

Beiträge zur Chemie der Halosilan-Addukte, XI¹⁾

Bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexe des Siliciums. Darstellung, Struktur und Eigenschaften

Dieter Kummer* und Tarimala Seshadri

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH),
Englerstr. 11, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 28. September 1976

Die Bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexe 1–9 des Siliciums werden durch Reaktion der Base mit Diiodsilanen in Chloroform dargestellt. Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode wird durch die Synthese von Komplexen mit verschiedenen Substituenten am Si aufgezeigt. Die Komplexe sind ionisch. In Lösung und im Festkörper enthalten sie das *cis*-oktaedrische $[\text{SiXYphen}_2]^{2+}$ -Kation ($X, Y \neq \text{I}$). Ihre solvolytische Stabilität ähnelt der von entsprechenden Bis(bipyridin)-Komplexen. Sie ist abhängig von den Substituenten X und Y und läßt eine Korrelation mit den relativen Acceptorstärken der Silane zu. Sterische Faktoren sind ohne größere Bedeutung. IR-, ¹H-NMR-, UV-Spektren und Reaktionen werden mitgeteilt.

Contributions to the Chemistry of Halosilane Adducts, XI¹⁾

Bis(1,10-phenanthroline) Complexes of Silicon, Synthesis, Structure, and Properties

The bis(1,10-phenanthroline) complexes 1–9 of silicon are prepared by the reaction of the base with diiodosilanes in chloroform. The general applicability of the method is demonstrated by the synthesis of complexes with a variety of different substituents on silicon. The complexes are ionic. In solution and in the solid state they contain the *cis*-octahedral $[\text{SiXYphen}_2]^{2+}$ cation ($X, Y \neq \text{I}$). Their solvolytic stabilities are similar to those of the corresponding bis(bipyridine) complexes. They are dependant on the substituents X and Y. These properties may be related to the relative acceptor strength of the silanes. Steric factors appear to be of little importance. I. r., ¹H n. m. r., u. v. spectra, and reactions are reported.

Bis(2,2'-bipyridin)-Komplexe des Siliciums zeichnen sich durch ungewöhnliche Solvolysestabilität aus^{1–4)}. Sie unterscheiden sich darin von den Tetrakis(pyridin)-Komplexen, die ihnen von der Zusammensetzung her entsprechen, aber sehr solvolyseempfindlich sind⁵⁾. Dies legt die Frage nach den Eigenschaften von Bis(1,10-phenanthrolin)(phen)-Komplexen des Siliciums nahe, die den Bipyridin-Komplexen ähneln und damit ebenfalls die interessante Solvolysestabilität aufweisen sollten. Von Phenanthrolin-Verbindungen

¹⁾ X. Mittel.: D. Kummer, K. Gaißer und T. Seshadri, Chem. Ber. 110, 1950 (1977).

²⁾ D. Kummer und H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 279 (1973).

³⁾ D. Kummer und T. Seshadri, Angew. Chem. 87, 742 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 699 (1975).

⁴⁾ D. Kummer und T. Seshadri, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 129 (1977).

⁵⁾ U. Wannagat, K. Hensen und P. Petesch, Monatsh. Chem. 98, 1407 (1967); I. R. Beattie, T. Gilson, M. Webster und G. P. McQuillan, J. Chem. Soc. 1964, 238.

dieser Zusammensetzung ist bisher nur $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ dargestellt worden⁶⁾, dessen Struktur unbekannt geblieben ist. Wir fanden jetzt, daß die Darstellung von Bis(phen)-Komplexen nach der gleichen Methode möglich ist wie die der Bis(bipyridin)-Komplexe¹⁾. Dadurch sind zahlreiche Komplexe dieses Typs zugänglich geworden.

Darstellung

Bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexe des Siliciums bilden sich, wenn Diiodsilane SiXYI_2 mit zwei oder mehr mol 1,10-Phenanthrolin in CHCl_3 umgesetzt werden. Die Methode ist für die Darstellung einer Vielzahl von Komplexen mit verschiedenen Substituenten X und Y anwendbar. Einschränkungen der Synthese durch sterische und elektronische Gegebenheiten der Substituenten X und Y sind in den Beispielen 1–9 (Tab. 1, 2) nicht aufgefunden worden. Auch Komplexe mit wasserstoff- und organosubstituierten Silanen und Silanen mit raumbeanspruchenden Substituenten (X, Y = C_6H_5) werden ohne Schwierigkeiten gebildet. Dagegen entsteht ein Tris(phen)-Komplex in CHCl_3 oder $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ auch bei Verwendung von SiI_4 und eines großen phen-Überschusses nicht.

Struktur

Die Verbindungen entsprechen in ihrer Struktur den Bis(bipy)-Komplexen^{1–4)}. In Lösung liegen *cis*-oktaedrische Kationen der Zusammensetzung $[\text{SiXYphen}_2]^{2+}$ (¹H-NMR-Spektren) und Iodid-Anionen vor (Abb. 1). Letztere lassen sich gegen andere Anionen austauschen (Säule, s. u.). Eine mögliche Ausnahme bildet der Komplex $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ (X, Y = I) (5). Für diesen ist in Dimethylformamidlösung auch die Bildung des Komplexations $[\text{Si}(\text{DMF})_2\text{phen}_2]^{4+}$ denkbar (vgl. Lit.¹⁾). Die ¹H-NMR-Spektren gestatten keine sichere Unterscheidung zwischen beiden Möglichkeiten. Allgemein weisen die ¹H-NMR-Spektren der Bis(phen)-Komplexe (s. Abb. 2) weitgehende Analogie zu den Spektren diamagnetischer oktaedrischer Bis(bipy)-Komplexe von Übergangsmetallen⁷⁾ auf. Die Zuordnungen sind bei genügender Trennung der Signale aufgrund der spezifischen Spinaufspaltungen leicht möglich. Die Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

