

Darstellung und Eigenschaften von Phthalocyaninato(2–)indaten(III) mit zweizähligen Oxo-Liganden; Kristallstruktur von Tetra(n-butyl)ammoniumcarbonato(O,O′)-phthalocyaninato(2–)indat(III)

K. Schweiger, A. Kienast, B. Latte und H. Homborg*

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

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1996.

Inhaltsübersicht. Tetra(n-butyl)ammoniumacidophthalocyaninato(2–)indate(III) ausgewählter zweizähliger Dioxo-Acidoliganden wie Oxalat, Katechol, Sulfat und Carbonat werden durch die Reaktion von Tetra(n-butyl)ammonium-*cis*-dihydroxophthalocyaninato(2–)indat(III) mit Oxalsäure, Brenzkatechin, Hydrogensulfat und Ammoniumcarbaminat dargestellt. Der Carbonat-Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Hexakoordiniertes In^{III} ist von den vier Isoindol-Stickstoffatomen (N_{iso}) und zwei Sauerstoffatomen des Carbonats in *cis*-Anordnung umgeben. In^{III} ist aus dem Zentrum (Ct) der Ebene der vier N_{iso} -Atome in Richtung des Carbonat-Liganden verschoben

($d(\text{In}-\text{Ct}) = 0,903(1) \text{ \AA}$. Die mittleren ($\text{In}-\text{N}_{\text{iso}}$)- und ($\text{In}-\text{O}$)-Abstände betragen 2,1865(4) und 2,1585(5) \AA , der ($\text{O}-\text{In}-\text{O}'$)-Winkel $60,1(2)^\circ$. Der Phthalocyaninat(2–)-Ligand (pc^{2-}) ist konkav verzerrt. Die optischen Spektren zeigen nur die typischen, vom Axialliganden unabhängigen $\pi-\pi^*$ -Übergänge des pc^{2-} -Liganden bei 14600 (B-Bereich), 28000 (Q), 35000 (N) und 40500 cm^{-1} (L). In den IR-Spektren absorbieren die internen Schwingungen des Oxalat-, Sulfat- und Carbonat-Liganden sowie die asymmetrische ($\text{In}-\text{O}$)-Valenzschwingung weitgehend separiert von den pc^{2-} -Gerüstschwingungen. Die Spektren-Struktur-Korrelation wird diskutiert.

Preparation and Properties of Phthalocyaninato(2–)indates(III) with Bidentate Oxo Ligands; Crystal Structure of Tetra(n-butyl)ammonium Carbonato(O,O′)phthalocyaninato(2–)indate(III)

Abstract. Tetra(n-butyl)ammonium acidophthalocyaninato(2–)indate(III) of selected bidentate dioxo ligands (oxalate, catecholate, sulfate and carbonate) are obtained by the reaction of tetra(n-butyl)ammonium *cis*-dihydroxophthalocyaninato(2–)indate(III) with oxalic acid, catechol, hydrogensulfate and ammonium carbamate. The carbonate complex crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/c$ (No. 14). In^{III} is hexa-coordinated by four isoindole nitrogen atoms (N_{iso}) and two oxygen atoms of the carbonate in a *cis* arrangement. In^{III} is directed out of the centre (Ct) of the (N_{iso})₄ plane towards the carbonate ligand ($d(\text{In}-\text{Ct}) = 0.903(1) \text{ \AA}$). The averaged ($\text{In}-\text{N}_{\text{iso}}$) and ($\text{In}-\text{O}$) distance is 2.1865(4) and 2.1585(5) \AA ,

the ($\text{O}-\text{In}-\text{O}'$) angle $60.1(2)^\circ$. The phthalocyaninate(2–) ligand (pc^{2-}) is in a concave distortion. The optical spectra show the typical $\pi-\pi^*$ transition of the pc^{2-} ligand at 14600 (B region), 28000 (Q), 35000 (N) and 40500 cm^{-1} (L). In the IR spectra, the internal vibrations of the oxalate, sulfate and carbonate ligand and the asymmetric ($\text{In}-\text{O}$) stretching vibrations are well separated from the internal vibrations of the pc^{2-} skeleton. Spectra–structure correlations are discussed.

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

* Korrespondenzadresse:

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

Einleitung

Erste Berichte über In^{III} -Phthalocyaninate von *Colaitis* liegen bereits vierzig Jahre zurück [1]. Trotzdem ist lange Zeit wenig Nennenswertes hinzugekommen [2–5]. Erst seit Anfang dieses Jahrzehnts sind In^{III} -Phthalocyaninate wieder vermehrt ins Forschungsinteresse gerückt. So haben *Janczak* und Mitarb. [6–8]

durch längeres Schmelzen von Legierungen des Indiums mit Mg, Sn, Bi oder Tl mit Phthalodinitril unter anderem Di(indium)tri(phthalocyaninat), $[\text{In}_2(\text{pc}^{2-})_3]$ und ein bitykisches Indiumphthalocyaninat, $[\text{Inpc}^3]$ synthetisiert. Bei der Reaktion von InMg haben sie darüber hinaus ein gemischtvalentes Indiumdiphthalocyaninat(1-/2-), $[\text{Inpc}^2\text{pc}^1]$ isoliert [9], dessen reduziertes Derivat $[\text{In}(\text{pc}^{2-})_2]^-$ kürzlich auf anderem Wege durch die Reaktion von wasserfreiem InCl_3 mit geschmolzenem Phthalodinitril und Kaliummethylat als Komplexsalz mit einem voluminösen organischen Kation präpariert worden ist [10]. Heute weiß man, daß der Ionenradius (r) von In^{III} der Garant für die erfolgreiche Synthese dieser interessanten Di-, Tri- und bitykischen Phthalocyaninate ist. Als grober Anhaltspunkt gilt, daß man für große Metallionen ($r > 0,7 \text{ \AA}$) eine einseitige Koordination zusätzlicher Liganden (*cis*-Koordination) und für kleine ($r < 0,7 \text{ \AA}$) *trans*-Koordination erwartet. $r(\text{In}^{\text{III}})$ ist unabhängig von der Koordinationszahl stets größer als $0,7 \text{ \AA}$, und folglich eignen sich besonders In^{III} -Phthalocyaninate für die Untersuchung der *cis*-Koordination. Üblicherweise ist die Koordinationsvielfalt im Falle der *cis*- größer als die der *trans*-Koordination, und demnach hat man inzwischen neben Hexa- auch Okta-Koordination beobachtet. Ein Vertreter der ersten Klasse ist *cis*-Dicyanato(N)phthalocyaninato(2-)indat(III), ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{NCO})_2\text{pc}^{2-}]^-$ [11], einer der zweiten *cis*-Dinitritophthalocyaninato(2-)indat(III), ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{O}_2\text{N})_2\text{pc}^{2-}]^-$, in dem beide Nitrit-Liganden zweizählig über Sauerstoff an Indium gebunden sind [12].

