

Optische und elektrische Eigenschaften kristalliner Chelatodicarbonyliridium(I)-Komplexe

R. Aderjan, H. J. Keller und H. H. Rupp

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1367–1370 [1974]; eingegangen am 14. März 1974)

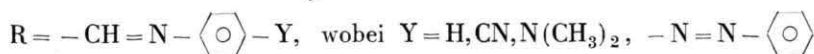
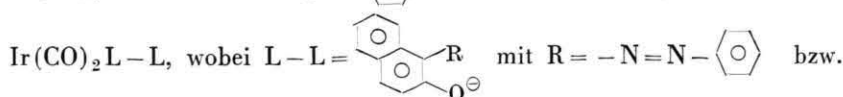
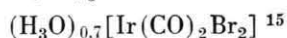
Optical and Electric Properties of Crystallized Chelatodicarbonyliridium(I) Complexes

A series of complexes crystallizing in a columnar structure were prepared. They have the stoichiometry $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{ClL}$ and $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L-L}$, where L = monodentate neutral organic base and L-L = mononegative bidentate organic ligand. UV-VIS-spectra and conductivity measurements at variable temperatures show that with increasing size of the ligand system, the intermolecular metal interactions strongly diminish. Therefore these systems are inconvenient as possible exciton superconductors.

Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften von Komplexen mit Kolumnarstruktur haben in den letzten Jahren erneut erhebliches Interesse gefunden^{1–5}. Dafür verantwortlich war nicht zuletzt die nahe Verwandtschaft einiger dieser Komplexverbindungen mit dem Modell eines „excitonischen“ Hochtemperatursupraleiters, das vor einigen Jahren von Little präsentiert wurde^{6, 7}. Einige neuere Arbeiten befassen sich mit der experimentellen Verwirklichung dieser Vorhersage^{8–10}. Auf der Suche nach geeigneten Modellverbindungen haben wir u. a. eine Vielzahl von Chelatodicarbonyliridium(I)-Komplexen dargestellt, von denen die meisten Vertreter in Kolumnarstruktur anfallen und alle Anzeichen kollektiver Phänomene – wie z. B. langwellige „charge-transfer“-Absorptionen – besitzen^{11–14}. Als Grundlage für

eine zukünftige, gezielte Darstellung von „Hochtemperatursupraleiter“-Modellverbindungen war es zunächst notwendig festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen den Festkörpereigenschaften der kolumnarstrukturierten Komplexe und bestimmten Parametern der monomeren Komplexe, wie räumlicher Bedarf der Gitterbausteine, Donor- bzw. Akzeptorneigung der Liganden u. a. besteht. Nur wenn es gelingt, diese Beziehung wenigstens qualitativ zu erfassen, eröffnet sich ein Weg, „maßgeschneiderte“ Moleküle mit bestimmten Festkörpereigenschaften zu synthetisieren. Bei den hier diskutierten Iridium-Komplexen wurden zum einen bevorzugt sterische Aspekte berücksichtigt, während zum anderen die elektronendonierenden bzw. -akzeptierenden Fähigkeiten der Ligandensysteme als Parameter variiert wurden. Zu diesem Zweck wurden die Komplexe mit folgender Stöchiometrie untersucht:



Optische Spektren

Als grobe Richtlinie bei präparativen Arbeiten zur gezielten Darstellung von Komplexen mit mög-

lichst starken intermolekularen Metallwechselwirkungen hatten wir früher die starke optische „charge-transfer“-Absorption bzw. die zur Metallkette parallele linear-polarisierte „metallische“ Reflexion der kristallinen Verbindungen als Kriterium verwendet¹⁴. In Abb. 1–3 sind einige typische UV-VIS-Spektren von Dicarbonyliridium(I)-Komplexen mit

