

Photochemische Reaktionen von Liganden in Übergangsmetallkomplexen

Von Anatoli L. Poznyak* und Valeri I. Pavlovski

Gut bekannt und mehrfach diskutiert sind drei Typen photochemischer Reaktionen von Koordinationsverbindungen: Redox-, Substitutions- und Isomerisierungsreaktionen. Weniger bekannt, obwohl genügend oft vorkommend, sind photochemische Reaktionen, die vorwiegend an den Liganden lokalisiert sind. Der vorliegende Aufsatz soll diese Lücke in der photochemischen Literatur schließen und unser heutiges Wissen über solche Reaktionen, ihre Mechanismen und Anwendungsmöglichkeiten zusammenfassen.

1. Einleitung^{1,2}

1.1. Problemstellung

Aus Monographien^[1,2] und zahlreichen Übersichten zur Photochemie der Koordinationsverbindungen, unter denen in erster Linie die Arbeiten^[3-5] zu erwähnen sind, läßt sich entnehmen, daß die Bestrahlung von Übergangsmetallkomplexen in Lösung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht unter anderem folgendes bewirken kann: Änderung der Oxidationszahl des zentralen Metallatoms, dabei eventuell Zerfall des Komplexes und Freiwerden der Liganden oder deren Oxidationsprodukte (Redoxreaktionen), Ersatz eines der koordinierten Liganden durch einen in der Lösung vorhandenen Liganden oder durch ein Lösungsmittelmolekül (Photosubstitution) sowie Isomerisierungsprozesse (Photoisomerisierung). Aufgrund dieser von den meisten Photochemikern akzeptierten Klassifikation sollten unter den Begriff Photochemie der Koordinationsverbindungen lediglich die drei genannten Reaktionstypen fallen. Einige photochemische Reaktionen, bei denen sich Struktur oder Summenformel des koordinierten Liganden unter Erhalt des Komplexes wesentlich ändern, wurden früher vorwiegend bei Komplexen mit sehr komplizierten organischen Liganden beobachtet und eher als Ausnahmen betrachtet, die eigentlich der organischen Photochemie zugeordnet werden sollten. Aus diesem Grund sind solche Reaktionen bisher in Übersichten zur Photochemie der Komplexverbindungen, z. B. in^[5-7], nur erwähnt und nicht eingehend diskutiert worden. Da aber in den letzten zwei Jahrzehnten mehrere Beispiele für photochemische Reaktionen der Liganden auch bei Komplexen mit relativ einfachen Liganden bekannt geworden sind, kann man mit Recht behaupten, daß diese Reaktionen in der Photoche-

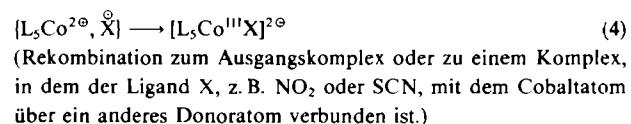
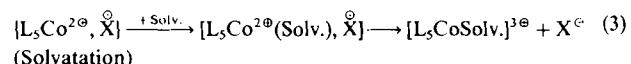
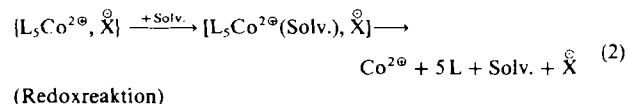
mie der Koordinationsverbindungen genügend oft vorkommen, um eine genaue Betrachtung als vierter Typ photochemischer Reaktionen der Komplexe zu verdienien. Dies veranlaßte uns, das derzeitige Wissen über diesen Reaktionstyp zusammenzufassen.

1.2. Was sind photochemische Reaktionen koordinierter Liganden?

Um die photochemischen Reaktionen koordinierter Liganden beschreiben zu können, sollte man am besten von dem Radikalpaarmodell ausgehen, das von Adamson et al. für die Erklärung der photochemischen Reaktionen von Komplexen des Typs $[L_5Co^{III}X]^{2+}$ (X beispielsweise = Cl, Br, I, NO₂, SCN; L = NH₃) bei Einstrahlung in den Bereich der LMCT-Banden vorgeschlagen wurde^[8,9]. Nach diesem Modell wird nach der Absorption eines Lichtquants die Co-X-Bindung homolytisch gespalten und ein im Lösungsmittelkäfig eingeschlossenes Radikalpaar gebildet: $[L_5Co^{2+}, \overset{\bullet}{X}]$ [Gl. (1)].



Darauf folgende Dunkelprozesse lassen sich unter anderem durch die Gleichungen (2) bis (4) beschreiben, aus denen ersichtlich ist, wie Redoxvorgänge [Gl. (1)+(2)], Substitution [Gl. (1)+(3)] oder Änderung der Koordinationsweise im Falle eines ambidenten Liganden X [Gl. (1)+(4)] ablaufen.



Um dieses hier nur skizzierte Modell (Einzelheiten findet man in^[6, 10, 11]) auf photochemische Reaktionen der koordinierten Liganden erweitern zu können, muß man annehmen, daß der Ligand X aus mehreren Atomen oder

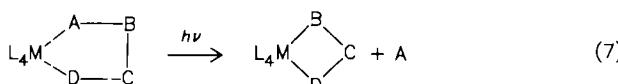
[*] Dr. A. L. Poznyak, Dr. V. I. Pavlovski
Institut für Physik der Belorussischen Akademie der Wissenschaften
Leninskij Prospekt 70, 220602 Minsk (UdSSR)

[**] Verwendete Abkürzungen: baeg = *N,N*-Bis(2-aminooethyl)glycinat, bpy = 2,2'-Bipyridyl, chxn = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan, dtma = Diethylenetriamin-1-monoacetat, dtmp = Diethylenetriamin-1-monopropionat, diars = *o*-Phenylenebis(dimethylsaran), eddp = Ethylenediamin-*N,N'*-dipropionat, edta = Ethylenediamintetraacetat, edtp = Ethylenediamintetrapropionat, edta = Ethylenediamintriacetat, edtrp = Ethylenediamintripropionat, en = Ethylenediamin, nta = Nitrilotriacetat, gly = Glycinat, phen = 1,10-Phenanthroline, salen = 2,2'-Ethylenbis(nitrilotetralin)diphenolat, trien = Triethylenetetraamin, M = Übergangsmetall, L = einzähniger Ligand (z. B. NH₃) oder Hälfte eines zweizähnigen Liganden (z. B. 1/2en), LMCT = Ligand-Metall-Elektronenübergang, Solv. = Lösungsmittelmolekül.

Atomgruppierungen besteht ($X = ABC$) und daß das Ligandenradikal ABC° im entstehenden Radikalpaar dissoziieren ($ABC^\circ \rightarrow A + BC^\circ$) oder sich umlagern ($ABC^\circ \rightarrow BCA^\circ$) kann. Mit diesem weiterentwickelten Radikalpaar-modell läßt sich voraussagen, daß die LMCT-Anregung nicht nur die Reaktionen (2) bis (4), sondern auch die Eliminierung eines Ligandenfragments A [Gl. (5)] oder den Umbau des Liganden ABC [Gl. (6)] ermöglicht^[12, 13].