In Fortführung unserer Arbeiten zur *cis*-Koordination sind wir jetzt der Frage nachgegangen, ob und wie dianionische Dioxo-Liganden an In^{III} -Phthalocyaninate koordinieren. Anders als bei *trans*-Koordination koordinieren Carbonat, Sulfat und auch verschiedene Dicarboxylate und Diphenolate problemlos in einer die *cis*-Koordination geradezu charakterisierenden Weise, und so können wir im folgenden über die Synthese und Eigenschaften einer neuen Klasse *cis*-koordinierter In^{III} -Phthalocyaninate berichten, deren Strukturtyp am Beispiel des Carbonat-Komplexes diskutiert wird.

Ergebnisse und Diskussionen

Darstellung und Eigenschaften

Indiumtrichlorid oder Indiumtribromid reagiert mit überschüssigem Phthalodinitril in siedendem 1-Chlornaphthalin zu Chloro- oder Bromophthalocyaninatoindium(III), $[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Rohprodukte reinigt man durch gelindes Erwärmen in Aceton, wodurch man lösliches Phthalodinitril und 1-Chlornaphthalin entfernt, und anschließende Sublimation bei 10^{-2} Torr und 400°C . $[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ löst sich in geringem Maße in Chinolin, 1-Chlornaphthalin oder Dichlor-

methan. In konzentrierten Mineralsäuren wird es unter Bildung von H_2pc^{2-} demetalliert. Bei der Umsetzung von $[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ mit KOH in einem Aceton/Methanol-Gemisch bildet sich $[\text{In}(\text{OH})\text{pc}^{2-}]$. Wird die Suspension zu stark erwärmt, setzt Reduktion ein, in deren Verlauf der Komplex unter Bildung von Indium(III)-oxid und H_2Pc^{2-} zerstört wird.

cis-Dihydroxophthalocyaninatoindat(III), ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ wird in Anlehnung an eine frühere Arbeit [13] durch Umsetzung einer Suspension von $[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ in Dichlormethan/Dioxan (6:1) mit überschüssigem $({}^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$ dargestellt. ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ ist wegen der extremen Luftempfindlichkeit bislang nicht als $({}^n\text{Bu}_4\text{N})$ -Salz rein isoliert worden. Eine stark alkalische ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ -Lösung ist aber als Vorstufe für die Synthese weiterer *cis*-Komplexe des Indiums hervorragend geeignet. So erhält man Acidophthalocyaninatoindat(III), $[\text{In}(\text{O}_2\text{R})\text{pc}^{2-}]^-$ ($\text{R} = \text{CO}_2$ (Oxalat), SO_2 (Sulfat), C_6H_4 (Katechol), CO (Carbonat)), indem man ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ in der Wärme mit der jeweiligen Säure oder deren saurem Salz neutralisiert. Die Darstellung von blauem, schwerlöslichem $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{SO}_2)\text{pc}^{2-}]$ entspricht der von $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{O}_2\text{SO}_2)\text{pc}^{2-}]$ [14, 15]; unmittelbar nach Zugabe von $({}^n\text{Bu}_4\text{N})\text{HSO}_4$ zu ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ kristallisiert das Sulfato-Komplexsalz aus. Die Verwendung von Schwefelsäure anstelle von $({}^n\text{Bu}_4\text{N})\text{HSO}_4$ führt dagegen zur Demetallierung. Die Reaktion von ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ mit Oxalsäure bzw. Brenzkatechin liefert in entsprechender Reaktion das Oxalato- bzw. Katecholato-Komplexsalz.

Bei der Umsetzung von ${}^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]^-$ mit Ammoniumcarbaminat bilden sich je nach Menge eingesetzten Carbaminats zwei Produkte. Bei Verwendung eines markanten Überschusses entsteht Hydrogencarbonatophthalocyaninato(2-)indium(III), $[\text{In}(\text{O}_2\text{COH})\text{pc}^{2-}]$, das sich ebenso wie die homologen Komplexe mit einzähligem Acido-Liganden durch eine geringe Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln auszeichnet. Im Fall annähernd stöchiometrischer Neutralisation bildet sich dagegen Carbonato(*O,O'*)phthalocyaninato(2-)indat(III), welches man als $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{CO})\text{pc}^{2-}]$ problemlos isoliert. Demgegenüber läßt sich der strukturell verwandte Eisen-Komplex, $({}^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CO})\text{pc}^{2-}]$ nur durch Umsetzung von $({}^n\text{Bu}_4\text{N}){}^{\text{cis}}[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]$ mit CO_2 in einem aprotischen Lösungsmittel (z. B. Aceton) darstellen [14, 15]. Bei der Reaktion mit Ammoniumcarbaminat wird er unter Bildung von stabilem Diamminophthalocyaninatoeisen(II), $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{pc}^{2-}]$ reduziert, welches seit langem bekannt ist.

