (4)
N (6)	-764 (15)	317 (6)	1823 (12)	48 (6)
N (7)	859 (11)	635 (5)	2635 (8)	27 (3)
Fortsetzung Tab. 28				
N (8)	2748 (11)	660 (6)	3123 (10)	44 (4)
C (1)	1913 (16)	1706 (7)	4546 (11)	41 (5)
C (2)	219 (16)	2062 (7)	4669 (10)	41 (5)
C (3)	-530 (15)	2436 (7)	5063 (10)	37 (5)
C (4)	-357 (20)	2863 (7)	5665 (12)	57 (7)
C (5)	-1267 (20)	3154 (8)	5921 (12)	64 (7)
C (6)	-2318 (19)	3006 (8)	5623 (13)	66 (7)
C (7)	-2442 (17)	2585 (8)	5003 (11)	55 (6)
C (8)	-1559 (16)	2307 (7)	4766 (11)	42 (5)
C (9)	-1419 (16)	1847 (7)	4138 (11)	43 (5)
C (11)	-3004 (14)	1053 (8)	2543 (11)	43 (5)
C (12)	-4081 (14)	1192 (8)	2479 (11)	52 (5)
C (13)	-4765 (18)	912 (9)	1852 (13)	61 (6)
C (14)	-4320 (16)	523 (9)	1338 (13)	70 (7)
C (15)	-3218 (15)	380 (8)	1393 (11)	54 (6)
C (16)	-2574 (14)	653 (7)	2015 (11)	33 (5)
C (17)	-1401 (18)	632 (7)	2227 (12)	46 (6)
C (18)	334 (17)	337 (7)	1963 (12)	43 (6)
C (19)	1046 (17)	33 (7)	1535 (12)	46 (5)
C (20)	925 (17)	-323 (6)	793 (10)	43 (5)
C (21)	1791 (15)	-586 (7)	507 (12)	44 (5)
C (22)	2868 (18)	-467 (8)	880 (12)	66 (7)
C (23)	2948 (18)	-139 (7)	1623 (11)	53 (6)
C (24)	2105 (17)	118 (7)	1907 (10)	40 (5)
C (25)	1924 (17)	494 (6)	2644 (10)	39 (5)
C (26)	2597 (16)	1023 (8)	3733 (11)	48 (6)
C (27)	3524 (14)	1246 (7)	4251 (10)	40 (5)
C (28)	4587 (15)	1123 (8)	4324 (11)	57 (6)
C (29)	5245 (17)	1447 (9)	4885 (14)	73 (7)
C (30)	4804 (19)	1886 (10)	5387 (14)	78 (8)
C (31)	3747 (16)	1983 (9)	5324 (12)	63 (7)
C (32)	3071 (14)	1659 (7)	4761 (10)	43 (5)
N (9)	358 (13)	3353 (6)	2617 (8)	47 (4)
C (33)	-718 (20)	3007 (9)	2507 (14)	79 (8)
C (34)	-1696 (18)	3256 (9)	2825 (14)	73 (7)
C (35)	-2679 (21)	2963 (12)	2537 (19)	106 (12)
C (36)	-3692 (23)	3129 (14)	2809 (19)	169 (17)
C (37)	1267 (19)	3003 (8)	2229 (13)	77 (8)
C (38)	1551 (18)	2442 (9)	2581 (14)	78 (8)
C (39)	2452 (19)	2167 (8)	2190 (13)	64 (8)
C (40)	3538 (19)	2373 (10)	2443 (15)	95 (9)
C (41)	260 (18)	3919 (8)	2185 (12)	71 (9)
C (42)	41 (20)	3924 (9)	1256 (12)	84 (8)
C (43)	-421 (23)	4466 (8)	887 (13)	94 (10)
C (44)	-1529 (24)	4462 (11)	741 (25)	229 (28)
C (45)	627 (17)	3444 (10)	3535 (13)	92 (9)

C (46)	1684 (17)	3672 (8)	3812 (12)	74 (7)
C (47)	1982 (20)	3705 (14)	4720 (13)	143 (13)
C (48)	-6988 (24)	1125 (10)	57 (20)	156 (17)
CS1	4623 (20)	4504 (9)	1788 (15)	87 (9)
CS2	3402 (24)	4438 (11)	1617 (16)	87 (10)
CS3	2926 (22)	4839 (9)	968 (15)	133 (14)
OS1	2927 (19)	4123 (8)	2007 (15)	122 (8)

