

***trans*-Bis(triphenylphosphin)phthalocyaninato(2–)rhenium(II):
Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur****Melanie Göldner, Arne Kienast und Heiner Homborg***

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

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1997.

Inhaltsübersicht. Dirheniumheptoxid reagiert in siedendem 1-Chlornaphthalin mit Phthalodinitril und anschließender Umfällung des grünen Feststoffes mit konz. Schwefelsäure zu einem oxidhaltigen Rheniumphthalocyaninat, aus dem man durch Schmelzen mit Triphenylphosphin dunkelgrünes *trans*-Bis(triphenylphosphin)phthalocyaninato(2–)rhenium(II), $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ erhält.

Dieses kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern: $a = 11,512(2) \text{ \AA}$, $b = 12,795(2) \text{ \AA}$, $c = 12,858(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 64,42(2)^\circ$, $\beta = 79,45(2)^\circ$, $\gamma = 72,74(1)^\circ$; $V = 1628,1(5)$; $Z = 1$. Re befindet sich im Zentrum der $(\text{N}_p)_4$ -Ebene (N_p : N1, N3) und koordiniert axial zwei Triphenyl-

phosphin-Liganden in *trans*-Anordnung. Der mittlere $(\text{Re}-\text{N}_p)$ - und $(\text{Re}-\text{P})$ -Abstand beträgt $2,007(1)$ und $2,516(3) \text{ \AA}$. In den ungewöhnlich bandenreichen UV/VIS-Spektren werden die typischen B-, Q- und N-Bereiche des pc^{2-} -Liganden bei ca. 16500 , $28900/32900$ und 35300 cm^{-1} beobachtet. Eine schwache Bandengruppe bei ca. 8900 cm^{-1} wird einem Trip-Multipllett, eine solche bei ca. 14500 cm^{-1} einem $\text{P} \rightarrow \text{Re}$ -Charge-Transfer zugeordnet. In den Schwingungsspektren dominieren die Gerüstschwingungen des pc^{2-} -Liganden. Diagnostisch für die Präsenz von Re^{II} ist die sehr schwache Intensität der IR-Banden bei 904 und 1327 cm^{-1} .

***trans*-Bis(triphenylphosphine)phthalocyaninato(2–)rhenium(II):
Synthesis, Properties, and Crystal Structure**

Abstract. Dirheniumheptoxide reacts with phthalodinitrile in boiling 1-chloronaphthalene and subsequent reprecipitation of the green raw product from conc. sulfuric acid to yield an oxo-phthalocyaninate of rhenium, which is reduced by molten triphenylphosphine forming dark green *trans*-bis(triphenylphosphine)phthalocyaninato(2–)rhenium(II), $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$. The latter crystallizes triclinic in the space group $P\bar{1}$ with the cell parameters as follows: $a = 11,512(2) \text{ \AA}$, $b = 12,795(2) \text{ \AA}$, $c = 12,858(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 64,42(2)^\circ$, $\beta = 79,45(2)^\circ$, $\gamma = 72,74(1)^\circ$; $V = 1628,1(5)$; $Z = 1$. Re is in the centre of the $(\text{N}_p)_4$ plane (N_p : N1, N3) and coordinates two triphenylphosphine ligands axially in *trans* position. The average $\text{Re}-\text{N}_p$ and $\text{Re}-\text{P}$ distances are $2,007(1)$

and $2,516(3) \text{ \AA}$, respectively. Despite the many extra bands the typical B, Q and N regions of the pc^{2-} ligand are observed at ca. 16500 , $28900/32900$ and 35300 cm^{-1} . A weak band group at ca. 8900 cm^{-1} is attributed to a trip-multiplet transition, another one at ca. 14500 cm^{-1} to a $\text{P} \rightarrow \text{Re}$ charge transfer. The vibrational spectra are dominated by internal vibrations of the pc^{2-} ligand. The very weak intensity of the IR bands at 905 and 1327 cm^{-1} are diagnostic of the presence of Re^{II} .