Zusammenfassend soll angemerkt sein, daß die Bildung stabiler Phthalocyaninatometalle mit zweizähligem Dioxo-Liganden eine charakteristische Eigenschaft großer Metallionen ist, die eine *cis*-Koordination axialer Liganden bevorzugen. Hierzu gehören auch die erwähnten Fe^{III} -Komplexe, bei denen es

sich bislang um die einzigen Spezies monomerer Phthalocyaninate(2-) handelt, in denen Fe^{III} nachweislich in einem elektronischen high-spin d⁵-Grundzustand vorliegt, der die Aus-der-Ebene-Anordnung des Eisens begünstigt [15]. Vergleichbare *trans*-Komplexe sind dagegen noch nicht beschrieben worden.

Kristallstruktur von Tetra(n-butyl)ammoniumcarbonato(O,O')phthalocyaninato(2-)indat(III), (nBu₄N)[In(O₂CO)pc²⁻]

(ⁿBu₄N)[In(O₂CO)pc²⁻] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Detaillierte Angaben zur Kristallstrukturbestimmung enthält Tab. 1; die frak-

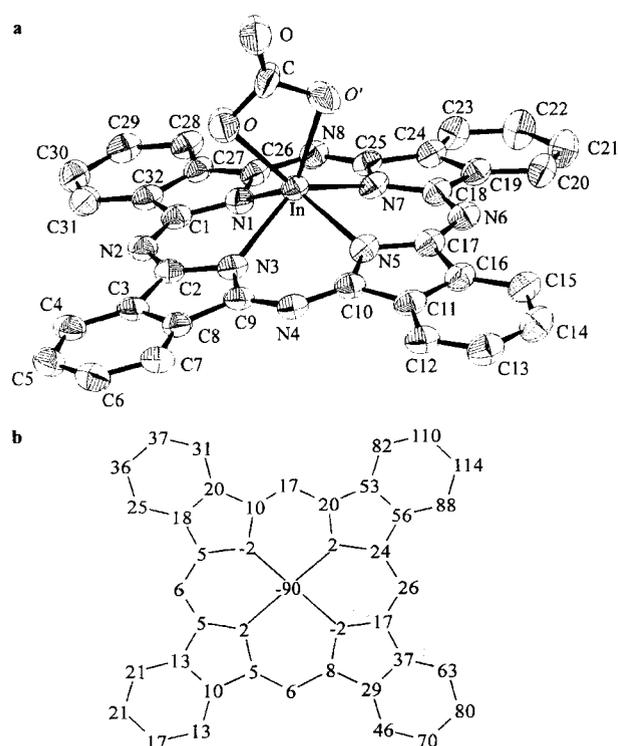


Abb. 1 a) Molekülstruktur von [In(O₂CO)pc²⁻] mit Bezeichnung der Nicht-Wasserstoffatome (ohne H-Atome); b) Vertikale Auslenkungen der Nicht-Wasserstoffatome aus der ‚besten‘ (N_{iso})₄-Ebene des (Inpc²⁻)-Gerüsts (in 10⁻² Å)

Tabelle 1 Ausgewählte Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung für (ⁿBu₄N)[In(O₂CO)pc²⁻]

Formel	C ₄₉ H ₅₂ InN ₉ O ₃	V, Å ³	4388,1(14)
Kristallsystem	monoklin	ρ _{ber.} , g cm ⁻³	1,407
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	μ, mm ⁻¹	0,592
a, Å	13,219(2)	gem. Reflexe	8013
b, Å	14,002(3)	unabh. Reflexe	7657
c, Å	23,792(4)	mit I > 2σ(I)	5544
β, °	97,7(1)	R ₁ [I > 2σ(I)]	0,052
Z	4	wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,124

tionellen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Nicht-Wasserstoffatome des in Abb. 1 gezeigten Komplexanions sind deponiert [16]. Auf eine Diskussion des (ⁿBu₄N)-Kations wird verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Hexa-kordiniertes In^{III} ist von den vier Isoindol-Stickstoffatomen (N_{iso}: N1, N2, N3, N4) des pc²⁻-Liganden und zwei Sauerstoffatomen (O, O') des Carbonat-Liganden in *cis*-Anordnung umgeben. In^{III} befindet sich weit außerhalb des Zentrums (Ct) der (N_{iso})₄-Ebene und ist dem Carbonat-Liganden zugewandt (d(In-Ct) = 0,903(5) Å). Die gemittelten (In-N_{iso})- und (In-O, O')-Abstände betragen 2,1865(4) und 2,1585(5) Å, der (O-In-O')-Winkel 60,1(2)°. Letzterer entspricht in keiner Weise dem für Porphyrinate und Phthalocyaninate mit *cis*-Geometrie Üblichen [11, 17, 18]: beispielweise beträgt der (Cl-Ti-Cl)-Winkel in *cis*[Ti(Cl)₂pc²⁻] 82,4(2)° oder der (N_{NCO}-In-N_{NCO})-Winkel in *cis*[In(NCO)₂pc²⁻] 84,2(3)°. Die Ursache dieser markanten Abweichung liegt zweifellos im zweizählig gebundenen Carbonat-Liganden.