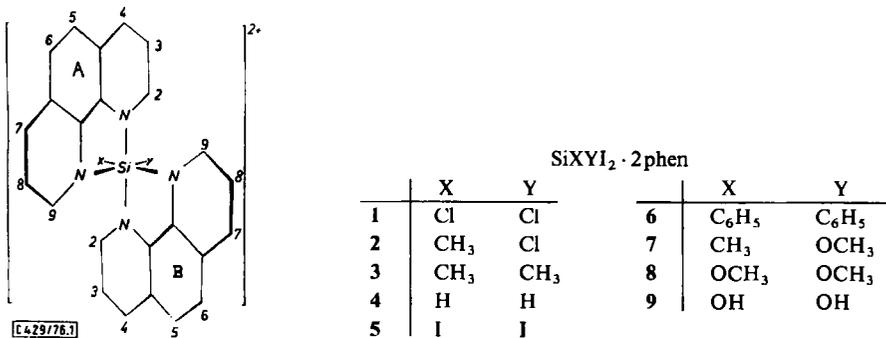


Abb. 1. Molekülgeometrie von $[\text{SiXYphen}_2]^{2+}$ -Kationen

⁶⁾ U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch und F. Vielberg, *Monatsh. Chem.* **98**, 1415 (1967).

⁷⁾ J. D. Miller und R. H. Prince, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 519.

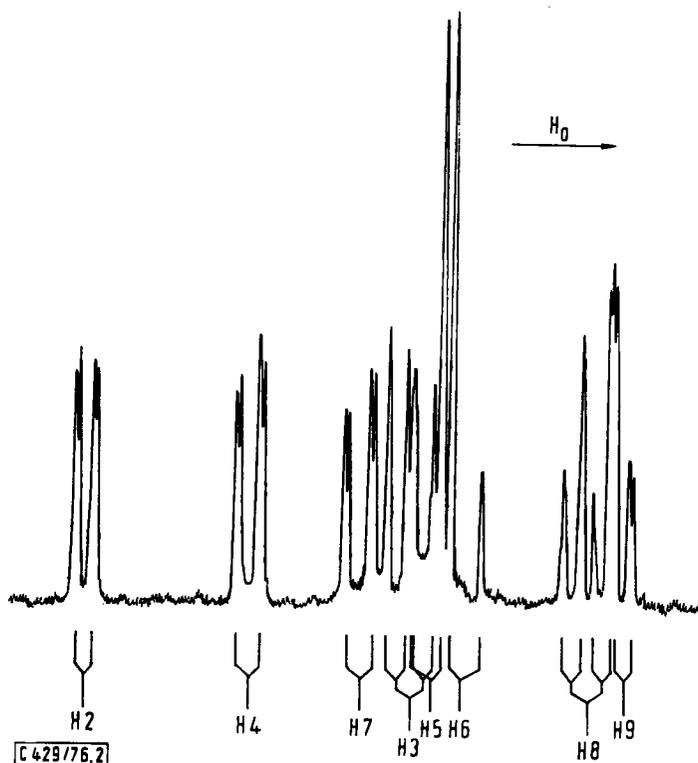


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (1) (60 MHz, Methanol/Nitromethan 1:1)

Die Bestimmung der Molekülstrukturen im Festzustand ist schwieriger, da dafür nur die Festkörper-IR-Spektren zur Verfügung stehen. Im Hinblick auf phen-Banden sind die Spektren sehr ähnlich. Sie weisen das Vorliegen von Silan-Komplexen durch typische Bandenverschiebungen gegenüber der freien Base (s. u.) nach. Banden von Phenanthrolium-halogeniden als möglichen Hydrolyseprodukten fehlen. Besonders charakteristisch für die Komplexbildung ist die kurzweilige Verschiebung der Ringschwingungen $[\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})]$ des Phenanthrolins bei $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 2), wie sie auch bei Mono(phen)-Komplexen gefunden wird⁸⁾. Typisch für die Komplexe ist auch die kurzweilige Verschiebung der phen-Bande bei 616 cm^{-1} (ebene Gerüstdeformationsschwingung) und das Auftreten von zwei etwa gleich starken Banden zwischen 880 und 850 cm^{-1} (starke Bande von phen bei 840 und Satelliten bei 850 cm^{-1} , $\gamma(\text{CH})$). Als Beispiel sind nachfolgend die entsprechenden Banden von $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (1) denen von phen · H₂O gegenübergestellt: $\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$: 1 1639 w, 1618 m, 1580 m, 1521 s, 1490 w; phen · H₂O 1617 m, 1589 m, 1562 m, 1503 s, 1494 m; $\gamma(\text{CH})$: 1 885 s, 852 s, 844 m; phen · H₂O 882 w, 851 s; Gerüstdeform.: 1 667 m, 659 m; phen · H₂O 621 m.

⁸⁾ D. Kummer und H. Köster, in Vorbereitung.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexen des Siliciums $\text{SiXY}_2 \cdot 2 \text{phen}$. τ -Werte (TMS als innerer Standard)^{a)}. Nummerierung der Atome s. Abb. 1