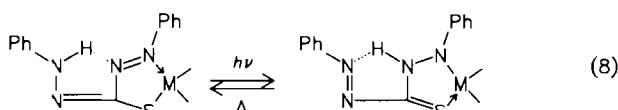


Als Sonderfall der Eliminierung von Ligandenfragmenten kann die Verengung des Chelatrings bei Komplexen mit mehrzähnigen Liganden betrachtet werden [Gl. (7)].



Zusammenfassend lassen sich also photochemische Reaktionen koordinierter Liganden definieren als diejenigen photoinduzierten Prozesse in Metallkomplexen, bei denen entweder ein Ligandenfragment unter Koordinierung des verbleibenden Ligandenteils an das zentrale Metallatom eliminiert wird oder der koordinierte Ligand unter Erhalt seiner Summenformel und eventueller Änderung der Koordinationsweise wesentlich umgebaut wird. Der Komplex als solcher bleibt dabei bestehen; die formale Oxidationszahl des zentralen Metallatoms kann sich ändern, muß es aber nicht.

Das vorgeschlagene Modell sieht vor, daß die Reaktionen vom Typ (5) bis (7) aus den angeregten LMCT-Zuständen heraus stattfinden. Unter gewissen Umständen können photochemische Reaktionen der Liganden jedoch auch bei Einstrahlung in den Bereich der Intraligandbanden beobachtet werden. Dieser Anregungstyp ist z. B. in den seit langem bekannten photochromen Umwandlungen von 1,5-Diphenylthiocarbazonkomplexen einer Reihe zweiwertiger Metalle realisiert [siehe Gl. (8), in der die übrigen am Metallatom koordinierten Liganden der Einfachheit halber nicht gezeigt sind]^[1,4,5].



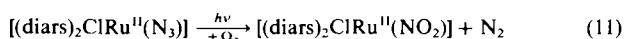
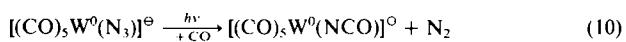
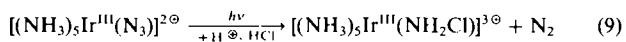
Aus (8) ist ersichtlich, daß bei der Photolyse die Struktur des Liganden und folglich die Art seiner Koordination an das Zentralatom geändert wurden, während die Summenforniel des Komplexes und die Oxidationszahl des zentralen Metallatoms unverändert blieben. Zu den photochemischen Reaktionen der Liganden zählen ebenfalls die *cis-trans*-Isomerisierung der in Carbonylwolfram(0)-Komplexen koordinierten Diene sowie die photoinduzierten Ligandenumlagerungen in einigen Ferrocenderivaten^[5]. Viel interessanter und vielfältiger sind aber die Reaktionen aus angeregten LMCT-Zuständen nach (5) oder (7), die man

als Photoeliminierung von Ligandenfragmenten bezeichneten kann. Gerade solche Reaktionen, zu denen unter anderem photochemische Umwandlungen an zahlreichen Carboxylato-, Aminocarboxylato-, Ethylenamin- und Azidokomplexen gehören, werden in dieser Übersicht im Vordergrund stehen^[1]. In Analogie zu den Befunden von Chapman für Photofragmentierungsreaktionen organischer Substanzen^[14] läßt sich erwarten, daß aus den Liganden vor allem kleine, stabile Moleküle mit großer Bildungswärme wie N₂, CO₂, CO eliminiert werden. Im folgenden werden nur bereits eindeutig nachgewiesene photochemische Reaktionen koordinierter Liganden diskutiert sowie die Ergebnisse einer Reihe früherer Arbeiten vom heutigen Standpunkt aus neu interpretiert.

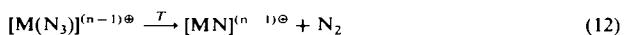
Der Beitrag ist nach der Natur des photolysierten Liganden gegliedert. Der größere Teil der Beispiele bezieht sich auf Cobalt(III)-Komplexe, weil die Charge-Transfer-Photochemie von Cobalt(III) am meisten untersucht worden ist.

2. Eliminierung von molekularem Stickstoff bei der Photolyse von Azidokomplexen

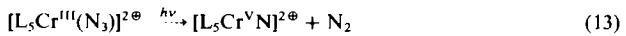
Als eine der ersten Photoeliminierungsreaktionen wurde der „Nitrenweg“ der Photolyse von Azidokomplexen erkannt^[15]. Gemäß^[16-18] spalten die Azidokomplexe zunächst ein Stickstoffmolekül ab; an die entstandenen Nitrenintermediate addieren sich dann in der Lösung vorhandene Spezies zu stabilen Endprodukten [Gl. (9)-(11)].



Der Nitrenweg ist auch für den thermischen Zerfall von Azidokomplexen nachgewiesen^[15]. Noch eher war bekannt^[19], daß der thermische Zerfall der Azidokomplexe von Metallen, die als $M^{n\Theta}$ und $M^{(n+2)\Theta}$ stabil sind, Nitridokomplexe liefert [Gl. (12)].



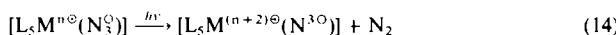
Später wurde gezeigt^[20,21], daß ein ähnlicher Prozeß auch photochemisch realisiert werden kann, z. B. an Azo-dochrom(III)-Komplexen vom Typ $[L_5Cr(N_3)]^{2+}$ [Gl. (13)].



So konnte nach (13) erstmals ein Nitridochrom(v)-Komplex, $[\text{CrN}(\text{salen})] \times \text{H}_2\text{O}$, hergestellt und kristallin isoliert

- [*] Zahlreiche Photoeliminierungsreaktionen sind für Organometallkomplexe ebenfalls bekannt. Im vorliegenden Aufsatz wurde auf die Diskussion derartiger photochemischer Reaktionen bewußt verzichtet, denn dazu existieren bereits Zusammenfassungen, z.B. G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979, oder H. G. Alt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 766.

werden^[22]. In der Folgezeit wurde der photochemische Weg von anderen Autoren zur Synthese einiger – röntgenstrukturanalytisch charakterisierter – Chrom(v)- und Mangan(v)-nitride genutzt^[23,24]. Die Reaktion (13) kann im Unterschied zum Nitrenweg [Gl. (9)–(11)] als Nitridweg der Photolyse von Azidokomplexen bezeichnet und verallgemeinert in Form von Gleichung (14) geschrieben werden.

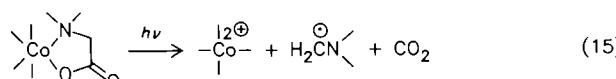


In präparativer Hinsicht zeichnet sich Reaktion (14) dadurch aus, daß sie auch für die Herstellung thermisch wenig beständiger Nitridokomplexe geeignet ist, denn die Photolyse läßt sich – im Gegensatz zu anderen Synthesemethoden – bei tiefen Temperaturen durchführen.

Es wurde auch behauptet^[25–28], daß die Photolyse von $[Cr(NH_3)_5(N_3)]^{2\oplus}$ mit Licht der Wellenlänge 313 nm zur Bildung von $Cr^{2\oplus}$ -Ionen oder koordinierten Nitrenen führt. Die in^[22] erbrachten Beweise zeigen, daß solche Behauptungen auf einer unkorrekten Interpretation der experimentellen Ergebnisse fußen. Es besteht kein Zweifel, daß die Photolyse von Chrom(III)-aziden – selbst wenn sie keinen kristallin isolierbaren Nitridokomplex liefert – stets unter Bildung von Nitridochrom(v)-Spezies verläuft.