Tab. 29 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{2Cl-SPh})_2\text{pc}^2]$; $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
Rh (1)	-5000	5000	10000	35 (1)
Rh (2)	5000	0	5000	44 (1)
S (1)	-4413 (5)	5085 (4)	8742 (2)	46 (1)
S (2)	4357 (6)	451 (4)	3850 (2)	57 (2)
N (1)	-4225 (14)	6125 (10)	10203 (7)	33 (4)
N (2)	-2241 (15)	5161 (11)	10474 (7)	44 (4)
N (3)	-3439 (13)	3997 (10)	10177 (7)	35 (4)
N (4)	-4039 (16)	2413 (10)	9976 (7)	39 (4)
C (1)	-5148 (19)	2830 (13)	9818 (8)	34 (5)
C (2)	-3973 (19)	7711 (13)	10397 (8)	43 (5)
C (3)	-4129 (20)	8769 (14)	10488 (9)	46 (5)
C (4)	-3138 (27)	9080 (15)	10705 (10)	69 (8)
Fortsetzung Tab. 29				
C (5)	-2110 (25)	8402 (18)	10836 (11)	69 (7)
C (6)	-1927 (20)	7342 (15)	10765 (9)	50 (5)
C (7)	-2895 (18)	7018 (13)	10524 (8)	39 (5)
C (8)	-3095 (18)	6028 (12)	10397 (8)	31 (4)
C (9)	-2428 (17)	4249 (13)	10373 (8)	35 (5)
C (10)	-1492 (21)	3272 (14)	10459 (8)	47 (6)
C (11)	-285 (19)	3093 (14)	10654 (9)	48 (5)
C (12)	297 (19)	2071 (14)	10715 (10)	51 (6)
C (13)	-226 (23)	1288 (15)	10564 (11)	59 (6)
C (14)	-1351 (22)	1477 (14)	10355 (9)	52 (6)
C (15)	-2033 (19)	2497 (13)	10306 (8)	44 (5)
C (16)	-3295 (19)	2929 (12)	10146 (8)	36 (5)
N (5)	6114 (16)	969 (10)	4863 (7)	37 (4)
N (6)	7965 (18)	-214 (14)	4403 (8)	63 (5)
N (7)	3585 (17)	1135 (12)	5391 (7)	47 (4)
N (8)	4580 (22)	2524 (12)	5280 (8)	48 (5)
C (17)	5699 (25)	2018 (17)	5031 (10)	48 (6)
C (18)	6767 (22)	2406 (17)	4871 (9)	48 (5)
C (19)	6887 (29)	3421 (17)	4971 (10)	68 (7)
C (20)	8088 (36)	3534 (19)	4782 (13)	92 (11)
C (21)	9097 (30)	2739 (23)	4552 (12)	86 (9)
C (22)	8972 (26)	1736 (19)	4450 (10)	67 (7)
C (23)	7774 (28)	1645 (18)	4626 (10)	62 (7)
C (24)	7315 (20)	684 (17)	4591 (9)	44 (5)
C (25)	2451 (23)	1058 (14)	5598 (9)	44 (5)
C (26)	1667 (26)	2040 (17)	5830 (10)	60 (6)
C (27)	436 (29)	2345 (18)	6098 (12)	81 (8)
C (28)	-36 (26)	3407 (23)	6249 (11)	83 (8)
C (29)	713 (32)	4048 (19)	6162 (12)	77 (8)
C (30)	1945 (28)	3753 (16)	5893 (10)	66 (7)
C (31)	2405 (24)	2736 (16)	5739 (10)	59 (6)
C (32)	3625 (25)	2167 (13)	5460 (10)	48 (6)
C (33)	-2952 (20)	4388 (17)	8547 (9)	50 (6)
C (34)	-1920 (21)	4786 (15)	8414 (9)	47 (6)
C (35)	-743 (24)	4237 (18)	8199 (11)	65 (7)
C (36)	-501 (27)	3156 (22)	8140 (12)	78 (8)
C (37)	-1439 (30)	2725 (19)	8300 (11)	71 (7)
C (38)	-2649 (23)	3290 (15)	8491 (9)	55 (6)
Cl (1)	-2109 (6)	6118 (4)	8458 (3)	76 (2)
Cl (2)	7938 (11)	586 (8)	6270 (5)	151 (4)
C (39)	4455 (21)	-717 (16)	3377 (11)	59 (6)
C (40)	6155 (22)	-1185 (16)	2857 (11)	66 (6)

C (41)	5616 (34)	-1910 (28)	2675 (19)	140 (13)
C (42)	5342 (24)	2382 (20)	7372 (14)	90 (8)
C (43)	6456 (28)	2056 (21)	7019 (15)	100 (9)
C (44)	6485 (25)	1060 (19)	6632 (13)	78 (7)
N (9)	6057 (14)	2440 (11)	2554 (7)	43 (4)
C (45)	6882 (17)	1459 (13)	2786 (9)	44 (5)
C (46)	7750 (24)	852 (18)	2219 (13)	95 (9)
C (47)	8723 (29)	27 (24)	2517 (16)	122 (14)
C (48)	9737 (38)	241 (33)	2482 (22)	207 (24)
C (49)	6737 (20)	3186 (15)	2272 (9)	57 (6)
C (50)	7530 (20)	3510 (16)	2813 (10)	58 (6)
C (51)	8182 (23)	4306 (18)	2456 (12)	78 (7)
C (52)	7312 (22)	5345 (18)	2381 (12)	77 (7)
C (53)	5096 (17)	2858 (13)	3197 (8)	41 (5)
C (54)	4277 (21)	3871 (14)	3100 (10)	61 (6)
C (55)	3303 (22)	4168 (17)	3751 (11)	66 (6)
C (56)	2346 (23)	3627 (22)	3831 (12)	92 (9)
C (57)	5357 (17)	2194 (16)	1948 (9)	44 (5)
C (58)	4532 (22)	1508 (15)	2102 (10)	60 (6)
C (59)	4033 (18)	1226 (13)	1443 (9)	43 (5)
C (60)	3232 (22)	501 (17)	1596 (12)	74 (7)

Tab. 30 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von (TPPy)[Ir(aC)(Cl)pc²] \cdot H₂O; U(äq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Uij-Tensors.