Verb. X Y Solvens	1 Cl Cl Methanol/ Nitromethan (1:1)	2 CH ₃ Cl Methanol/ Nitromethan (1:1)	5 I I [D ₇]DMF	7 CH ₃ OCH ₃ Methanol/ Nitromethan (1:1)	8 OCH ₃ OCH ₃ Methanol/ Nitromethan (9:1)	9 OH OH Wasser/ Methanol (2:1)	phen Methanol/ Nitromethan (1:1)
phen A							
2-H	-0.56	-0.14	-0.84	-0.03	-0.13	-0.14	0.97
3-H	1.12	1.17	1.00	1.23 ^{b)}	1.25	1.24	2.41
4-H	0.29	0.37	-0.05	0.44 ^{b)}	0.43	0.44	1.82
5-H	1.26	1.31	1.00	1.35 ^{b)}	1.36	1.35	2.40
6-H	1.40	1.46	1.14	1.49 ^{b)}	1.49	1.49	2.40
7-H	0.88	0.96 ^{b)}	0.49	1.07 ^{b)}	1.02	1.01	1.82
8-H	2.05	2.03-2.30 ^{e)}	^{d)}	2.14 ^{b)}	2.16	2.18	2.41
9-H	2.27	2.03-2.30 ^{e)}	1.93	2.20-2.31 ^{e)}	2.43	2.48	0.97
phen B							
2-H	-0.56	-0.50	-0.84	-0.03	-0.03	-0.14	
3-H	1.12	1.17	1.00	1.19 ^{b)}	1.25	1.24	
4-H	0.29	0.37	-0.05	0.42 ^{b)}	0.43	0.44	
5-H	1.26	1.31	1.00	1.34 ^{b)}	1.36	1.35	
6-H	1.40	1.46	1.14	1.48 ^{b)}	1.49	1.49	
7-H	0.88	0.98 ^{b)}	0.49	1.01 ^{b)}	1.02	1.01	
8-H	2.05	2.03-2.30 ^{e)}	^{d)}	2.20-2.31 ^{e)}	2.16	2.18	
9-H	2.27	2.41	1.93	2.63	2.43	2.48	
Verschiedene Reste							
		SiCH ₃ 8,73		SiCH ₃ 9,15	SiOCH ₃ 6,85		

Die Multiplizitäten der phen-Signale entsprechen bis auf 5-H und 6-H denen des freien 1,10-Phenanthrolins. Wegen der Nichtäquivalenz von 5-H und 6-H in den Bis-Komplexen treten deren Signale als AB-Multipletts auf. Die Werte der Kopplungskonstanten der einzelnen Komplexe stimmen überein. Für I und phen betragen sie in Hz: J(2,3) 5,6; J(2,4) 1,2; J(3,4) 8,4; J(5,6) 9,1; J(7,8) 8,0; J(7,9) 1,6; J(8,9) 5,4; phen (Methanol/Nitromethan 1:1): J(2,3) = J(8,9) 4,4; J(2,4) = J(7,9) 1,8; J(3,4) = J(7,8) 8,2.

^{a)} Verb. 3, 4 und 6 (X = Y = CH₃, CH₃; H, H; C₆H₅, C₆H₅) wegen Lösungsschwierigkeiten nicht gemessen.

^{b)} Zuordnung zu Ligand X oder Y nicht gesichert.

^{c)} Multiplett höherer Ordnung.

^{d)} Verdeckt durch Lösungsmittel.

Tab. 2. Charakteristische IR-Frequenzen von Bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexen SiXY₂ · 2 phen (Nujolverreibungen, cm⁻¹)

Verb.	X	Y	Bereiche ^{a)} und Zuordnungen ¹¹⁾				Gerüst- deform. ^{e)}	600–250 cm ⁻¹ (Ligand und Si–Halogenschwing.)
			1700–1480 cm ⁻¹ ν(Ring) ^{b)} (C=C, C=N)	γ(CH) ^{e)}	900–600 cm ⁻¹ ^{d)}	γ(CH) ^{e)}		
1	Cl	Cl	1639 w, 1618 m	885 s, 852 s	778 w	758 s, 728 m	667 m	578 m, 548 s, 539 s
			1580 m, 1521 s 1490 w					
2	CH ₃	Cl	1637 w, 1611 m	880 s	(820 s (νSiCH ₃))	750 s, 722 m	660 m	568 w, 532 w, 521 w
			1580 m, 1522 s 1490 w					
3	CH ₃	CH ₃	1630 w, 1611 m	875 s, 850 sh	(829 s (νSiCH ₃))	741 s, 719 s	656 s	530 w, 512 w, 458 w
			1580 m, 1519 m 1490 w					
4 ^{d)}	H	H	1630 m, 1612 m	879 s, 876 sh	829 m, 795 sh	750 vs, b (+CHCl ₃)	658 s	565 w, 531 m, 510 m
			1578 s, 1518 s 1485 w					
5	I	I	1632 m, 1613 m	879 s, 858 s	778 w	748 s, 739 s	663 m	571 w, 531 m, 523 m
			1576 s, 1510 s 1490 m					
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1632 m, 1612 m	872 s, 852 s	828 w, 791 w	740 vs, b (+CHCl ₃)	660 m	568 w, 537 s, 518 s
			1580 s, 1518 s 1490 m					

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	X	Y	1700–1480 cm^{-1} $\nu(\text{Ring})^b$ (C=C, C=N)	$\gamma(\text{CH})^c$	Bereiche ^{a)} und Zuordnungen ¹⁾ 900–600 cm^{-1} ^{d)}	$\gamma(\text{CH})^c$	Gerüst- deform. ^{e)}	600–250 cm^{-1} (Ligand und Si–Halogenschw.)
7 ^{b)}	CH ₃	OCH ₃	1635 m, 1614 m 1580 s, 1520 s 1490 m	879 s, 847 s 837 sh	(831 s, 801 s (νSiCH_3) 785 sh, 774 sh 769 w (699 s (νSiC) (660 s (νSiO)))	743 s, 720 sh 713 s	652 m 642 m	568 w, 532 m, 514 w 503 m, 460 s, 444 s 412 s, 391 m, 340 m 305 sh, 295 w, 279 w
8 ^{b)}	OCH ₃	OCH ₃	1631 m, 1616 m 1578 s, 1520 s 1484 m	879 s, 858 sh 850 s	827 w, 790 w 775 w (732 s, 690 s $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}\text{SiO}$)	754 s, 750 s 718 s, 713 sh	660 w	569 w, 535 w, 526 m 521 m, 510 m, 480 s 462 m, 453 m, 439 w 422 m, 358 m, 304 w 280 w
9 ^{b)}	OH	OH	1633 w, 1616 m 1580 m, 1520 s 1490 m	879 s, 847 s	(826 sh, 818 s 791 s, 781 s SiOH)	750 s, 720 s 712 s	661 m 654 sh	570 w, 520 s, 511 m 480 s, 460 w, 449 w 425 w, 397 m, 352 m 328 w, 300 m, 295 sh
	phen. -2H ₂ O		1617 m, 1589 m 1562 m, 1503 s 1494 m	882 w, 851 s	779 w	738 s, 722 w 708 w	621 m	512 w, 502 w, 414 w

^{a)} Innerhalb der Bereiche sind alle Banden des Spektrums angegeben. — ^{b)} Schultern nicht angegeben. — ^{c)} $\gamma(\text{CH})$ = nichtebene Deformationsschwingungen.
^{d)} Mögliche Zuordnungen. — ^{e)} Ebene Gerüstdeformationsschwingungen. — ^{f)} Weitere Banden ^{d)}: 2068 s, b(νSiH); 988 s (δSiH); 909 s (ρSiH). — ^{r)} νCO ^{d)}: 1058 vs. — ^{h)} νCO ^{a)}: 1092 vs. — ⁱ⁾ νOH ^{a)}: 3340 s, b.