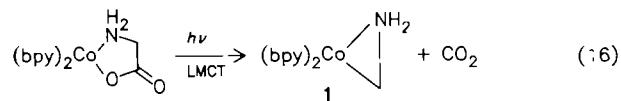
3. Photodecarboxylierung und Chelatringverengung an Aminocarboxylatokomplexen

Es ist bekannt, daß die Carboxylate einiger Metalle thermisch zu Verbindungen mit σ -M–C-Bindungen decarboxyliert werden können^[29]. Organoquecksilberverbindungen lassen sich auch durch photochemische Decarboxylierung von Quecksilbercarboxylaten herstellen^[30]. Die photochemische Synthese der σ -Organometallkomplexe irgendeines Übergangsmetalls wurde dagegen längere Zeit nicht verwirklicht, weil man für die Übergangsmetallcarboxylate trotz der Tatsache, daß die Photolyse einiger Cobalt(III)-oxalate unter Beteiligung von Organocobalt-Intermediaten verläuft^[31], generell den Redoxprozeß vermutet hat^[6]. So galt es als erwiesen, daß auch Cobalt(III)- α -aminocarboxylate bereits im Primärschritt der Photolyse zu $Co^{2\oplus}$ -Ionen und Ligandenradikalen unter Abspaltung von Kohlendioxid gemäß Gleichung (15) zerfallen^[6].



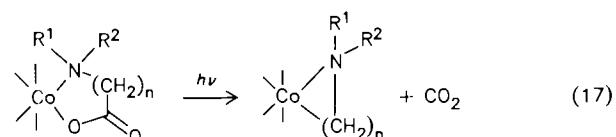
Die Vorstellungen von den photochemischen Prozessen an Aminocarboxylatokomplexen haben einen erstaunlichen Wandel erfahren, seit es gelungen ist, eine Organocobaltverbindung durch Photodecarboxylierung des entsprechenden Aminocarboxylats herzustellen^[32–35]. Ausgangsverbindungen waren dabei Cobalt(III)-Komplexe mit einem zweizähnigen Glycinat-Ion und zwei Molekülen Phenanthrolin oder Bipyridyl in der Koordinationssphäre. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls des Photolyseprodukts von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{gly})]^{2\oplus}$ ergab^[35], daß es einen dreigliedrigen Co-C-N-Ring enthält. Somit wurde gezeigt, daß der Primärschritt der Photolyse eine Eliminierung von Kohlendioxid unter Verengung des fünfgliedrigen Co-Gly-

cinattrings auf einen dreigliedrigen Ring ist [Gl. (16)] und daß die der Gleichung (15) entsprechenden Produkte erst beim photoinduzierten oder thermischen Zerfall des primären Photolyseprodukts entstehen. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Kristallstrukturuntersuchung von **1** nur ein Wasserstoffatom am Stickstoffatom des Aminomethylliganden lokalisiert werden konnte^[36]; doch sprechen zusätzliche spektroskopische Befunde, z. B. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, für die in (16) angegebene Struktur^[34].



In letzter Zeit wurden zu **1** analoge Organocobaltverbindungen mit Substituenten am N-Atom des dreigliedrigen Rings als Photodecarboxylierungsprodukte von Komplexen mit Liganden wie *edta*, *dtma* und *baeg* kristallin erhalten^[37,38]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Decarboxylierungsprodukts des *baeg*-Komplexes läßt sich leicht interpretieren und deutet darauf hin, daß im Photolyseprodukt nicht nur sämtliche Protonen des Ausgangskomplexes, sondern auch die ursprüngliche gegenseitige Anordnung aller Chelatringe erhalten bleiben^[38].

Die photochemische Verengung von Aminocarboxylat-chelatringen findet man für Ringe verschiedener Größe, so auch bei Komplexen mit sechs- und siebengliedrigen Chelatringen, so daß es berechtigt ist, die Reaktion gemäß Gleichung (17) zu schreiben. Dabei gilt $n=0, 1, 2$ und R^1, R^2 = Wasserstoffatome oder andere Substituenten. Die Gültigkeit dieser Reaktion für den Fall $n=3$ wird wohl nicht beweisbar sein, weil die Ausgangskomplexe mit einem achtgliedrigen Chelatring wahrscheinlich nicht synthetisierbar sind.



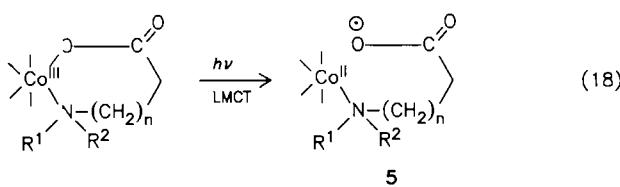
In einer homologen Reihe von Cobalt(III)-Komplexen, die je zwei Ethylendiaminmoleküle und das zweizähnige Anion einer der Aminosäuren Glycin, β -Alanin oder γ -Aminobuttersäure enthalten, ist ein Vergleich der Stabilitäten der cyclometallierten Photolyseprodukte in Abhängigkeit von der Chelatringgröße interessant. Gemäß Gleichung (17) bilden sich bei der Photodecarboxylierung dieser Komplexe cyclometallierte Verbindungen mit drei-, vier- bzw. fünfgliedrigen Chelatringen, d. h. $[(\text{en})_2\text{CoCH}_2\text{NH}_2]^{2\oplus}$ **2**^[39], $[(\text{en})_2\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^{2\oplus}$ **3**^[36] bzw. $[(\text{en})_2\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^{2\oplus}$ **4**^[40]. Im Gegensatz zu **1**, dem Photolyseprodukt von $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{gly})]^{2\oplus}$, enthalten diese Produkte keine π -Acceptorliganden, die bekanntlich^[41] M–C- σ -Bindungen stabilisieren können, so daß ihre Stabilität in erster Linie von der Spannung im Chelatring abhängt. Da **2** einen sehr gespannten dreigliedrigen Ring enthält, ist es in Lösung thermisch nur wenig beständig und kann nicht kristallin isoliert werden^[39]. Die Beständigkeit der Photolyseprodukte **3** und **4**, die weniger gespannte vier- bzw. fünfgliedrige Ringe aufweisen, ist da-

gegen wesentlich höher, so daß sie auch kristallin erhalten werden konnten^[36, 42]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **3** und **4** zeigten, daß sie wirklich vier- bzw. fünfgliedrige Metallacyclen enthalten.

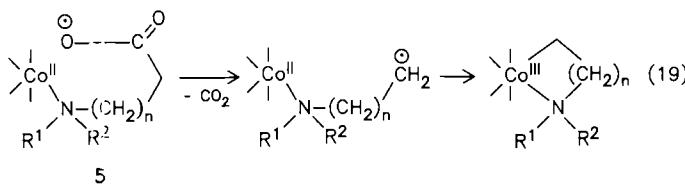
Stabile Organocobaltverbindungen mit viergliedrigen Chelatringen wurden kürzlich durch Photodecarboxylierung von Cobalt(III)-Komplexen mit Aminopropionatliganden (edtp, eddp und dtmp) hergestellt; ihre Struktur wurde röntgenstrukturanalytisch bestätigt^[43–46].

