

Fig. 1. Struktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}_2\text{tBu}_2)]$ **2** im Kristall [4]. Abstände: Fe-Fe 274.0(1), P-P 205.9(3), Fe-P 221.2–223.2(2) pm.

dung in **2** mit ca. 206 pm deutlich kürzer als eine P-P-Einfachbindung in Oligophosphanen; sie ist fast so lang wie die P-P-Bindung im stabilen Diphosphen $\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3)_2$ (203 pm)^[1]. Die Klassifizierung des Liganden P_2tBu_2 in **2** als Diphosphen erscheint damit gerechtfertigt.

Um eine 18-Elektronen-Bilanz für jedes Eisenatom zu erreichen, muß das Diphosphen als 6-Elektronen-Ligand fungieren (ein π -Elektronenpaar und zwei σ -Elektronenpaare). Nach Hoffmanns Isolobal-Analogie^[6] $[(\text{CO})_3\text{Fe}]^{\ominus} \longleftrightarrow \text{CH}$ und $\text{RP}^{\oplus} \longleftrightarrow \text{CH}$ läßt sich der Komplex **2** als Abkömmling des Tetrahedrans $(\text{CH})_4$ betrachten.

Eingegangen am 30. September 1982 [Z 163]

- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; siehe aber auch A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *ibid.* **104** (1982) 5820; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4941; E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 2.
- [2] M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) 31; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* **94** (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 411.
- [3] P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1609.
- [4] Monoklin, $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 1543.5(2)$, $b = 1543.1(2)$, $c = 853.9(1)$ pm, $\beta = 91.34(1)^\circ$, $Z = 4$, 3336 Reflexe, R (anisotrop, ohne H-Atome) = 0.051. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50242, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Vgl. B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 3103.
- [6] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711 (Nobel-Vortrag).

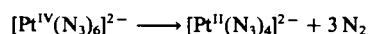
Photochemische Vierelektronen-Redoxreaktion von Hexaazidoplatinat(IV)**

Von Arnd Vogler* und Joachim Hlavatsch

In vielen Übergangsmetallkomplexen laufen intramolekulare Photoredoxreaktionen ab, bei denen ein Ligand ein Elektron auf das Metall überträgt (Einphoton-Einelektron-Redoxreaktion). Dagegen sind nur wenige lichtinduzierte Zweielektronenübertragungen bekannt. Solche Reaktionen finden im Zusammenhang mit der Photosynthese oder der photochemischen Wasserspaltung zunehmendes Interesse^[1]. Reduktive Eliminierungen sind besonders einfache

intramolekulare Zweielektronen-Redoxreaktionen von Metallkomplexen. Dabei werden zwei Liganden oxidativ abgespalten, und das Metall wird durch die Ligandenelektronen um zwei Einheiten reduziert. Einige Reaktionen dieses Typs wurden auch als photochemische Prozesse beobachtet^[2] (Einphoton-Zweielektronen-Redoxreaktion). Wir berichten nun über zwei aufeinanderfolgende reduktive Photoeliminierungen (Zweiphotonen-Vierelektronen-Redoxreaktion). Dabei wird Pt^{IV} über Pt^{II} zu Pt^0 reduziert, während insgesamt vier Liganden oxidativ abgespalten werden.

Das Komplexion $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, erstmals von Beck et al. hergestellt und charakterisiert^[3], hat eine Charge-Transfer- $(\text{N}_3 \rightarrow \text{Pt})$ -Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 308$ nm ($\epsilon = 37\,154$)^[3]. Bestrahlung von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ in CH_2Cl_2 ($\lambda = 314$ nm) führte zur Photolyse des Komplexions. Im gesamten Absorptionsbereich des Ions zwischen 590 und 285 nm^[4] nahm die Extinktion bei allen Wellenlängen im gleichen Verhältnis ab. Gleichzeitig bildeten sich in der Lösung Gasblasen aus Stickstoff. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß die Photolyse gemäß



stattfindet. Die Extinktionsabnahme wird dadurch erklärt, daß die Absorption des primären Photolyseproduktes $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ im gesamten Absorptionsbereich sehr viel kleiner ist als die von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[3]. Bei vollständiger Lichtabsorption ($A \geq 2$) von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ verläuft die Photolyse nach nullter. Ordnung. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 314$ nm beträgt die Quantenausbeute $\phi = 0.27$.

Wurde die Bestrahlung fortgesetzt, färbte sich die Lösung durch Abscheidung von kolloidalem Platin schwarz. Im Absorptionsspektrum wurde dadurch eine Extinktionszunahme hervorgerufen, die mit abnehmender Wellenlänge wuchs, wie dies für die Lichtstreuung durch die Kolloidteilchen erwartet wird. Gleichzeitig hielt die Bildung von Stickstoffblasen an. Außerdem wurde Azid freigesetzt, das über seinen Fe^{III} -Komplex quantitativ spektrophotometrisch bestimmt wurde^[2a]. Nach diesen Beobachtungen findet folgende Sekundärphotolyse statt:



Die gleichen Resultate wurden auch bei direkter Photolyse von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ ^[3] in einem getrennten Experiment erhalten. Die Quantenausbeute für die Photolyse von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ beträgt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 314$ nm, $\phi = 0.17$.

Die Bildung von kolloidalem Platin während der Photolyse von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ und von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ interessiert auch im Zusammenhang mit der heterogenen Katalyse durch metallisches Platin. Es ist bekannt, daß die katalytische Aktivität mit abnehmender Größe der Kolloidteilchen zunimmt^[1]. Die Photolyse von Azidoplatinat-Komplexen könnte eine bessere Steuerung der Teilchengröße ermöglichen.

Eingegangen am 30. September, in veränderter Fassung am 10. Dezember 1982 [Z 165]

- [1] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 376.
- [2] a) A. Vogler, A. Kern, B. Fußeder, J. Hüttermann, *Z. Naturforsch. B33* (1978) 1352; b) A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* **92** (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 717; c) A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6222.
- [3] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldt, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2335.
- [4] $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ wurde als $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ -Salz untersucht. Unterhalb von 285 nm hat das Kation intensive Eigenabsorptionen.

[*] Prof. Dr. A. Vogler, J. Hlavatsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.