

Darstellung, Eigenschaften und elektronische Raman-Spektren von Di(bromo)phthalocyaninatometallaten(III) der Eisengruppe

Synthesis, Properties and Electronic Raman Spectra of Di(bromo)phthalocyaninatometalates(III) of the Iron Group Elements

Svend Sievertsen, Hendrik Schlehahn, Heiner Homborg*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **48b**, 50–56 (1993); eingegangen am 31. August 1993

Phthalocyanines, Electronic Spectra, Vibrational Spectra,
Electronic Resonance Raman Spectra

Low spin di(bromo)phthalocyaninatometalates of tervalent iron, ruthenium and osmium ($[\text{MBr}_2\text{Pc}^{2-}]$) are formed by the reaction of $[\text{FeBrPc}^{2-}]$ or $\text{H}[\text{MBr}_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$) with excess bromide in DMF or THF and isolated as (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$) $^+$ salts. The electronic spectra show the typical $\pi - \pi^*$ -transitions (B, Q, N region) of the Pc^{2-} ligand together with a number of extra bands due to trip-multiplett and ($\text{Pc, Br} \rightarrow \text{M}$)CT transitions. $\nu_s(\text{MBr})$ is observed in the resonance Raman (RR) spectrum (RR enhanced for $\text{M} = \text{Fe, Ru}$) at 161 cm^{-1} (Fe), 183 cm^{-1} (Ru) and 192 cm^{-1} (Os), $\nu_{as}(\text{MBr})$ at 251 cm^{-1} (Fe), 234 cm^{-1} (Ru) and 218 cm^{-1} (Os) in the FIR spectra. The RR spectra obtained by excitation at low absorbance between the B and Q region are dominated by the intraconfigurational “ $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ ” transition due to spin orbit splitting of the ${}^2\text{T}_{2g}$ ground state for Fe at 583 cm^{-1} , Ru at $1026/1050 \text{ cm}^{-1}$ and Os at 3131 cm^{-1} . In the MIR resp. NIR spectra vibronically induced transitions are observed for the Ru or Os complex.

1. Einleitung

Von den Phthalocyaninen der Elemente der Eisengruppe sind die des Eisens in den letzten Jahren sehr eingehend untersucht worden. Die Koordinationschemie der Ruthenium- und Osmium-phthalocyanine, insbesondere die der dreiwertigen Metallionen, ist dagegen kaum bekannt. Kürzlich gelang uns die Isolierung der Di(chloro)phthalocyaninatometallate(III) aller drei Elemente ($[\text{MCl}_2\text{Pc}^{2-}]$; $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$) und so konnten wir erstmals vergleichend über Phthalocyanine der Eisengruppe berichten [1]. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir nun die entsprechenden Dibromo-Komplexe erhalten. Diese zeigen die sonst nur ausnahmsweise zu beobachtenden elektronischen Raman(ER)-Spektren in überaus ausgeprägter Form, so daß sich hieraus der Spin-Bahn-Kopplungsparameter der Metallionen direkt experimentell ermitteln läßt. Die Resultate sichern darüber hinaus unsere früheren Zuordnungen [1–3].

2. Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Ähnlich wie bei der Darstellung der Dichloro-Komplexe muß die Präparation der Dibromo-phthalocyaninatometallate des dreiwertigen Eisens, Rutheniums und Osmiums in schwach reduzierenden und koordinativ wenig wirksamen Lösungsmitteln erfolgen. Im Falle des Eisens verwenden wir wegen der besseren Löslichkeit Dimethylformamid (DMF), sonst Tetrahydrofuran (THF). Die leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen $[\text{FeBrPc}^{2-}]$ [4] und $\text{H}[\text{MBr}_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Ru}$ [5], Os [6]) lösen sich in Gegenwart überschüssigen Tetra(*n*-butyl)-ammoniumbromids(${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)Br, und nach dem Verdünnen mit einem unpolaren Lösungsmittel kristallisiert Tetra(*n*-butyl)ammoniumdi(bromo)-phthalocyaninatometallat(III) (${}^n\text{Bu}_4\text{N}[\text{MBr}_2\text{Pc}^{2-}]$; $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$) in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Die rotvioletten bis dunkelblauen Komplexsalze sind wenig in Dichlormethan, gut dagegen und bei Zusatz von (${}^n\text{Bu}_4\text{N}$)Br unzersetzt in THF löslich. Die Hydrolyse und Dissoziation unter Bildung schlecht löslicher Neutralkomplexe vom Typ $[\text{MBrPc}^{2-}]$ oder $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{BrPc}^{2-}]$ nimmt in der Reihe $\text{Fe} \gg \text{Ru} > \text{Os}$ erheblich ab.