Früher wurde behauptet, daß die Cyclometallierung von stickstoffhaltigen Donorliganden nicht gelingt, wenn ein Chelatring mit weniger als fünf Gliedern zu erwarten ist^[47]. Wie die genannten Beispiele zeigen, lassen sich durch Reaktion (17), die als cyclometallierende Photodecarboxylierung bezeichnet werden kann, zahlreiche cyclometallierte Komplexe auch mit vier- und dreigliedrigen Chelatringen herstellen. Bei den meisten bisher synthetisierten cyclometallierten Komplexe handelte es sich um *ortho*-metallierte Verbindungen, d.h. sie wurden unter Beteiligung des Phenylsubstituenten eines Liganden erhalten^[47, 48]. Ein weiterer Vorteil der photochemischen Methode ist also, daß sie eine Synthese von cyclometallierten Komplexen mit einfachen Aminoalkylliganden ermöglicht. Im übrigen sind Reaktionen vom Typ (17) in wäßrigen Lösungen unter aeroben Bedingungen realisierbar, was bei den meisten bisher bekannten Cyclometallierungsreaktionen, für die häufig Organolithiumverbindungen eingesetzt werden^[49], kaum denkbar ist.

Die hier zur Diskussion stehenden photochemischen Cyclometallierungsreaktionen lassen sich mit dem auf die Ligandenfragmentierung erweiterten Radikalpaarmodell (Abschnitt 1.2) erklären: Wir sind der Meinung, daß die Anregung des LMCT-Zustands der Cobalt(III)-aminocarboxylate direkt zur Bildung eines Radikalpaares führt, in dem das Cobalt(II)-Ion an das Ligandenradikal über das Stickstoffatom der Aminogruppe gebunden ist [Gl. (18)].



Da Carboxylalkylradikale bezüglich eines Zerfalls in Kohlendioxid und Alkyllradikal äußerst instabil sind^[50], spaltet **5** Kohlendioxid ab; es entsteht ein neues Radikalpaar, und anschließend wird das Cobalt(II)-Ion durch das Aminoalkylradikal unter Bildung einer cyclometallierten Cobalt(III)-Verbindung reoxidiert [Gl. (19)].



In Zusammenhang mit dem hier vorgeschlagenen Schema taucht natürlich die Frage auf, ob dieser Weg der einzige chemisch mögliche Weg zur Desaktivierung

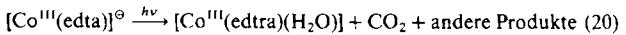
des angeregten LMCT-Zustands ist oder ob parallel auch andere Prozesse, z.B. der primäre Redoxprozeß, ablaufen.

Es wurde gezeigt^[51], daß der photoinduzierte Zerfall von $[\text{Co}(\text{edta})]^{\ominus}$ zu mindestens 80% unter Beteiligung von Organocobaltverbindungen abläuft, und es läßt sich annehmen, daß dieser Wert in Wirklichkeit 100% beträgt. Man kann also behaupten, daß die Photochemie der Cobalt(III)-aminocarboxylate eigentlich die Chemie von Organocobaltverbindungen als primären Decarboxylierungsprodukten ist. Aus diesem Grund sind Kenntnisse über die Eigenschaften derartiger Produkte von großer Bedeutung.

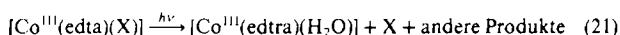
Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen sind die Photodecarboxylierungsprodukte von Cobalt(III)-aminocarboxylaten in Lösung bei Raumtemperatur in der Regel stereochemisch labil, d.h. sie isomerisieren oder racemisieren rasch. Als interessante Ausnahme erwies sich das bereits erwähnte Photodecarboxylierungsprodukt von $[\text{Co}(\text{baeg})(\text{phen})]^{2\ominus}$, bei dem die Konfiguration des Ausgangskomplexes im Decarboxylierungsprodukt in Lösung erhalten bleibt^[38]. Die Photodecarboxylierungsprodukte zerfallen in einem spontanen Redoxprozeß, offenbar unter Bildung von Cobalt(II)-Ionen und Ligandenradikalen (homolytische Spaltung der Co–C- σ -Bindung). In einigen Fällen neigen die Decarboxylierungsprodukte so sehr zum Redoxzerfall, daß sie nur anhand von Elektronen- oder CD-Spektren nach einer Photolyse bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden können; manchmal lassen sich die in Lösung vorliegenden Photolyseprodukte chromatographisch isolieren^[13, 39, 51–59]. Es wurde auch gezeigt, daß sich Organocobaltverbindungen an bimolekularen Redoxreaktionen beteiligen, wobei die Ausgangskomplexe reduziert werden^[51, 53]. Würde sich aber der thermische Zerfall der primären Photodecarboxylierungsprodukte nur auf Redoxvorgänge beschränken, so bedeutete dies nichts Neues für den Mechanismus der Photolyse von Cobalt(III)-aminocarboxylaten.

Zweifellos werden die Photodecarboxylierungsprodukte der Cobalt(III)-aminocarboxylate auch unter Erhalt der formalen Oxidationszahl des zentralen Metallatoms hydrolysiert (solvolytiert). Diese Möglichkeit wurde an kristallin erhaltenen Photodecarboxylierungsprodukten überprüft. So führt beispielsweise die Hydrolyse des Decarboxylierungsprodukts von $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{edta})]^{3\ominus}$ zu Cobalt(III)-Komplexen mit edta als Ligand und unterschiedlichem Gehalt an Cyanid-Ionen, während im Fall des Photolyseprodukts von $[\text{Co}(\text{edtp})]^{\ominus}$ (edtp als sechsähniger Ligand) in Lösung ein neutraler Komplex $[\text{Co}(\text{edtrp})(\text{H}_2\text{O})]$ und eine Reihe von nicht identifizierten anionischen Cobalt(III)-Komplexen nachgewiesen werden. Aus diesem Grund ist die Bildung von $[\text{Co}(\text{edtrp})(\text{H}_2\text{O})]$ bei der Photolyse von $[\text{Co}(\text{edtp})]^{\ominus}$, über die bereits früher berichtet wurde^[60, 61], ebenfalls auf die Hydrolyse des primären Photodecarboxylierungsprodukts zurückzuführen.

Die Rolle des hydrolytischen Zerfalls von primären Photodecarboxylierungsprodukten ist aus dem Beispiel der Photolyse von $[\text{Co}(\text{edta})]^{\ominus}$ ersichtlich. Es wurde gezeigt^[62, 63], daß der Photozerfall dieses Komplexes in neutraler wäßriger Lösung bei Raumtemperatur hauptsächlich in einer Desacetylierung besteht [Gl. (20)] und daß der Re-



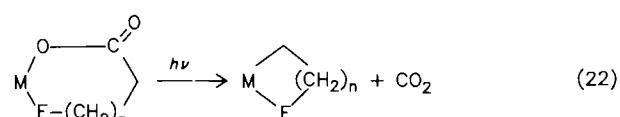
doxzerfall höchstens 25% des Gesamtprozesses ausmacht. Für Cobalt(III)-Komplexe mit edta und ein- oder zweizähnigen Liganden wie Cl^\ominus , NO_3^\ominus , CN^\ominus , NH_3 bzw. en wurde neben dem Redoxzerfall ebenfalls eine Desacetylierung beobachtet, die aber in diesem Fall von einer Labilisierung des Zweitliganden X begleitet wird [Gl. (21)].



