

Ir^{III}-Phthalocyaninate: Darstellung und Eigenschaften von Di(halogeno)phthalocyaninato(1-)iridium(III) und Di(halogeno)phthalocyaninato(2-)iridat(III)

Heiner Hückstädt und Heiner Homborg*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1996.

Inhaltsübersicht. Hexachloroiridat(IV) reagiert mit siedendem Phthalodinitril zu Chloro(phthalodinitril)phthalocyaninato(2-)iridium(III), welches mit Boranat zu Di(phthalocyaninato(2-)iridium(II)) reduziert wird. Letzteres löst sich im Alkalischen durch Luftoxydation als tiefblaues Di(hydroxo)phthalocyaninato(2-)iridat(III). Nach Ansäuern mit Halogenwasserstoffsäure (HF–HI) fällt schwarzgrüne Di(halogeno)phthalocyaninato(2-)iridium(III)säure aus. Diese reagiert mit dem jeweiligen Tetra(n-butyl)ammoniumhalogenid zu tiefblauem, in vielen organischen Solventien löslichem Tetra(n-butyl)ammoniumdi(halogeno)phthalocyaninatoiridat(III). Hieraus wird durch die Oxydation mit Chlor bzw. Brom oder Dibenzoylperoxid braunviolett Di(halogeno)phthalocyaninato(1-)iridium(III) dargestellt.

Im Zyklovoltammogramm der Di(halogeno)-at-Komplexe beobachtet man drei quasi-reversible Einelektronenprozesse bei ca. 0,77, –1,10 V und –1,51 V, die den Redoxpaaren $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]^-/[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^-]$, $[(\text{IrPc}^{2-})_2]/2[\text{IrPc}^{2-}]^-$ und $[\text{IrPc}^{2-}]^-/[\text{IrPc}^{3-}]^{2-}$ zugeordnet werden. Die UV-VIS-NIR-Spektren der Di(halogeno)-Komplexe zeigen jeweils die typischen π - π^* -Übergänge des Pc^- (14130, 18850 cm^{-1}) und Pc^{2-} -Liganden (15670, 32500 cm^{-1}). Gerüstschwingungen der Pc^{2-} - und Pc^- -Liganden dominieren abhängig von der Komplexgeometrie oberhalb von 500 cm^{-1} die Schwingungsspektren; im FIR-Spektrum beobachtet man dagegen $\nu_{\text{as}}(\text{Ir}-\text{X})$ bei 495 (X = OH), 482 (F), ~295 (Cl), ~220 (Br) und 184 cm^{-1} (I). Im Resonanz-Raman-Spektrum wird nur $\nu_{\text{s}}(\text{Ir}-\text{Br})$ (181 cm^{-1}) und $\nu_{\text{s}}(\text{Ir}-\text{I})$ (138 cm^{-1}) selektiv angeregt.

Ir^{III} Phthalocyaninates: Synthesis and Properties of Di(halo)phthalocyaninato(1-)iridium(III) and Di(halo)phthalocyaninato(2-)iridate(III)

Abstract. Hexachloroiridate(IV) reacts with boiling phthalodinitrile yielding chloro(phthalodinitrile)phthalocyaninato(2-)iridium(III), which is reduced with boranate to di(phthalocyaninato(2-)iridium(II)). The last is oxidized by air forming deep blue di(hydroxo)phthalocyaninato(2-)iridate(III) in alkaline solution. Acidification with halo acids (HF–HI) yields blackgreen, slightly soluble di(halo)phthalocyaninato(2-)iridium(III)acid, from which in the presence of tetra(n-butyl)ammoniumhalide deepblue tetra(n-butyl)ammonium di(halo)phthalocyaninato(2-)iridate(III) is obtained. Oxidation with chlorine, bromine or dibenzoylperoxide yields brownish purple di(halo)phthalocyaninato(1-)iridium(III). Three quasi-reversible one electron transfer processes at ca. 0.77, –1.10 V and –1.51 V are observed in the cyclovoltammogram of the di(halo)-ate-complexes. These

are assigned to the redox couples $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]^-/[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^-]$, $[(\text{IrPc}^{2-})_2]/2[\text{IrPc}^{2-}]^-$ and $[\text{IrPc}^{2-}]^-/[\text{IrPc}^{3-}]^{2-}$. The UV-VIS-NIR spectra of the di(halo)-complexes show typical π - π^* -transitions of the Pc^- (14130, 18850 cm^{-1}) and Pc^{2-} ligand (15670, 32500 cm^{-1}). Internal vibrations of the Pc^{2-} and Pc^- ligand dominate the vibrational spectra above 500 cm^{-1} depending on the particular geometries of the different complex types. $\nu_{\text{as}}(\text{Ir}-\text{X})$ is observed in the FIR spectrum at 495 (X = OH), 482 (F), ~295 (Cl), ~220 (Br) and 184 cm^{-1} (I). Only $\nu_{\text{s}}(\text{Ir}-\text{Br})$ (181 cm^{-1}) and $\nu_{\text{s}}(\text{Ir}-\text{I})$ (138 cm^{-1}) is selectively enhanced in the resonance Raman spectrum.