Die Sauerstoffatome O und O' des Carbonats sind fehlgeordnet. Während Abb. 1 die Vorzugskonformation von [In(O₂CO)pc²⁻] zeigt, existiert zu 25% eine weitere Konformation, bei der der Carbonat-Ligand um 90° gedreht ist. Abb. 1 veranschaulicht die Bindung der O-, O'-Liganden an das In-Atom. Das mit kleinerem Winkel φ gebundene O-Atom (φ(O-In-C) = 29,7(2)° und φ(O'-In-C) = 30,5(2)°) hat auch einen um 0,047(5) Å kürzeren (In-O)-Abstand

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für *cis*[In(O₂CO)pc²⁻] (Mittelwerte ohne Standardabweichung)

In-O	2,135(5)	N1-In-N2	80,2(2)
In-O'	2,182(5)	N1-In-N3	132,2(2)
In-N _{iso}	2,1865(4)	In-O-C	97,7(4)
N _{iso} -C _α	1,37	In-O'-C	94,8(4)
N _{aza} -C _α	1,33	In-C-O	177,5(9)
C _α -C _β	1,46	O-C-O'	107,1(5)
C _β -C _β	1,40	O-C-O	127,6(7)
C _β -C _γ	1,39	O'-C-O	125,3(7)
C _γ -C _δ	1,38	C _α -N _{iso} -In	124
C _δ -C _δ	1,40	C _α -N _{iso} -C _α	109
C-O	1,333(9)	C _α -N _{aza} -C _α	124
C-O'	1,356(8)	N _{aza} -C _α -N _{iso}	128
C-O	1,127(8)	N _{iso} -C _α -C _β	109
O-In-N1	124,7(2)	N _{aza} -C _α -C _β	123
O-In-N2	137,0(2)	C _α -C _β -C _γ	132
O-In-N3	99,0(2)	C _α -C _β -C _β	107
O-In-N4	90,9(2)	C _β -C _β -C _γ	121
O-In-O'	60,1(2)	C _β -C _γ -C _δ	117

N_{iso}: N1, N3, N5, N7; N_{aza}: N2, N4, N6, N8; C_α: C1, C2, C9, C10, C17, C18, C25, C26; C_β: C3, C8, C11, C16, C19, C24, C27, C32; C_γ: C4, C7, C12, C15, C20, C23, C28, C30; C_δ: C5, C6, C13, C14, C21, C22, C29, C30.

als das O' -Atom. Sowohl die unterschiedlichen Bindungswinkel als auch die Bindungslängen sind nicht ungewöhnlich. Sie spiegeln vielmehr die Flexibilität derartiger Liganden wider, die es ihnen ermöglicht, sich den Erfordernissen der Kristallstruktur optimal anzupassen. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb des pc^{2-} -Liganden, welche teilweise gemittelt in Tab. 2 aufgeführt sind, entsprechen in guter Näherung denen anderer Metallphthalocyaninate [19, 20]. Der pc^{2-} -Ligand in Abb. 1 ist ähnlich wie in cis -[Ti(Cl) $_2$ pc $^{2-}$] [18] nicht planar, sondern nach außen konkav verzerrt, während er in cis -[Ta(Cl) $_3$ pc $^{2-}$] gewellt ist [21]. Die Auslenkungen der jeweiligen Atome aus der ‚besten‘ (N_{iso}) $_4$ -Ebene sind vermutlich aufgrund von Kristallpackungseffekten verschieden groß und betragen bis zu 1,14 Å (Abb. 1b). Des Weiteren sind die Isoindolringe leicht propellerartig gegeneinander verdreht. Folglich erweist sich der pc^{2-} -Ligand bei cis -Koordination ähnlich flexibel wie viele Porphyrinderivate [22] und Diphthalocyaninate(2-) [23–25].

Im Kristall aggregieren die Komplexanionen zu Doppelschichten, die von den Carbonat-Liganden begrenzt werden (Abb. 2). Aufgrund dieser Wechselwirkung bilden sich Paare einander zugewandter pc^{2-} -Liganden, deren (N_{iso}) $_4$ -Ebenen über ein Inversionszentrum verknüpft sind. Eine ähnliche Dimerisierung ist bei einseitig koordinierten Porphyrinaten ebenfalls bekannt [26–28]. Die schichtweise angeordneten (n Bu $_4$ N) $^+$ -Kationen trennen die [In(O $_2$ CO)pc $^{2-}$]-Doppelschichten.

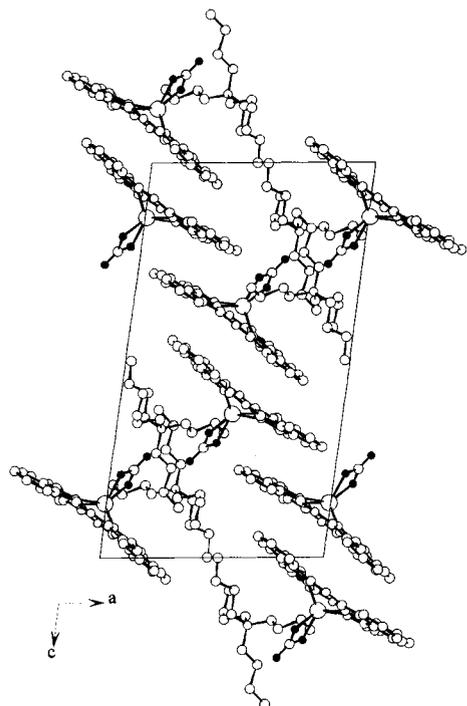


Abb. 2 Kristallstruktur von (n Bu $_4$ N)[In(O $_2$ CO)pc $^{2-}$] (ohne H-Atome)