Die Photodesacetylierung wurde auch an Kupfer(II)-Komplexen mit nta^[64] oder edta^[65] als Liganden beobachtet.

4. Photolyse von Oxalatokomplexen

Es war anzunehmen, daß die Photodecarboxylierung nicht nur bei Cobalt(III)-Komplexen mit stickstoffhaltigen Chelatliganden, sondern auch bei Komplexen anderer Metalle sowie im Falle anderer Heteroatome im Chelatring und bei Vorhandensein einer zweiten Carboxylgruppe im Ring (Oxalato- oder Malonatokomplexe) möglich ist [Gl. (22)]; E bedeutet ein Heteroatom (N, P, S, As etc.) oder eine Carboxylgruppe.

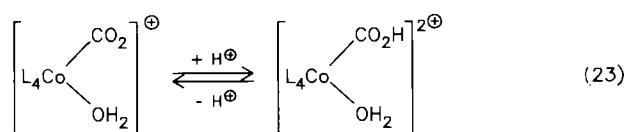


Unterschiedlich gut experimentell begründete Annahmen über einen solchen Prozeß finden sich in Arbeiten über die Photolyse von Malonatcobalt(III)-^[66], -mangan(III)-^[67] und -kupfer(II)-Komplexen^[68, 69], von Eisen(II)- und Mangan(III)-Komplexen mit en oder 1,2-Cyclohexandiamintetraacetat als Liganden^[70, 71], von Kupfer(II)-Komplexen mit α -Hydroxy- und α -Aminosäuren als Liganden^[68, 72, 73] sowie von einer Reihe von Oxalatoübergangsmetallkomplexen^[31, 68, 74-77].

Hier sei nur die Photolyse von Oxalatokomplexen diskutiert, weil sich dieses photochemische System als äußerst interessant und schwierig für die Untersuchung erwies und die Aufmerksamkeit mehrerer Photochemiker im Laufe der Jahrzehnte auf sich zog. Es wurden verschiedenste, sich mitunter widersprechende Vermutungen über die Natur der primären Photolyseprodukte geäußert, und es gibt immer noch keine eindeutigen Vorstellungen vom Ablauf der Photolyse dieser Komplexe. Unserer Auffassung nach reichen die vorhandenen Angaben, vor allem die von *Endicott, Hoffman et al.* erhaltenen Ergebnisse^[31, 74], aber doch aus, um ein einheitliches Schema für den Ablauf der Photolyse von Oxalatokomplexen vorzuschlagen.

Bei den beschriebenen „langelbigen“ intermediären Photolyseprodukten der Komplexe $[\text{L}_4\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2\ominus}$ (L_4 bedeutet hier zwei en- oder vier NH_3 -Moleküle) handelt es sich wohl um Cobalt(III)-Komplexe mit einzähnig koordiniertem Liganden CO_2^\ominus oder dessen protonierter Form $\text{CO}_2\text{H}^\ominus$, die in einem Säure-Base-Gleichgewicht gemäß Gleichung (23) stehen.

Als eines der charakteristischen Merkmale des protonierten Intermediats $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{CO}_2\text{H})(\text{H}_2\text{O})]^\ominus$ dient die nicht aufgespaltene $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ -Bande im Elektronenspektrum, die verglichen mit der entsprechenden Bande des

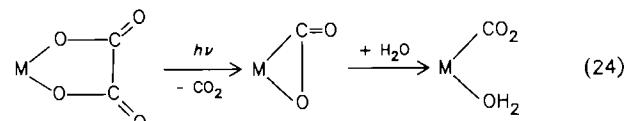


Edukts $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)]^\ominus$ ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) stark in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben ist ($\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$). Ähnliche intermediäre Photolyseprodukte wurden auch für viele andere Oxalatocobalt(III)-Komplexe nachgewiesen^[75].

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß neuerdings eine Reihe von genügend stabilen Übergangsmetallkomplexen mit dem Fragment $[\text{M}(\text{CO}_2)]^{n\ominus}$ hergestellt wurde. Sie werden gewöhnlich als Kohlendioxidkomplexe bezeichnet, ohne daß die formale Oxidationszahl des zentralen Metallatoms konkretisiert wird. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an solchen Komplexen zeigten, daß das CO_2 -Molekül sowohl einzähnig (η^1 -Koordination) als auch zweizähnig (η^2 -Koordination) koordiniert sein kann^[78-82].

Bei der Photolyse von Oxalatomangan(III)- und -kupfer(II)-Komplexen wurden Intermediate beobachtet, die vermutlich Fragmente $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CO}_2)]^\ominus$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CO}_2)]$ enthalten^[68, 76, 77]. Nach unserer Meinung sind die bei der Blitzlichtphotolyse von $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3\ominus}$ -Lösungen^[6, 83] oder bei der Dauerbestrahlung desselben Komplexes in einer festen Matrix^[84] beobachteten Intermediate ebenfalls als Kohlendioxidkomplexe zu betrachten.

Als Mechanismus für die Bildung dieser intermediären Photolyseprodukte ist anzunehmen, daß sie direkt aus dem angeregten LMCT-Zustand durch Eliminierung von Kohlendioxid [Gl. (24)] entstehen und daß sich der Primärkom-



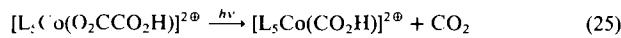
plex mit zweizähnig koordiniertem Kohlendioxid in einen Komplex mit einzähnig koordiniertem Kohlendioxid unter gleichzeitiger Aquatierung umwandelt. Um die Bildung der Intermediate $[\text{M}(\text{CO}_2)]^{n\ominus}$ zu erklären, ist es unserer Auffassung nach nicht nötig, einen angeregten Ligandenzustand L^* ^[74] heranzuziehen, der eine intramolekulare Sensibilisierung des koordinierten Oxalat-Ions bedingen und somit die heterolytische Spaltung der C-C-Bindung verursachen soll.

Bei den Oxalatocobalt(III)-Komplexen konnte die Bildung des Produkts $[\text{L}_4\text{Co}(\eta^2\text{-CO}_2)]^\ominus$ im ersten Schritt der Photolyse und dessen Umwandlung in $[\text{L}_4\text{Co}(\eta^1\text{-CO}_2)]^\ominus$ spektroskopisch durch das Vorliegen zweier Formen des Photolyseprodukts von $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3\ominus}$ bestätigt werden. Eine dieser Formen^[85] ist bis höchstens 220 K stabil und wie ein beliebiger low-spin-Cobalt(III)-Komplex durch zwei d-d-Banden gekennzeichnet, wobei die langwellige Bande bei 505 nm liegt (im Unterschied zu 600 nm für den Ausgangskomplex). Die zweite Form kann nur bei tieferen Temperaturen (163 K) beobachtet werden, bei einer Temperaturerhöhung auf ca. 200 K wandelt sie sich irreversibel

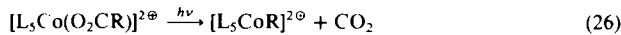
in die erste Form um. Das Elektronenspektrum der zweiten Form ist ebenfalls für Cobalt(III)-Komplexe charakteristisch, aber die langwellige d-d-Bande ist in zwei Komponenten bei 510 und 633 nm aufgespalten. Wir sind der Meinung, daß diese Spezies dem Komplex mit η^2 -koordinierter Kohlendioxid entspricht und die Aufspaltung der d-d-Bande auf die niedrige Symmetrie des Komplexes zurückzuführen ist. Die bei höheren Temperaturen beobachtete Form des Photolyseprodukts wäre dann dem Komplex mit η^1 -koordinierter Kohlendioxid zuzuordnen. Abschließend ist anzumerken, daß eine weitere Temperaturerhöhung zum Redoxzerfall der Intermediate unter Bildung der für die Raumtemperaturphotolyse üblichen Endprodukte führt.