Keywords: Iridium compound; phthalocyaninate complex; electrochemistry; optical spectra; vibrational spectra

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. H. Homborg
Institut für Anorganische Chemie
Olshausenstr. 40
D-24098 Kiel
Telefax: Int + 49-4 31-8 80 15 20

Einleitung

In Fortführung einer systematischen Untersuchung des komplexchemischen und spektroskopischen Verhaltens von Phthalocyaninaten haben wir uns nach Arbeiten über die des Cobalts [1] und Rhodiums [2–4]

nunmehr auch mit denen des Iridiums beschäftigt, über die bislang in der Literatur fast ausnahmslos nur einige chloridhaltige vom Typ $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{L})\text{Pc}^{2-}]$ erwähnt sind, wobei als Ligand L Solventien mit N- oder O-Donorfunktion koordinieren [5–7]. Demgegenüber zeigt eine aktuelle Übersicht über Edelmetall-Porphyrinate von Buchler, Dreher und Künzel, daß Ir-Porphyrinate schon vergleichsweise besser untersucht sind [8]. Mit der vorliegenden Arbeit, in der wir vornehmlich am Beispiel von Dihalogeno-Komplexen die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften von Phthalocyaninaten(1-) und -(2-) des dreiwertigen Iridiums beschreiben, wollen wir deshalb damit beginnen, diese Lücke zu schließen. Die Synthese verläuft über intermediär isoliertes Di(phthalocyaninatoiridium(II)), über welches wir nach Abschluß einer Einkristall-Strukturanalyse ausführlich berichten werden.

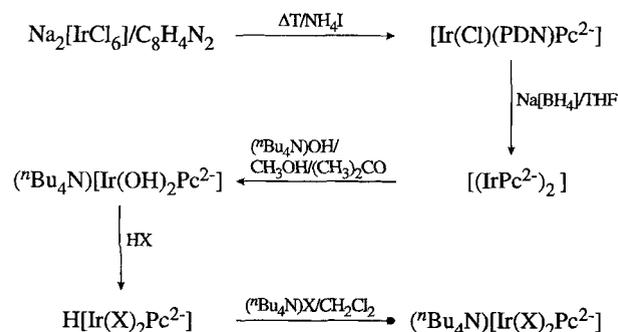
Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese der verschiedenen Phthalocyaninate(2-) des formal zwei- und dreiwertigen Iridiums ist in Abb. 1 skizziert. Bei der Umsetzung von Natriumhexachloroiridat(IV) mit geschmolzenem Phthalodinitril (PDN) in Gegenwart überschüssigen Ammoniumiodids entsteht in fast quantitativer Ausbeute das seit längerem bekannte Chloro(phthalodinitril)phthalocyaninato(2-)iridium(III), $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$ [6]. Dieser Komplex ist kinetisch inert, und infolgedessen ist ein Ligandenaustausch nur unter erschwerten Bedingungen möglich. Wir haben deswegen alle nachfolgenden Reaktionen bevorzugt von einem ligandfreien Zwischenprodukt aus gestartet. Ein solches erhält man durch Reduktion von $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$ mit Natriumboratan in Tetrahydrofuran (THF). Dabei bildet sich vermutlich zunächst ein lösliches THF-Addukt von Di(phthalocyaninato(2-)iridium(II)), $[(\text{Ir}(\text{THF})\text{Pc}^{2-})_2]$, welches man durch Zugabe von Wasser solvatfrei als diamagnetisches $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ ausfällt. Dieses löst sich an der Luft in einer methanoli-

schon Kaliumhydroxid-Lösung zu tiefblauem Di(hydroxy)phthalocyaninato(2-)iridat(III), $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$, welches seinerseits wiederum ein geeigneter Ausgangskomplex für die Synthese von Di(halogeno)phthalocyaninato(2-)iridaten(III) ist. So läßt sich zunächst die schwarzgrüne Di(halogeno)phthalocyaninatoiridium(III)säure, $\text{H}[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ (X = F–I) sehr einfach durch Zugabe einer Lösung von $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$ in die jeweiligen konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren isolieren. Diese Säureaddukte sind zwar in den meisten gängigen Lösungsmitteln unlöslich, sie lösen sich aber nach Zugabe von überschüssigem Tetra(n-butyl)ammoniumhalogenid, $({}^n\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ in Dichlormethan, Aceton oder THF unter Bildung von $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ und können nach Verdünnen der Reaktionslösung mit Ether als tiefblaue, diamagnetische Komplexsalze $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ (X = Cl, Br, I) ausgefällt werden. Diese sind erwartungsgemäß in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und bei Halogenid-Überschuß stabil; sonst beobachtet man eine Kondensation unter Bildung halogenidverbrückter Komplexe, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden.

Ihre gute Löslichkeit gestattet die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften mit den Methoden der Zyklovoltammetrie (CV) und differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV), die wir zwischen –1,7 und 1,0 V durchgeführt haben. Abb. 2 dokumentiert die Ergebnisse der DPV-Messung. In Übereinstimmung mit dem CV-Experiment beobachtet man im wesentlichen drei quasi-reversible Einelektronenübertragungen, von denen der nur wenig halogenidabhängige, anodische Prozeß bei etwa 0,77 V zweifelsfrei der ersten Ringoxydation (Redoxpaar: $\text{Pc}^{2-}/\text{Pc}^-$) zugeordnet wird [9, 10]. Dieses wird auch durch die chemische Oxydation von $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ mit den entsprechenden Halogenen oder Dibenzoylperoxid bestätigt, wodurch



X = Cl, Br, I

Abb. 1 Schema der Synthese verschiedener Ir-Phthalocyaninate

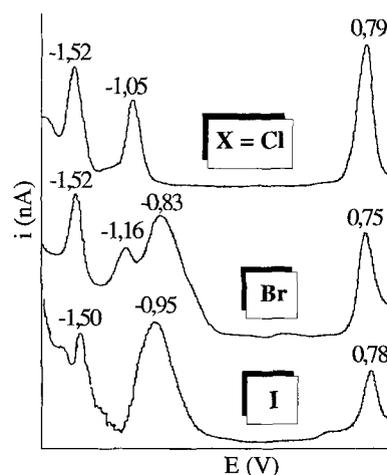


Abb. 2 Differentielles Pulsvoltammogramm von $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ (X = Cl, Br, I) in 0,1 m $({}^n\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

man wenig lösliches, braunviolett Di(halogeno)-phthalocyaninato(1-)iridium(III), $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhält.