Das Redoxverhalten ist cyclovoltammetrisch untersucht worden. Ein typisches Cyclovoltammo-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Homborg.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932-0776/94/0100-0050/\$ 01.00/0

gramm ist am Beispiel des Ru-Komplexes in Abb. 1 für den Potentialbereich zwischen –0,2 und 1,2 V gezeigt. Für alle drei Komplexe wird nur ein quasireversibler Einelektronenprozeß bei 0,15 (Fe), 0,10 (Ru) und –0,14 V (Os) beobachtet, den wir dem Redoxpaar M^{II}/M^{III} zuordnen. Dieses entspricht unseren experimentellen Beobachtungen der leicht erfolgenden Reduktion der Komplexsalze, wobei wir übereinstimmend mit früheren Erfahrungen [5, 7] zunächst die Bildung entsprechender Komplexe der zweiseitigen Metallionen annehmen. Während im kathodischen Bereich keine weiteren Elektrodenprozesse festzustellen sind, beobachtet man oberhalb von 0,7 V mehrere, nicht klar getrennte Oxydationen. Von diesen ist der Peak bei 0,7 V auf dem kathodischen Ast charakteristisch für die erste Ringoxydation von Phthalocyanin-Komplexen dreiwertiger Metallionen [7], so daß wir ihn dem Redoxpaar Pc^{2-}/Pc^{1-} zuordnen. Wir werden demnächst ausführlich über derartige ringoxydierte Komplexe berichten, die Dichloro- und -bromo-Komplexe des Eisens sind seit längerem bekannt [8–10]. Die weiteren Oxydationen, die wegen des Zusatzes von Bromid zur Lösung des Eisen-Komplexes nicht zu beobachten sind, dürften auf der Metall-Oxydation (Redoxpaar M^{III}/M^{IV}) sowie auf der des Bromids beruhen.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität bestätigt den für hexakoordinierte Komplexe zu erwartenden elektronischen low-spin-Grundzustand ($S = 1/2$) [3]. Der Eisen-Komplex ist bei 273 K paramagnetisch ($\mu_{Fe} = 1,87 \mu_B$); die magnetischen Momente der beiden anderen Komplexsalze sind dagegen wie im Falle der Dichloro-Komplexe $< 0,5 \mu_B$. Der Grund für die negativen Abweichungen vom spin-only-Wert ist bisher unbekannt; ein qualitatives

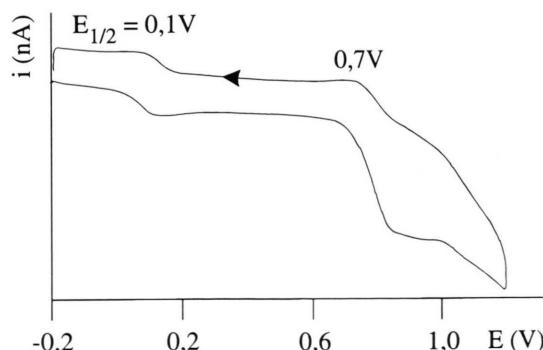


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von $(^nBu_4N)_2[RuBr_2Pc^{2-}]$ in 0,1 M $(^nBu_4N)ClO_4/CH_2Cl_2$; –20 °C.

Verständnis dieses Sachverhalts ergibt sich aus der Annahme starker Spin-Bahn-Kopplung. Mehr Klarheit dürfte die Kristallstrukturanalyse liefern, um die wir uns im Augenblick bemühen.

Die elektronischen Absorptionsspektren

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Elektronenabsorptionsspektren der in Dichlormethan gelösten Komplexsalze weisen die für Metallphthalocyanine typischen Absorptionsbereiche auf, deren $\pi-\pi^*$ -Übergänge in Anlehnung an [11] mit steigender Energie der B-, Q- und N-Region zugeordnet werden (z. B. für den Eisen-Komplex: 14,9, 30,7 und 35,3 kK). Beim Übergang von Fe zu Os verschiebt sich der B-Übergang hypsochrom um 800 cm^{-1} : Fe (14,9 kK ($\log \epsilon = 4,70$)) > Ru (15,3 kK (4,54)) > Os (15,7 kK (4,55)). Während die hypsochrome Verschiebung für den Q-Übergang nicht systematisch erfolgt, nimmt die Absorption des Q- gegenüber der des B-Überganges erheblich zu. Beide Erscheinungen werden von Gouterman und Mitarb. [12] mit dem wachsenden Einfluß äquatorialer Rückbindung erklärt, der aus der Mischung der d_{π} - und π^* -Orbitale gleicher Rasse (e_g) resultiert. Insgesamt ist der Extinktionskoeffizient ϵ des B-Überganges als Folge der Koordination anionischer Liganden in den axialen Positionen erheblich kleiner als im typischen „ D_{4h} -Spektrum“ von Metallphthalocyaninen (MPc^{2-}) ($\log \epsilon \sim 5,4$) [13], so daß zahlreiche weitere, teilweise stark überlappende Banden zu erkennen sind. Die Feinstruktur auf der höherfrequenten Flanke der B-Bande wird üblicherweise vibronischen Übergängen zugeordnet; diese liegen bei 15,6 und 16,4 (Fe), 15,8 und 16,8 (Ru) und 17,2 kK (Os) und verschieben sich innerhalb der Reihe entsprechend dem (B(0–0)-Übergang hypsochrom. Auf der niederfrequenten Flanke der B-Bande werden ebenfalls eine Anzahl schwächerer Banden beobachtet. Diese sind beim Os-Komplex zunehmend schlechter zu erkennen und verbreitern die B-Bande: 13,0, 14,7 (Fe) und 14,5 kK (Ru). Sie sind nur wenig vom axialen Liganden abhängig [1], so daß es sich um Trip-Multiplett-Übergänge handeln dürfte, die sich aus der Spin-Spin-Kopplung von Pc -Ligand-Zuständen mit Multiplicitäten der dreiwertigen Metallionen ableiten. Ähnliche Übergänge sind im NIR von $CuPc^{2-}$ [14] oder $Cr(OH)Pc^{2-}$ [15] bekannt und werden auch bei Übergangsmetallporphyrinen diskutiert [16, 17]. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß bei der Anregung von