5. Decarboxylierung und Ligandenumlagerung bei der Photolyse von Carboxylatokomplexen

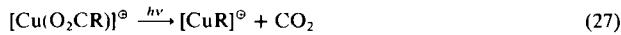
Die Arbeiten von *Endicott, Hoffman et al.*^[31, 74] zeigten, daß Cobalt(III)-Komplexe mit einzähnig koordiniertem Oxalat-Ion, z. B. $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]^{2\ominus}$, unter Bildung von protonierten Kohlendioxidkomplexen photodecarboxyliert werden [Gl. (25), $\text{L}_5 = (\text{NH}_3)_5, (\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})$].



Es war daher zu erwarten, daß Komplexe mit einzähnigen Carboxylatliganden unter Bildung entsprechender σ -Organometallkomplexe photolysiert werden. Die Befunde der Blitzlichtphotolyseuntersuchungen von *Endicott, Hoffman et al.* an Lösungen von Acetato(pentaammin)cobalt(III) und verwandten Komplexen sprechen anscheinend für einen einfachen Redoxzerfall^[86, 87]. Unsere Untersuchungen zeigten jedoch^[12, 88], daß bei der Photolyse von (Pentaammin)carboxylatokomplexen die bei tiefen Temperaturen stabilen Organometallkomplexe entstehen, so daß für eine Reihe von Komplexen Gleichung (26) gültig ist, in der R einen Alkyl- oder Alkylarylrest bedeutet.



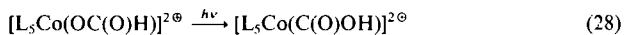
In einer Reihe von Arbeiten^[68, 89–91] wird auch für Kupfer(II)-carboxylate ein ähnlicher photochemischer Prozeß angenommen [Gl. (27)].



Da die Metall-Kohlenstoff-Bindung in σ -Organometallkomplexen, insbesondere wenn keine stabilisierenden π -Acceptorliganden vorhanden sind, thermisch labil ist, ist es verständlich, daß die in den Reaktionen (25) bis (27) gebildeten Produkte bei Raumtemperatur unbeständig sind und in reduzierte Metall-Ionen und Alkylradikale zerfallen. Es ist jedoch möglich, mit diesen Reaktionen σ -Organometallkomplexe zu synthetisieren. So haben *Roche* und *Endicott* bei der Photolyse von Cobalt(III)-carboxylaten in Anwesenheit von Cobalt(II)-Komplexen mit zur Stabilisierung der M–C- σ -Bindung fähigen N_4 -Chelatliganden eine Reihe stabiler (Alkyl)cobalt(II)-Chelatkomplexe erhalten, die offenbar das Ergebnis einer Oxidation der Cobalt(II)-Komplexe durch die bei der Homolyse der Co–C-Bin-

dung entstandenen Alkylradikale sind^[92, 93]. Als alternativer Mechanismus kann ein Ligandenaustausch zwischen dem primären Photolyseprodukt $[\text{L}_5\text{CoR}]^{2\ominus}$ und dem kinetisch labilen Cobalt(II)-Komplex angesehen werden.

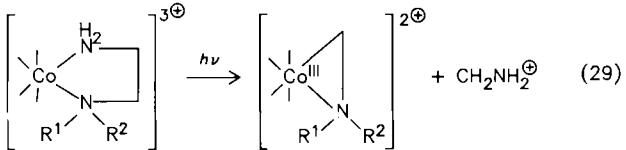
Interessant verhalten sich bei der Photolyse Formiatocobalt(III)-Komplexe, beispielsweise (Pentaammin)formiatocobalt(III). *Hoffman et al.*^[31, 94] haben für solche Komplexe eine Reaktion entdeckt, die als photoinduzierte Ligandenumlagerung bezeichnet werden kann [Gl. (28)].



Vermutlich ist im Radikal $\text{HC}(\text{O})\ddot{\text{O}}$ während der Lebensdauer des Radikalpaares eine Übertragung des labilen Wasserstoffatoms möglich ($\text{HC}(\text{O})\ddot{\text{O}} \rightarrow \text{C}(\text{O})\text{OH}$); dies würde erklären, warum eine photoinduzierte Ligandenumlagerung nur bei Formiatokomplexen und nicht auch bei anderen Carboxylatokomplexen beobachtet wird. Im übrigen ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der Photolyse von Formiatokomplexen neben der Umlagerung eine Decarboxylierung gemäß (26) abläuft; die dabei entstehenden Hydridokomplexe $[\text{L}_5\text{CoH}]^{2\ominus}$ wurden jedoch bisher nicht nachgewiesen.

6. Eliminierung von Ligandenfragmenten bei der Photolyse von Ethylenediaminkomplexen

Ein interessanter Fall von Photoeliminierung wurde bei der Photolyse von Cobalt(III)-Komplexen mit Ethylenediamin als Ligand entdeckt^[39]. Durch Einstrahlung in den Bereich der CT-Absorption wird eine Verengung des fünfgliedrigen Chelattrings unter Eliminierung des Ions $\text{CH}_2\text{NH}_2^\oplus$ induziert [Gl. (29)]. Dabei sollten Photolysepro-



dukte entstehen, die mit den Photodecarboxylierungsprodukten von analogen (d.h. die gleiche Zahl von C-Atomen im Chelatring aufweisenden) α -Aminocarboxylatokomplexen identisch sind (vgl. z. B. Gl. (16) mit Gl. (29)). Dies wurde tatsächlich an einigen Paaren von Komplexen bestätigt: für $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\ominus}$ und $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{gly})]^{2\ominus}$ ^[39], $[\text{Co}(\text{trien})(\text{phen})]^{3\ominus}$ und $[\text{Co}(\text{dtma})(\text{phen})]^{2\ominus}$ ^[37] sowie für $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{en})]^{3\ominus}$ und $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{gly})]^{2\ominus}$ ^[34]. Bei der Blitzlichtphotolyse von Glycinato- und Ethylenediaminkupfer(II)-Komplexen entstehen die gleichen Intermediate; sie wurden als Kupferkomplexe mit C-gebundenem Methylamin identifiziert^[72].

Das in einer Eliminierungsreaktion entstehende intermediane Photolyseprodukt von $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\ominus}$ ist genügend stabil und läßt sich in der Lösung chromatographisch nachweisen. Es geht parallel ablaufende Redox- und Hydrolyseprozesse ein, wobei der relative Anteil dieser Prozesse vom pH-Wert der Lösung abhängt. Die nach der Photolyse von $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3\ominus}$ chemisch bestimmte Konzentration der $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2\ominus}$ -Ionen hängt von der Zeit ab, die seit dem

Ende der Bestrahlung vergangen ist, falls diese mit der Halbwertszeit des Intermediats vergleichbar ist. Es ist daher verständlich, daß die Quantenausbeute der Photoreduktion pH-abhängig ist und deshalb von verschiedenen Autoren unterschiedliche Quantenausbeuten ermittelt wurden^[95]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß für $[\text{Co}(\text{chxn})_3]^{3-}$, bei dem eine Chelatringverengung wegen des speziellen Diaminliganden nicht denkbar ist, keine Abhängigkeit der Quantenausbeute der Photoreduktion vom pH-Wert beobachtet wurde^[96].