Im Kathodischen ist die Zuordnung der Elektrodenprozesse wegen der noch unbekanntenen Redox- und Komplexgleichgewichte unsicher. Mehrere jüngere Arbeiten über die Elektrochemie entsprechender Rhodium-Phthalocyaninate verdeutlichen die Problematik auf sehr anschauliche Weise [11–14]. Unserer Meinung nach wird die Zuordnung 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. In Betracht kommen etwa oben erwähntes $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ und $[(\text{Ir}(\text{L})\text{Pc}^{2-})_2]$ ($\text{L} = \text{Solvens}$), aber auch $[(\text{IrPc}^{2-})_2\text{X}]^-$ und $[\text{IrPc}^{2-}]^-$, um nur einige zu nennen. Letzteres ist sehr wahrscheinlich am halogenidunabhängigen Elektrodenprozeß bei $-1,51 \text{ V}$ beteiligt, der dann allerdings ringzentriert sein sollte (Redoxpaar $[\text{IrPc}^{2-}]/[\text{IrPc}^{3-}]^{2-}$). Im Bereich um $-1,0 \text{ V}$ dürfte es sich hauptsächlich um metallgerichtete Reduktionen mit merklicher Halogenidabhängigkeit handeln, und folglich ordnen wir den Prozeß bei $-1,05$ ($\text{X} = \text{Cl}$) bzw. $-1,16 \text{ V}$ (Br) der $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{I}}$ -Reduktion (Redoxpaar: $[(\text{IrPc}^{2-})_2]/2[\text{IrPc}^{2-}]^-$) zu. Der deutliche Unterschied zwischen dem DPV des Dichloro- und Diiodo-Komplexes im Bereich um $-0,9 \text{ V}$ dürfte auf der oben angesprochenen Kondensation beruhen, die in Richtung der schwereren Halogenide zunehmend an Bedeutung gewinnt. Demnach bildet sich bei der $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{I}}$ -Reduktion des Dichloro-Komplexes vermutlich wenig lösliches $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$, so daß der Redoxprozeß $2[\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{Pc}^{2-}]/[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ irreversibel verläuft, während beim reversiblen Prozeß $[(\text{Ir}(\text{I})\text{Pc}^{2-})_2]^-/[(\text{IrPc}^{2-})_2]^-$ beide Komponenten löslich sind.

Die UV-VIS-NIR-Spektren

In Abb. 3 sind die UV-VIS-NIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ in Dichlormethan (a) und eingebettet in einem KBr-Preßling (b) gegenübergestellt. Die Lösungsspektren sind im Unterschied zu denen des Feststoffes wegen der geringeren π - π' -Wechselwirkung benachbarter Pc-Liganden besser aufgelöst sowie geringfügig hypsochrom verschoben, und nur vereinzelt sind schwächere Banden im Feststoffspektrum besser zu erkennen; insgesamt liefern beide Aufnahmetechniken vergleichbare Resultate. Die Interpretation basiert auf dem Vier-Orbital-Modell *Goutermans* [15], mit dem Unterschied, daß wir eine Nomenklatur in Anlehnung an *Platt* [16] bevorzugen. Problemlos ist nur die Zuordnung der B-Bande bei

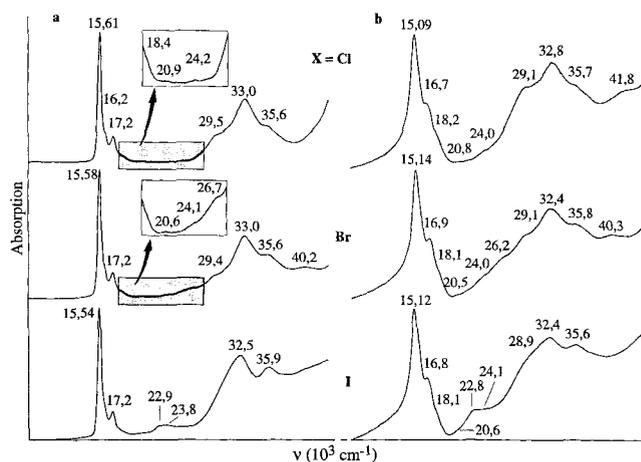


Abb. 3 UV-VIS-NIR-Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Dichlormethan (a) und als KBr-Preßling (b)