Spektroskopische Charakterisierung

In Abb. 3 sind die elektronischen Absorptionsspektren von (n Bu $_4$ N)[In(O $_2$ CO)pc $^{2-}$] in einem KBr-Preßling (a) und gelöst in Dichlormethan (b) gegenübergestellt. Die Spektren der anderen Acidophthalocyaninatoindate(III) unterscheiden sich nicht wesentlich von dem des Carbonato-Komplexes. Das Feststoffspektrum ist wie üblich gegenüber dem Lösungsspektrum verbreitert und um ca. 500 cm^{-1} bathochrom verschoben. Eine Abkühlung der Proben auf 10 K bringt keine Verbesserung der Qualität der Feststoffspektren. Die Interpretation der Spektren basiert auf dem Vier-Orbital-Modell [29]: intensiver B-Bereich mit $\log \epsilon = 5,25$ bei ~ 14600 cm^{-1} ($a_1(\pi) \rightarrow e(\pi^*)$) nebst Schwingungsfinestruktur bis etwa 18000 cm^{-1} und intensiver Q-Bereich bei ~ 29000 cm^{-1} ($a_2/b_2(\pi) \rightarrow e(\pi^*)$). Im Q-Bereich erkennt man wie üblich zwei kaum separierte Bandengruppen. Weitere schwache Absorptionen bei ~ 22000 , 35000 und 40000 cm^{-1} ordnen wir den Q $_N$ -, N- und L- Bereichen zu, für die eine exakte Beschreibung bislang aussteht. Ein Vergleich mit den Absorptionsspektren vergleichbarer Al-Komplexe [30], in denen der pc^{2-} -Ligand weitgehend planar und die Extraliganden ausschließlich *trans*-ständig angeordnet sind, liefert keinen signifikanten Hinweis auf die hier nachgewiesenermaßen starke Verzerrung des pc^{2-} -Liganden. Man darf daher wohl annehmen, daß der stereochemische Einfluß auf die Aromatizität des inneren (CN) $_8$ -Ringes nur gering ist, zumal auch die einzelnen Isoindol-Gruppen ihre Planarität beibehalten.

Die MIR-Spektren der Oxalato, Sulfato- und Carbonato-Komplexsalze sind in Abb. 4 dargestellt. Im wesentlichen handelt es sich um interne Gerüstschwingungen des pc^{2-} -Liganden, deren Schwingungsfrequenz nicht vom Axialliganden beeinflusst wird. Im Vergleich mit Acido-Komplexen des Aluminiums sind verschiedene Schwingungsübergänge teilweise bis zu 3% hypsochrom verschoben. Hiervon betroffen sind

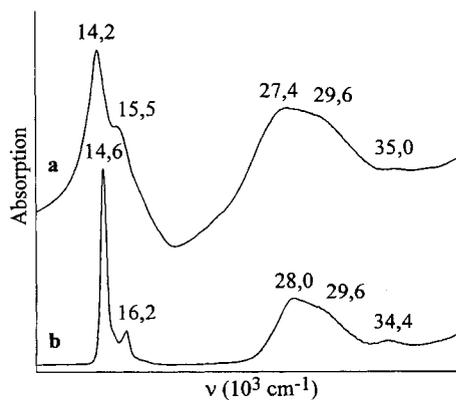


Abb. 3 Optisches Spektrum von (n Bu $_4$ N)[In(O $_2$ CO)pc $^{2-}$] eingebettet in einem KBr-Preßling (a) und gelöst in Dichlormethan (b)

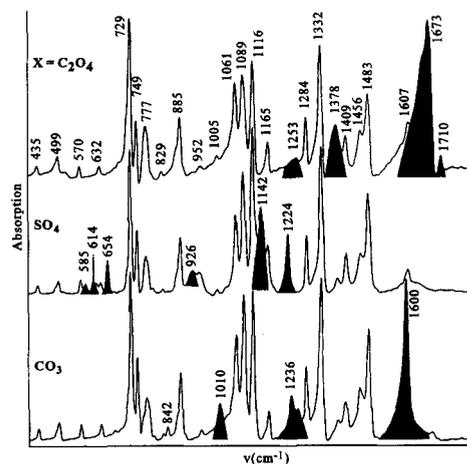


Abb. 4 MIR-Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4$, SO_4 , CO_3)

in besonderem Maße die seit langem als metallabhängig bekannten Banden bei 502/518, 888/902 und 1486/1499 cm^{-1} . Die Raman-Spektren zeigen einen nicht ungewöhnlichen Resonanz-Raman(RR)-Effekt, der von der intensiven B-Region, in der die Raman-Anregungen aus experimentellen Gründen stattfinden, bestimmt wird. Auf eine Widergabe dieser zahlreichen von Komplex zu Komplex fast identischen RR-Spektren wird verzichtet [31].

Oxalat ist in der Lage ein- bis vierzählig oder verbrückend zu koordinieren, wobei es eine zweizählige Koordination bevorzugt. Fujita und Mitarb. haben für verschiedene Oxalat-Komplexe Normalkoordinatenanalysen durchgeführt [32], deren Ergebnisse sich auch auf $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{cis}}[\text{In}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)\text{pc}^{2-}]$ anwenden lassen. Demnach werden die IR-Banden bei 1710 und 1673 cm^{-1} antisymmetrischen Carbonylschwingungen zugeordnet (ν_7 und ν_1). Die IR-Bande bei 1378 cm^{-1} entspricht einer Kombinationsschwingung aus symmetrischer Carbonyl- und C-C-Valenzschwingung der Oxalat-Kohlenstoffatome (ν_2), und die IR-Bande bei 1253 cm^{-1} resultiert aus einer Kopplung zwischen symmetrischer Carbonylschwingung und Carboxyl-Deformationsschwingung (ν_8). Weitere Valenz- sowie Deformationsschwingungen werden nicht beobachtet.