Atom	x	y	z	U (äq)
Ir (1)	3227 (1)	1252 (1)	183 (1)	27 (1)
N (1)	4489 (11)	738 (12)	-293 (9)	22 (3)
N (2)	5779 (13)	2138 (13)	217 (11)	34 (3)
N (3)	4097 (13)	2545 (11)	667 (10)	31 (3)
N (4)	2720 (13)	3439 (12)	1356 (9)	32 (3)
N (5)	1966 (12)	1768 (12)	644 (9)	23 (3)
N (6)	646 (12)	363 (12)	152 (9)	27 (3)
N (7)	2381 (11)	-15 (11)	-329 (9)	25 (3)
N (8)	3700 (13)	-888 (11)	-1050 (9)	30 (3)
C (1)	5510 (27)	1185 (18)	-202 (22)	27 (8)
C (2)	5146 (15)	2734 (16)	603 (12)	32 (4)
C (3)	5466 (14)	3796 (17)	1070 (10)	30 (4)
C (4)	6446 (21)	4338 (20)	1182 (16)	42 (6)
C (5)	6517 (19)	5285 (16)	1634 (12)	43 (5)
C (6)	5597 (18)	5695 (14)	1964 (13)	39 (4)
C (7)	4605 (16)	5126 (14)	1823 (10)	34 (4)
C (8)	4541 (15)	4175 (14)	1362 (11)	27 (4)
C (9)	3679 (14)	3364 (13)	1136 (11)	22 (3)
C (10)	1922 (16)	2715 (16)	1122 (11)	36 (4)
C (11)	831 (15)	2817 (14)	1387 (10)	26 (4)
C (12)	375 (16)	3598 (19)	1847 (13)	40 (5)
C (13)	-655 (17)	3387 (17)	2002 (13)	41 (5)
C (14)	-1249 (15)	2459 (18)	1653 (13)	41 (5)
C (15)	-777 (15)	1706 (16)	1178 (12)	35 (4)
C (16)	260 (15)	1894 (14)	1039 (11)	28 (4)
C (17)	981 (33)	1300 (19)	594 (26)	40 (10)
C (18)	1299 (15)	-224 (14)	-269 (12)	32 (4)
C (19)	954 (14)	-1227 (18)	-752 (11)	28 (3)
C (20)	-3 (15)	-1813 (16)	-866 (12)	35 (4)
C (21)	-52 (17)	-2750 (14)	-1372 (12)	36 (4)
C (22)	831 (16)	-3095 (14)	-1728 (11)	34 (4)
C (23)	1797 (15)	-2524 (14)	-1634 (11)	34 (4)
C (24)	1847 (16)	-1571 (15)	-1123 (12)	31 (4)
C (25)	2719 (22)	-772 (18)	-836 (12)	34 (5)
C (26)	4517 (13)	-210 (12)	-806 (10)	23 (3)
C (27)	5574 (17)	-297 (17)	-1024 (13)	36 (4)
C (28)	6058 (23)	-1074 (20)	-1487 (18)	35 (7)
C (29)	7092 (17)	-946 (19)	-1642 (14)	42 (5)
C (30)	7708 (17)	-72 (16)	-1269 (14)	44 (5)
C (31)	7303 (17)	710 (14)	-713 (15)	43 (5)
C (32)	6210 (16)	554 (14)	-646 (12)	30 (4)
C (33)	3650 (16)	462 (12)	1419 (10)	32 (4)
C (34)	4285 (21)	-566 (22)	1363 (14)	48 (6)
O (1)	3798 (18)	-1414 (14)	1166 (12)	56 (5)
C (35)	5485 (21)	-538 (35)	1574 (20)	104 (14)
Cl (1)	2626 (4)	2166 (3)	-1280 (3)	37 (1)
O (2)	493 (11)	5463 (9)	298 (8)	30 (3)
C (36)	1187 (21)	6205 (18)	655 (16)	34 (6)
C (37)	711 (19)	6972 (16)	1243 (12)	38 (5)
C (38)	-213 (21)	6677 (18)	1548 (15)	57 (6)
C (39)	-712 (21)	7380 (18)	2052 (17)	63 (7)
C (40)	-251 (20)	8388 (22)	2263 (16)	55 (6)
C (41)	689 (24)	8730 (16)	2010 (19)	36 (6)
C (42)	1153 (20)	7967 (18)	1456 (12)	43 (5)
C (43)	2197 (28)	6277 (14)	441 (15)	32 (7)
C (44)	2530 (14)	5504 (14)	-146 (11)	32 (4)
C (45)	3594 (15)	5636 (17)	-410 (10)	38 (4)
C (46)	4223 (21)	6521 (23)	-217 (17)	35 (6)
C (47)	5287 (19)	6573 (21)	-456 (14)	39 (5)
C (48)	5617 (18)	5717 (23)	-918 (14)	55 (6)
C (49)	4980 (17)	4835 (15)	-1135 (12)	37 (4)
C (50)	3958 (16)	4804 (17)	-889 (12)	40 (4)
C (51)	1730 (15)	4747 (15)	-495 (10)	32 (4)
C (52)	765 (15)	4757 (13)	-267 (11)	30 (4)

C(53)	-173 (20)	4089 (22)	-659 (14)	41 (6)
C(54)	-19 (17)	3192 (16)	-1176 (12)	38 (4)
C(55)	-913 (19)	2580 (16)	-1605 (14)	51 (5)
C(56)	-1939 (19)	2934 (22)	-1552 (18)	64 (7)
Fortsetzung Tab. 30				
C(57)	-2106 (19)	3768 (22)	-999 (22)	78 (8)
C(58)	-1235 (15)	4351 (17)	-579 (17)	56 (6)
O(3)	-1550 (23)	6249 (18)	-109 (17)	107 (8)
H(59)	-116 (119)	6316 (112)	115 (94)	10 (33)