$\sim 15600 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon \approx 5,10$) mit den Phononen-Seitenbanden bei ~ 16200 und $\sim 17200 \text{ cm}^{-1}$. Im Tal zwischen den intensiven B- und Q-Bereichen sind mehrere sehr schwache Banden um 22000 cm^{-1} vorhanden, die für den Dichloro- und Dibromo-Komplex vergrößert gezeigt sind, und bei denen es sich um n - π^* -Übergänge handelt, wie man sie vielfach in den Absorptionsspektren von Phthalocyaninaten(2-) von Hauptgruppenmetallen ebenfalls gut beobachtet. Mit steigender Energie nimmt die Anzahl der Elektronenanregungen weit über das erwartete Maß hinaus zu. Dabei sind nicht nur halogenidabhängige Einflüsse, sondern wie vergleichsweise am Beispiel der Spektren der Di(chloro)phthalocyaninato(2-)metallate(III) von Co [1], Rh [2] und Ir in Abb. 4 verdeutlicht, auch solche des Metalls festzustellen. Dieses ist verständlich, da die Übergangsmetalle Möglichkeiten für zusätzliche Elektronenanregungen bieten, welche Orbitale des Metalls und der axialen Liganden involvieren. Hieraus resultieren verschiedene Metall \rightarrow Pc ($\text{M} \rightarrow \text{P}$), Pc \rightarrow Metall ($\text{P} \rightarrow \text{M}$)- und X \rightarrow Metall ($\text{X} \rightarrow \text{M}$)-Charge-Transfer(CT)-Übergänge, deren Zuordnung allerdings noch durch komplementäre magnetische Zirkular-Dichroismus- oder Resonanz-Raman(RR)-Spektren bestätigt werden muß. Demnach läßt sich nur ein qualitatives Bild dieses komplizierten Spektralbereiches zeichnen. Im Q-Bereich sind vielfach zwei klar abgegrenzte Banden ($\text{Q}_1 < \text{Q}_2$) vorhanden, deren Aufspaltung sich offenbar innerhalb einer Reihe beim Übergang zum schwereren Metall zunehmend verringert und zwar derart, daß sich die Q_2 -Bande bei $\sim 29500 \text{ cm}^{-1}$ kaum verändert. Andererseits zeigen die RR-Spektren bei Anregung im Q_1 -Bereich teilweise längere Obertonprogressionen der sym. Metall-Halogen-Valenzschwingung ($\nu_s(\text{M}-\text{X})$), die einen wichtigen Hinweis auf die Präsenz von X \rightarrow MCT liefern [1]. Dieser RR-Effekt nimmt vom Co zum Ir beträchtlich ab, so daß sich X \rightarrow MCT, wohl wie man es erwartet,

zu höherer Energie verschiebt. Besonders für die Co-Komplexe dürfte somit $X \rightarrow \text{CoCT}$ unter Q1 verborgen sein. Innerhalb der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ verschiebt sich $X \rightarrow \text{MCT}$ aufgrund der abnehmenden optischen Elektronegativität von X bathochrom, und daher ist sicherlich $\text{I} \rightarrow \text{IrCT}$ der Grund für die starke Absorption bei $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum des Diiodo-Komplexes, zumal man bei Koinzidenz der Anregungsenergie mit dieser Bande eine selektive Verstärkung der Intensität von $\nu_s(\text{Ir-I})$ im RR-Spektrum beobachtet (s. u.). Der N-Bereich bei $\sim 35000 \text{ cm}^{-1}$ in Abb. 4 ist ähnlich lagekonstant wie Q2, wohingegen sich der L-Bereich von Co nach Ir hypsochrom bis auf 42300 cm^{-1} verschiebt. Bei der in Abb. 4 grau-unterlegten Bande dürfte es sich schließlich um einen $\text{M} \rightarrow \text{PCT}$ handeln, weil sich dieser in der Reihe $\text{Co} < \text{Rh} < \text{Ir}$ erwartungs-

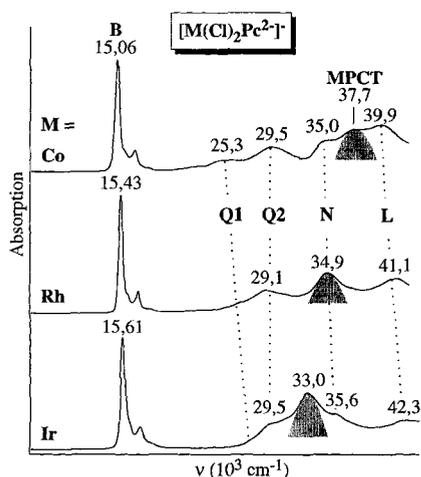


Abb. 4 UV-VIS-NIR-Spektrum von $[\text{M}(\text{Cl})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) in Dichlormethan

gemäß zu niedrigerer Energie bewegt.

Das Spektrum des Di(hydroxo)-Komplexes in Abb. 5 a weicht im Q-Bereich deutlich von dem für die Dihalogeno-Komplexe ab. Ähnliches haben wir für verschiedene Dihydroxo- und Difluoro-Komplexe von Übergangsmetall-Phthalocyaninaten(2-) festgestellt [17], und wir werten dies als eine weitere Bestätigung der Präsenz von $X \rightarrow \text{IrCT}$ im Falle der Dihalogeno-Komplexe, denn $\text{HO} \rightarrow \text{IrCT}$ erwartet man bei signifikant höherer Energie.

Alle Ir-Phthalocyaninate lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. Das Absorptionsspektrum einer solchen Lösung ist in Abb. 5 b dargestellt. Ein Einfluß des Axialliganden ist nicht zu beobachten; vermutlich werden diese besonders beim Erwärmen durch Sulfat-Liganden zumindest teilweise substituiert. Nach Verdünnen mit Wasser erhält man noch nicht charakterisierte Sulfato-Komplexe. Das Spektrum ist typisch für H_2SO_4 -Addukte, für die man eine Monoprotonierung des Pc^{2-} -Liganden annimmt [18, 19]. Wegen der verminderten Elektronendichte im

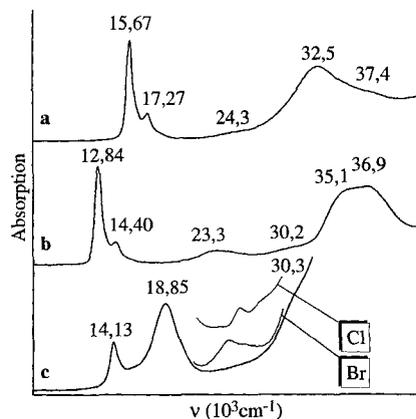


Abb. 5 UV-VIS-NIR-Spektrum von a) $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$ in Dichlormethan, b) $[\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{Pc}^{2-}]$ in konz. Schwefelsäure, c) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}/\text{BPO}$; eingefügt: $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^-]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in CH_2Cl_2

Ring verschieben sich die ersten $\pi-\pi^*$ -Übergänge, die im wesentlichen denen eines unprotonierten Komplexes beispielsweise in Abb. 5 a gleichen, um fast 3000 cm^{-1} bathochrom. Für Phthalocyaninate(2-) von Co(III) und Rh(III) beobachtet man ganz ähnliche Spektren.