Resonanz-Raman(RR)-Spektren im Bereich dieser Übergänge nur die üblichen Schwingungen des Pc^{2-} -Liganden angeregt werden.

Im Bereich zwischen der B- und Q-Region wird für alle drei Komplexe eine komplizierte Bandenstruktur beobachtet, die jedoch im Vergleich mit den Dichloro-Komplexen ebenfalls nur geringfügige Unterschiede aufweist. Neuere Untersuchungen an entsprechenden Rhodium(III)-Phthalocyaninen mit einer symmetrischen Elektronenkonfiguration ($b_{2g}^2 e_g^4$) [18] haben gezeigt, daß die Q-Region durch die Komplexierung der axialen Positionen besonders deutlich aufgespalten. Während der B-Region nur ein erlaubter elektronischer Übergang ($a_{1u} \rightarrow e_g$) zugrunde liegt, weisen MO-Rechnungen [19] auf die Präsenz zweier $\pi-\pi^*$ -Übergänge ($a_{2u}, b_{2u} \rightarrow e_g$) in der Q-Region hin, die aufgrund von Konfigurationswechselwirkungen stark mischen. Hiermit übereinstimmend treten für die drei Komplexe zwei inten-

sive Absorptionsbanden im Bereich um 24 und 31 kK auf, die den beiden, als Q_1 - und Q_2 bezeichneten, $\pi-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden. Beide sind auf der höherenergetischen Flanke verbreitert oder zeigen eine Aufspaltung von ca. 1,2 kK, die vibronischen Ursprungs sein dürfte.

Weiterhin werden erlaubte $n-\pi^*$ -Übergänge ($e_u(N_{po}) \rightarrow e_g(\pi^*)$) bei 22,0 und 31,4 kK vorhergesagt [19]. Während letzterer vom intensiven Q_2 -Übergang verdeckt wird, könnte es sich bei der Absorption im Bereich um 20 kK zumindest teilweise um den ersten $n-\pi^*$ -Übergang handeln. Dieser ist jedoch im Falle des Ru- und Fe-Komplexes ungewöhnlich intensiv. Außerdem erfolgt bei der Anregung der RR-Spektren im Bereich dieses Überganges eine auffällige Intensitätszunahme der symmetrischen Metall-Brom-Valenzschwingung ($\nu_s(\text{MBr})$), die, wie das Anregungsprofil zeigt, bei etwa 20 kK das Intensitätsmaximum erreicht. Eine derartig selektive Anregung von $\nu_s(\text{MBr})$ ist bei den Rh^{III} -Phthalocyaninen wie auch von $\nu_s(\text{MCl})$ der entsprechenden Dichloro-Komplexe nicht bekannt, so daß zusätzlich zum $n-\pi^*$ -Übergang ein $\text{Br} \rightarrow \text{M-Charge-Transfer(CT)}$ -Übergang vorhanden sein muß. Hierfür spricht zumindest für den Fe-Komplex die gegenüber dem Dichloro-Komplex deutliche Zunahme der Absorption der Bande bei 20,4 kK. Die Zuordnung der intensiven Bande bei 19,5 kK für den Ru-Komplex wie auch die der anderen noch nicht erwähnten Banden im Spektrum des Fe- und Os-Komplexes bleibt ungewiß. Die RR-Spektren zeigen keine besonderen Auffälligkeiten, die eine Hilfestellung leisten könnten. Sicherlich sind in diesem Bereich Trip-Multiplett-Übergänge, die auch die Q-Übergänge involvieren, ebenso anzunehmen, wie $\text{Pc} \rightarrow \text{M-CT}$ -Übergänge. Für letztere sprechen eventuell die im Blauen angeregten RR-Spektren, in denen In-der-Ebene-Schwingungen des Pc -Liganden angeregt werden, die vornehmlich von ringoxydierten Metallphthalocyaninen bekannt sind [20]. Weiteren Aufschluß könnten Messungen des magnetischen Zirkular-Dichroismus liefern.