Tab. 31 Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{aC})(\text{N}_3)\text{pc}^{2-}] \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,25(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (\AA^2)
Ir(1)	655 (1)	9228 (1)	2117 (1)	39 (1)
Ir(2)	4399 (1)	5819 (1)	7179 (1)	41 (1)
C(97)	-488 (6)	9941 (6)	2201 (6)	40 (3)
C(98)	-1078 (7)	9722 (6)	2911 (8)	51 (3)
C(99)	-1737 (7)	9113 (7)	3046 (7)	81 (4)
O(1)	-1138 (5)	9967 (5)	3517 (5)	75 (2)
N(19)	1878 (8)	8547 (6)	1937 (6)	58 (3)
N(20)	2158 (6)	8390 (6)	2337 (7)	51 (3)
N(21)	2574 (13)	8207 (14)	2817 (10)	235 (12)
C(100)	5515 (7)	5094 (6)	7022 (6)	48 (3)
C(101)	6114 (7)	5243 (7)	7277 (6)	55 (3)
C(102)	6789 (8)	5855 (8)	6776 (7)	86 (4)
O(2)	6221 (5)	5014 (5)	7961 (5)	79 (3)
N(22)	3167 (7)	6511 (6)	7302 (7)	41 (3)
N(23)	3076 (6)	6873 (8)	7546 (6)	51 (3)
N(24)	2979 (8)	7486 (9)	7862 (8)	113 (4)
N(1)	1178 (5)	9989 (5)	1136 (4)	39 (2)
N(2)	1723 (5)	10869 (5)	1669 (5)	41 (2)
N(3)	1025 (5)	9833 (5)	2740 (5)	40 (2)
N(4)	532 (5)	8996 (5)	4047 (5)	46 (2)
N(5)	193 (5)	8436 (5)	3087 (5)	43 (2)
N(6)	-293 (5)	7525 (5)	2537 (5)	40 (2)
N(7)	288 (5)	8624 (5)	1493 (5)	42 (2)
N(8)	841 (5)	9417 (5)	200 (5)	41 (2)
C(1)	1632 (6)	10603 (6)	1076 (6)	39 (3)
C(2)	1446 (6)	10516 (6)	2412 (6)	37 (3)
C(3)	1548 (6)	10795 (6)	3073 (6)	41 (3)
C(4)	1904 (6)	11464 (6)	3086 (7)	54 (3)
C(5)	1899 (7)	11548 (7)	3825 (7)	63 (3)
C(6)	1536 (7)	11017 (7)	4504 (7)	60 (3)
C(7)	1166 (7)	10375 (6)	4489 (6)	51 (3)
C(8)	1181 (6)	10252 (6)	3762 (6)	40 (3)
C(9)	881 (6)	9638 (6)	3533 (6)	42 (3)
C(10)	246 (7)	8437 (6)	3831 (7)	49 (3)
C(11)	-88 (6)	7714 (6)	4368 (6)	44 (3)
C(12)	-178 (7)	7430 (7)	5168 (7)	55 (3)
C(13)	-475 (8)	6687 (8)	5501 (7)	71 (4)
C(14)	-679 (7)	6243 (7)	5061 (7)	65 (3)
C(15)	-596 (6)	6527 (6)	4260 (7)	56 (3)
C(16)	-298 (6)	7284 (6)	3917 (6)	44 (3)
C(17)	-131 (6)	7747 (6)	3118 (6)	45 (3)
C(18)	-115 (6)	7940 (6)	1804 (6)	41 (3)
C(19)	-261 (7)	7673 (6)	1167 (7)	45 (3)
C(20)	-649 (6)	7001 (6)	1172 (7)	53 (3)
C(21)	-687 (7)	6919 (7)	458 (8)	60 (3)
C(22)	-376 (7)	7484 (8)	-228 (7)	63 (3)
C(23)	2 (7)	8142 (6)	-228 (7)	53 (3)
C(24)	51 (6)	8220 (6)	486 (6)	43 (3)
C(25)	418 (6)	8829 (6)	695 (6)	41 (3)
C(26)	1194 (6)	9951 (6)	394 (6)	43 (3)
C(27)	1707 (6)	10579 (6)	-167 (6)	39 (3)
C(28)	1952 (7)	10794 (6)	-983 (6)	53 (3)
C(29)	2444 (8)	11427 (6)	-1351 (6)	57 (3)