Eine Reihe weiterer Banden tritt unterhalb 550 cm^{-1} auf, die Ligandschwingungen (phen) zugeordnet werden. Bei Si-halogenhaltigen Komplexen ($X = \text{Cl}, \text{I}$) können in diesem Bereich zusätzlich Si-Halogenvalenzschwingungen liegen. Wegen dieser Bandenüberlagerungen sind weitergehende Aussagen zur Molekülstruktur der festen Verbindungen (*cis*- oder *trans*-Komplexe) über die Si-Halogenvalenzschwingungen nicht möglich. Da sich die Strukturen der gelösten Bis(phen)- und Bis(bipy)-Verbindungen entsprechen, ist jedoch anzunehmen, daß auch die Strukturen der festen Verbindungen übereinstimmen, d. h. daß in den festen Bis(phen)-Komplexen *cis*-oktaedrische $[\text{SiXYphen}_2]^{2+}$ -Kationen vorliegen.

Eine Ausnahme kann $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ (**5**) bilden (s. o.), für das neben der *cis*-oktaedrischen Konfiguration die Möglichkeit $[\text{Siphen}_2]^{4+}\text{I}_4^-$ in Betracht kommt. Das IR-Spektrum der Verbindung läßt keine eindeutige Entscheidung zu. Im Bereich zwischen 250 und 450 cm^{-1} tritt eine starke Bande bei 390 cm^{-1} auf, die bei Feuchtigkeitszutritt verschwindet. Es bildet sich $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (**9**) (s. u.). Diese Bande ließe sich (neben anderen benachbarten Banden) einer SiI-Valenzbande zuordnen. Sie liegt allerdings im Bereich der Ringdeformationsschwingungen von phen, denen sie ebenfalls zugeordnet werden kann. Auch der Befund, daß kurzfristig nach dem Lösen der Substanz in Methanol/Nitromethan (1:1) $^1\text{H-NMR}$ -Signale (2-H bei $\tau = -1.01$ und 4-H bei 0.22) beobachtet werden, die wegen ihrer großen Tieffeldverschiebungen dem *cis*-oktaedrischen $[\text{SiI}_2\text{phen}_2]^{2+}$ zugeordnet werden können, ist wegen möglicher Umlagerungen beim Lösen kein Nachweis für das Vorliegen der Struktur im festen Zustand. Die entsprechenden Werte für $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (**1**) liegen bei $\tau = -0.56$ und 0.29 . Bei Bis(bipy)-Komplexen wurde gezeigt, daß die Tieffeldverschiebungen der entsprechenden bipy-Protonen in der Substituentenreihenfolge (am Si) $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ zunehmen^{1,4}). Für das SiI_2 -Derivat wird daher die größte Tieffeldverschiebung erwartet. Die Signale verschwinden innerhalb weniger Minuten. Sie gehen in die von $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (**8**) über, das sich quantitativ bildet. UV-Untersuchungen bestätigen diesen Befund. Unmittelbar nach dem Lösen in Methanol wird die phen-Bande von 265 nm , die bei Komplexbildung langwellig verschoben wird (s. nächster Abschnitt), mit einem λ_{max} -Wert beobachtet (Tab. 3), der die Werte aller anderen beschriebenen Komplexe übertrifft. In Analogie zu den UV-Spektren von Bis(bipy)-Komplexen des Si^{4+} wird dies für einen Komplex $[\text{SiI}_2\text{phen}_2]^{2+}$ (oder $[\text{Siphen}_2]^{4+}$, der aber durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen werden kann) erwartet. Innerhalb von Minuten geht das ursprüngliche UV-Spektrum dann in das von $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (**8**) über. Zur eindeutigen Klärung der Struktur des festen $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ sind weitere Untersuchungen notwendig.

Die Ergebnisse zeigen, daß das früher dargestellte $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ ⁶⁾ nicht zu der hier beschriebenen Klasse der Bis(phen)-Komplexe gehört. Seine Eigenschaften (Farbe, Reaktion mit Methanol, Wasser) unterscheiden sich grundlegend von denen des oben besprochenen $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ (**5**).

UV-Spektren

Die Komplexbildung wird auch durch charakteristische Änderungen des UV-Spektrums von phen nachgewiesen. Die Spektren der Komplexe stimmen bis auf die Absolutwerte

der Bandenlagen überein. Sie ähneln den Spektren von phen-Übergangsmetallkomplexen⁹⁾. Besonders typisch ist die langwellige Verschiebung der phen-Bande von 265 nm, die wesentlich größer ist (10–25 nm) als bei Übergangsmetallkomplexen (bis 10 nm). Die phen-Bande bei 231 nm, die bei Übergangsmetallen kaum Veränderungen erfährt, wird dagegen kurzwellig verschoben (bis 10 nm) (Tab. 3). Zusätzlich treten in allen Spektren zwei weitere kleinere Maxima im langwelligen Bereich bei 305–311 und 319–326 nm ($\epsilon = 1.6 - 1.0 \cdot 10^4$) auf. In Tab. 3 sind die beiden Hauptbanden angegeben. Im Vergleich zu den Bis(bipy)-Komplexen des Siliciums sind die Veränderungen der Bandenlagen von phen bei der Komplexbildung geringer. Ähnliches wird bei Übergangsmetallkomplexen gefunden⁹⁾. Für das Phenanthrolinium-Ion sind die Lagen dieser beiden Banden ähnlich¹⁰⁾.