Die Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren im Bereich der In-der-Ebene-Valenz- und -Deformationsschwingungen des Pc -Liganden sind mit denen der Dichloro-Komplexe weitgehend vergleichbar. Die Raman-Spek-

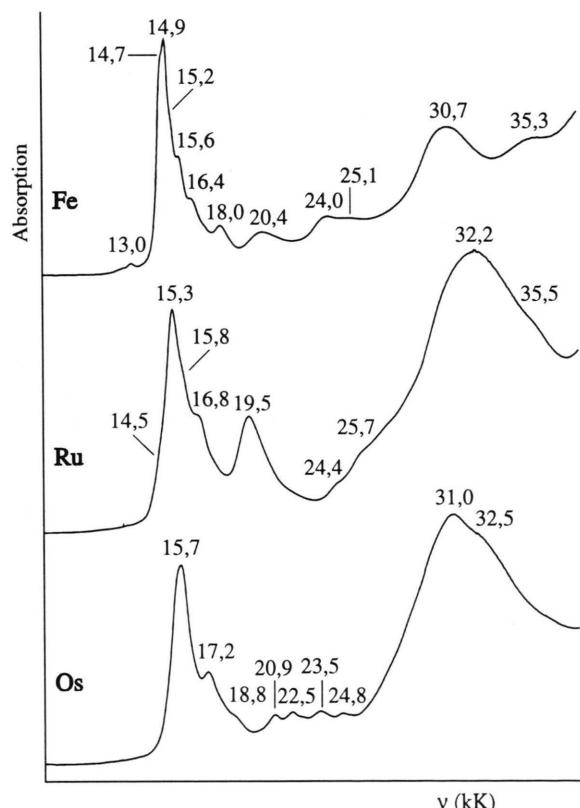


Abb. 2. Elektronische Absorptionsspektren von $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{MBr}_2\text{Pc}^{2-}]$ (M = Fe, Ru, Os) in 0,1 M $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; R.T.

tren sind in der für den RR-Effekt typischen Weise stark vom Ausmaß der Überlappung der Anregungsfrequenzen mit denen elektronischer Übergänge abhängig. Dieses ist für die Dichloro-Komplexe ausführlich beschrieben worden, so daß in Abb. 3 nur jeweils ein RR-Spektrum dokumentiert ist; wesentliche Schwingungsfrequenzen sind im experimentellen Teil zusammengefaßt. In Abb. 4 sind die FIR- (jeweils oben) und RR-Spektren im Bereich der Metall-Ligand-Grundschwingungen gegenübergestellt. Für das *trans*-[MBr₂N₄]-Gerüst werden gruppentheoretisch je eine sym. und antisym. Metall-Brom-Valenzschwingung ($\nu_{s,as}$ (MBr)) der Rasse a_{1g} und a_{2u} erwartet, von denen erstere Raman-, die zweite infrarotaktiv ist. In den FIR-Spektren fällt neben den typischen Pc-Deformationsschwingungen [18] im ν (MBr)-Erwartungsbereich [21, 22] eine intensive Bande auf, die mit

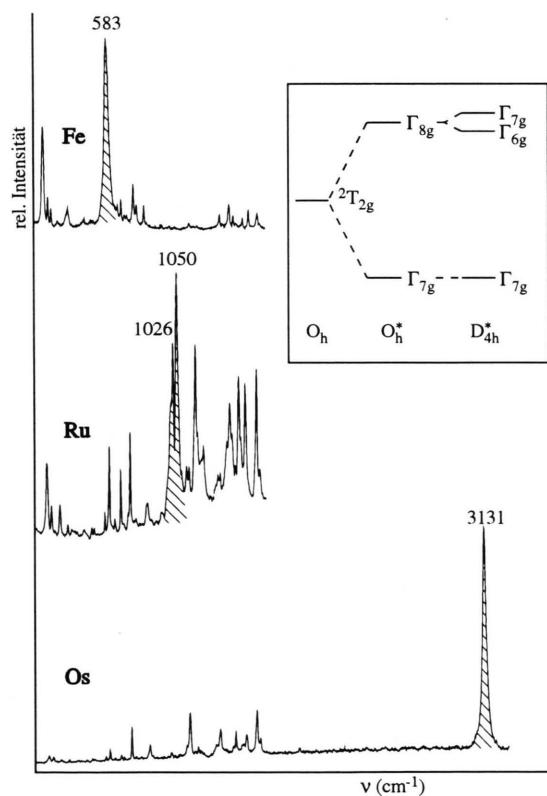


Abb. 3. Schwingungs- und elektronische (schraffiert) RR-Spektren von (Bu₄N)[MBr₂Pc²⁻] (M = Fe (λ_0 = 501,7 nm), Ru (514,5 nm), Os (496,5 nm)); ca. 80 K; eingesetzt: schematische Aufspaltung des elektronischen $^2T_{2g}$ -Grundzustandes durch Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung.