C (30)	2712 (7)	11835 (7)	-920 (7)	64 (3)
C (31)	2496 (7)	11623 (6)	-122 (7)	53 (3)
C (32)	1973 (6)	10995 (6)	264 (6)	41 (3)
N (9)	4806 (5)	6462 (5)	6097 (5)	40 (2)
N (10)	5456 (5)	7486 (5)	6372 (6)	46 (2)
N (11)	4904 (5)	6544 (5)	7588 (5)	41 (2)
N (12)	4515 (5)	5908 (5)	8976 (5)	41 (2)
N (13)	3991 (5)	5179 (5)	8268 (5)	40 (2)
Fortsetzung Tab. 31				
N (14)	3233 (5)	4220 (5)	8017 (5)	42 (2)
N (15)	3864 (5)	5118 (5)	6782 (5)	39 (2)
N (16)	4276 (5)	5729 (5)	5401 (5)	46 (2)
C (33)	5261 (6)	7142 (6)	5897 (6)	43 (3)
C (34)	5284 (6)	7223 (6)	7135 (7)	41 (3)
C (35)	5517 (6)	7601 (6)	7664 (7)	43 (3)
C (36)	5939 (7)	8298 (6)	7503 (7)	54 (3)
C (37)	6081 (7)	8488 (7)	8147 (8)	64 (3)
C (38)	5819 (7)	8025 (7)	8893 (8)	59 (3)
C (39)	5413 (6)	7330 (6)	9047 (6)	48 (3)
C (40)	5263 (6)	7145 (6)	8410 (7)	41 (3)
C (41)	4855 (6)	6470 (6)	8365 (7)	42 (3)
C (42)	4109 (7)	5316 (6)	8929 (6)	44 (3)
C (43)	3682 (6)	4723 (6)	9614 (6)	41 (3)
C (44)	3592 (7)	4613 (6)	10402 (7)	49 (3)
C (45)	3075 (8)	4029 (6)	10905 (6)	57 (3)
C (46)	2681 (8)	3545 (7)	10627 (7)	62 (3)
C (47)	2791 (7)	3651 (6)	9840 (7)	53 (3)
C (48)	3289 (7)	4248 (6)	9328 (6)	41 (3)
C (49)	3503 (7)	4542 (6)	8480 (7)	47 (3)
C (50)	3402 (7)	4476 (6)	7248 (7)	46 (3)
C (51)	3108 (6)	4119 (6)	6742 (6)	45 (3)
C (52)	2622 (7)	3483 (6)	6901 (7)	54 (3)
C (53)	2445 (7)	3304 (7)	6278 (7)	59 (3)
C (54)	2746 (7)	3724 (7)	5529 (7)	58 (3)
C (55)	3225 (7)	4383 (6)	5347 (6)	52 (3)
C (56)	3409 (6)	4570 (6)	5967 (6)	41 (3)
C (57)	3894 (6)	5182 (6)	6017 (7)	45 (3)
C (58)	4685 (6)	6313 (6)	5445 (6)	45 (3)
C (59)	5100 (6)	6917 (6)	4759 (6)	47 (3)
C (60)	5181 (7)	7032 (7)	3963 (6)	54 (3)
C (61)	5610 (7)	7684 (7)	3467 (7)	62 (3)
C (62)	5960 (7)	8182 (7)	3741 (7)	62 (3)
C (63)	5875 (6)	8076 (6)	4537 (7)	56 (3)
C (64)	5447 (7)	7437 (7)	5044 (6)	51 (3)
N (17)	2541 (5)	6953 (5)	591 (5)	47 (2)
C (65)	3411 (6)	6729 (6)	767 (6)	51 (3)
C (66)	3631 (7)	7144 (7)	1310 (7)	67 (3)
C (67)	4545 (7)	6910 (7)	1370 (6)	62 (3)
C (68)	4795 (8)	7204 (7)	1962 (8)	87 (4)
C (69)	1837 (7)	6791 (6)	1341 (6)	52 (3)
C (70)	1766 (7)	5968 (6)	1821 (6)	62 (3)
C (71)	1023 (7)	5909 (7)	2532 (7)	76 (4)
C (72)	923 (9)	5130 (8)	3040 (7)	93 (4)
C (73)	2474 (6)	6475 (6)	46 (6)	49 (3)
C (74)	1688 (7)	6649 (7)	-259 (7)	60 (3)
C (75)	1580 (8)	6040 (7)	-670 (7)	72 (4)
C (76)	1245 (8)	5326 (7)	-93 (8)	88 (4)
C (77)	2484 (7)	7802 (6)	213 (6)	52 (3)
C (78)	3183 (7)	8102 (6)	-526 (7)	65 (3)
C (79)	2949 (9)	8914 (8)	-922 (8)	97 (5)
C (80)	3642 (11)	9267 (9)	-1591 (9)	145 (7)
N (18)	2627 (6)	8271 (5)	5245 (5)	56 (2)
C (81)	3268 (7)	8351 (7)	5670 (7)	67 (3)
C (82)	3297 (10)	9134 (9)	5804 (10)	109 (5)
C (83)	3995 (13)	9130 (9)	6195 (11)	129 (7)
C (84)	4333 (15)	9713 (13)	6151 (14)	254 (16)
C (85)	1726 (7)	8419 (6)	5703 (7)	59 (3)
C (86)	1423 (8)	7906 (8)	6504 (7)	78 (4)

C (87)	495 (8)	8124 (8)	6894 (8)	82 (4)
C (88)	130 (11)	7647 (10)	7649 (9)	172 (10)
C (89)	2770 (7)	7457 (6)	5142 (6)	56 (3)
C (90)	2153 (8)	7225 (7)	4762 (8)	83 (4)
C (91)	2491 (10)	6480 (8)	4499 (10)	105 (5)
C (92)	1942 (13)	6193 (12)	4145 (14)	223 (13)
C (93)	2750 (8)	8854 (7)	4459 (7)	69 (4)
C (94)	3608 (8)	8796 (7)	3878 (7)	79 (4)
C (95)	3700 (10)	9470 (8)	3169 (8)	109 (5)
C (96)	4507 (9)	9442 (9)	2519 (8)	117 (6)
C (103)	1436 (9)	5418 (12)	7519 (8)	127 (7)
C1 (1)	1366 (3)	5609 (3)	6562 (3)	144 (2)
Fortsetzung Tab. 31				
C1 (2)	433 (3)	5293 (3)	8186 (3)	148 (2)
O (3)	5000	10000	0	337 (26)
C (104)	3642 (13)	9587 (12)	671 (13)	145 (7)
C (105)	4338 (18)	9870 (34)	174 (25)	357 (31)