Das Absorptionsspektrum in Abb. 5 c, welches man bei Oxydation des Dichloro-Komplexes mit Dibenzoylperoxid (DBO) in Dichlormethan in Gegenwart von Trifluoressigsäure erhält, ist beispielhaft für Phthalocyaninate(1-) dreiwertiger Metallionen [4]. Während es sich bei der ersten Bande bei 14130 cm^{-1} unstrittig um den SOMO-LUMO-Übergang handelt, der eine der B-Bande des Pc^{2-} -Liganden vergleichbare Kontur aufweist, ist die Zuordnung der starken Bande bei 18850 cm^{-1} noch widersprüchlich. Da nur eine geringe Ligand- und Metallabhängigkeit vorliegt, sind die Spektren der Phthalocyaninate(1-) innerhalb der Cobalt-Gruppe sehr ähnlich. Die Vermutung, daß hier wegen der hohen Energie des SOMO-LUMO-Überganges Radikal-Dimere vorliegen [20], ist wegen des Fehlens der für dergleichen Dimere prägnanten „NIR-Bande“ sicherlich falsch. Vielmehr verschiebt sich der SOMO-LUMO-Übergang mit zunehmender Formalladung des Metallions signifikant hypsochrom [4]. Eine Dimerisierung ist im übrigen wegen der geringen Möglichkeit zur Überlappung der Pc^- -Liganden bei Komplexen vom Typ $\text{trans}-[\text{M}(\text{X})_2\text{Pc}^-]$ wegen der axial-gebundenen Extra-Liganden nahezu ausgeschlossen. In den Spektren einer Lösung von $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^-]$ in CH_2Cl_2 beobachtet man, wie auszugsweise in Abb. 5 c gezeigt, weiterhin ein schwaches halogenidabhängiges Bandendublett bei $25600/27800 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{X} = \text{Cl}$) bzw. $24400/25300 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{X} = \text{Br}$), das kaum anders, allerdings bathochrom verschoben in den Spektren der Dihalogenokomplexe von Rh [4] und Co [1] vorhanden ist. Für die Co-Komplexe und teilweise für die von Rh werden bei Koinzidenz der Anregungsenergie mit die-

sem Übergang RR-Spektren erhalten, in denen die Intensität von $\nu_s(\text{M-X})$ selektiv verstärkt wird. Offenbar handelt es sich somit um $\text{X} \rightarrow \text{MCT}$, der wie oben angesprochen in den gleichartigen Pc^{2-} -Komplexen bei ähnlicher Energie ebenfalls vorhanden ist, von den bedeutend intensiveren π - π^* -Übergängen des Pc^{2-} -Liganden aber stärker verdeckt wird.

Die Schwingungsspektren

In Abb. 6 ist das MIR-Spektrum von $\text{H}[\text{Ir}(\text{I})_2\text{Pc}^{2-}]$ (a) stellvertretend für die Reihe der Di(halogeno)phthalocyaninatoiridium(III)säuren dem MIR-Spektrum (b) sowie zwei komplementären ausgewählten Resonanz-Raman(RR)-Spektren (c, d) von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$ als einem Vertreter der Reihe der at-Komplexe vergleichend gegenübergestellt. Die nicht wiedergegebenen RR-Spektren der Komplexsäuren sind denen der at-Komplexe sehr ähnlich, die Intensität ist jedoch vermutlich wegen der beträchtlich breiteren Absorptionsbanden im Sichtbaren erheblich niedriger. Die jeweiligen Schwingungsspektren sind zwischen 500 und 1650 cm^{-1} für jede der Reihen charakteristisch, unterscheiden sich aber innerhalb einer Reihe nur unwesentlich, weil es sich fast ausschließlich um interne Schwingungen des Pc^{2-} -Liganden handelt. Hiervon ausgenommen ist die Bande bei 495 cm^{-1} (Abb. 6b), die wir der asym. (Ir-OH)-Valenzschwingung ($\nu_{\text{as}}(\text{Ir-OH})$) zuordnen, und vermutlich $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$ (nicht gezeigt) bei 2757 cm^{-1} . Die Raman-Spektren unterliegen in jedem Fall dem RR-Effekt, der von den intensiven π - π^* -Übergängen im Sichtbaren geprägt wird und deshalb nur in Nuancen anders mit denen früherer Untersuchungen vergleichbar ist [1, 2]. So wird die Intensität von Deformationsschwingungen ($\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$) hauptsächlich bei Anregung im B-Bereich, die der (C-C)- und (C-N)-Valenzschwingungen

