

NOTIZEN

**Planare Chelatodicarbonyliridium(I)-Komplexe:
Übergang zwischen „metallischer“ und „nicht-
metallischer“ Modifikation**

Planar Chelatodicarbonyliridium(I) Complexes: Transition
between „Metallic“ and „Nonmetallic“ Modifications

ROLF ADERJAN und HEIMO J. KELLER

Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **28b**, 500–501 [1973];
eingegangen am 11. April 1973)

iridium(I) complexes, columnar structure, cooperative
phenomena, one-dimensional metals

Polymorphie tritt unter Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle ebenso häufig auf wie in anderen Bereichen der Festkörperchemie. Besonders interessant sind solche Modifikationswechsel, bei denen eventuelle kooperative Eigenschaften der kristallisierten Substanzen beeinflusst werden, z.B. wenn durch die Strukturänderung intermolekulare Kontakte entstehen oder unterbunden werden. Relativ übersichtlich bleiben die Zusammenhänge bei Komplexen mit Kolumnarstruktur, die oft nur unter definierten Voraussetzungen als stabile Modifikation anfällt¹⁻⁵. Da nur sie starke intermolekulare Metall-Metall-Wechselwirkungen zuläßt, müssen darauf begründete kooperative Eigenschaften beim Übergang in eine Modifikation ohne Kolumnarstruktur verschwinden. Auf diese Problematik wurde kürzlich hingewiesen⁵. Die im folgenden vorgestellten Verbindungen treten ebenfalls mit und ohne Kolumnarstruktur auf. Da beide Erscheinungsformen leicht ineinander überführbar sind, eröffnet sich die Möglichkeit die Konsequenzen intermolekularer Metall-Metall-Wechselwirkungen auf die physikalischen und kooperativen Eigenschaften eindeutig vom physikalischen Verhalten der nahezu unbeeinflussten Einzelmoleküle abzugrenzen. Die Verbindungen sind die Ergebnisse des Versuchs durch Anbringen möglichst leicht polarisierbarer organischer Farbstoffe den Kriterien der Little'schen Modellverbindung⁶ nahezukommen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. KELLER, D-6900 Heidelberg, Anorg.-Chem. Institut der Univ. Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7.

Experimentelles

Es wurden die in Tab. I angegebenen Komplexe dargestellt und untersucht. Das Darstellungsverfahren wurde bereits früher ausführlich beschrieben⁷, wobei auch auf den Modifikationswechsel einer dieser Verbindungen hingewiesen wurde.

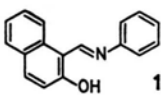
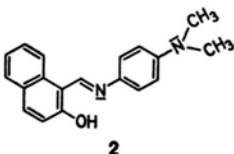
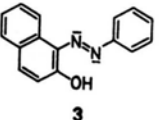
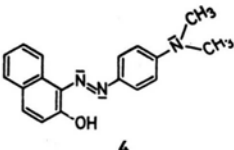
Ergebnisse und Diskussion

In verschiedenen früheren Arbeiten wurde darauf hingewiesen, daß auch Komplexe mit d^8 -konfiguriertem Zentralmetallion in der Lage sind, „eindimensional metallische“ Zustände in einer Kolumnarstruktur zu bilden⁵⁻⁷. Voraussetzung dafür ist, abgesehen von sterischen Bedingungen, lediglich ein ausreichend großer nephelauxetischer Effekt der Liganden, was schließlich zur Überlappung des leeren $d_x^2-y^2$ -Bandes mit dem voll besetzten d_z^2 -Band führt. Da „eindimensional-metallische“ Zustände eindeutig an Hand optischer Kriterien zu erkennen sind, läßt sich die nephelauxetische Wirkung des Liganden aus den optischen Spektren abschätzen, falls auch bei Variation der Liganden die Kolumnarstruktur erhalten bleibt⁵.

Wie die in Tab. I angegebenen Daten zeigen, gilt das jedoch nicht immer für Komplexe des Typs $(L-L)(CO)_2Ir(I)$, in denen L-L ein zweizähliger, einfach negativ geladener, organischer Ligand ist. Einige dieser Substanzen fallen in zwei verschiedenen Modifikationen an, von denen eine keinerlei Anzeichen intermolekularer Wechselwirkungen aufweist, während bei der anderen die Konsequenzen kooperativen Elektronenverhaltens bereits in den optischen Eigenschaften ausgeprägt sind. Daß selbst geringfügige Variation an dem organischen Ligandensystem einen spürbaren Einfluß auf die Stabilität der einen oder anderen Modifikation hat, erkennt man an der Tatsache, daß Verbindung **1** nur in einer metallischen Form, die Komplexe **2** und **3** in zwei Modifikationen und schließlich Komplex **4** nur in einer nicht metallischen Form auftritt. Beim Versuch, den nephelauxetischen Effekt mit den resultierenden kooperativen Eigenschaften zu vergleichen, muß zunächst sichergestellt sein, daß tatsächlich die kolumnarstrukturierte Form vorliegt, was ohne Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig möglich ist.