Sulfat oder Carbonat koordinieren ein- oder zweizählig sowie verbrückend. Je nach Art der Koordination erniedrigt sich die Symmetrie gegenüber der des jeweiligen freien Anions unterschiedlich. Das freie, einzählige, zweizählige und verbrückende Sulfat gehören respektive zur Punktgruppe T_d , C_{3v} sowie in den letzten beiden Fällen zu C_{2v} . Die verschiedenen Bindungsformen des koordinativ gebundenen Sulfats unterscheiden sich im IR-Spektrum gewöhnlich dadurch, daß die Banden der IR-aktiven dreifach entarteten Schwingungen ν_3 und ν_4 des freien Sulfats bei einzähliger Koordination in zwei, ansonsten in drei Banden aufspalten. Außerdem ist die totalsymmetri-

sche Valenzschwingung ν_1 bei niedrigerer Punktsymmetrie als T_d ebenfalls IR-aktiv. Die Unterscheidung zwischen zweizähligen und zweizählig-verbrückenden Sulfat-Liganden ist anhand des IR-Spektrums wegen der gleichen Auswahlregeln nicht zweifelsfrei. Offenbar liegen aber die Schwingungen für zweizählig gebundenes Sulfat stets bei höheren Wellenzahlen, so daß die IR-Bande bei etwa 1230 cm^{-1} für zweizähliges Sulfat, diejenige bei etwa 1160 cm^{-1} für verbrückendes Sulfat als diagnostisches Merkmal herangezogen werden kann. Im IR-Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{SO}_2)\text{pc}^{2-}]$ beobachtet man sechs Banden bei 1224, 1142, 948, 654, 614 und 585 cm^{-1} , aus denen sich die lokale Symmetrie des Sulfats nicht exakt angeben läßt, da bei lokaler C_{2v} -Symmetrie die dreifache Entartung von ν_3 und ν_4 des freien Sulfats entfällt. Dieses wird jedoch nur im Bereich von ν_4 beobachtet. Im Bereich von ν_3 sind bedingt durch Überlagerung mit pc^{2-} -Gerüstschwingungen nur zwei Banden konkret nachweisbar. Trotzdem kann man eine verlässliche Zuordnung in Anlehnung an das freie Sulfat-Ion geben: $\nu_1 = 948 \text{ cm}^{-1}$; ν_2 : nicht beobachtet; $\nu_3' = 1224, 1142 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4' = 654, 614, 585 \text{ cm}^{-1}$. Die Bindungsverhältnisse des Sulfat-Liganden lassen sich aus dem Aufspaltungsmuster noch nicht eindeutig ableiten. Als wichtige zusätzliche Strukturmerkmale sind gewöhnlich die Frequenz von ν_3' und die Differenz $\nu_3 - \nu_1'$ verwendet worden. Für einzählige gebundenes Sulfat liegt ν_3' knapp über 1100 cm^{-1} , und $\nu_3 - \nu_1'$ ist kleiner als 150 cm^{-1} [33]; für verbrückendes Sulfat erscheint ν_3' zwischen etwa 1160–1200 cm^{-1} , und $\nu_3 - \nu_1'$ ist kleiner als 250 cm^{-1} [34–36]. Für zweizählig gebundenes Sulfat beobachtet man schließlich ν_3' deutlich über 1200 cm^{-1} , und $\nu_3 - \nu_1'$ ist größer als 250 cm^{-1} [34, 37, 38]. Die letzteren Strukturmerkmale sind bei $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{SO}_2)\text{pc}^{2-}]$ festzustellen. Hier liegt ν_3' bei 1224 cm^{-1} , und die Differenz $\nu_3 - \nu_1'$ beträgt 276 cm^{-1} . Somit darf man die Präsenz zweizählig, cis-koordinierten Sulfats als sehr wahrscheinlich postulieren.

Für Carbonat-Komplexe beobachtet man am häufigsten die ein- und zweizählige Koordination. In Analogie zum Sulfat-Ion bewirken die verschiedenen Bindungsformen eine Symmetrierniedrigung gegenüber der Symmetrie des freien Carbonat-Ions. Das freie Anion gehört zur Punktgruppe D_{3h} , das einzählige gebundene zur Punktgruppe C_s und das zweizählig gebundene Carbonat zur Punktgruppe C_{2v} . Beim Übergang von der D_{3h} -Symmetrie des freien Carbonats zu den niedrigeren Punktsymmetrien des komplexgebundenen Anions wird die zweifache Entartung von ν_3 und ν_4 aufgehoben. Zusätzlich wird die totalsymmetrische Valenzschwingung ν_1 IR-aktiv. Insgesamt ist die Anzahl der IR-aktiven Schwingungen jedoch unabhängig von der Art der Koordination. Eine Unterscheidung beider Koordinationstypen ist trotzdem möglich, da die Aufspaltung der entarteten Schwin-

gungen für zweizählig gebundenes Carbonat größer ist als für das einzählig gebundene. So werden z. B. für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCO}_2]\text{Br}$ mit einzählig gebundenem Carbonat zwei C–O-Valenzschwingungen bei 1453 und 1373 cm^{-1} beobachtet, während für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}]\text{Cl}$ mit zweizählig gebundenem die entsprechenden Valenzschwingungen bei 1593 und 1261 cm^{-1} erscheinen [39]. Für $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{CO})\text{pc}^{2-}]$ treten im IR-Spektrum drei Banden bei 1600, 1236 und 1010 cm^{-1} auf, die wir bei lokaler C_{2v} -Symmetrie der symmetrischen Carbonyl- und (C–O)-Valenzschwingung der Rasse A_1 ($1600, 1010\text{ cm}^{-1}$) und der antisymmetrischen (C–O)-Valenzschwingung der Rasse B_2 (1236 cm^{-1}) zuordnen. Gleichzeitig bestätigt die große Wellenzahldifferenz von 364 cm^{-1} zwischen symmetrischer Carbonyl- und antisymmetrischer C–O-Valenzschwingung die zweizählige Koordination des Carbonat-Liganden.