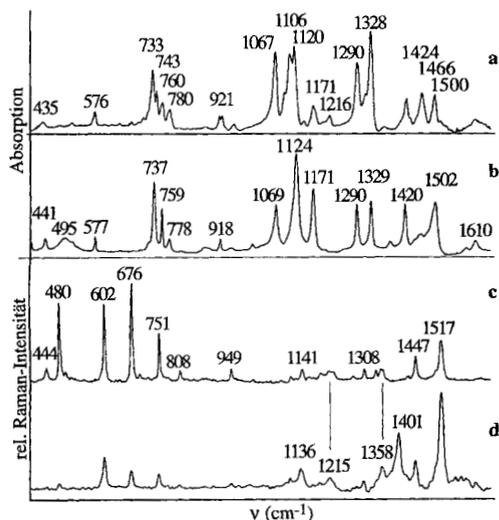


Abb. 6 MIR-Spektrum von $\text{H}[\text{Ir}(\text{I})_2\text{Pc}^{2-}]$ (a) und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$ (b); RR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\lambda_0 = 647,1$ (c), $457,9\text{ nm}$ (d))

($\nu > 1000\text{ cm}^{-1}$) dagegen im niederfrequenten Anstieg des Q-Bereichs verstärkt. Wohl als Folge des verhältnismäßig kleinen Extinktionskoeffizientens im B-Bereich ist die Intensität von Ober- und Kombinationschwingungen nur schwach. Diagnostisch verwertbare Informationen sind besonders in den MIR-Spektren enthalten. So unterscheiden sich die Komplexsäuren von den at-Komplexen in auffälliger Weise durch zusätzliche halogenidunabhängige Banden bei 743 , 1106 , 1216 und 1466 cm^{-1} , von denen sich die beiden letzteren für diagnostische Zwecke besonders eignen. Vermutlich handelt es sich hierbei um (H-N-C)-Deformationsschwingungen, deren exakte Zuordnung jedoch unklar bleiben muß, da die Bindungsverhältnisse des Protons in den Komplexsäuren bislang unbekannt ist. Weiterhin ist eine schwache Bande bei etwa 3145 cm^{-1} vorhanden, die wir wie für die Säureaddukte von $[\text{MgPc}^{2-}]$ [21] oder $\text{H}[\text{Ln}(\text{Pc}^{2-})_2]$ [22] einer (N-H)-Valenzschwingung zuordnen. Beachtenswert ist schließlich der Intensitätsunterschied der Bande bei 1329 cm^{-1} , wobei es im Vergleich zu einigen unserer früheren Arbeiten auffällt, daß sich die Intensität dieser Bande für die at-Komplexe offenbar nicht nur mit abnehmender Formalladung sondern auch mit zunehmender Masse des Metall-Ion innerhalb einer Gruppe, wie hier etwa der Cobaltgruppe, signifikant verringert. Ähnliches beobachtet man auch für die Intensität des Bandendoublets bei $1069/1106\text{ cm}^{-1}$, während sich ansonsten die at-Komplexe von Ir^{III} kaum anders als die von Rh^{III} [2] verhalten.

In Abb. 7 sind die FIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gegenübergestellt. Neben einigen typischen lagekonstanten Pc^{2-} -Liganddeformationsschwingungen erkennt man ohne weiteres $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-X})$, da diese sehr stark von der Masse des axialen Liganden beeinflusst wird: ~ 296 ($\text{X} = \text{Cl}$) < 216 (Br) $< 184\text{ cm}^{-1}$ (I). Bei Annahme lokaler D_{4h} -Symmetrie für ein $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{X})_2(\text{N}_{\text{iso}})_4]$ -Gerüst handelt es sich um eine Schwingung der Rasse a_{2u} , die IR-aktiv ist. Die dazugehörige sym. (Ir-X)-Valenzschwingung ($\nu_s(\text{Ir-X})$) ist dagegen Raman-ak-

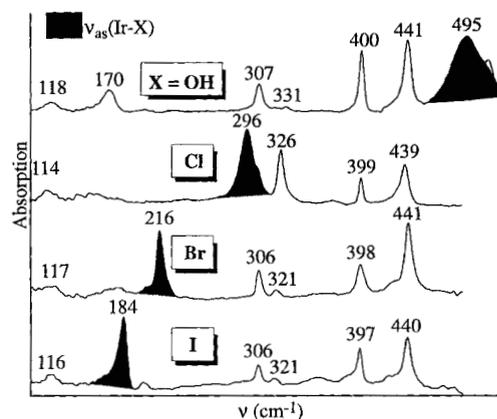


Abb. 7 FIR-Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

tiv; sie wird wegen des vom Pc^{2-} -Liganden geprägten RR-Effektes nur als schwache Linie (teilweise verbunden mit einer kurzen Obertonprogression) für den Dibromo- bei 181 (358, 535) cm^{-1} und den Diiodo-Komplex bei 138 cm^{-1} bei der Anregung mit $\lambda_0 < 488,0$ nm beobachtet. Die aus $\nu_{\text{s/as}}(\text{Ir-X})$ nach einem vereinfachten linearen Drei-Masse-Modell berechneten Valenz- und Wechselwirkungskraftkonstanten betragen für den Dibromo- 1,43 und 0,15 $\text{mdyn}/\text{Å}$ und den Diiodo-Komplex 1,24 und 0,19 $\text{mdyn}/\text{Å}$; sie sind soweit bekannt erwartungsgemäß mit denen entsprechender Os^{III} -Komplexe vergleichbar [23]. $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-Cl})$ koppelt wie häufig mit einer Aus-der-Ebene-Deformationsschwingung des Pc^{2-} -Liganden gleicher Rasse, wodurch sich die Bande bei 326 cm^{-1} im Vergleich zu der der anderen Dihalogeno-Komplexe gemäß Kreuzungsverbot etwas zu höherer Energie verschiebt und erheblich intensiver wird. Die Bande bei 170 cm^{-1} im Spektrum des Dihydroxo-Komplexes ordnen wir einer Deformationsschwingung zu, an der die OH-Liganden beteiligt sind. Die FIR-Spektren der Komplexsäuren sind beträchtlich schlechter aufgelöst; $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-X})$ ist dennoch gut zu detektieren und weist fast identische Wellenzahlen wie die vergleichbaren at-Komplexe auf. Bei der scharfen Bande bei 482 cm^{-1} im Spektrum von $\text{H}[\text{Ir}(\text{F})_2\text{Pc}^{2-}]$ kann es sich $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-F})$ handeln.