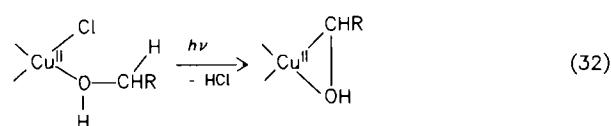
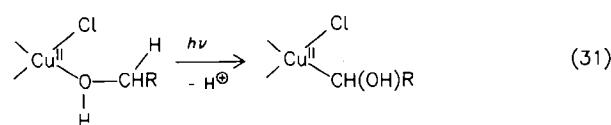
Analog wie bei den Aminocarboxylatokomplexen läßt sich auch die Photolyse von Ethylen diaminkomplexen mit dem erweiterten Radikalpaarmodell^[39] erklären. Dazu wird angenommen, daß das nach der Einstrahlung in die LMCT-Absorption entstehende primäre Radikalpaar $[\text{Co}^{II}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{N}}\text{H}_2]$ eine homolytische Spaltung der C-C-Bindung erfährt und das sekundäre Radikalpaar $[\text{Co}^{II}-\text{NH}_2\overset{\circ}{\text{CH}}_2]$ unter Bildung eines Cobalt(III)-Komplexes mit dreigliedrigem Co-C-N-Ring rekombiniert. Es ist aber andererseits bekannt, daß die bei der Bestrahlung von Aminen mit γ -Strahlung entstehenden Radikalkationen schnell ein Proton abspalten und in ungeladene Radikale übergehen [Gl. (30)]. Linien ähnlichen Prozeß haben wir



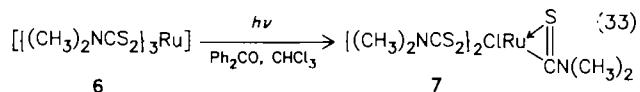
auch bei der mit Hexacyanoferrat(III) sensibilisierten Oxidation von Ethylen diamin beobachtet^[97, 98]. Die Spaltung der C–C-Bindung bei der Photolyse von Ethylen diamin-komplexen ist daher offenbar darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsfähigkeit des Liganden durch das zentrale Metallatom beeinflußt wird.

7. Weitere Eliminierungsreaktionen an Komplexen

Noch eine am Liganden lokalisierte photochemische Reaktion sei aus der Photochemie von Chlorokupfer(II)-Komplexen in organischen Lösungsmitteln angeführt. Die bei der Photolyse auftretenden intermediären Produkte wurden zuerst von uns beobachtet^[99] und später von *Bazhin* et al. eingehend untersucht^[100-104]. Sie entstehen bei der Anregung von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit Licht im Bereich der $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}^{II}$ -CT-Banden. In alkoholischen Lösungen sind die Intermediate α -Hydroxyalkylkupfer(II)-Derivate (*Bazhin* et al. bezeichneten sie als Kupfer(I)-Komplexe mit α -Hydroxyalkylradikalen als Liganden). Den Intermediaten kann eine der Strukturen zugeschrieben werden, die in den Gleichungen (31) und (32) dargestellt sind. Gleichgültig welcher Weg wirklich eingeschlagen wird – eine Eliminierung ist in jedem Fall beteiligt.



Ebenfalls als Eliminierungsreaktion kann die Bildung des (*N,N*-Dimethylthiocarboxamido)ruthenium(IV)-Komplexes **7** bei der benzophenonsensibilisierten Photolyse von Tris(*N,N*-dimethylthiocarbamato)ruthenium(III) **6** in Chloroform angesehen werden [Gl. (33)]^[105].



8. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Übersicht enthält fast alle bisher bekannten Beispiele für photochemische Reaktionen, die von angeregten Zuständen vom LMCT-Typ ausgehen und an relativ einfachen Liganden lokalisiert sind. Obwohl solche Reaktionen für eine Reihe von Komplexen ($M=Co, Fe, Cu, Cr, Mn$ etc.; $X=Azid, Carboxylat, Aminocarboxylat, Amin$) bekannt, also in der Photochemie der Koordinationsverbindungen doch recht weit verbreitet sind, ist unser Wissen über sie nur mangelhaft. Daß dieses Gebiet der Photochemie praktisch noch Neuland ist, erklärt auch die Tatsache, daß solche Reaktionen – im Gegensatz zu anderen Photoreaktionstypen – bisher nur für wenige Metalle und Liganden untersucht worden sind. Trotzdem ist es bereits heute zum Teil möglich, diese Reaktionen für präparative Zwecke zu nutzen. Durch Photodecarboxylierung von Aminocarboxylatokomplexen lassen sich beispielsweise cyclometallierte Verbindungen mit einfachen ringbildenden Liganden herstellen, die mit herkömmlichen chemischen Methoden nicht erhalten werden konnten. Die Photoeliminierung von molekularem Stickstoff aus Azidokomplexen ist eine einfache Methode zur Synthese von Übergangsmetallnitriden. Besonders interessant sollten künftige photochemische Experimente an denjenigen Übergangsmetallkomplexen sein, in denen zwei- oder mehrzählige Liganden mit mehreren möglichen Kombinationen von Donoratomen oder -gruppen ($N-O, N-S, N-P, S-COO, P-COO, As-COO, S-S$ etc.) koordiniert sind. Es läßt sich erwarten, daß bei der Photolyse solcher Komplexe verschiedeneartige Ligandenfragmente eliminiert und neue cyclometallierte Komplexe gebildet werden. Darüber hinaus ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei den durch Photoeliminierung oder -umlagerung entstehenden Liganden um neue, möglicherweise sogar ungewöhnliche organische Substanzen handeln wird, die, falls erforderlich, aus dem resultierenden Komplex abgespalten werden könnten. Mit Ausnahme weniger Verbindungsklassen, z. B. der Aliphaten, können fast alle organischen Substanzen als mögliche Liganden betrachtet werden. Dies gibt Grund zu der Annahme, daß künftig mit der Entdeckung neuer Varianten der photochemischen Reaktion von koordinierten Liganden zu rechnen ist.

Eingegangen am 9. Januar 1987 [A 672]

- [1] V. Balzani, V. Carassiti: *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London 1970.
 - [2] A. W. Adamson, P. D. Fleischauer (Hrsg.): *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York 1975.
 - [3] A. W. Adamson, W. L. Waltz, E. Zinato, D. W. Watts, P. D. Fleischauer, R. D. Lindholm, *Chem. Rev.* 68 (1968) 541.
 - [4] W. L. Waltz, R. G. Sutherland, *Chem. Soc. Rev. I* (1972) 241.