In Abb. 5 sind die FIR-Spektren von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{R})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{O}_2, \text{SO}_2, \text{CO}$) wiedergegeben. Während es sich bei den meisten der schwächeren, lagekonstanten Absorptionen um Deformationsschwingungen des pc^{2-} -Liganden handelt, ordnen wir in Anlehnung an Literaturangaben [32] die stärkeren, gekennzeichneten Absorptionen der antisymmetrischen (In–O)-Valenzschwingung ($\nu_{\text{as}}(\text{In–O})$) des Sulfat-, Oxalat- und Carbonat-Liganden zu. Demnach liegt $\nu_{\text{as}}(\text{In–O})$ für $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{CO})\text{pc}^{2-}]$ bei 320 cm^{-1} sowie für $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{SO}_2)\text{pc}^{2-}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)\text{pc}^{2-}]$ bei 242 cm^{-1} . In den Spektren der beiden letztgenannten Komplexe ist jedoch eine weitere Bande bei 252 und 257 cm^{-1} vorhanden, von der wir annehmen, daß es sich um die sym. (In–O)-Valenzschwingung ($\nu_{\text{s}}(\text{In–O})$) handelt. Gruppentheoretisch erwartet man bei lokaler C_{2v} -Symmetrie tatsächlich je eine sym. und eine asym. (In–O)-Valenzschwingung, die beide IR-aktiv sind. Weil die Dipolmomentänderung von $\nu_{\text{as}}(\text{In–O})$ größer ist als die von $\nu_{\text{s}}(\text{In–O})$, erwartet man auch eine stärkere Absorption für $\nu_{\text{as}}(\text{In–O})$. Weiterhin ist bei leichteren Liganden wie O, F, Cl $\nu_{\text{s}}(\text{In–O}) > \nu_{\text{as}}(\text{In–O})$. Die Differenz ist in den vorliegenden Komplexen offensichtlich

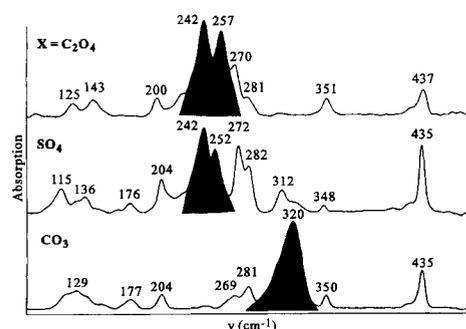


Abb. 5 FIR-Spektrum von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3$)

nur klein, so daß beide Valenzschwingungen im Fall des Carbonat-Komplexes zusammenfallen. Gleichwohl mag unsere Interpretation unzureichend sein, denn im Sulfat-Komplex ist die Absorption der Banden bei 272, 282 und 312 cm^{-1} ungewöhnlich stark. Dieses deutet auf eine für Acidophthalocyaninatometallate nicht ungewöhnliche Kopplung von $\nu_{\text{as}}(\text{M–X})$ mit Aus-der-Ebene Deformationsschwingungen des pc^{2-} -Liganden gleicher Symmetrie hin, wodurch eine Beschreibung in Form ‚reiner‘ Schwingungen nicht mehr möglich ist [40].

Experimenteller Teil

Es wurden handelsübliche Chemikalien verwendet. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach üblichen Methoden. $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{CO}_3, \text{SO}_4$) wurde nach Literaturangaben präpariert [14, 15].

Darstellung von Halogenophthalocyaninatoindium(III), $[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). In einem Becherglas (200 ml) werden 6,60 g (29,8 mmol) Indiumtrichlorid bzw. 10,56 g (29,8 mmol) Indiumtribromid in 50 ml 1-Chlornaphthalin in der Siedehitze gelöst und anschließend mit 32,0 g (0,25 mol) Phthalodinitril versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Reaktionslösung schwarz-blau. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man das Gemisch etwa 2 h schwach sieden. Der Niederschlag von $[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ wird filtriert und in 100 ml Aceton 1 h gerührt, dann nochmals filtriert, mehrfach mit Aceton und Ether gewaschen und im Vakuum über Kaliumhydroxid getrocknet.

Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{ClInN}_8$ (662,32); C: 57,5 (ber.: 58,0); H: 2,30 (2,43); N: 16,34 (16,9); Cl: 5,29 (5,34)%.

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{BrInN}_8$ (706,72); C: 54,5 (ber.: 54,3); H: 2,41 (2,28); N: 15,65 (15,8); Br: 11,2 (11,3)%.

Darstellung einer Lösung von Tetra(n-butyl)ammonium-cis-dihydroxophthalocyaninato(2-)indat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]$. 1 g (1,51 mmol) $[\text{In}(\text{Cl})\text{pc}^{2-}]$ werden mit 3 ml einer methanolischen $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$ -Lösung (25%) in 35 ml Dichlormethan/Dioxan (6:1) 0,5 h zum Sieden erhitzt, dann heiß filtriert. Diese Lösung wird für alle weiteren Reaktionen jeweils frisch präpariert. Das Komplexsalz selbst ist nicht isoliert worden.

Darstellung von Tetra(n-butyl)ammoniumacidophthalocyaninato(2-)indat(III), $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ ($\text{X} = \text{O}_2\text{CO}_2, \text{O}_2\text{SO}_2, \text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{O}_2\text{CO}$). 35 ml der obigen Lösung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})^{\text{cis}}[\text{In}(\text{OH})_2\text{pc}^{2-}]$ werden mit Oxalsäure, Tetra(n-butyl)ammoniumhydrogensulfat, Brenzkatechin oder Ammoniumcarbammat (jeweils 2 g) versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Fällung des Komplexsalzes versetzt man die heiß filtrierte Lösung mit 10–20 ml Diethylether. Nach mehreren Tagen wird der blau-violette, kristalline Niederschlag von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{In}(\text{X})\text{pc}^{2-}]$ filtriert, mit einem Gemisch aus Aceton/Diethylether (1:3) und reinem Diethylether gewaschen und im Vakuum über Kaliumhydroxid getrocknet.

Analyse für $\text{X} = \text{Oxalat}$: $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{InN}_9\text{O}_4$ (956,82); C: 62,6 (ber.: 62,7); H: 5,56 (5,43); N: 13,10 (13,16)%.

$\text{X} = \text{Sulfat}$: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{InN}_9\text{O}_4\text{S}$ (964,82); C: 59,6 (ber.: 59,7); H: 5,50 (5,39); N: 12,98 (13,05)%.