Die Schwingungsspektren eines ringoxydierten Diacido-Komplexes sind am Beispiel von $[\text{Ir}(\text{Br})_2\text{Pc}^-]$ in Abb. 8 dargestellt. Wie in den obigen at-Komplexen ist im Bereich zwischen 400 und 1650 cm^{-1} keine Abhängigkeit vom axialen Liganden festzustellen. Sowohl das IR-Spektrum als auch die RR-Spektren sind charakteristisch für den Pc^- -Liganden; diagnostische Banden sind im IR-Spektrum bei 1362 und 1449 sowie im RR-Spektrum ($\lambda_0 = 488,0$ nm; Abb. 8 c) bei 571 und 1599 cm^{-1} vorhanden. Im übrigen gleichen die Schwingungsspektren denen von $[\text{Rh}(\text{X})_2\text{Pc}^-]$, die an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden sind [4]. Die mit der Oxydation des Pc -Liganden verbundene Minderung der Ligandladung stärkt offensichtlich die Bin-

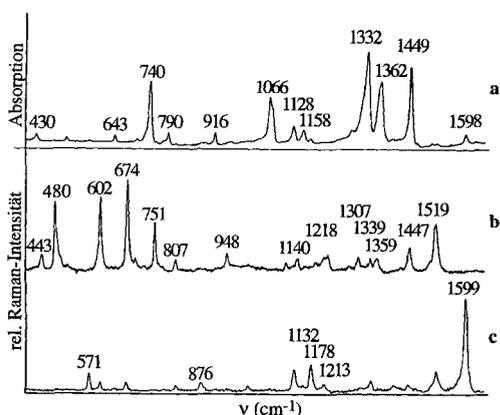


Abb. 8 Schwingungsspektren von $[\text{Ir}(\text{Br})_2\text{Pc}^-]$; a) MIR-Spektrum; b, c) RR-Spektren ($\lambda_0 = 647,1$ (b), 488,0 nm (c))

dung zu den axialen Liganden X, denn man beobachtet $\nu_{\text{as}}(\text{Ir-Br})$ bei 221 cm^{-1} , also bei etwas höherer Energie als im Vorgänger. Weiterhin ist die Intensität der Bande bei 322 cm^{-1} nunmehr intensiver als die bei 296 cm^{-1} , und infolgedessen muß die oben für den Dichloro-at-Komplex angesprochene Schwingungskopplung hier bedeutend stärker sein.

Experimenteller Teil

Es wurden im Handel erhältliche Chemikalien ohne spezielle Reinigung oder Trocknung verwendet.

Darstellung von Chloro(phthalodinitril)phthalocyaninato(2-)iridium(III), $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$. Eine feingemörserte Mischung von 1 g (2,0 mmol) Natriumhexachloroiridat(IV) und 2,5 g (17,0 mmol) Ammoniumiodid werden in einer Schmelze von 5 g (39 mmol) Phthalodinitril 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der rotviolette Schmelzkuchen zermörsert und dreimal mit je 50 ml Aceton heiß extrahiert. Es verbleibt ein unlöslicher Rückstand von $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$. Der Extrakt wird in der Siedehitze mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt. Dabei fällt weiteres $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$ aus. Dieses wird abzentrifugiert, mit der ersten Fraktion vereinigt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt ist geringfügig mit $[\text{Ir}(\text{I})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$ verunreinigt.

Darstellung von Di(phthalocyaninato(2-)iridium(II)), $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$. 2 g (2,2 mmol) $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PDN})\text{Pc}^{2-}]$ wird mit 2,5 g Natriumborhydrid in 40 ml THF 12 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß in 250 ml Wasser filtriert. Es fällt $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ aus. Dieses wird abgetrennt, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{IrN}_8$ (704,75); C: 54,1 (ber.: 54,54); H: 2,32 (2,29); N: 16,3 (15,90) %.

Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumdi(hydroxo)phthalocyaninato(2-)iridat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$. 1 g (1,4 mmol) $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ wird mit 2 g (35 mmol) Kaliumhydroxid in 40 ml Aceton/Methanol (1:1) in der Siedehitze gelöst. Nach Zugabe von 10 ml $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$ (25% in Methanol) wird heiß in 200 ml Wasser filtriert. Dabei fällt $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Pc}^{2-}]$ aus. Dieses wird zentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{IrN}_{12}\text{O}_2$ (1023,25); C: 57,2 (ber.: 56,34); H: 5,11 (5,32); N: 16,7 (16,43) %.