Diesem Nachteil des Auftretens zweier Modifikationen in dieser Komplexreihe stehen allerdings wesentliche Vorteile gegenüber. Geht man von den Komplexen ohne Kolumnarstruktur aus, so liegen

Tab. I. Dargestellte Komplexe des Typs (L-L) (CO)₂Ir(I). Die Liganden L-L-H sind in Spalte 1 angegeben.

Ligand L-LH	Metall	%C gef. (%C ber.)	%H gef. (%H ber.)	%N gef. (%N ber.)	νCo in KBr	Farbe Kristallform
 1	Ir(I)	45,9	2,6	2,8	2090s 2080s 2065sh 2000s	Kupferglänzende Nadeln Durchsicht gelb
		(46,2)	(2,4)	(2,8)		
 2	Ir(I)	46,7	3,2	5,1	2075s 2055sh 1995sh 2000s	Kupferglänzende Nadeln Durchsicht
		(46,9)	(3,2)	(5,2)		
		46,8	3,2	5,1	1980m 2065s 2055sh 2005s	gelb gelbe Kristalle
		(46,9)	(3,2)	(5,2)		
 3	Ir(I)	43,5	2,2	5,7	2100s 2080s 2065sh 2005s 1997sh	violette Nadeln grüner Metallglanz
		(43,6)	(2,2)	(5,6)		
		43,4	2,1	5,7	2095sh 2080sh 2070s 2030w 2000s	orangefarbene Nadeln
		(43,6)	(2,2)	(5,6)		
 4	Ir(I)	44,1	3,0	7,5	1995s 2070s	rote Nadeln
		(44,6)	(3,0)	(7,8)		

bei diesen nach den physikalischen Eigenschaften zu urteilen weitgehend isolierte monomere Einheiten im Gitter vor, deren optische Absorption gegenüber dem freien Farbstoff eine hypochrome Verschiebung erleidet, was die Wirkung der Ir(CO)₂-Gruppe als π-Akzeptor gegenüber dem organischen Liganden bestätigt.

Daß unmittelbar aus dem unterschiedlichen Festkörperverhalten des Polymorphen mit bzw. ohne Kolumnarstruktur der Anteil an kooperativen Phänomenen hervorgeht, sieht man daran, daß z.B. die tiefgefärbten Modifikationen der Komplexe [1-(Phenylazo)naphthalato-(2)]dicarbonyl-iridium(I) und [1-(4-Dimethylaminophenyl)iminomethylnaphthalato(2)] dicarbonyl-iridium(I) in Durchsicht gleichermaßen gelb gefärbt sind wie die ohne Kolumnarstruktur. Das *durchfallende* Licht ist jedoch bei den Kolumnarstrukturen *senkrecht* zur Kristallachse polarisiert. In Reflexion beobachtet man zusätzlich *parallel* zur Kristallachse linear polarisierten metallischen Glanz, der den kollektiven Effekten entlang der Zentralmetallatomkette zugeschrieben wird.

Wesentlich detailliertere Aussagen über die variiierende Elektronendichte am Zentralmetallkern der Polymorphen sind von Mößbauer-Untersuchungen zu erwarten, die zur Zeit durchgeführt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

¹ V. A. PALKIN, N. N. KUZ'MINA, V. E. GORBUNOV u. O. N. EVSTAFEVA, Zh. Neorg. Khim. **17**, 556 [1972].

² W. GITZEL, H. J. KELLER, H. H. RUPP u. K. SEIBOLD, Z. Naturforsch. **27b**, 365 [1972].

³ R. R. BARTKOWSKI u. B. MOROSIN, Physic. Rev. **B 6**, 4209 [1972].

⁴ T. W. THOMAS u. A. E. UNDERHILL, Chem. Soc. Rev. **1**, 99 [1972] und dort zitierte Literatur.

⁵ H. J. KELLER, R. LORENTZ, H. H. RUPP u. J. WEISS, Z. Naturforsch. **27b**, 631 [1972].

⁶ W. A. LITTLE, Physic. Rev. **A 134**, 1416 [1964]; J. Polymer Sci. **C 29**, 17 [1970].

⁷ R. ADERJAN, H. BREER, H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **28b**, 164 [1973].