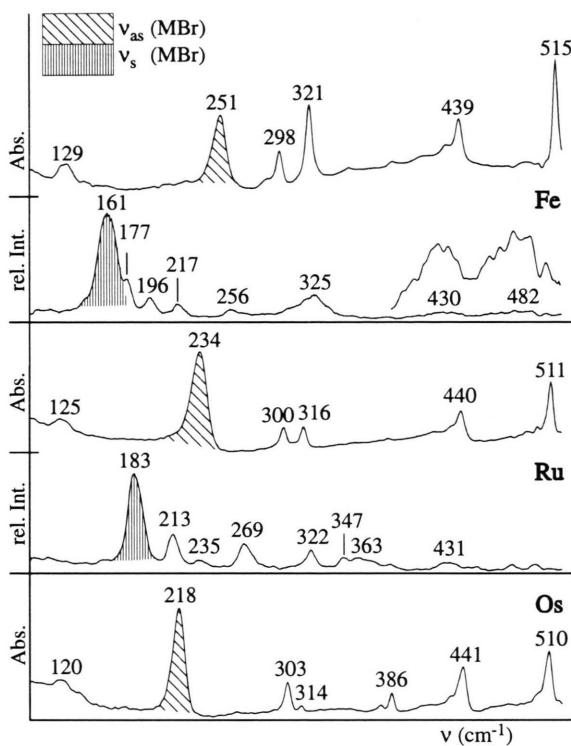


Abb. 4. FIR- und RR-Spektren von (Bu₄N)[MBr₂Pc²⁻] (M = Fe (λ_0 = 501,7 nm), Ru (514,5 nm), Os).

zunehmender Masse des Zentralatoms bathochrom verschoben (Fe (251 cm⁻¹) > Ru (234 cm⁻¹) > Os (218 cm⁻¹) und ν_{as} (MBr) zugeordnet wird. Wie schon erwähnt, unterliegt ν_s (MBr) des Fe- und Ru-Komplexes dem RR-Effekt, so daß auch diese Schwingung in den RR-Spektren eindeutig identifiziert werden kann. Sie verschiebt sich in der Reihe hypsochrom (Fe (161 cm⁻¹) < Ru (183 cm⁻¹)) und ist erwartungsgemäß polarisiert; außerdem werden von ihr Obertöne bei ca. 325, 482 cm⁻¹ (Fe) bzw. 363 cm⁻¹ (Ru) angeregt. ν_s (OsBr) ist wegen der geringen Intensität der RR-Linien im Schwingungsbereich schwer zu identifizieren; immerhin beobachten wir eine schwach RR-verstärkte Linie bei 192 cm⁻¹, die sich gut in die obige Reihe einordnet und die wir deshalb dieser Grundschwingung zuordnen. Bei Kenntnis beider M-Br-Valenzschwingungen kann die M-Br-Valenz(f_r)- und -Wechselwirkungskraftkonstante (f_{rr}) (in mdyn/Å) für das (Br-M-Br)-Teilgerüst mit einem modifizierten Schimanouchi-Programm [23, 24] berechnet werden: Fe (f_r = 1,00;

$f_{rr} = 0,23$) < Ru (1,30; 0,30) < Os (1,48; 0,27). Erwartungsgemäß nimmt f_r in der Reihe zum Os hin zu. M–N-Valenz- sowie Deformationsschwingungen des Gerüstes sind nicht eindeutig zu bestimmen.

Intrakonfigurationsübergänge und Schwingungsfeinstruktur

Die ER-Übergänge sind in Abb. 3 schraffiert hervorgehoben; ihre Energie steigt zum Os hin an: Fe (583 cm^{-1}) < Ru ($1026, 1050\text{ cm}^{-1}$) < Os (3131 cm^{-1}). Da die Raman-Verschiebung dieser Linien nicht von der Anregungsfrequenz abhängt, entfällt eine Zuordnung als Lumineszenzerscheinung. Auffällig ist die gegenüber der der Schwingungsübergänge hohe Intensität der ER-Übergänge, die wie die der ersteren ebenfalls dem RR-Effekt unterliegt und bei der Anregung im Tal zwischen der intensiven B- und Q-Region bei etwa 21 kK kulminiert. Weiterhin ist die Intensität der ER-Linien temperaturabhängig; sie wächst mit abnehmender Temperatur stark an. Entsprechende Raman-Linien sind auch für die Dichloro-Komplexe beobachtet worden. Diese liegen allerdings um bis zu 100 cm^{-1} bathochrom verschoben. Die ER-Übergänge beruhen auf der Aufspaltung des elektronischen Grundzustandes, dessen sechsfache Entartung bei oktaedrischen low-spin d^5 -Komplexen ($^2T_{2g}$) durch die Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung teilweise aufgehoben wird. Wie in Abb. 3 skizziert, resultieren bei Annahme von O_h^* -Symmetrie zwei Zustände, von denen der neue Grundzustand Γ_7 bei $-\lambda$ ($\lambda = \pm \xi/2S$: Spin-Bahn-Kopplungsparameter) und Γ_8 bei $\lambda/2$ liegt, so daß die Gesamtaufspaltung $3/2\lambda$ beträgt. Die zusätzliche Beeinflussung durch das tetragonale Ligandenfeld (D_{4h}^* -Symmetrie) [25] bedingt eine weitere Aufspaltung des Γ_8 -Zustandes in Γ_7 und Γ_6 . Dieser Einfluß ist bei den vorliegenden Komplexen offenbar gering, denn nur für den Ru-Komplex wird eine symmetriehängige Aufspaltung von 24 cm^{-1} beobachtet. Im wesentlichen tritt nur eine ER-Linie auf, die wir vereinfachend als „ $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ “-Übergang zuordnen. Somit läßt sich der Spin-Bahn-Kopplungsparameter für die Dibromo-Komplexe direkt experimentell bestimmen: $\lambda_{\text{Fe}} = 389\text{ cm}^{-1} < \lambda_{\text{Ru}} = 690\text{ cm}^{-1} < \lambda_{\text{Os}} = 2087\text{ cm}^{-1}$. Solche Intrakonfigurationsübergänge sind nach den Auswahlregeln für die elektrische Dipolstrahlung verboten, im Raman-Spektrum sind sie allerdings erlaubt und am Beispiel von Ir^{IV} -Kom-