Darstellung von Di(halogeno)phthalocyaninato(2-)iridium(III)säure, $\text{H}[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ (X = F-I). 1 g (1,4 mmol) $[(\text{IrPc}^{2-})_2]$ wird mit 2 g (35 mmol) Kaliumhydroxid in 40 ml Aceton/Methanol (1:1) in der Siedehitze gelöst. Die tiefblaue Lösung wird in 100 ml HX (X = F-I) filtriert. Es fällt schwarzgrünes $\text{H}[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ (X = F-I) aus. Der Niederschlag wird abgetrennt und nochmals 1 h in 20 ml konz. HX erhitzt. Dann wird der Niederschlag zentrifugiert, ausgiebig mit Wasser säurefrei gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analyse:

$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{IrN}_8$ (792,79); C: 48,3 (ber.: 48,48); H: 4,02 (4,20); N: 13,9 (14,13); Cl: 9,03 (8,94) %;

$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{IrN}_8$ (881,69); C: 44,2 (ber.: 43,59); H: 3,72 (3,77); N: 12,6 (12,71); Br: 18,1 (18,13) %;

$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{I}_2\text{IrN}_8$ (975,69); C: 39,7 (ber.: 39,39); H: 3,22 (3,41); N: 11,4 (11,48); I: 26,8 (26,01) %.

Darstellung von Tetra(*n*-butyl)ammoniumdi(halogeno)phthalocyaninato(2-)*iridat*(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). 200 mg (0,2 mmol) $\text{H}[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ wird mit 300 mg $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in 30 ml Dichlormethan 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 50 ml Ether kristallisiert $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Form rotvioletter Plättchen aus.

Analyse:

$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{IrN}_9$ (1018,12); C: 56,4 (ber.: 56,63); H: 5,02 (5,15); N: 12,3 (12,38); Cl: 6,92 (6,96) %;

$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{IrN}_9$ (1107,02); C: 51,7 (ber.: 52,08); H: 4,56 (4,73); N: 11,5 (11,39); Br: 14,1 (14,44) %;

$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{I}_2\text{IrN}_9$ (1201,03); C: 47,0 (ber.: 48,00); H: 3,87 (4,36); N: 10,4 (10,50); I: 21,4 (21,13) %.

Darstellung von Di(halogeno)phthalocyaninato(1-)*iridium*(III), $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{1-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). 100 mg (ca. 0,1 mmol) $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wird in 20 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und mit 2 ml einer gesättigten Lösung von Cl_2 bzw. Br_2 in trockenem Dichlormethan versetzt. Der braunschwarze Niederschlag von $[\text{Ir}(\text{X})_2\text{Pc}^{1-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wird zentrifugiert, mit halogenhaltigem Dichlormethan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Analyse:

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{IrN}_8$ (775,65); C: 49,2 (ber.: 49,55); H: 1,97 (2,08); N: 14,7 (14,45); Cl: 9,32 (9,14) %;

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{IrN}_8$ (864,56); C: 45,0 (ber.: 44,46); H: 2,05 (1,87); N: 12,7 (12,96); Br: 18,9 (18,48) %.

Instrumentelles

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

Differentielle Pulsvoltammogramm und Zyklovoltammetrie: 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 ($\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{LiCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$); Leitelektrolyt: 0,1 m $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ in Dichlormethan; Scan-Geschwindigkeit für CV: 100 mVs^{-1} , für DPV: 10 mVs^{-1} . Komplexsalzkonzentration: ca. 10^{-4} Mol/l ; 293 K; Potential für das Bezugssystem Ferrocen/Ferrocenium: 0,49 V.

Spektren: UV-VIS-NIR-: Cary 5 der Fa. Varian GmbH; Bereich: 200–3000 nm. Die Komplexsalze wurden gelöst in CH_2Cl_2 in Quarzküvetten bzw. fest, eingebettet in einem KBr-Preßling bei 293 K gemessen. MIR-: FT-IR-Interferometer Genesis der Fa. ATI Mattson, KBr-Preßling, 293 K. FIR-: FT-IR-Interferometer IFS 66 CS der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH; Polyethylen-Preßling, 293 K. Raman-Spektrometer: Vielkanal-Spektrometer der Fa. Dilor GmbH. Anregung durch Linien eines Ar^+ - und Kr^+ -Lasers (Typ 2025 und 171) der Fa. Spectra Physics GmbH bei 80 K.

Wir danken Frau U. Cornelissen und Frau K. Harmel für die Mitarbeit. Der Fa. Degussa AG danken wir für die Überlassung von Ir-Salzen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] H. Homborg, W. Kalz, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1490.
- [2] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 279.
- [3] S. Sievertsen, G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 290.
- [4] G. Ostendorp, S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 451.
- [5] W. Herr, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 201.
- [6] B. D. Berezin, N. I. Sodnikova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1962**, 146, 604.
- [7] I. M. Keen, B. W. Malerbi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 27, 1311.
- [8] J. W. Buchler, C. Dreher, F. M. Künzel, *Struct. Bonding [Berlin]* **1995**, 84, 1.
- [9] H. Homborg, K. S. Murray, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 517, 149.
- [10] A. B. P. Lever, E. R. Milaeva, G. Speier, *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 3, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993.
- [11] Y. H. Tse, P. Seymour, N. Kobayashi, H. Lam, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, 31, 4453.
- [12] W. Liu, *Wuji Hauxue Xuebao* **1993**, 9, 166.
- [13] T. Nyokong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1359.
- [14] A. B. P. Lever, Y. H. Tse, V. Mannivannan, P. Seymour, V. V. Strelets, L. S. Persaud, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 725.
- [15] A. M. Schaffer, M. J. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta* **1972**, 25, 62; **1973**, 30, 9.
- [16] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1950**, 17, 1168.
- [17] S. Sievertsen, H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1573.
- [18] B. D. Berezin, *Coordination Compounds of Porphyrines and Phthalocyanine*, Wiley, New York, 1981.
- [19] H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 608, 483.
- [20] M. J. Stillman, *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 3, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993.
- [21] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 507, 35.
- [22] G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1415.
- [23] S. Sievertsen, H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 50.