Keywords: Phthalocyaninates; rhenium compounds; optical spectra; vibrational spectra; crystal structure

* Korrespondenzadresse:

Dr. H. Homborg
Institut für anorg. Chemie
Olshausenstr. 40
D-24098 Kiel
Fax: Int.+ 4 31-8 80 15 20
e-mail: NAC74@RZ.UNIKIEL.d400.de

Einleitung

Phthalocyaninato(2–) (pc^{2-}) des Rheniums sind seit etwa dreißig Jahren bekannt [1]. Nitridophthalocyaninat-rhenium(V), $[\text{Re}(\text{N})\text{pc}^{2-}]$, erstmals von *Mrwa* und Mitarb. präpariert [2, 3], ist eines der wenigen Rheniumphthalocyaninate, welches problemlos als chemisch einheitliches Produkt zu erhalten ist. Seine Synthese

ist kürzlich optimiert worden, und dabei sind auch seine chemischen und spektroskopischen Eigenschaften ausführlich charakterisiert worden [4, 5]. Desweiteren sind inzwischen besser lösliche, ringsubstituierte Derivate von $[\text{ReNpc}^{2-}]$ synthetisiert worden [5, 6]. Vergleichbare Oxo-Komplexe sind dagegen bislang kaum nennenswert beschrieben worden. Die bedeutend häufiger untersuchten Porphyrinate sind von Re in den formalen Oxydationsstufen I, II, III und V bekannt. So haben etwa *Buchler* und Mitarb. die Synthese von Oktaethylporphyrinaten von Re^{V} mit Oxo-, Chloro- und Nitridoliganden beschrieben [7–9]. Ungeöhnliche Porphyrinate von Re^{I} haben *Tsutsui* und Mitarb. untersucht [10–14]. Eine typische Eigenheit von Re^{II} und Re^{III} ist die Ausbildung von Metall–Metall-Mehrfachbindungen, und so sind nicht unerwartet von *Collman* und Mitarb. bereits vor einiger Zeit zweikernige Porphyrinate von Re isoliert worden [15, 16].

In Fortführung unserer Untersuchungen über Phthalocyaninate des Rheniums beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit am Beispiel von *trans*-Bis(triphenylphosphin)phthalocyaninato(2–)rhenium(II), $^{\text{trans}}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$, erstmals die Synthese eines niedervalenten Re-Phthalocyaninats.

Ergebnisse und Diskussion

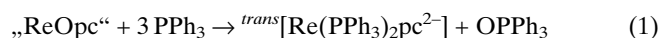
Darstellung und Eigenschaften

Dirheniumheptoxid reagiert schnell mit Phthalodinitril (PDN) in siedendem 1-Chlornaphthalin zu einem dunkelgrünen, oxidhaltigen Re-Phthalocyaninat. Nach erster Reinigung durch Elution mit Aceton enthält dieses Rohprodukt immer noch erkennbare Anteile eines roten, bisher nicht näher untersuchten Feststoffes. Dieser löst sich nicht in konz. Schwefelsäure und läßt sich so von den hierin löslichen Re-Phthalocyaninaten abtrennen. Weitere Re-Phthalocyaninate befinden sich im Eluat. Sie werden durch Erhitzen mit konz. Salzsäure ausgefällt. Die auf Re bezogene Gesamtausbeute von ca. 80% ist dann sehr befriedigend.

Bei dem erstgenannten Rohprodukt handelt es sich vermutlich um $[\text{Re}(\text{O}')(\text{ReO}_4)\text{pc}^{2-}]$, welches neben einem Oxo-Liganden Perrhenat koordiniert. Hierfür sprechen drei intensive IR-Banden, die wir der $(\text{Re}-\text{O}')$ -Valenzschwingung ($\nu(\text{Re}-\text{O}')$) bei 935 cm^{-1} sowie der asymmetrischen $(\text{Re}-\text{O})$ -Valenzschwingung des Perrhenats bei 866 und 849 cm^{-1} zuordnen, wobei letztere symmetriebedingt in zwei deutlich separierte Banden aufgespalten ist [17]. In konz. Schwefelsäure löst sich das Rohprodukt unter Protonierung. Gleichzeitig wird offensichtlich Perrhenat durch Sulfat substituiert. Beim Verdünnen der gelbbraunen Lösung mit Wasser fällt ein dunkelgrünes Re-Phthalocyaninat aus, bei dem es sich vermutlich um μ -Oxo-bis(oxophthalocyaninato(2–)rhenium(V)), $[\{\text{Re}(\text{O})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu-\text{O})]$ han-