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- [2] A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2711.
- [3] H. de Diesbach, E. von der Weidt, *Helv. Chim. Acta* **1927**, 10, 886.
- [4] a) R. P. Linstead, *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.* **1933**, 465. b) R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016. c) R. P. Linstead, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, A 72, 93.
- [5] H. G. Völz, *Angew. Chem.* **1975**, 85, 721.
- [6] D. Wöhrle, *Kontakte (Darmstadt)* **1986**, 1, 24.
- [7] Toshiba Battery Co., Ltd., Jpn, *Kokai, Tokkyo Koho J P 5846*, **1981**, 579.
- [8] N. Behret, G. Sandsteck, G. G. Scherer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 84, 1031.
- [9] a) R. O. Loutfy, A. M. Hor, C. K. Hsioa, G. Baranyi, P. Kazmair, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 7. b) R. O. Loutfy, A. M. Hor, C. K. Hsioa, G. Baranyi, P. Kazmair, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1047.
- [10] A. Sumi, Y. Iida, S. Ito, J. Haruka, S. Horiguchi, Y. Abe, M. Nakamura, M. Hasegawa, Y. Zama, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01*, 297462 (30.11.1989).
- [11] Phthalocyanines, Properties and Applications, Vols. 1-4 C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1989-1997**.
- [12] W. Kalz, *Dissertation*, Kiel **1984**.
- [13] H. Homborg, W. Kalz, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1490.
- [14] W. Herr, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7 b, 201.
- [15] a) B. D. Berezin, N. I. Sodnikova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1962**, 146, 604. b) B. D. Berezin, *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, Wiley, Chichester **1981**.
- [16] A. L. Bouwkamp-Wijnholtz, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1641.
- [17] I. M. Keen, B. W. Malerbi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 27, 1311.
- [18] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms* Clarendon Press, Oxford **1993**.
- [19] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Alloys and Compounds* **1993**, 202, 69.

- [20] R. F. Ziolo, M. Extine, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2709.
- [21] T. L. Bluhm, H. J. Wagner, R. O. Loutfy, *J. Mat. Sci. Lett.* **1983**, 2, 85.
- [22] E. Schröder, *Diplomarbeit*, Kiel **1997**.
- [23] K. Schweiger, H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [24] B. Aßmann, A. Franken, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 325.
- [25] V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, L. Gastaldi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 991.
- [26] M. Gorsch, A. Franken, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 607.
- [27] B. Aßmann, G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1708.
- [28] K. Schweiger, H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [29] C. J. Brown, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2488.
- [30] J. M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc.* **1937**, 219.
- [31] a) R. P. Linstead, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1736. b) R. Mason, G. A. Williams, P. E. Fielding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 676. c) G. A. Williams, B. N. Figgis, R. Mason, S. A. Mason, P. E. Fielding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1688. d) C. E. Ercolani, C. Neri, P. Porta, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 415. e) B. N. Figgis, E. S. Kucharski, P. A. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1683. f) P. A. Reynolds, B. N. Figgis, E. S. Kucharski, S. A. Mason, *Acta Crystallogr.* **1991**, B 47, 899.
- [32] a) B. Aßmann, A. Franken, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1715. b) M. Tahiri, P. Doppelt, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 127, L1.
- [33] S. M. Palmer, J. L. Stanton, N. K. Jaggi, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, C. H. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2897.
- [34] H. Küppers, W. Kalz, H. Homborg, *Acta Cryst. C* **1985**, 41, 1420.
- [35] S. Omiya, M. Tsutsui, E. F. Meyer, Jr., I. Bernal, D. L. Cullen, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 134.
- [36] M. Safarpour Haghighi, A. Franken, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 812.
- [37] K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 882.

- [38] N. Koike, H. Uekusa, Y. Ohashi, C. Harnood, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5798.
- [39] K. J. Wynne, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1339.
- [40] a) A. B. Hoffman, D. M. Collins, V. W. Day, E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3620. b) P. N. Swepston, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **1985**, *C 41*, 671.
- [41] W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6623.
- [42] V. L. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 607.
- [43] L. H. Vogt, Jr., A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1725.
- [44] A. Kienast, *Dissertation*, Kiel **1997**.
- [45] F. Gingl, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 110.
- [46] C. Ercolani, M. Gardini, K. S. Murray, G. Pennesi, G. Rossi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3972.
- [47] W. R. Scheidt, B. Cheng, M. K. Safo, F. Cukiernik, J. C. Marchon, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4420.
- [48] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3809.
- [49] B. Latte, A. Kienast, C. Bruhn, A. Loidl, H. Homborg, *J. Porph. Phthaloc.* **1997**, *1*, 267.
- [50] R. S. Paonessa, N. C. Thomas, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4333.
- [51] B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *113*, 5305.
- [52] a) J. P. Collman, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7847. b) J. P. Collman, L. L. Chang, D. A. Tyvoll, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1311.
- [53] R. Guilard, C. Lecomte, K. M. Kadish, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 205.
- [54] J. P. Collman, C. E. Barnes, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3500.
- [55] A. Capobianchi, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, R. Caminiti, C. Ercolani, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4635.