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

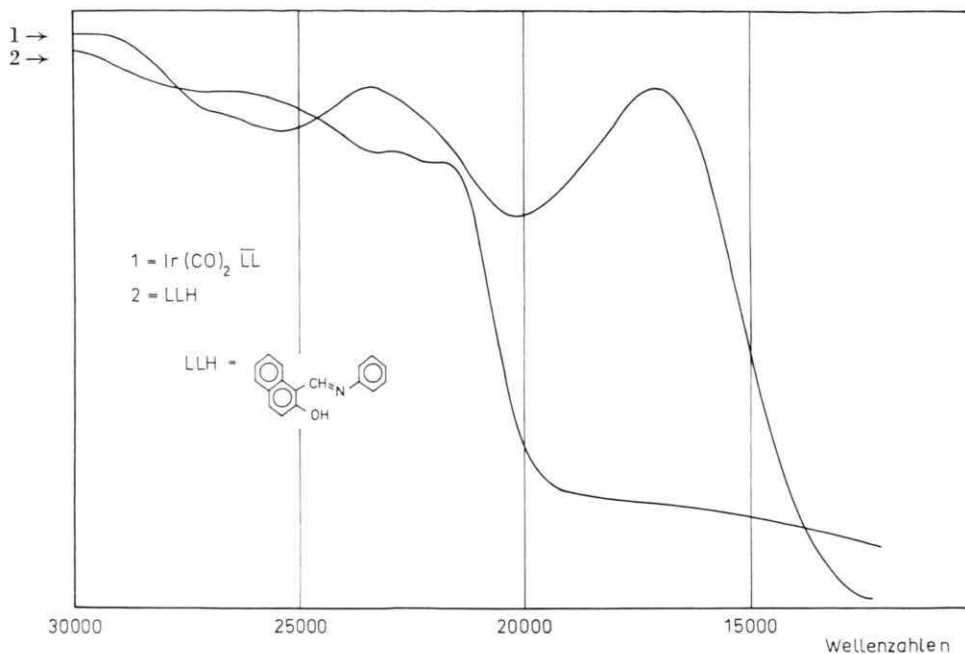


Abb. 1. Optisches Absorptionsspektrum eines KBr-Preßlings von [1-(Phenyliminomethyl)-naphtholato-(2)]dicarbonyliridium(I) (1) und des freien Liganden (2) im Bereich von 30 000–10 000 cm⁻¹.

Kolumnarstruktur aufgezeichnet. Dabei zeigt die Abb. 1 die charakteristischen Unterschiede, die allgemein zwischen den Absorptionen des freien Liganden L–LH und den Spektren des kolumnarstrukturierten Dicarbonyliridium(I)-Komplexes auftreten.

Während die Absorptionen der in einer Matrix isolierten monomeren Komplexeinheiten gegenüber dem freien Liganden hypsochrom verschoben sind, findet sich in Festkörpern mit Kolumnarstruktur und starken intermolekularen Wechselwirkungen