delt [18]. Ein entsprechendes Oktaethylporphyrinat(2–) $[\{\text{Re}(\text{O})\text{oe}^{2-}\}_2(\mu-\text{O})]$ erhält man neben $[\text{Re}(\text{O})(\text{OPh})\text{oe}^{2-}]$ bei der Reaktion von H_2oe^{2-} mit Re_2O_7 und Phenol in Gegenwart wäßriger Alkalien. Die Konstitution dieses Derivates ist aus IR-, ^1H NMR-, Elektronen- und Massenspektren sowie Elementaranalysen abgeleitet worden [8, 9]. Im vorliegenden Fall stützen die schwachen IR-Banden bei 659 , 679 und 972 cm^{-1} unsere Annahme. Darüber hinaus variiert die Produktzusammensetzung offensichtlich mit den Fällungsbedingungen. Während bei der Fällung aus konz. Schwefelsäure bei 20°C $[\{\text{Re}(\text{O})\text{pc}^{2-}\}_2(\mu-\text{O})]$ entsteht, fällt aus einer auf 50°C erwärmten schwefelsauren Lösung ein intensiv grün-blauer Niederschlag, welcher aufgrund des MIR-Spektrums sulfathaltig ist. *Pfreppe* beschreibt ein vergleichbares Phänomen [19]. Schließlich läßt sich durch sehr starkes Verdünnen der Schwefelsäure ein braunes Produkt, vermutlich Rhenylphthalocyaninat(2–) $([\text{Re}(\text{O})_2\text{pc}^{2-}]; \nu_{\text{as}}(\text{Re}-\text{O}) = 972\text{ cm}^{-1})$ isolieren [18].

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß wir kein einheitliches Re-Phthalocyaninat erhalten haben. Wir haben deshalb das nach Umfällung bei 20°C aus konz. Schwefelsäure gewonnene oxidhaltige Re-Phthalocyaninat „ReOpc“ bei 225°C mit Triphenylphosphin (PPh_3) zur Reaktion gebracht. Dabei wird unter Sauerstoff-Transfer und Bildung von Triphenylphosphinoxid das Phthalocyaninat des höhervalenten Rheniums zu dem von Re^{II} reduziert. Weiteres Triphenylphosphin koordiniert als Donorligand, und es entsteht mit fast quantitativer Ausbeute gemäß Gl. (1) *trans*-Bis(triphenylphosphin)phthalocyaninato(2–)rhenium(II), $^{\text{trans}}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ als einheitliches Reaktionsprodukt.



Dieses ist in geschmolzenem Triphenylphosphin mit tiefgrüner Farbe gelöst und fällt beim langsamen Abkühlen in rotvioletten Kristallen aus. Es ist im festen Zustand an der Luft stabil; in Pyridin löst es sich mit grüner Farbe, während es in Diethylether sowie Aceton nahezu unlöslich ist. In Toluol oder Dichlormethan kann der Komplex unter Zusatz von Triphenylphosphin, vor Ligandverlust und Oxydation geschützt, gelöst werden. Das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 1,61 \pm 0,03\text{ B.M.}$ bestätigt den erwarteten elektronischen low-spin- d^5 -Grundzustand ($S = 1/2$) für Re^{II} .

Die Kristallstruktur von $^{\text{trans}}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$

$^{\text{trans}}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es handelt sich um einen zentrosymmetrischen Komplex mit dem Re-Atom

Tabelle 1 Ausgewählte Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung für $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$

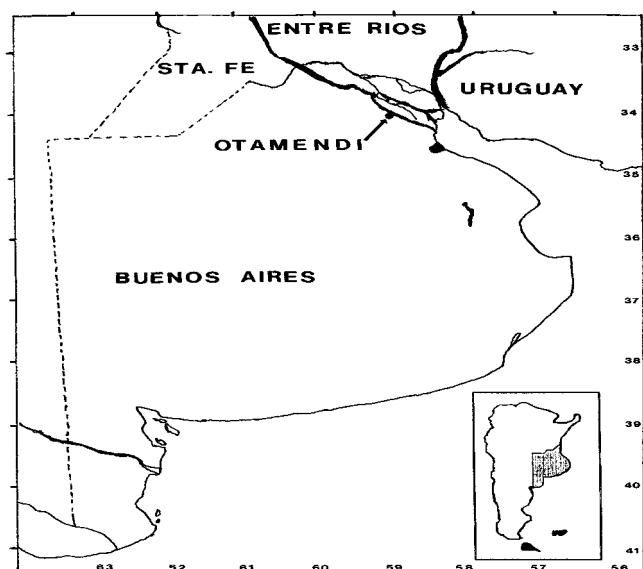
Formel	$\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{P}_2\text{Re}$	Z	1
Kristallsystem	triklin	$V, \text{\AA}^3$	1628,1(5)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$\rho_{\text{ber.}}, \text{g cm}^{-3}$	1,248
a, \AA	11,512(2)	μ, mm^{-1}	1,959
b, \AA	12,795(2)	gem. Reflexe	6056
c, \AA	12,858(2)	unabh. Reflexe	5745
$\alpha, ^\circ$	64,42(2)	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,074
$\beta, ^\circ$	79,45(2)	$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,201
$\gamma, ^\circ$	72,74(1)		

Tabelle 2 Ausgewählte mittlere Atom-Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$