plexen ausführlich behandelt worden [26–28]. Über die dreiwertigen Metallionen der Eisengruppe ist dagegen wenig bekannt. Lediglich für Os^{III} -Komplexe [29–32] werden Intrakonfigurationsübergänge in Abhängigkeit vom Ligandenfeld in einem sehr großen Spektralbereich zwischen etwa 3 und 7 kK zumeist im Absorptionsspektrum beobachtet, so daß sie im wesentlichen vibronischen Ursprungs sein dürften.

Gleichermaßen gilt auch für die vorliegenden Os- und Ru-Komplexe, die im NIR bzw. MIR ein ungewöhnliches Absorptionsspektrum aufweisen, welches in Abb. 5 (Os) und 6 (Ru) wiedergegeben ist. Beide Spektren liegen außerhalb der üblichen Grundschwingungen des Pc -Liganden und ($^n\text{Bu}_4\text{N}$) $^+$ -Kations und sind sehr ähnlich strukturiert. Hierbei handelt es sich sicherlich um vibronische Übergänge des dipolverbotenen „ $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ “-Überganges, der selbst als schwache Bande nur im Spektrum des Os-Komplexes erscheint. Der Intrakonfigurationsübergang wird jedoch über die Kopplung mit unsymmetrischen Pc -Grundschwingungen (Rasse e_u und a_{2u}) oder mit kombinierten symmetrischen und unsymmetrischen Schwingungen dipol-erlaubt, und dieses erklärt die überaus

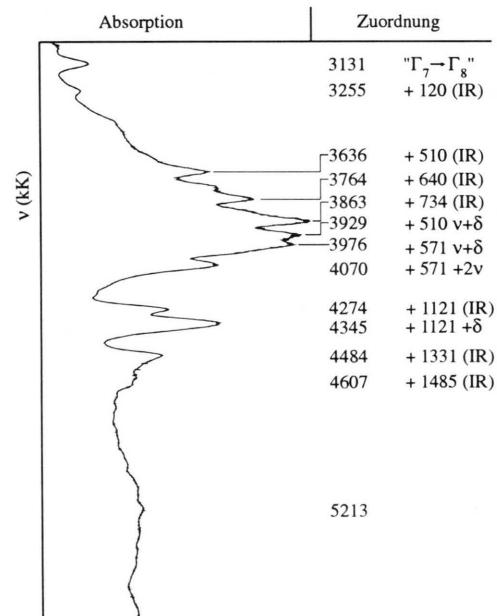


Abb. 5. NIR-Absorptionsspektrum im Bereich des Intrakonfigurationsüberganges von ($^n\text{Bu}_4\text{N}$) $[\text{OsBr}_2\text{Pc}^{2-}]$ in KBr bei 10 K ; Zuordnung der Schwingungsfeinstruktur (ν : $\nu_s(\text{OsBr})$; δ : $\delta(\text{OsBrN}) \sim 90\text{ cm}^{-1}$).

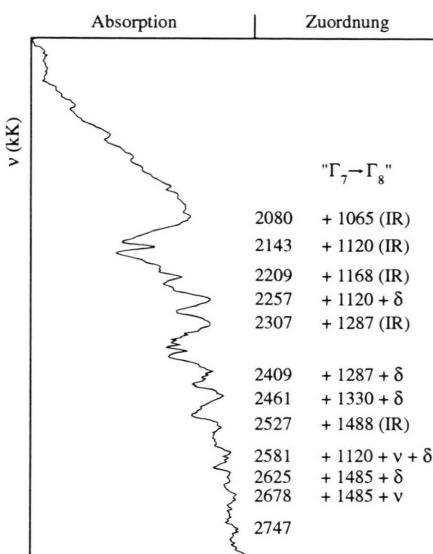


Abb. 6. MIR-Absorptionsspektrum im Bereich des Intrakonfigurationsüberganges von ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{RuBr}_2\text{Pc}^{2-}$] in KBr bei 10 K; Zuordnung der Schwingungsfeinstruktur (ν : $\nu_s(\text{RuBr})$; δ : $\delta(\text{RuBrN}) \sim 80 \text{ cm}^{-1}$).

komplizierte Struktur beider Absorptionsspektren. Die exakte Analyse der Feinstruktur wird allerdings wegen der starken Überlappung der vielfältigen vibronischen Übergänge, der zunehmenden Bandenverbreiterung und stetig wachsenden Zahl dipol-erlaubter Kopplungen erheblich erschwert. Nur in wenigen ausgezeichneten Fällen ist uns die in Abb. 5 und 6 gegebene Zuordnung gelungen.