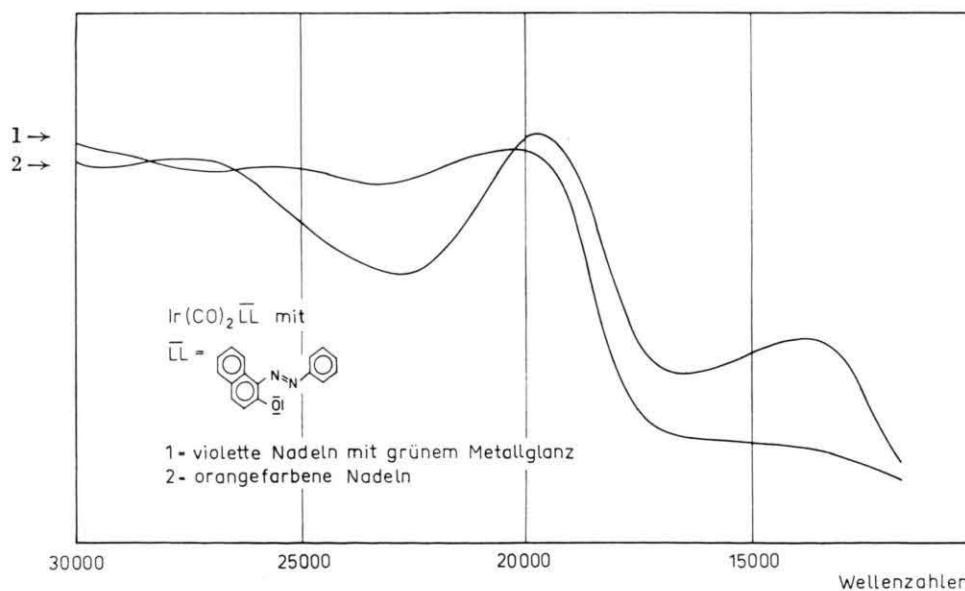


Abb. 2. Optisches Absorptionsspektrum eines KBr-Preßlings von [1-(Phenylazo)-naphtholato-(2)]dicarbonyliridium(I) in der „metallischen“ (1) bzw. „nichtmetallischen“ (2) Modifikation.

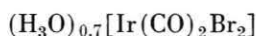
eine langwellige „charge-transfer“-Bande, die den sichtbaren Bereich beherrscht¹⁴. In dem angegebenen Beispiel liegt ihr Maximum bei $17\,000\text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 2 zeigt die typischen Spektren zweier verschiedener Modifikationen eines Komplexes des Typs $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}-\text{L}$, von denen eine Form intermolekulare Metall-Wechselwirkungen zuläßt, während die andere Modifikation praktisch voneinander isolierte Komplexeinheiten enthält. Gerade an diesem Beispiel werden die Folgen des kollektiven Verhaltens in der kolumnarstrukturierten Form besonders deutlich.

Abbildung 3 schließlich gibt den Eindruck, wie sich die unterschiedliche Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen im Spektrum der polykristallinen Proben bemerkbar macht.

Es zeigt sich somit, daß auch in Komplexen mit Kolumnarstruktur und sehr ausgedehnten aromatischen Liganden merkliche intermolekulare Metall-Wechselwirkungen auftreten können.

Den relativ scharfen Absorptionsbanden dieser Verbindungen stehen sehr intensive und bis weit in den IR-Bereich ausgedehnte Absorptionen von polykristallinen Proben der Verbindung $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und der „mixed-valence“-Verbindung



gegenüber. Diese sind im IR-Bereich noch so intensiv, daß die üblichen Schwingungsspektren nur unter Schwierigkeiten aufgenommen werden können. Demnach muß zwischen „eindimensional-metallischen“ Festkörpern und Festkörpern mit eindimensionalen kooperativen Eigenschaften unterschieden werden. Der Begriff „eindimensionales Metall“ müßte solchen Komplexen vorbehalten bleiben, bei denen das Maximum der „charge-transfer-Absorption“ aufgrund der Delokalisierung der Metallelekttronen bis weit ins Infrarot verschoben ist und deren Absorption außerdem sehr breit wird¹⁶. An diesen Verbindungen sollte der eindimensional-metallische Zustand durch komplementäre physikalische Messungen nachweisbar sein^{17–20}. Die Komplexe mit relativ scharfen „charge-transfer“-Banden, die noch im sichtbaren Bereich liegen, zeigen zwar kollektives Verhalten, jedoch ist kein metallischer Zustand nachzuweisen.