Re–N1	2,007(9)	P–Re–P	180,0
Re–P	2,516(3)	C1–N1–C8	111(1)
N1–C1	1,39(1)	C1–N1–Re	124(1)
N4–C1	1,31(2)	C1–N4–C16	126(1)
C1–C2	1,47(2)	N1–C1–N4	127(1)
C2–C3	1,38(2)	N1–C1–C2	106(1)
P–C17	1,83(1)	C1–C2–C7	108(1)
C17–C18	1,38(2)	C3–C2–C7	120(1)
		C17–P–C23	103(1)
		C17–P–Re	114,7(4)
N1–Re–N3	90,0(4)	C22–C17–C18	120(1)
N1–Re–P	90,0(2)		

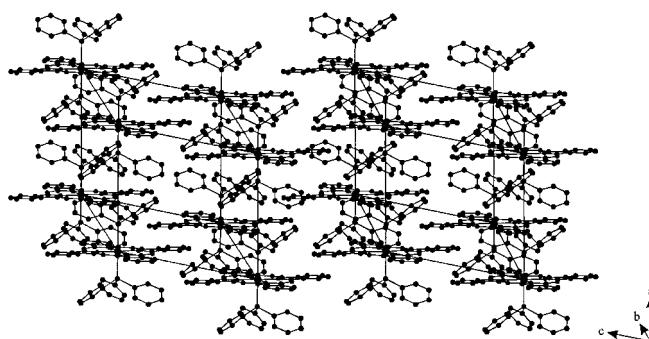
im Inversionszentrum, dessen Molekülstruktur nebst Atombezeichnung in Abb. 1 dargestellt ist. Ähnlich wie in Bis(trimethylphosphin)tetra-*p*-tolylporphyrinat-rhenium(II)-Toluol, $[\text{Re}(\text{PMe}_3)_2\text{ttp}^{2-}] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ [20] befindet sich das Re-Atom in der Ebene der vier Pyrrol-N-Atome (N_p : N1, N3) des pc^{2-} -Liganden und koordiniert in den axialen Positionen zwei P-Atome (P) der Triphenylphosphin-Liganden in *trans*-Anordnung. Die (Re–N1)-, (Re–N3)- und (Re–P)-Abstände betragen 2,011(9) \AA, 2,003(8) \AA und 2,516(3) \AA. Damit ist der mittlere (Re– N_p)-Abstand um 0,052 \AA kürzer als im $[\text{Re}(\text{PMe}_3)_2\text{ttp}^{2-}]$. Der (Re–P)-Abstand hingegen ist um 0,01 \AA länger als im ttp^{2-} -Derivat und übertrifft auch die überwiegende Zahl anderer in der Literatur für Bis(phosphin)komplexe von Re^{II} erwähnte (Re–P)-Abstände, z. B. in

all-trans $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{PET}_3)_2]$ ((d(Re–P) = 2,470(4) \AA [21]; Et: Ethyl). Demgegenüber entsprechen der mittlere (P–C)-Abstand (C = C(17,23,29)) von 1,83(1) \AA wie auch die anderen Strukturparameter denen des freien Triphenylphosphins [22]. Wir nehmen deshalb an, daß die unterschiedlichen Atomabstände im wesentlichen auf der von Komplex zu Komplex verschiedenen gegenseitigen Abstoßung der Liganden beruhen. Darüber hinaus sind sicherlich Kristallpackungseffekte wirksam. Der pc^{2-} -Ligand ist nicht streng planar, sondern leicht gewellt. Die maximalen Auslenkungen der Atome aus der (N_p)₄-Ebene betragen –0,16 \AA für C(13,14) und 0,16 \AA für N(4). Sonst

**Abb. 1** Molekülstruktur von $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ und Atombezeichnung; ohne H-Atome [36]

liegen die Bindungsparameter, von denen einige ausgewählt in Tab. 2 enthalten sind, im Rahmen eines typischen Metallphthalocyaninats, und sie sind auch mit denen von β - $[\text{Mnpc}^{2-}]$ vergleichbar [23].

Abb. 2 zeigt ein Stereobild der Kristallstruktur von $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$. Die pc^{2-} -Liganden liegen leicht zur b,c-Ebene geneigt in Schichten am oberen und unteren Rand der Elementarzelle mit den Re-Atomen in den Zellecken und sind von Doppelschichten des PPh_3 -Liganden getrennt. Die P-Atome übereinanderliegender Moleküle sind ca. 6,5 \AA voneinander entfernt. Die Phenyl-Reste des Phosphin-Liganden sind, jeweils um 60° gedreht, gestaffelt angeordnet. Dadurch entsteht im Zentrum der Elementarzelle ein von Benzogruppen begrenzter Hohlraum, der Platz für die Einlagerung von Solvatmolekülen bietet. Die Strukturanalyse weist darauf hin, daß die aus Toluol/Diethylether gewachsenen Kristalle vermutlich tatsächlich Toluol als Solvat enthalten. Allerdings erfolgt hier im Unterschied zum obigen ttp^{2-} -Komplex die Besetzung des Hohlraumes nur unvollständig und un-

**Abb. 2** Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur von $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ [36]

geordnet, so daß man keine exakte Auskunft über die Natur des Solvates erhält.