3. Experimenteller Teil

Chemikalien

Es wurden handelsübliche Chemikalien verwendet. [FeBrPc²⁻] [4] und H[MBr₂Pc²⁻] (M = Ru [5], Os [6]) wurden nach Literaturangaben präpariert.

Tetra(*n*-butyl)ammoniumdi(bromo)phthalocyaninatoferrat(III) ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[FeBr₂Pc²⁻])

647 mg (1 mmol) [FeBrPc²⁻] werden in 60 ml Dimethylformamid suspendiert, mit 1,93 g (6 mmol) ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)Br versetzt und 30 min bei 50 °C gerührt. Die grünblaue Lösung wird mit 80 ml Aceton verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat fällt nach Zugabe von 500 ml Ether feinkristallines violettes ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[FeBr₂Pc²⁻] aus. Der Niederschlag wird filtriert, zweimal mit Aceton/Ether (1:3) gewaschen und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet.

Analyse: C₄₈H₅₂Br₂FeN₉ (970,66)

Ber. C 59,40 H 5,40 N 12,99 Br 16,46%,
Gef. C 60,2 H 5,45 N 12,5 Br 16,2%.

MIR (kursiv: metallabhängig): 573, 734, 754, 785, 878, 910, 1072, 1092, 1121, 1165, 1287, 1331, 1422, 1464, 1514, 1609 cm⁻¹; RR: 683, 766, 834, 1136, 1339, 1401, 1430, 1493, 1533, 1593 cm⁻¹.

Tetra(*n*-butyl)ammoniumdi(bromo)phthalocyaninatoruthenat(III) ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[RuBr₂Pc²⁻])

775 mg (1 mmol) H[RuBr₂Pc²⁻] werden zusammen mit 1,93 g (6 mmol) ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)Br in 70 ml Tetrahydrofuran (THF) 30 min in der Siedehitze gerührt. Nach dem Erkalten und der Zugabe von 210 ml Aceton/Ether (1:3) fällt feinkristallines tiefviolettes ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[RuBr₂Pc²⁻] fast quantitativ aus. Der Niederschlag wird wie oben aufgearbeitet.

Analyse: C₄₈H₅₂Br₂N₉Ru (1015,88)

Ber. C 56,75 H 5,16 N 12,41 Br 15,73%,
Gef. C 57,2 H 5,32 N 11,8 Br 15,5%.

MIR: 739, 909, 1065, 1099, 1412, 1485 cm⁻¹; RR: 598, 675, 738, 854, 1131, 1174, 1338, 1401, 1463, 1506, 1585 cm⁻¹.

Tetra(*n*-butyl)ammoniumdi(bromo)phthalocyaninatosmat(III) ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[OsBr₂Pc²⁻])

1,16 g (3,5 mmol) ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)Br werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und dann in der Wärme 345 mg (0,4 mmol) H[OsBr₂Pc²⁻] hinzugefügt. Die Lösung wird 10 min zum Sieden erhitzt und filtriert. Nach Zugabe von wenig Aceton zur kalten Lösung wird mit Ether blauschwarzes ($^n\text{Bu}_4\text{N}$)[OsBr₂Pc²⁻] feinkristallin gefällt. Dieses wird getrocknet, gründlich mit Wasser gewaschen und wie oben getrocknet.

Analyse: C₄₈H₅₂Br₂N₉Os (1105,02)

Ber. C 52,32 H 4,74 N 11,41 Br 14,46%,
Gef. C 52,8 H 4,80 N 10,9 Br 14,7%.

MIR: 741, 912, 1067, 1103, 1414, 1485 cm⁻¹; RR: 598, 674, 745, 866, 1131, 1186, 1334, 1438, 1511, 1585 cm⁻¹.

Instrumentelles

Der C-, H- und N-Gehalt wurde durch Verbrennungsanalyse mit einem CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus GmbH, der Br-Gehalt nach dem Schöniger-Aufschluß argentometrisch bestimmt.

Cyclovoltammetrie: Polarecord 626 und VA-Scanner 612 der Fa. Metrohm GmbH; XY-Schreiber RW-IIT der Fa. Rikadenki

GmbH; Drei-Elektroden-Anordnung: Arbeits-(Pt-Knopf), Hilfs-(Pt-Stab) und Referenz-Elektrode (Ag/AgCl(LiCl/C₂H₅OH)); Leitelektrolyt: 0,1 M (Bu₄N)ClO₄ bzw. im Falle des Eisen-Komplexes 0,05 M (Bu₄N)ClO₄/0,05 M (Bu₄N)Br in Dichlormethan; Scan-Geschwindigkeit: 30 mV/s⁻¹; Komplexkonzentration: ca. 10⁻⁴ M; T = -20 °C; Potential für das Bezugssystem Ferrocen/Ferroce-
nium: 0,49 V.