Tab. 3. UV-Daten von $\text{SiXYI}_2 \cdot 2\text{phen}$ -Komplexen (in Methanol)

	X	Verb. ^{a)} Y	λ_{max} (nm)		$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	Cl	Cl	220	286	5.6
2	CH ₃	Cl	221	284	5.7
5	I	I ^{b)}	^{c)} 290		—
7	CH ₃	OCH ₃	224	280	5.4
8	OCH ₃	OCH ₃	223	281	5.4
9	OH	OH	223	279	5.6
	phen		231	265, 287 sh	3.0

^{a)} 3, 4 und 6 sind in Methanol nicht stabil.

^{b)} Unmittelbar nach dem Lösen gemessen. Innerhalb einiger min geht das Spektrum in das von 8 über.

^{c)} Nicht gemessen.

Die Form der Bande im Bereich von 280 nm und die genauen λ_{max} -Werte lassen jedoch eine sichere Unterscheidung zwischen Komplexen und Phenanthrolinium-Ion (als möglichem Solvolyseprodukt) zu. Die Bandenform entspricht bei den Si-Komplexen völlig derjenigen der Übergangsmetallkomplexe (Abb. s. Lit.¹⁰⁾). Die λ_{max} -Werte der Bande bei 280 nm zeigen eine geringe, aber deutliche Abhängigkeit von den beiden Substituenten am Silicium. Substituenten, die die Acceptorfähigkeit des Silans erhöhen, bewirken dabei eine größere langwellige Verschiebung. Die vorliegenden Ergebnisse reichen für weitergehende Folgerungen jedoch nicht aus.

Eigenschaften

Solvolysereaktionen

Bis(phen)-Komplexe entsprechen in ihren Solvolyseseigenschaften weitgehend den früher beschriebenen Bis(bipy)-Komplexen des Siliciums¹¹⁾, deren ungewöhnliche Solvolysbeständigkeit sie teilen. Wenn mindestens ein Substituent (X, Y) Chlor oder eine über Sauerstoff an Silicium gebundene Gruppe ist, lassen sich Lösungen in Methanol oder Wasser ohne schnelle Solvolyse unter Komplexabbau erhalten (25°C). Bei halogensub-

⁹⁾ K. Sone, P. Krumholz und H. Stammreich, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 777 (1955).

¹⁰⁾ J. M. Kruse und W. W. Brandt, *Anal. Chem.* **24**, 1306 (1952); P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3487 (1951).

¹¹⁾ H. H. Perkampus und W. Rother, *Spectrochim. Acta*, Part A **30**, 597 (1974).

stituierten Komplexen ist daher Substitution unter Erhalt des Komplexes zu den Methoxo- (in Methanol) und Hydroxoderivaten (in Wasser) möglich. Für die Geschwindigkeit dieser Substitutionsreaktionen wird eine Abhängigkeit von X und Y gefunden, die den Ergebnissen bei Bis(bipy)-Komplexen entspricht. Gleiches gilt für die Solvolysereaktionen unter Abbau der Komplexkoordination. Die früher gegebene Diskussion¹⁾ dieser Abhängigkeiten trifft daher auch für Bis(phen)-Komplexe zu.

Substitutionen unter Erhalt des Komplexes verlaufen in der Reihenfolge der Substituenten X, Y leichter:



Die Dichlorverbindung benötigt zur Methoxosubstitution Monate, die Methylchlorverbindung Stunden und die Diiodverbindung Minuten (alle in Methanollösung bei 25°C). Phenanthrolinium-halogenid wird während dieser Reaktionsphase nicht gebildet. Die Reaktionen gestatten die einfache präparative Darstellung von $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (8), $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (9) und $[\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{phen}_2]\text{I}_2$ (7) aus $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ (5) bzw. $[\text{SiCH}_3\text{Clphen}_2]\text{I}_2$ (2) in hoher Ausbeute. Sie verlaufen in Methanol und Wasser schneller als der Komplexabbau, der daher bei den halogensubstituierten Verbindungen nicht meßbar ist. Diese sind stets schon teilweise oder ganz in die substituierten Komplexe übergeführt, bevor die Abbaureaktion eintritt. Die Abbaureaktion ist daher in diesen Fällen teilweise oder ganz auf die entsprechend substituierten Komplexe zurückzuführen. Die Messungen lassen jedoch Aussagen über die Mindestbeständigkeit der halogenhaltigen Komplexe in den beiden Lösungsmitteln gegenüber der Abbaureaktion zu. Für die Abbaugeschwindigkeit in Methanol ergibt sich wie bei den Bis(bipy)-Komplexen folgende Reihenfolge in Abhängigkeit von den Substituenten X, Y:



Bei den drei letzten Verbindungen ist die Empfindlichkeit so groß, daß Methanollösungen nicht mehr erhalten werden können (25°C).

Neben den geschilderten Substitutionsreaktionen mit Wasser und Methanol dürften die Verbindungen zahlreiche weitere Substitutionsreaktionen eingehen. Eine interessante, im Zusammenhang mit der Darstellung gefundene Reaktion ist die Umsetzung von $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ (5) mit Tetrachlorethan. Mehrtägiges Erwärmen der Reaktionspartner führt zu Halogenaustausch und Bildung von $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (1) in hoher Ausbeute. Diese Darstellung weist $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ als vielseitig verwendbare Ausgangsverbindung für weitere substituierte Komplexe aus.

Anionenaustausch

In Bestätigung der Struktur ist ein Austausch der beiden Iodid-Anionen der Komplexe über Anionenaustauschersäulen oder doppelte Umsetzungen möglich, wenn die Verbindungen stabile Lösungen bilden. So wurde $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (1) in Methanollösung durch doppelte Umsetzung mit NaClO_4 und durch Austausch über Säulen (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) in hoher Ausbeute in $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{An}_2$ (An: ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) übergeführt.