Spektroskopische Charakterisierung

In Abb. 3 sind die elektronischen Absorptionsspektren von $trans[Re(PPh_3)_2pc^{2-}]$ gelöst in Dichlormethan (a) und eingebettet in einen KBr-Preßling (b) gegenübergestellt. Das Feststoff- ist gegenüber dem Lösungsspektrum um etwa 200 cm^{-1} bathochrom verschoben, sonst aber abgesehen von der etwas geringeren spektralen Auflösung mit letzterem identisch, so daß sicherlich nur eine Spezies vorliegt. Obwohl sich insbesondere der für Phthalocyaninate(2-) charakteristische B-Bereich bei ca. 16500 cm^{-1} noch eindeutig abzeichnet, sind sowohl im Nahen Infrarot als auch im höherenergetischen Q-, N-Bereich eine ungewöhnlich große Zahl weiterer schwächerer Banden vorhanden. Diese beruhen nur ausnahmsweise auf vibronischen Komponenten der üblichen $\pi-\pi^*$ -Übergänge, wie etwa die Bande bei 18000 cm^{-1} , und auch der Q- ($28900/32900\text{ cm}^{-1}$) und N-Bereich (35300 cm^{-1}) läßt sich noch wie gewöhnlich zuordnen, wobei letzterer, in Abb. 3 b deutlich erkennbar, durch die Überlagerung mit vibronischen Komponenten des $\pi-\pi^*$ -Überganges der im Komplex zahlreich vorhandenen Benzosubstituenten auf der höherenergetischen Flanke verbreitert ist.

Übergangsmetall-Phthalocyaninate(2-) bieten erwartungsgemäß zahlreiche Möglichkeiten für weitere zusätzliche Elektronenanregungen, die man für solche von Hauptgruppenmetallen nicht kennt. Zum einen sind dies Charge-Transfer-Übergänge zwischen Zuständen, die im wesentlichen am Metall und am Ligand $P(pc^{2-})$ oder $L(PPh_3)$ lokalisiert sind, und die man je nach Richtung des virtuellen Elektronentransfers als $P \rightarrow MCT$, $M \rightarrow PCT$, $L \rightarrow MCT$ sowie $M \rightarrow LCT$ unterscheidet, und zum anderen sind es

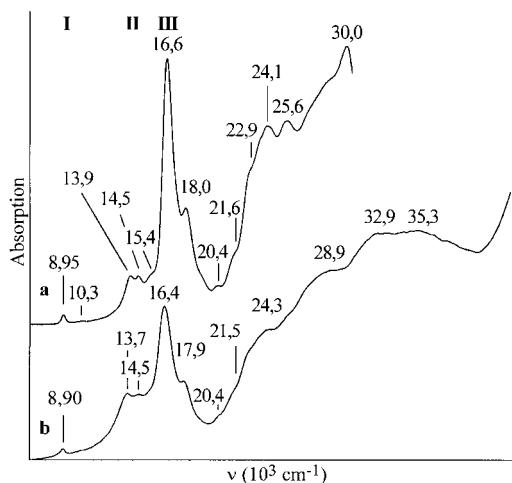


Abb. 3 Elektronisches Absorptionsspektrum von $trans[Re(PPh_3)_2pc^{2-}]$; a) gelöst in Dichlormethan; b) fest, eingebettet in einem KBr-Preßling