Die magnetische Suszeptibilität wurde bei 273 K mit dem System BSU 20 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH gemessen.

Spektren: UV-VIS-NIR: Cary 5 der Fa. Varian GmbH. Die Proben wurden gelöst in Dichlormethan in Gegenwart von (Bu₄N)Br in Quarzküvetten oder eingebettet in KBr als Preßling bei R.T. gemessen. Für Messungen bei ca. 10 K wurde der Preßling mit einer He-Gaskältemaschine Typ Cryodyne 22 der Fa. Cryogenics Technology abgekühlt. MIR: FT-IR-Spektrometer NIC 5 DXB

der Fa. Nicolet Instruments GmbH; KBr-Preßling; Messungen bei 10 K wie oben. FIR: FT-IR-Spektrometer IFS 66 CS der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH; Polyethylen-Preßling. Raman: U 1000 der Fa. Instruments SA GmbH bzw. Vielkanal-Spektrometer XY der Fa. Dilor GmbH. Anregung durch die Linien eines Ar⁺- und Kr⁺-Lasers (Typ 2025 und 171) der Fa. Spectra Physics GmbH. Die Probe wurde in eine ringförmige Vertiefung einer Stahlplatte gepreßt und bei ca. 80 K in einer rotierenden Meßzelle in Rückstreuordnung gemessen.

Für die Mitarbeit danken wir U. Cornelissen und S. Pehlke. Der Fa. Degussa AG danken wir für die Bereitstellung von Ruthenium- und Osmium-Salzen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

-
- [1] S. Sievertsen, H. Schlehahn, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1064 (1993).
- [2] W. Kalz, H. Homborg, H. Küppers, B. J. Kennedy, K. S. Murray, Z. Naturforsch. **39b**, 1478 (1984).
- [3] B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg, W. Kalz, Inorg. Chem. **25**, 2539 (1986).
- [4] W. Kalz, H. Homborg, Z. Naturforsch. **38b**, 470 (1983).
- [5] O. Tsantzi-Krause, Dissertation, Universität Kiel (1991).
- [6] H. Schlehahn, Diplomarbeit, Universität Kiel (1993).
- [7] H. Homborg, K. S. Murray, Z. Anorg. Allg. Chem. **517**, 149 (1984).
- [8] J. F. Myers, G. W. Raynor Canham, A. B. P. Lever, Inorg. Chem. **14**, 461 (1975).
- [9] B. Peters, Dissertation, Universität Kiel (1988).
- [10] B. Moubaraki, M. Ley, D. Benlian, J. P. Sorbier, Acta Crystallogr. **C46**, 379 (1990).
- [11] J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 1168 (1950).
- [12] A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman, P. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **102**, 198 (1980).
- [13] M. J. Stillman, T. Nyokong, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Herausg.): Phthalocyanines; Properties and Application, Bd. 1, S. 133–289, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1989).
- [14] J. H. Brannon, D. Madge, J. Am. Chem. Soc. **102**, 62 (1980).
- [15] T. Ohno, S. Kato, S. Kaizaki, I. Hanazaki, Inorg. Chem. **25**, 3853 (1986).
- [16] M. G. Gory, M. C. Zerner, Chem. Rev. **91**, 813 (1991).
- [17] M. Gouterman, L. K. Hanson, G. E. Khalil, W. R. Leenstra, J. W. Buchler, J. Chem. Phys. **62**, 2343 (1975).
- [18] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [19] A. Henriksson, B. Roos, M. Sundbom, Theoret. Chim. Acta **27**, 303 (1972).
- [20] H. Grunewald, H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **608**, 81 (1992).
- [21] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed., J. Wiley Sons, New York (1986).
- [22] H. Homborg, W. Kalz, Z. Naturforsch. **39b**, 1490 (1984).
- [23] T. Shimanouchi, Programs for the N. C. Treatment of Polyatomic Molecules, University of Tokyo, Tokyo (1968).
- [24] P. Fischer, D. Bougeard, B. Schrader, in G. Gauglitz (Herausg.): Software-Entwicklung in der Chemie **3**, S. 341–345, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin (1989).
- [25] B. N. Figgis, Trans. Faraday Soc. **57**, 198 (1961).
- [26] H. Hamaguchi, J. Chem. Phys. **69**, 569 (1978).
- [27] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 2063 (1978).
- [28] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **493**, 104 (1983).
- [29] J. Sen, H. Taube, Acta Chem. Scand. **A33**, 125 (1979).
- [30] J. D. Buhr, J. R. Winkler, H. Taube, Inorg. Chem. **19**, 2416 (1980).
- [31] W. Preetz, K. Bütje, Z. Anorg. Allg. Chem. **557**, 112 (1988).
- [32] K. Bütje, W. Preetz, Z. Naturforsch. **43b**, 371 (1988) und dort zitierte Literatur.