Alle Iodid-Verbindungen sind farbig (Tab. 4). Die Farbe dürfte ähnliche Ursachen haben wie bei den analogen Bis(bipy)-Komplexen. Sie ist wahrscheinlich durch charge transfer-Übergänge zwischen den Iodid-Anionen und den Kationen und bei Komplexen mit

Wasserstoff- oder Organogruppen zusätzlich durch intraionische Übergänge im Komplexation bedingt¹⁾. Nähere Untersuchungen dazu liegen noch nicht vor.

Mit den neuen Verbindungen ist nach den Bis(bipy)-Komplexen eine weitere Komplexklasse des Siliciums aufgefunden worden, die sich durch ihre ungewöhnliche Solvolysebeständigkeit auszeichnet. Bei einem Vergleich mit den entsprechenden Bis(bipy)-Komplexen zeigt sich sowohl für die Substitutionsreaktionen der SiCl-Gruppen wie auch für die Komplexabbaureaktionen eine erhöhte Beständigkeit der Phenanthrolinkomplexe. So benötigt die Umsetzung von $[\text{SiCH}_3\text{Clphen}_2]_2$ (**2**) in Methanol zum Methoxoderivat bei 25°C Stunden, die entsprechende Umsetzung von $[\text{SiCH}_3\text{Clbipy}_2]_2$ Minuten. $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]_2$ liegt auch nach einem Monat in Methanollösung unverändert vor. Gleiches wird für $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{phen}_2]_2$ (**8**) beobachtet. Die Gründe dafür dürften in der höheren Donorstärke von phen gegenüber Silanen⁸⁾ liegen. Zusätzlich kann auch die bessere sterische Abschirmung der Bis(phen)-Komplexe eine Rolle spielen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 457 (Nujolverreibungen, CsI-Fenster). – UV-Spektren: Hitachi-Perkin Elmer EPS 3 T. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 56/60 (60 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz). – Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien Dr. Pascher, Bonn, und A. Bernhardt, Elbach.

Ausgangsverbindungen: 1,10-Phenanthrolin wurde durch Entwässern von 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (Merck, p. a.) bei 100°C i. Ölpumpenvak. in Gegenwart von P₂O₅ und anschließende Vakuumsublimation erhalten. Die eingesetzten Diiodsilane standen zur Verfügung¹⁾. Chloroform wurde über Molekularsieb 4 Å getrocknet und auf eine Mischung von SiCl₄ · bipy und bipy gegeben. Von dieser Lösung wurde es für die Umsetzungen abkondensiert.

Darstellung der Komplexe: Die in CHCl₃ gelösten Komponenten wurden nach der für Bis(bipy)-Komplexe gegebenen Vorschrift zusammengegeben¹⁾. Phenanthrolin wurde stets mit ≈ 10% Überschuß eingesetzt. Die Verbindungen fielen meist sofort nach Zusammengeben der Komponenten in hoher Ausbeute pulverförmig aus (80–90%). Aus dem Filtrat fiel der Rest dann praktisch vollständig aus. Etwas langsamer war die Reaktion bei Ph₂SiI₂, die etwa 12 h erforderte. Alle Ansätze wurden daher erst nach mindestens 12–14stündigem Rühren aufgearbeitet. Für die Bildung der reinen Bis(phen)-Komplexe ist eine wesentliche Voraussetzung, daß das Iodsilan sehr langsam zur phen-Lösung getropft wird (unter Rühren). Erfolgt die Zusammengabe zu schnell, so bildet sich teilweise der Mono-phen-Komplex, der sich auch mit überschüssigem phen nicht mehr zum Bis(phen)-Komplex umsetzt.

Als Beispiel sei die Darstellung von SiCl₂I₂ · 2phen (**1**) angegeben: 2.16 g (6.12 mmol) SiCl₂I₂ in 20 ml CHCl₃ wurden langsam unter Rühren in der früher beschriebenen Apparatur¹⁾ zu 2.45 g (13.4 mmol) in 20 ml CHCl₃ gelöstem Phenanthrolin gegeben. Es fiel ein rotbrauner Niederschlag aus. Nach zweitägigem Rühren wurde filtriert, dreimal mit rückkondensiertem CHCl₃ gewaschen und der Niederschlag 5 h bei 70°C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 3.9 g $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]_2 \cdot x\text{CHCl}_3$ ($x = 0.5 - 1$) (≈ 75%). Zur weiteren Reinigung und zur Entfernung des Chloroforms, das von der Verbindung (ebenso wie von den übrigen Komplexen) hartnäckig festgehalten wird, so daß die völlige Entfernung durch Vakuumtrocknung auf Schwierigkeiten stößt, wurde die Substanz in Methanol/Nitromethan (2:1) aufgenommen, die Lösung filtriert, die Verbindung mit Ether ausge-

fällt, abfiltriert, dreimal mit Ether gewaschen und bei 110°C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Dabei wird der lösungsmittelfreie Komplex erhalten (¹H-NMR, IR, Analyse). Eine gleiche Reinigung ist bei [SiCH₃Clphen₂]₂ (2) möglich, wenn die Ausfällung mit Ether wenige min nach dem Lösen in Methanol/Nitromethan durchgeführt wird. Festes SiI₄ · 2phen (5) ist gegenüber Methanol, in dem es sich nur wenig löst, erstaunlich stabil. Eine Probe wurde 30 min mit Methanol behandelt. Dann wurde das Methanol abfiltriert, der Rückstand zweimal mit Methanol und dreimal mit Ether gewaschen und anschließend bei 110°C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Das IR-Spektrum stimmte mit dem der Ausgangsverbindung überein. Dagegen fehlte die CHCl₃-Bande bei 750 cm⁻¹. Die Analyse zeigte ebenfalls ein CHCl₃-freies Präparat an, das gegenüber der Ausgangssubstanz etwas Iod verloren hatte.



