Lithium-phthalocyaninato-chromat(O)-6-Tetrahydrofuran — ein paramagnetischer Chrom(O)-komplex

Von R. TAUBE und K. L. LUNKENHEIMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald
(Z. Naturforsch. **19 b**, 653 [1964]; eingegangen am 23. Mai 1964)

Durch Umsetzung mit Dilithiumbenzophenon in Tetrahydrofuran (THF) konnten die Übergangsmetall-phthalocyanine MePc (Me = Mn, Fe, Co, Ni; Pc = $C_{32}H_{16}N_8$) zu Verbindungen des Typs $Li[MePc] \cdot nTHF$ und $Li_2[MePc] \cdot nTHF$ reduziert werden^{1,2}. In Fortführung dieser Untersuchungen fanden wir, daß auch vom Chrom analoge Verbindungen darstellbar sind.

Definierte Chrom(III)- und Chrom(II)-phthalocyanine sind erst vor kurzem beschrieben worden³. Wir konnten durch Umsetzung von Chrom(III)-chlorid mit Dilithiumphthalocyanin (Li_2Pc) oder freiem Phthalocyanin (PcH_2) in siedendem Chinolin über ein Chinolinaddukt des Phthalocyaninato-chrom(III)-chlorids u. a. ein Phthalocyaninato-aquo-chrom(III)-chlorid ($CrPcCl \cdot H_2O$) gewinnen⁴, welches sich in Tetrahydrofuran mit Dilithiumbenzophenon reduzieren ließ.

$CrPcCl \cdot H_2O$ löst sich in Tetrahydrofuran nur wenig mit grüner Farbe. Gibt man zu einer Aufschlämmung der Verbindung in Tetrahydrofuran eine Lösung von Dilithiumbenzophenon im gleichen Lösungsmittel, so kann man — erkenntlich an der Änderung der Lösungsfarbe und der Bildung luftempfindlicher kristalliner Niederschläge — die Bildung von drei Reduktionsstufen beobachten:

1. Reduktionsstufe: Tintenblaue Lösung, braune Kristalle,
2. Reduktionsstufe: Violette Lösung, gelbe Kristalle,
3. Reduktionsstufe: Blauviolette Lösung, gelbgrüne Kristalle.

Durch Umsetzung einer filtrierten Lösung der 2. Reduktionsstufe mit überschüssigem Dilithiumbenzophenon in der Siedehitze ließ sich die letzte Reduktionsstufe in reiner Form darstellen. Die Verbindung bildet nadelförmige, in trockenem Zustand olivfarbene Kristalle, die sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind. An der Luft erfolgt Abspaltung von Tetrahydrofuran (Geruch!). Im blauen Rückstand ist kein Chlorid, wohl aber Lithium nachweisbar. Die quantitative Analyse ergab die Formel $Li_2CrPc \cdot 6 THF$.

Gef. Li 1,35 Cr 5,11 N 11,10 C 66,28 H 6,40
THF 41,8,

Ber. Li 1,37, Cr 5,14 N 11,08 C 66,53 H 6,38
THF 42,8.

Der Gehalt an Tetrahydrofuran wurde aus dem beim

Erhitzen der Substanz im Ölpumpenvakuum (1 mm Hg) auf 280°–300 °C eintretenden Gewichtsverlust bestimmt. Dabei erfolgt eine stufenweise Tetrahydrofuran-Abspaltung.

Die Substanz löst sich nur wenig in Tetrahydrofuran oder Acetonitril mit intensiv blauvioletter Farbe. Durch einen Überführungsversuch in Acetonitril konnte der Elektrolytcharakter der Verbindung nachgewiesen werden. Bei Anlegen einer Gleichstromspannung wandert der Träger der blauvioletten Lösungsfarbe — offensichtlich das $[CrPc]^{2+}$ -Ion — zur Anode.

Die Verbindung läßt sich in Tetrahydrofuran mit Jod unter Bildung einer grünen Lösung, wie sie für Chrom(III)-phthalocyanine charakteristisch ist, oxydieren. Dabei werden im Mittel 2,97 Atome Jod verbraucht.

Demnach kann man die Verbindung als Lithium-phthalocyaninatochromat(O)-6-Tetrahydrofuran bezeichnen.

Bei 293 °K wurde eine Grammsuszeptibilität $\chi_g = (+1,68 \pm 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ gemessen. Daraus errechnet sich ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,86 \pm 0,01 \text{ B.M.}$, das dem Nürspinwert von 2 ungepaarten Elektronen entspricht und die für einen Chrom(O)-Komplex zu erwartende gerade Gesamtelektronenzahl bestätigt. Die Verbindung stellt den ersten paramagnetischen Chrom(O)-Komplex dar. Nach der Ligandenfeldtheorie ist ein Gesamtspin $S=1$ im Grundzustand bei oktaedrischen d^6 -Komplexen nicht möglich^{5,6}. Wir fassen deshalb das $Li_2[CrPc] \cdot 6 THF$, ebenso wie die anderen reduzierten Übergangsmetall-phthalocyanine^{1,2}, als planaren low-spin-Komplex auf, bei dem durch die Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld der Symmetrie D_{4h} nur das $b_{1g}(dx^2 - y^2)$ -Orbital des Zentralatoms so stark destabilisiert wird, daß es für eine Elektronenbesetzung nicht mehr in Frage kommt. Durch Besetzung der verbleibenden vier 3d-Orbitale — die im Komplex die Molekelorbitale $e_g(dxz, dyz)$, $b_{2g}(dxy)$ und $a_{1g}(dz^2)$ bilden — mit den sechs Valenzelektronen des Chroms resultieren dann, wie gefunden, zwei ungepaarte Elektronen. Das Phthalocyanin-Anion Pc^{2-} wird als ein Ligand mit starkem Ligandenfeld betrachtet. Dafür sprechen u. a. außer EPR-Messungen am $CuPc$ ⁷ und den magnetischen Eigenschaften der anderen Übergangsmetall-phthalocyanine^{8–10} auch der relativ kleine Metall-Stickstoffabstand im Nickelphthalocyanin von 1,83 Å¹¹ (zum Vergleich Ni–N-Abstand im Nickelporphyrin: 1,96 Å)¹².

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. S. HERZOG danken wir herzlich für das gezeigte Interesse und die Überlassung der Institutsmittel, desgleichen Herrn Dipl.-Chemiker W. KALIES für die Durchführung der magnetischen Messung.

¹ R. TAUBE u. H. MUNKE, Angew. Chem. **75**, 639 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 477 [1963].

² R. TAUBE, M. ZACH, K. A. STAUSKE u. S. HEIDRICH, Z. Chem. **3**, 392 [1963].

³ J. A. ELVIDGE u. A. B. P. LEVER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1257.

⁴ R. TAUBE u. R. BERGER, unveröffentlicht.

⁵ J. S. GRIFFITH, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 1 [1956].

⁶ H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **11 a**, 884 [1956].

⁷ J. F. GIBSON, D. J. E. INGRAM u. D. SCHONLAND, Discuss. Faraday Soc. **26**, 72 [1958].

⁸ H. SENF u. W. KLEMM, J. prakt. Chem. **154**, 73 [1939].

⁹ B. N. FIGGIS u. R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] **1959**, 338.

¹⁰ R. HAVEMANN, W. HABERDITZL u. K.-H. MADER, Z. physik. Chem. **218**, 71 [1962].

¹¹ J. M. ROBERTSON u. L. WOODWARD, J. chem. Soc. [London] **1937**, 219.

¹² E. B. FLEISCHER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 146 [1963].