Trip-Multiplett-Übergänge (TM), die aus der Spin-Spin-Wechselwirkung von Triplett-Zuständen am Ligand P und Spin-Multiplizitäten am Metall resultieren. Die letzteren Übergänge sind vor einigen Jahren von Cory und Zerner [24] ausführlich diskutiert worden, und ein Beispiel aus dem Bereich der Mo^{III} -Phthalocyaninate hat kürzlich ihre zum Teil ungewöhnlich hohe Intensität unter Beweis gestellt [25]. Die sonst sehr häufig anzutreffenden sogenannten d-d-Übergänge, die wesentlich am Metall lokalisiert sind, spielen angesichts der vergleichsweise vernachlässigbaren Oszillatorstärke hier keine Bedeutung. Die Vielfalt der Elektronenanregungen, die mit zunehmender Kovalenz bei den schwereren Übergangsmetallen immer mehr zum Tragen kommt, bereitet ohne zusätzliche Informationen etwa aus magnetischen Zirkular-Dichroismus- oder Resonanz-Raman(RR)-Spektren insbesondere im Bereich höherer Energie für das Verständnis der Spektren derzeit noch nahezu unüberwindbare Schwierigkeiten, so daß wir auf eine Zuordnung der zahlreichen Banden oberhalb des B-Bereichs verzichten. Immerhin sei aber darauf hingewiesen, daß man in den RR-Spektren bei der Anregung mit $530,9\text{ nm}$, also im Bereich niedriger Absorption zwischen dem B- und Q-Bereich, Raman-Linien bei 410 und 523 cm^{-1} beobachtet (Abb. 5 b), die nicht für den pc^{2-} -Liganden typisch sind, und die wir demzufolge internen Schwingungen des PPh_3 -Liganden zuordnen. Eine selektive Verstärkung der Intensität von Schwingungen axialer Liganden ist bislang in den RR-Spektren von Metallphthalocyaninaten nur vereinzelt beobachtet worden [26]. Als Ursache kommt in diesen Fällen eine Koinzidenz der Anregungsfrequenz mit der eines $M \rightarrow LCT$'s in Betracht, so daß es sich infolgedessen etwa bei der intensiveren Bandengruppe um 24000 cm^{-1} um einen $(Re \rightarrow PPh_3)CT$ handeln kann.

Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt der in Abb. 3 mit I bis III bezeichneten Absorptionsbereiche. Bemerkenswert ist, daß die Kontur der Bandengruppe I wie bei Cr^{III} - und Mo^{III} -Phthalocyaninaten [25, 27, 28] mit der bedeutend intensiveren im B-Bereich (III) sehr gut übereinstimmt. Dementsprechend ordnen wir wie dort die Gruppe I einem TM-Übergang zu, der hier durch die

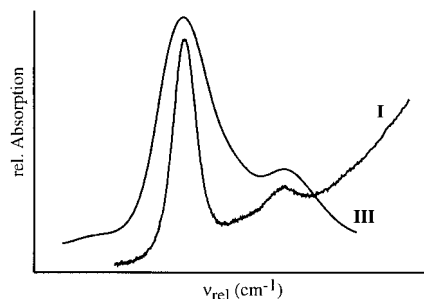


Abb. 4 Vergleich der Kontur des TM(I)- und B(III)-Überganges

Kopplung des Triplett(B)-Zustandes des pc^{2-} -Liganden mit dem Grundterm von low-spin Re^{II} spin-erlaubt wird. Bei letzterem Term handelt es sich unter der vereinfachten Annahme pseudo-oktaedrischer Symmetrie (O_h^*) um „ Γ_7 “, welches aus der Aufspaltung von „ $^2T_{2g}$ “ durch die nicht unerhebliche Spin-Bahn-Kopplung ζ_{Re} als neuer Grundterm resultiert. Anders als bei den Cr^{III} - und Mo^{III} -Komplexen beobachtet man im Tieftemperatur-FT-Raman-Spektrum bei der Anregung mit 1064,1 nm im Bereich des TM-Übergangs kein Lumineszenz-Spektrum, sondern nur eine typische „Lumineszenzabsorption“ [29], die durch die Bande I verursacht wird. Nach Cory und Zerner erwartet man für Metallionen mit einem ungepaarten Elektron nur einen einzigen TM-Übergang im NIR [24]. Offenbar handelt es sich deswegen bei der Bandengruppe II in Abb. 3 um einen $P \rightarrow Re$ -Übergang, der in entsprechender Weise für andere Re^{II} -Phosphin-Komplexe bei ca. 14500 cm^{-1} zugeordnet worden ist [30].

Abb. 5 zeigt die Schwingungsspektren von $trans[Re(PPh_3)_2pc^{2-}]$ am Beispiel der FIR/MIR- (a) und ausgewählter RR-Spektren (b, c). Weitere RR-Spektren enthält [18]. Überwiegend beobachtet man jeweils die Gerüstschwingungen des pc^{2-} -Liganden. Im IR-Spektrum ist die ungewöhnlich schwache Absorption der Banden bei 904 und 1327 cm^{-1} und die sehr starke bei $1470/1479\text{ cm}^{-1}$ diagnostisch für Phthalocyaninato(2-) eines niedervalenten Übergangsmetallions [31]. Desweiteren verschiebt sich letztere Bandengruppe etwa im Vergleich zu der in Nitridophthalocyaninato(2-)-rhenium(V) aufgrund der unterschiedlichen Oxydationsstufe des Rheniums um ca. 20 cm^{-1} zu niedrigerer Energie [4]. Der Verlauf der RR-Spektren ist wegen des RR-Effektes stark von der Anregungsfrequenz geprägt, und folglich wird stets nur ein kleinerer Teil aller ramanaktiven Schwingungen selektiv angeregt, so daß diese Spektren im Augenblick für Vergleichszwecke noch wenig brauchbar sind. Trotzdem beobachtet man in Übereinstimmung mit der tetragonalen Molekülstruktur selten Koinzidenzen zwischen den IR- und RR-Spektren, und eventuell