Tab. 4. Elementaranalysen

Name	Farbe	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
			Cl	I	N
1 Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid ^{a)}	rot	[C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Si]I ₂ (713.2)	Ber. 9.94 Gef. 10.19	35.59 36.11	7.87 7.89
2 Chloro(methyl)bis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid ^{a)}	rot	[C ₂₅ H ₁₉ ClN ₄ Si]I ₂ (692.8)	Ber. 5.12 Gef. 5.03	36.64 36.55	8.09 8.11
	rot	[C ₂₅ H ₁₉ ClN ₄ Si]I ₂ · ½ CHCl ₃ (768.4)	Ber. 13.84 Gef. 13.60	33.03 32.92	7.29 7.20
3 Dimethylbis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid	gelb	[C ₂₆ H ₂₂ N ₄ Si]I ₂ · ¼ CHCl ₃ (702.2)	Ber. — Gef. —	36.14 35.71	7.98 8.04
4 Dihydrobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid	braun	[C ₂₄ H ₁₈ N ₄ Si]I ₂ (644.3)	Ber. — Gef. —	39.39 38.27	8.70 8.65
5 Siliciumtetraiodid-bis(1,10-phenanthrolin)	braun	C ₂₄ H ₁₆ I ₄ N ₄ Si · CHCl ₃ (1015.5)	Ber. — Gef. —	49.99 50.87	5.52 5.60
6 Bis(1,10-phenanthrolin)diphenylsilicium(IV)-diiodid	orange-gelb	[C ₃₆ H ₂₆ N ₄ Si]I ₂ · ⅓ CHCl ₃ (836.3)	Ber. — Gef. —	30.35 30.60	6.70 6.67
7 Methoxo(methyl)bis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid	gelb	[C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Si]I ₂ (688.4)	Ber. — Gef. —	36.87 37.04	8.14 8.23
8 Dimethoxobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid	gelb	[C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ Si]I ₂ (704.4)	Ber. — Gef. —	36.03 36.22	7.95 8.08
9 Dihydroxobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid	gelb	[C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ Si]I ₂ (676.3)	Ber. — Gef. —	37.53 38.28	8.28 8.20
Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diperchlorat	farblos	[C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Si](ClO ₄) ₂ (658.3)	Ber. 21.54 Gef. 21.05	—	8.51 8.60
Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-dinitrat	gelblich	[C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Si](NO ₃) ₂ (583.4)	Ber. 12.15 Gef. 12.12	—	14.41 14.47
Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-dichlorid	farblos	[C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Si]Cl ₂ (530.3)	Ber. 26.74 Gef. 26.07	—	10.57 10.38

^{a)} Aus Methanol gefällt.

Im Gegensatz zu $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ reagiert $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{bipy}$ momentan mit Methanol zu $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-bipy}_2]\text{I}_2$ ¹¹.

Die Komplexe ohne SiO- oder Si-Halogenbindungen ($[\text{SiMe}_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ usw.) sind in Methanol nicht beständig genug, um durch eine Umfällung von CHCl_3 befreit zu werden. Analysen der Verbindungen sind bis auf die im Text angegebenen Werte in Tab. 4 zusammengefaßt.

Methoxo(methyl)bis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid (7): 620 mg $[\text{SiCH}_3\text{Clphen}_2]\text{I}_2$ (2) (0.89 mmol) wurden in 150 ml Methanol unter Zusatz von 10 ml Nitromethan gelöst und 14 h bei 30°C gerührt (nach ¹H-NMR völliger Umsatz). Durch Zusatz von Ether wurde die Methoxoverbindung gefällt, dann wurde dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen und bei 110°C 6 h i. Ölpumpenvak. getrocknet. Gelbes Pulver, 450 mg (0.65 mmol, 73%).

Dimethoxobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid (8): 810 mg $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{CHCl}_3$ (5 · CHCl_3) (0.80 mmol) wurden mit 20 ml Methanol bei 30°C versetzt. Es trat zunächst keine sichtbare Lösung der Substanz ein. Nach 2 h hatte sich jedoch alles gelöst. Die nunmehr gelbe Lösung wurde langsam mit 30 ml Ether versetzt. Dabei fielen orange-gelbe Nadeln aus. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, die Kristalle wurden dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und bei 110°C 6 h i. Ölpumpenvak. getrocknet: 430 mg (0.61 mmol, 76%).

Dihydroxobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diiodid(9): 500 mg $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{CHCl}_3$ (5 · CHCl_3) (0.49 mmol) wurden in einem Wägeglas offen an der Luft stengelassen. Nach etwa 30 min traten HI-Nebel auf, und die braune Substanz wurde langsam gelb. Nach 6 h wurde der einheitlich gelbe Rückstand mit 100 ml Methanol aufgenommen, 10 min gerührt, abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Ether ausgewaschen und 6 h bei 110°C i. Ölpumpenvak. getrocknet: 220 mg (0.32 mmol, 66%).

Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-diperchlorat (1, ClO₄ statt I)

a) *Doppelte Umsetzung*: 350 mg **1** (0.49 mmol) in 20 ml Methanol/Nitromethan (1:1) wurden mit 250 mg NaClO_4 (2.05 mmol) in 20 ml Methanol versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein kristalliner, helloranger Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und nach den oben beschriebenen Methoden aufgearbeitet (127 mg). Aus der Mutterlauge konnten durch Zugabe von 80 ml Ether weitere 80 mg der gleichen Verbindung erhalten werden (insgesamt 0.31 mmol, 65%). Das ausgefällte Produkt enthält Nitromethan, das auch durch Erwärmen bis zur beginnenden Zersetzung (125°C) i. Ölpumpenvak. nicht entfernt werden kann. Lösen in Aceton und anschließendes Ausfällen mit Ether ergibt ein lösungsmittelfreies Produkt. Bei dieser Art der Darstellung wird Iodid nicht vollständig durch Perchlorat ersetzt.