- [56] C.-H. Yang, S. J. Dzuga, V. L. Goedken, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1313.
- [57] M. Gorsch, *Dissertation*, Kiel **1997**.
- [58] J. V. Brencic, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 7.
- [59] M. Göldner, H. Hückstädt, K. S. Murray, B. Moubaraki, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [60] J. P. Collman, J. M. Garner, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8141.
- [61] C. D. Tait, J. M. Garner, J. P. Collman, A. P. Sattelberger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9072.
- [62] N. L. Jones, P. J. Carroll, B. B. Wayland, *Organometallics* **1986**, 5, 33.
- [63] a) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2926. b) *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971** 27, 1664.
- [64] L. Dubicki, R. L. Martin, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 673.
- [65] J. Halpern, E. Kimura, J. Molin-Case, C. S. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1207.
- [66] a) M. J. Bennet, K. G. Caulton, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1. b) K. G. Caulton, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6517. c) *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1914. d) F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 240.
- [67] J. G. Norman, H. J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 791.
- [68] a) M. Berry, C. D. Garner, I. H. Hillier, A. A. MacDowell, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 494. b) *Inorg. Chim. Acta.* **1981**, L61, 53.
- [69] B. E. Bursten, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3042.
- [70] J. W. Buchler, C. Dreher, F. M. Künzel, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, 84, 1.
- [71] R. Guillard, K. M. Kadish, *Chem Rev.* **1988**, 88, 1121.
- [72] T. R. Felthouse, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 73.
- [73] B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 302.
- [74] M. D. Farnos, B. A. Woods, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3659.
- [75] B. B. Wayland, B. A. Woods, V. M. Minda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 634.

- [76] B. B. Wayland, B. A. Woods, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 475.
- [77] V. L. Coffin, W. Brennen, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6063.
- [78] B. B. Wayland, G. Poszmik, M. Fryd, *Organometallics* **1992**, *11*, 3534.
- [79] K. J. del Rossi, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1653.
- [80] T. Mizutani, T. Uesaka, H. Ogoshi, *Organometallics* **1995**, *14*, 341.
- [81] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *493*, 104.
- [82] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* **1955** 13.
- [83] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Universität Bari; M. C. Burla, G. Polidori, Universität Perugia; M. Camalli, CNR Rome, Italien; *SIR 92, Semi-Invariants Representation Package*, **1992**.
- [84] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93/97*, Universität Göttingen, **1993-1997**.
- [85] IPDS-Software, Stoe & Cie., Karlsruhe.
- [86] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**.
- [87] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, *DIAMOND*, Universität Bonn, **1996**.
- [88] H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 292.
- [89] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 279.
- [90] H. Hückstädt, *Diplomarbeit*, Kiel **1995**.
- [91] J. I. Setsune, Z. I. Yoshida, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1982**, 983.
- [92] a) K. J. Del Rossi, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1986**, 16. b) K. S. Chan, Y. B. Leung, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3187.
- [93] B. B. Wayland, A. E. Sherry, G. Poszmik, A. G. Bunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1673.
- [94] A. G. Bunn, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6917.
- [95] G. Ostendorp, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 235.
- [96] a) T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 886. b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *102*, 857.
- [97] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, *318*, 618.
- [98] T. Nyokong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1359.

- [99] A. B. P. Lever, Y. H. Tse, V. Mannivannan, P. Seymour, V. V. Strelets, L. S. Persaud, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 725.
- [100] M. Gouterman, D. Holten, E. Lieberman, *Chem. Phys.* **1977**, 25, 139.
- [101] a) M. Safarpour Haghighi, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1278. b) M. Safarpour Haghighi, Chr. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 81.
- [102] a) W. Kalz, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 35. b) S. Sievertsen, K. S. Murray, B. Moubaraki, K. J. Berry, Y. Korbatiéh, J. D. Cashion, L. J. Brown, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1203.
- [103] G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1358.
- [104] G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 873.
- [105] A. B. P. Lever, J. P. Wilshire, K. S. Quan, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 761.
- [106] S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1601.
- [107] H. Homborg, K. S. Murray, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 149.
- [108] B. Peters, *Dissertation*, Kiel **1988**.
- [109] O. Tsantzi-Krause, *Dissertation*, Kiel **1991**.
- [110] H. Schlehahn, *Dissertation*, Kiel **1996**.
- [111] A. Kienast, L. Galich, K. S. Murray, B. Moubaraki, G. Lazarev, J. D. Cashion, H. Homborg, *J. Porph. Phthaloc.* **1997**, 1, 141.
- [112] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A 32, 751.
- [113] G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1222.
- [114] Y. H. Tse, P. Seymour, N. Kobayashi, H. Lam, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, 31, 4453.
- [115] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 451.
- [116] H. Konami, M. Hatano, N. Kobayashi, T. Osa, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 397.
- [117] V. M. Miskowski, T. P. Smith, T. M. Loehr, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7925.
- [118] J. W. Trexler, A. F. Schreiner, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3265.
- [119] R. Potz, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1997**.
- [120] M. Göldner, A. Kienast, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