Elektrische Leitfähigkeit

An Preßlingen der dargestellten Komplexe haben wir die Gleichstromleitfähigkeit mit einer Zweielektrodenmethode bei Raumtemperatur, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, sowie der des flüssigen Heliums gemessen. Dabei interessierte in diesem Zusammenhang nur die Größenordnung der

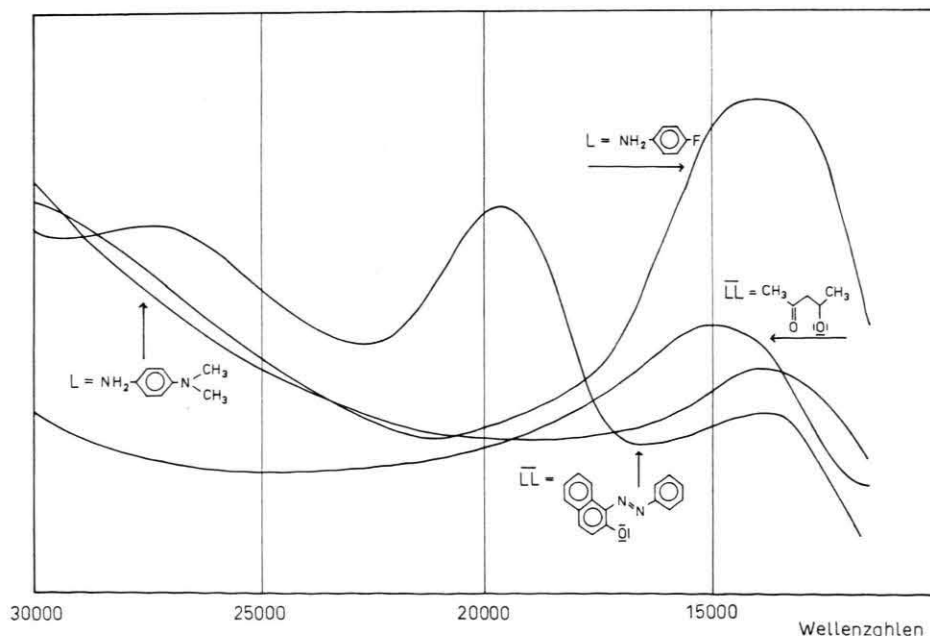


Abb. 3. Optisches Absorptionsspektrum von KBr-Preßlingen verschiedener Dicarbonyliridium(I)-Komplexe mit Kolumnarstruktur.

Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit, denn bekanntlich sind die Ergebnisse derartiger Messungen sehr stark abhängig von der Herstellung der Preßlinge, dem Elektrodenmaterial, der angelegten Spannung usw.^{21–24} und damit nur mit erheblichem Aufwand reproduzierbar zu gestalten. Bei Raumtemperatur zeigen nur die Verbindungen $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und $(\text{H}_3\text{O})_{0.7}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]$ ²⁵ eine relativ gute Leitfähigkeit von etwa $1 [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$. Sobald man in diesen Verbindungen eine Carbonylgruppe durch einen der angegebenen organischen Liganden ersetzt, sinkt die Leitfähigkeit durchweg auf 10^{-8} bis $10^{-9} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ab. Beim Abkühlen auf 77°K zeigt keiner der Komplexe eine Leitfähigkeit, die größer als $10^{-8} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ist. Schon weit oberhalb der Temperatur des flüssigen Heliums schließlich konnten wir mit unserer Meßanordnung keinen Stromdurchgang mehr nachweisen, d. h. die Leitfähigkeit wird kleiner als $10^{-10} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$. Alle untersuchten Verbindungen zeigen somit eindeutig Halbleiterverhalten mit positivem Temperaturkoeffizienten.

Diskussion der Ergebnisse

Die optischen Spektren und Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß von den untersuchten Verbindungen lediglich $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und $(\text{H}_3\text{O})_{0.7}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]$ „eindimensional-metallischen“ Charakter aufweisen.

Bei Einführung größerer Liganden in diesen Systemen bleibt zwar eine gewisse Elektronendelokalisation entlang der Metallketten erhalten, aber die

Leitfähigkeit geht um mindestens acht Zehnerpotenzen zurück. Offensichtlich verringert sich die Überlappung der d-Orbitale entlang der Iridiumketten aufgrund der zunehmenden sterischen Hinderung durch die Liganden. Die Donorfähigkeiten des Liganden spielen gegenüber den sterischen Einflüssen nur eine untergeordnete Rolle.