eignet sich die Raman-Linie bei 1510 cm^{-1} als Indikator für die Metalloxydationsstufe, denn im Nitrido-Komplex beobachtet man sie bei 1500 cm^{-1} . Für den PPh_3 -Liganden sind nur einige wenige Gerüstschwingungen bei 396 , 518 , 694 cm^{-1} im Absorptions- und 410 , 523 cm^{-1} im Streuspektrum eindeutig zuzuordnen [32]. Eine $(Re-N_p)$ - oder $(Re-P)$ -Valenzschwingung ist dagegen in niederfrequenten Bereich weder im IR- noch im RR-Spektrum mit Sicherheit nachzuweisen.

Experimenteller Teil

Es wurden handelsübliche Chemikalien und Lösungsmittel verwendet. Rheniumheptoxid wurde von der Fa. Degussa AG, Hanau zur Verfügung gestellt.

Darstellung von „ReOpc“, Rohprodukt. Zu einer Schmelze von 7 g ($54,7\text{ mmol}$) PDN werden 10 ml 1-Chlornaphthalin und anschließend portionsweise 3 g ($6,2\text{ mmol}$) Rheniumheptoxid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, bis sich ein fester Schmelzkuchen gebildet hat. Nach dem Erkalten wird überschüssiges PDN durch Waschen mit Aceton entfernt. Man isoliert einen grünen Feststoff, den man durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure reinigt. Dazu wird 1 g des Rohproduktes in 40 ml Schwefelsäure gelöst. Übrig bleibt ein roter Rückstand, welcher abgetrennt wird. Beim Verdünnen der gelbbraunen Lösung mit 400 ml Eiswasser fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Dieser wird gründlich mit Wasser und verd. Ammoniak gewaschen. Dabei ändert sich seine Farbe nach blaugrün. Nach weiterem Waschen mit Wasser und etwas verd. Salzsäure wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Darstellung von *trans*-Bis(triphenylphosphin)phthalocyaninato(2-)-rhenium(II), $trans[Re(PPh_3)_2pc^{2-}]$. 1 g ($0,69\text{ mmol}$) der Ausgangsverbindung werden mit 10 g ($38,17\text{ mmol}$) Triphenylphosphin **1 d** in einem geschlossenen Rohr auf 225°C erhitzt. Die dunkelgrüne Schmelze wird nach Erkalten mit Diethylether ausgiebig gewaschen und der feinkristalline dunkelgrüne Niederschlag abgetrennt. Für die röntgenographische Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhält man durch langsame Kristallisation von $trans[Re(PPh_3)_2pc^{2-}]$ aus Toluol/Diethylether (3:1) in der Kälte.

Analyse $C_{68}H_{46}N_8P_2Re$ (1223,23): C 64,2 (ber. 66,77); H 3,69 (3,76); N 9,23 (9,16)%.

Instrumentelles

CHN-Analyse: CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus GmbH. Magnetische Suszeptibilität: System BSU 20 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik; Faraday-Methode; $100\text{--}300\text{ K}$. Spektren: UV-VIS-NIR-: Cary 5 der Fa. Varian GmbH; feste Proben wurden eingebettet in einem KBr-Preßling gemessen; 293 K . MIR-: FT-Interferometer Mattson ATI Genesis der Fa. Mattson, KBr-Preßling, 293 K . FIR-: FT-Interferometer IFS 66 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik, Polyethylen-Preßling, 293 K . Raman-: Spektrometer U-1000 der Fa. Instruments SA GmbH, Anregung durch die Linien eines Ar^+ - und Kr^+ -Lasers, 80 K . FT-Raman: Interferometer IFS 66 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik. Anregung durch einen NdYAG-Laser (200 mW); $\sim 10\text{ K}$.