$\text{X} = \text{Katechol}$: $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{InN}_9\text{O}_2$ (976,82); C: 66,3 (ber.: 66,3); H: 5,76 (5,73); N: 12,78 (12,89)%.

X = Carbonat: C₄₉H₅₂InN₉O₃ (928,82); C: 63,1 (ber.: 63,3); H: 5,56 (5,60); N: 13,50 (13,56)%.

MIR (X = C₆H₄O₂²⁻; ohne pc²⁻-Gerüstschwingungen): 608, 866, 1024, 1093, 1254, 1522 cm⁻¹.

RR(X = CO₃²⁻): 213, 348, 472, 578, 673, 740, 822, 937, 1027, 1102, 1134, 1193, 1209, 1294, 1331, 1397, 1419, 1440, 1495, 1512, 1583, 1604 cm⁻¹.

Instrumentelles

Spektren: UV-VIS-NIR-: Cary 5 der Fa. Varian; fest: KBr-Preßling; gelöst: CH₂Cl₂; 293 K. MIR-: Interferometer Genesis der Fa. ATI Mattson; KBr-Preßling, 293 K. FIR-: Interferometer IFS 66 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik, Polyethylen-Preßling, 293 K. Raman-: Vielkanal-Spektrometer U 1000 der Fa. Instruments S.A., Anregung durch die typischen Linien eines Ar⁺- und Kr⁺-Lasers; ~ 10 K [41]. FT-Raman-: Interferometer IFS 66 der Fa. Bruker Analytische Messtechnik. Anregung durch einen NdYAG-Laser (200 mW); ~ 10 K.

Röntgenographische Strukturbestimmung: Ein prismatischer Kristall von (¹¹⁵Bu₄N)[In(O₂CO)pc²⁻] der ungefähren Dimension 0,5×0,3×0,3 (in mm) wurde auf der Spitze einer Glaskapillare montiert und bei 173 K mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius mit MoKα-Strahlung (0,71069 Å) 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 4 < 2θ < 50°. Die Daten wurden hinsichtlich Hintergrund, Polarisation und Lorentzfaktor korrigiert. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst [42]. Im endgültigen Strukturmodell wurden die Lageparameter und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome (ausgenommen N15) mit full-matrix least-squares-Verfahren auf F² verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit einem „Riding-Modell“ an idealisierten Positionen im Abstand von 0,93 bis 0,96 Å mit isotropen Temperaturfaktoren berechnet. Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung findet man in Tab. 1. Weitere Einzelheiten sind hinterlegt [16]. Es wurden folgende Rechenprogramme verwendet: SHELXS-86 [43], SHELXL-93 [44]; die Zeichnungen wurden mit dem Programm DIAMOND [45] angefertigt.

Wir danken Frau U. Cornelissen und Frau K. Harmel für die Mitarbeit. Die Arbeit ist vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt worden.

Literatur

- [1] D. Colaitis, *C. R. Acad. Sci.* **1956**, 242, 1026.
- [2] D. Colaitis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 23.
- [3] K. Yoshihara, T. Shiokawa, M. Kishimoto, S. Suzuki, *Shitsuryo Bunseki* **1974**, 22, 231.
- [4] J. P. Linsky, R. P. Thomas, S. N. Ronald, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3131.
- [5] A. B. P. Lever, P. C. Minor, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4015.
- [6] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Alloys Comp.* **1993**, 200, L7.
- [7] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3809.
- [8] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2539.

- [9] J. Janczak, R. Kubiak, A. Jezierski, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3505.
- [10] G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1358.
- [11] B. Abmann, A. Franken, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 325.
- [12] B. Abmann, G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1708.
- [13] W. Kalz, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38 b, 470.
- [14] D. Haeger, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1988.
- [15] B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg, W. Kalz, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2539.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406761 angefordert werden.
- [17] H. Brand, J. Arnold, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 137.
- [18] V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, L. Gestaldi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 991.
- [19] A. DeCian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3162.
- [20] B. Moubaraki, M. Ley, D. Benlian, J.-P. Sorbier, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 379.
- [21] F. Gingl, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43 b, 445.
- [22] M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Struct. Bonding* [Berlin] **1995**, 82, 105.
- [23] G. Ostendorp, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 873.
- [24] M. S. Haghghi, C. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 73.
- [25] M. S. Haghghi, A. Franken, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49 b, 812.
- [26] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding* [Berlin] **1987**, 64, 1.
- [27] B. Cheng, M. K. Safo, R. D. Orosz, C. A. Reed, P. G. Debrunner, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1319.
- [28] W. R. Scheidt, I. Turowska-Tyrk, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1314.
- [29] M. J. Stillman, T. Nyokong, *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 1, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Eds.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989.
- [30] B. Abmann, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 766.
- [31] K. Schweiger, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1996.
- [32] J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 336.
- [33] J. E. Finholt, R. W. Anderson, J. A. Fyfe, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 43.
- [34] R. Eskenazi, J. Raskovan, R. Levitus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 521.
- [35] I. S. Ahuja, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, 3, 110.
- [36] K. Wieghardt, J. Eckert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 383, 240.
- [37] R. Ugo, F. Conti, S. Cenini, R. Mason, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1498.
- [38] R. W. Horn, E. Weissberger, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 3267.
- [39] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley and Sons, New York, 1978.
- [40] S. Sievertsen, H. Schlehahn, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1064.
- [41] W. Preetz, E. Parzich, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48 b, 1737.

- [42] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Universität Bari; M. C. Burla, G. Polidori, Universität Perugia; M. Camalli, CNR Rome, Italien; *SIR92, Semi-Invariants Representation Package*, 1992.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, 1985.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, 1993.
- [45] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, *DIAMOND*, Universität Bonn, 1996.