Hinweise auf Excitonen-Supraleitfähigkeit haben sich somit nicht ergeben. Über eine ebenfalls unerwartet geringe Leitfähigkeit wurde übrigens kürzlich berichtet: Kristalline Polyene mit konjugierten Doppelbindungen weisen alle Anzeichen kollektiver Phänomene auf, sind aber nur schwach elektrisch leitend²⁶.

Es erscheint uns somit als wenig aussichtsreich, durch Einführung immer ausgedehnter Ligandensysteme in derartigen, kolumnarstrukturierten Übergangsmetallkomplexen, jemals eine genügend hohe Konzentration an beweglichen Ladungsträgern zu erreichen, die zur Ausbildung von Excitonen-Supraleitfähigkeit notwendig ist. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, beschäftigen wir uns derzeit mit der Synthese von kristallinen Übergangsmetallkomplexen mit mehreren parallelen, nicht entarteten Leitfähigkeitssträngen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad-Godesberg, sowie der Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerken AG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

¹ J. R. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **4**, 159 [1962].

² J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* **10**, 11 [1965].

³ K. Krogmann, *Angew. Chem.* **81**, 10 [1969].

⁴ T. W. Thomas u. A. E. Underhill, *Chem. Soc. Rev.* **1**, 99 [1972].

⁵ H. R. Zeller, *Adv. Solid State Phys.* **13** [1973].

⁶ W. A. Little, *Phys. Rev. A* **134**, 1416 [1964].

⁷ W. A. Little, *J. Polymer. Sci. C* **29**, 17 [1970].

⁸ E. B. Jagubskii u. M. L. Khidekel, *Russ. Chem. Rev.* **41**, 1001 [1972].

⁹ H. J. Keller, R. Lorentz, H. H. Rupp u. J. Weiss, *Z. Naturforsch.* **27b**, 631 [1972].

¹⁰ T. Winkler, C. Mayer, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2351 [1972].

¹¹ R. Aderjan, H. Breer, H. J. Keller u. H. H. Rupp, *Z. Naturforsch.* **28b**, 164 [1973].

¹² R. Aderjan u. H. J. Keller, *Naturforsch.* **28b**, 500 [1973].

¹³ H. J. Keller, D. Nöthe u. H. H. Rupp, *Z. Naturforsch.* **26a**, 2066 [1972].

¹⁴ R. Aderjan, Dissertation Univ. Heidelberg 1973.

¹⁵ L. Malatesta u. F. Canziani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 81 [1961].

¹⁶ P. Bruesch u. F. Lehmann, *Solid State Comm.* **10**, 579 [1972].

¹⁷ D. Kuse u. H. R. Zeller, *Phys. Rev. Letters* **27**, 1060 [1971].

¹⁸ H. P. Geserich, H. D. Hausen, K. Krogmann u. P. Stampfl, *Phys. Stat. Sol. (a)* **10**, 537 [1972].

¹⁹ H. H. Rupp, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1937 [1972].

²⁰ W. Rüegg, D. Kuse u. H. R. Zeller, *Phys. Rev. B* **8**, 952 [1973].

²¹ F. N. LeCrone, M. J. Minot u. J. H. Perlstein, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 173 [1972].

²² A. E. Underhill, D. M. Watkins u. R. Pethig, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **88**, 1269 [1973].

²³ P. S. Gomm u. A. E. Underhill, *J. C. S. Dalton* **1972**, 334.

²⁴ H. P. Fritz u. H. J. Keller, *Z. Naturforsch.* **20b**, 1145 [1965].

²⁵ L. T. Burabow, R. N. Stepanowa, M. L. Khidekel u. J. F. Tschegoleff, *Dokl. Akad. Nauk. UdSSR* **203**, 819 [1972].

²⁶ G. Wegner, *Die Makromolekulare Chemie* **164**, 35 [1972].