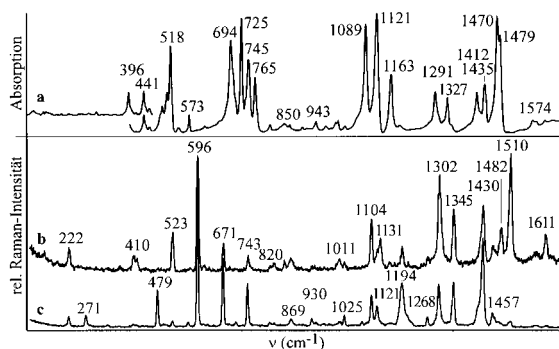


Abb. 5 Schwingungsspektren von $trans[Re(PPh_3)_2pc^{2-}]$; a) FIR/MIR-Spektrum; b, c) Resonanz-Raman-Spektrum: $\lambda_{exc} = 530,9\text{ nm}$ (b); $457,9\text{ nm}$ (c)

Röntgenographische Strukturbestimmung: Ein roter, würfelförmiger Kristall von $^{trans}[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ der ungefähren Dimension (in mm) $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ wurde auf der Spitze einer Glaskapillare montiert und bei 173 K mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius mit MoK α -Strahlung ($0,71069 \text{ \AA}$) und Graphitmonochromator gemessen. Die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix wurden mit 25 Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt. Die Intensitätsmessung erfolgte im ω - 2θ -Modus im Bereich von $2,26 < \theta < 25,04^\circ$. Die Daten wurden hinsichtlich Hintergrund, Polarisation und Lorentzfaktor korrigiert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst [33]. Im endgültigen Strukturmodell wurden die Lageparameter und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome mit *full-matrix least-squares*-Verfahren auf F^2 verfeinert. Die Lagen der H-Atome wurden mit einem „Riding-Modell“ an idealisierten Positionen im Abstand von $0,93$ bis $0,96 \text{ \AA}$ mit isotropen Temperaturfaktoren berechnet [34]. Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung findet man in Tab. 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome sind im FIZ-Karlsruhe hinterlegt [35].

Wir danken Frau U. Cornelissen und Frau K. Harmel für die Mitarbeit. Der Fa. Degussa AG, Hanau danken wir für die Überlassung von Re-Salzen. Die Arbeit ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn unterstützt worden.

Literatur

- [1] E. Merz, *Nukleonik* **1966**, 8, 248.
- [2] A. Mrwa, S. Rummel, M. Starke, *Z. Chem.* **1985**, 25, 186.
- [3] A. Mrwa, H. Giegengack, M. Starke, *Cryst. Res. Technol.* **1988**, 23, 773.
- [4] S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1439.
- [5] U. Ziener, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1681.
- [6] U. Ziener, K. Dürr, M. Hanack, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2285.
- [7] J. W. Buchler, K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 1073.
- [8] J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2710.
- [9] J. W. Buchler, S. B. Kruppa, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45 b, 518.
- [10] D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. C. Conway, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2548.
- [11] D. Cullen, E. Meyer, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7603.
- [12] M. Tsutsui, C. H. Hsung, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5777.
- [13] M. Tsutsui, C. H. Hsung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3952.
- [14] S. Kato, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 620.
- [15] J. P. Collman, J. M. Garner, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8141.
- [16] C. D. Tait, J. P. Collman, J. M. Garner, A. P. Sattelberger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9072.
- [17] H. H. Classen, A. J. Zielen, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 707.
- [18] M. Göldner, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1997.
- [19] G. Pfrepper, *Z. Chem.* **1970**, 10, 76.
- [20] J. P. Collman, J. M. Garner, K. Kim, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4513.
- [21] S. Brucknor, F. A. Cotton, L. R. Falvello, A. H. Reid, C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1021.
- [22] J. Bruckmann, C. Kruger, F. Lutz, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 351.
- [23] R. Mason, G. A. Williams, P. E. Fielding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 676.
- [24] M. G. Cory, M. C. Zerner, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 813.
- [25] M. Gorsch, A. Kienast, H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1443.
- [26] S. Sievertsen, G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 290.
- [27] S. Sievertsen, B. Aßmann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1685.
- [28] S. Sievertsen, H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1573.
- [29] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 27; **1982**, 493, 121.
- [30] F. Morazzoni, F. Cariati, V. Valenti, *Atti. Accad. Naz. Lincei., Cl. Sci. Fis., Mat. Natur., Rend.* **1970**, 49, 411.
- [31] S. Sievertsen, H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1729.
- [32] K. Shobtake, C. Postmus, J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Appl. Spectrosc.* **1969**, 23, 12.
- [33] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, University of Bari; M. C. Burla, G. Polidori, University of Perugia; M. Camalli, Inst. Strutt. Chimica CNR, Rome, *SIR92*, Semi-Invariants Representation package, Italy, **1992**.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [35] Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407308 angefordert werden.
- [36] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, *DIAMOND*, Universität Bonn, 1996.