$[\text{SiCl}_2\text{phen}_2](\text{ClO}_4)_{1.9}\text{I}_{0.1}$ (661.1) Ber. Cl 20.92 I 1.92 N 8.47 Gef. Cl 20.78 I 1.74 N 8.52

Die Farbe der Verbindung ist auf die Anwesenheit von Iodid zurückzuführen. Das reine Perchlorat ist farblos (s. b). Wiederholungen der Umsetzung führten zum gleichen Ergebnis.

b) *Ionenaustausch*: 190 mg **1** (0.27 mmol) in 30 ml Aceton/Methanol (3:1) wurden durch eine Merck Lewatit MP 5080-Austauschersäule (Perchloratform, Methanol) geschickt. Zu der erhaltenen Lösung wurde langsam Ether gegeben. Dabei fielen farblose feine Kristalle von **1**, ClO_4 statt I, aus. 125 mg (0.19 mmol, 70%). Analyse s. Tab. 4. — IR (cm^{-1}): ClO_4^- 1100–1070 vvs, b (ν_3); 620 s (ν_4); die übrigen Banden stimmen mit denen von **1** überein.

Reaktion von $\text{SiI}_4 \cdot 2\text{phen}$ (5) mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan: 2.5 g **5** (4.66 mmol) in 10 ml Tetrachlorethan wurden zu 4.0 g phen (22.0 mmol) in 25 ml Tetrachlorethan gegeben. Es fiel trotz des Überschusses an phen nur der 1:2-Komplex aus [IR, ¹H-NMR einer Probe: in Methanol-Lösung (Zusatz von Nitromethan) wird das Spektrum von $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{phen}_2]\text{I}_2$ (**8**) erhalten]. Die Reaktionslösung mit dem überschüssigen phen wurde 8 Tage auf 90°C erhitzt. Dabei wurde der rote Niederschlag braunschwarz. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und der Rückstand dreimal mit

30 ml CH_2Cl_2 (jeweils zurückkondensiert) gewaschen. 3.4 g (3.8 mmol, 82%, bezogen auf die nachfolgende Formel). Das IR-Spektrum stimmt mit dem von **1** überein.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{I}_{3,4}\text{N}_4\text{Si}$ (890.9) Ber. C 32.36 H 1.81 Cl 7.96 I 48.43 N 6.29
Gef. C 32.93 H 1.95 Cl 8.26 I 48.92 N 6.34

Da die Verbindung kein Lösungsmittel enthält ($^1\text{H-NMR}$) und das Kation $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]^{2+}$ spektroskopisch nachgewiesen ist, liegt die Verbindung $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_{3,4}$ vor, in der das überschüssige Iod wahrscheinlich als Polyiodid gebunden ist. Ionenaustauschreaktionen (s. u.) stimmen damit überein. Bei der Bildungsreaktion findet Halogenaustausch zwischen Komplex und Lösungsmittel statt. Die Bildung von Polyiodid geht wahrscheinlich auf Iodabspaltung aus den gebildeten iodhaltigen Ethanderivaten zurück. Es ist bekannt, daß Komplexe dieses Typs leicht Iod unter Bildung von Polyhalogeniden addieren⁴⁾.

Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-dinitrat (**1**, NO_3 statt **I**): Eine Lösung von 1.25 g $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_{3,4}$ (vorhergehende Darstellung) (1.4 mmol) in 150 ml Methanol/Nitromethan (1:1) wurde über eine Lewatit MP 5080-Austauschersäule (Nitratform, Methanol) gegeben. Die erhaltene dunkelbraune Lösung (250 ml) wurde auf 30 ml eingengt, mit 1.5 g Aktivkohle (Merck p. a.) behandelt, filtriert und langsam mit 15 ml Ether versetzt. Kristalliner, gelblicher Niederschlag, 500 mg $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2](\text{NO}_3)_2$ (0.86 mmol, 61%) (Analyse s. Tab. 4, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit dem von **1** überein). Aus der Mutterlauge wurde mit weiteren 150 ml Ether 150 mg Substanz ausgefällt. Diese Fraktion enthält ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) neben dem Dinitrat 20–30% $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{phen}_2]^{2+}$ (Solvolyseprodukt), das als leicht lösliche Substanz auf diesem Wege von der Hauptmenge des Dinitrats abgetrennt werden kann. — IR (cm^{-1}): NO_3^- 1745 w (Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_4$); 1370–1330 vs, b (ν_3); 830 m (ν_2 , scharfe Einzelbande); die übrigen Banden stimmen mit denen von **1** überein.

Dichlorobis(1,10-phenanthrolin)silicium(IV)-dichlorid (**1**, Cl statt **I**): 300 mg (0.34 mmol) $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{I}_{3,4}$ in 10 ml Methanol/Nitromethan (1:1) wurden über eine Merck Lewatit MP 5080-Austauschersäule (Chloridform, Methanol) gegeben. Die erhaltene hellbraune Lösung wurde auf 5 ml eingengt und dann mit 20 ml Ether versetzt. Dabei fiel $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]\text{Cl}_2$ teils flockig, teils ölig aus. 100 mg (0.19 mmol, 55%). IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Produkts stimmen überein mit denen von **1**. Zu der Mutterlauge wurden weitere 100 ml Ether gegeben. Dabei ließen sich nochmals 65 mg Festsubstanz isolieren. Diese enthielt neben $[\text{SiCl}_2\text{phen}_2]^{2+}$ $[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{phen}_2]^{2+}$ (Solvolyseprodukt, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Die neuen Komplexe haben keine einheitlichen Schmelz- und Zersetzungspunkte. Die Untersuchungen zur Solvolysegeschwindigkeit wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durchgeführt. Die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen von Ausgangskomplexen, Methoxoderivaten und Phenanthroliniumsalzen gestatten eine einfache Beobachtung des zeitlichen Verlaufs dieser Reaktionen. Qualitative Abschätzungen der Beständigkeit der festen Komplexe lassen die zeitlichen Änderungen der IR-Spektren der Komplexe zu, die der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden. Die Ausgangsverbindungen und ihre Folgeprodukte unterscheiden sich in ihren IR-Spektren charakteristisch.

[429/76]