- [121] L. Galich, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1997**.
- [122] V. M. Miskovski, R. F. Dallinger, G. G. Christoph, D. E. Morris, G. H. Spies, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1154.
- [123] M. S. Haghighi, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1278.
- [124] H. Konami, M. Hatano, A. Tajiri, *Chem. Phys. Letters* **1990**, 166, 605.
- [125] M. S. Haghighi, M. Rath, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1887.
- [126] H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1558.
- [127] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *Organometallics* **1986**, 5, 2469. b) P. L. Bellon, F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni, G. Caglio, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 209. c) V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 298.
- [128] B. Aßmann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 766.
- [129] C. Hedtmann-Rein, M. Hanack, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2647.
- [130] M. A. Hitchman, G. L. Rowbottom, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 42, 55.
- [131] a) K. S. Suslick, R. A. Watson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 912. b) H. Nasri, J. A. Goodwin, W. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 185. c) M. Yamaji, Y. Hama, Y. Miyazaki, M. Hoshino, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 932.
- [132] a) G. B. Richter-Addo, S. J. Hodge, G.-B. Yi, M. A. Khan, T. Ma, E. Van Caemelbecke, N. Guo, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6530. b) B. L. Haymore, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 96, 3325.
- [133] B. B. Wayland, A. R. Newman, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3093.
- [134] R. D. Feltham, J. H. Enemark, *Top. Stereochem.* **1981**, 12, 155.
- [135] S. Clarkson, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1528.
- [136] M. J. Stillman, T. N. Nyokong, *Phthalocyanines, Properties and Applications, Vol I*, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, **1989**, 133.
- [137] I. M. Walker, A. B. P. Lever, P. J. McCarthy, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 823.
- [138] B. E. Grossland, P. J. Staples, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2853.
- [139] M. K. Engel, *Report of Kawamura Institute of Chemical Research (1996)* **1997**, 11.

- [140] S. Sievertsen, M. Weidemann, H. Hückstädt, H. Homborg, *J. Porph. Phthalocy.*, im Druck.
- [141] F. Cariati, F. Morazzoni, M. Zocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1018.
- [142] M. I. Kay, B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.* **1961**, B14, 56.
- [143] B. Albert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1735.
- [144] B. Aßmann, S. Sievertsen, H. Homborg, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 876.
- [145] O. Tsantzi-Krause, *Dissertation*, Kiel **1991**.
- [146] S. Sievertsen, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1993**.
- [147] R. Potz, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1997**.
- [148] T. Krämer, *Dissertation*, Tübingen **1985**.
- [149] a) A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, **1980**. b) K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, **1988**.
- [150] a) D. M. Lunder, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1837. b) D. S. Glueck, L. J. N. Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, 10, 1462.
- [151] H. Schlehahn, *Diplomarbeit*, Kiel **1993**.
- [152] B. Geniffke, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1996**.
- [153] M. Göldner, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1997**.
- [154] P. Day, H. A. O. Hill, M. G. Price, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 90.
- [155] M. J. Stillman, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1974**, 70, 790.
- [156] B. Latte, B. Aßmann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1281.
- [157] S. Sievertsen, G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 290.
- [158] S. Sievertsen, H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1064.
- [159] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley and Sons, New York **1978**.
- [160] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1982**.
- [161] R. Taube, H. Dreves, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 5.

- [162] R. Taube, H. Dreves, G. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 436, 5.
- [163] G. T. Behnke, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 440.
- [164] G. Ostendorp, *Diplomarbeit*, Kiel **1993**.
- [165] G. Ostendorp, *unveröffentlichte Daten*, Kiel **1993**.
- [166] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1976**.
- [167] P. Imhoff, C. J. Elsevier, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 175, 209.
- [168] M. P. Byrn, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2633.
- [169] S. C. Tang, S. Koch, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, R. B. Frankel, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2414.
- [170] Y. Aoyama, A. Yamagishi, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4735.
- [171] Y. Aoyama, T. Fujisawa, T. Watanabe, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 943.
- [172] Y. Aoyama, Y. Tanaka, T. Yoshida, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 251.
- [173] M. E. Kastner, W. R. Scheidt, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 109.
- [174] B. B. Wayland, A. A. Gridnev, S. D. Ittel, M. Fryd, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3830.
- [175] B. B. Wayland, *Tetrahedron* **1988**, 7, 1545.
- [176] J. Colin, B. Chevrier, *Organometallics* **1985**, 4, 1090.
- [177] E. B. Fleischer, D. Lavalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7132.
- [178] M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly, J. Devynck, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 439.
- [179] C. Ratti, R. Guillard, *unveröffentlichte Daten*.
- [180] H. Ogoshi, J. Setsune, T. Omura, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6461.
- [181] H. Sugimoto, N. Ueda, M. Mori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1611.
- [182] M. Weidemann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2095.
- [183] M. Weidemann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1182.

- [184] M. Gorsch, A. Kienast, H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1433.
- [185] S. Sievertsen, B. Aßmann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1685.
- [186] W. R. Scheidt, J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 64, 1.
- [187] M. S. Farag, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 117.
- [188] J. Ondráček, J. Novotný, M. Petrû, P. Lhoták, J. Khutan, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 1809.
- [189] a) N. A. Bailey, C. J. Jones, B. L. Shaw, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1967**, 1051. b) E. M. McPartlin, R. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1967**, 545. c) B. L. Shaw, A. C. Smithies, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1047.
- [190] J. L. Cornillon, J. E. Anderson, C. Swistak, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7633.
- [191] a) T. Pill, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 11. b) M. Mediatti, G. N. Tachibana, C. M. Jensen, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3.
- [192] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247.
- [193] J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1952.
- [194] R. S. Nohr, K. J. Wynne, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1210.