- [5] V. Balzani, *Chim. Ind. (Milan)* 55 (1973) 711.
- [6] J. F. Endicott in [2], Kap. 3, S. 81.
- [7] J. F. Endicott, *Surv. Prog. Chem.* 7 (1976) 41.
- [8] A. W. Adamson, A. H. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3865.
- [9] A. W. Adamson, *Discuss. Faraday Soc.* 29 (1960) 163.
- [10] P. D. Fleischauer, A. W. Adamson, G. Sartori, *Prog. Inorg. Chem.* 17 (1972) 1.
- [11] J. F. Endicott, G. J. Ferraudi, J. R. Barber, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 630.
- [12] A. L. Poznyak, V. V. Pansevich, S. I. Arzhankov, *Koord. Khim.* 2 (1976) 472.
- [13] V. V. Pansevich, A. L. Poznyak, *Koord. Khim.* 4 (1978) 745.
- [14] O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* 40 (1974) 511.
- [15] F. Basolo, *J. Indian Chem. Soc.* 54 (1977) 6.
- [16] H. D. Gafney, J. L. Reed, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7998.
- [17] P. G. Douglas, R. D. Feltham, H. G. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 84.
- [18] R. M. Dahlgren, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 597.
- [19] W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* 8 (1972) 369.
- [20] S. I. Arzhankov, A. L. Poznyak, *Khim. Vys. Energ.* 14 (1980) 279.
- [21] S. I. Arzhankov, A. L. Poznyak, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (1981) 1576.
- [22] S. I. Arzhankov, A. L. Poznyak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 481 (1981) 201.
- [23] J. T. Groves, T. Takahashi, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 884.
- [24] J. W. Buchler, C. Dreher, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 222.
- [25] A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5912.
- [26] M. Katz, H. D. Gafney, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7458.
- [27] R. Sriram, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2766.
- [28] M. Katz, H. D. Gafney, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 93.
- [29] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 1709.
- [30] Yu. A. Oldekop, N. A. Mayer: *Synthese metallorganischer Verbindungen durch Decarboxylierung von Metallacylenen* (russ.), Nauka i tekhnika, Minsk 1976.
- [31] A. F. Vaudo, E. R. Kantrowitz, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6698.
- [32] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Z. Chem.* 21 (1981) 74.
- [33] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (1981) 539.
- [34] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 225.
- [35] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, E. B. Chuklanova, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, *Monatsh. Chem.* 113 (1982) 561.
- [36] T. N. Polynova, E. B. Chuklanova, F. G. Kramarenko, M. A. Porai-Koshits, A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, V. E. Stelmashok, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 290 (1986) 1399.
- [37] V. I. Pavlovski, A. L. Poznyak, *Z. Chem.* 25 (1985) 447.
- [38] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Koord. Khim.* 14 (1988) 801.
- [39] A. L. Poznyak, V. V. Pansevich, *Zh. Neorg. Khim.* 24 (1979) 713.
- [40] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Koord. Khim.* 13 (1987) 1381.
- [41] D. Dodd, M. D. Johnson, *J. Organomet. Chem.* 52 (1973) 1.
- [42] V. I. Pavlovski, A. L. Poznyak, *Proc. Vth Symp. Photochem.* (Reinhardtsbrunn, DDR 1986), S. 28.
- [43] L. M. Shkolnikova, A. V. Gasparyan, V. K. Belski, A. L. Poznyak, V. E. Stelmashok, N. M. Dyatlova, *Koord. Khim.* 13 (1987) 823.
- [44] A. V. Gasparyan, L. M. Shkolnikova, V. K. Belski, A. L. Poznyak, V. E. Stelmashok, N. M. Dyatlova, *Koord. Khim.* 13 (1987) 1710.
- [45] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, L. M. Shkolnikova, N. M. Dyatlova, A. B. Ilyukhin, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) C 59.
- [46] A. B. Ilyukhin, L. M. Shkolnikova, A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, N. M. Dyatlova, *Koord. Khim.* 14 (1988) 705.
- [47] M. I. Bruce, *Angew. Chem.* 89 (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 73.
- [48] H. P. Abicht, K. Issleib, *Z. Chem.* 17 (1977) 1.
- [49] R. Taube, H. Dreys, D. Steinborn, *Z. Chem.* 18 (1978) 425.
- [50] D. C. Nonhebel, J. C. Walton: *Free-radical Chemistry*. University Press, Cambridge 1974.
- [51] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, *Zh. Neorg. Khim.* 26 (1981) 2463.
- [52] B. A. Budkevich, A. L. Poznyak, G. A. Shagisultanova, N. P. Glukhova in V. V. Sviridov, G. A. Shagisultanova (Hrsg.): *Photo- und strahlungschemische Prozesse in wässrigen Lösungen und Festkörpern*, Verlag der Belorussischen staatlichen Universität, Minsk 1970, S. 166.
- [53] A. L. Poznyak, B. A. Budkevich, S. I. Arzhankov, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 17 (1973) 723.
- [54] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 19 (1975) 439.
- [55] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, V. V. Pansevich, V. E. Stelmashok, *Zh. Neorg. Khim.* 23 (1978) 2105.
- [56] V. V. Pansevich, A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, N. I. Garbuz, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 23 (1979) 43.
- [57] A. L. Poznyak, V. E. Stelmashok, *Koord. Khim.* 5 (1979) 1670.
- [58] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 465 (1980) 159.
- [59] V. I. Pavlovski, A. L. Poznyak, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 24 (1980) 1103.
- [60] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, *Koord. Khim.* 6 (1980) 144.
- [61] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, *Zh. Neorg. Khim.* 29 (1984) 1046.
- [62] A. L. Poznyak, V. E. Stelmashok, *Inorg. Chim. Acta* 83 (1984) L 59.
- [63] V. E. Stelmashok, S. A. Mechkovski, A. L. Poznyak, *Zh. Neorg. Khim.* 30 (1985) 391.
- [64] C. H. Langford, M. Wingham, V. S. Sastri, *Environ. Sci. Technol.* 7 (1973) 820.
- [65] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, *Zh. Neorg. Khim.* 31 (1986) 805.
- [66] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, *Koord. Khim.* 8 (1982) 680.
- [67] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, *Koord. Khim.* 3 (1977) 524.
- [68] V. K. Rumas, A. L. Poznyak, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 20 (1976) 1106.
- [69] J. Y. Morimoto, B. A. DeGraff, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 326.
- [70] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 23 (1979) 353.
- [71] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, *Koord. Khim.* 5 (1979) 1019.
- [72] S. Das, G. R. A. Johnson, N. B. Nazhat, R. Saadalla-Nazhat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 2759.
- [73] P. Natarajan, G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3708.
- [74] A. F. Vaudo, E. R. Kantrowitz, M. Z. Hoffman, E. Papaconstantinou, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6655.
- [75] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, B. A. Budkevich, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 19 (1975) 905.
- [76] V. E. Stelmashok, A. L. Poznyak, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* 24 (1980) 53.
- [77] S. Das, G. R. A. Johnson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 76 (1980) 1779.
- [78] M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 708.
- [79] G. Fachinetti, C. Floriani, P. Z. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7405.
- [80] J. C. Calabrese, H. Herskovitz, J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5914.
- [81] G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1145.
- [82] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2985.
- [83] Z. Stasicka, A. Marchaj, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977) 131.
- [84] A. L. Poznyak, *Khim. Vys. Energ.* 3 (1969) 88.
- [85] A. L. Poznyak, G. A. Shagisultanova, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 14 (1971) 334.
- [86] E. R. Kantrowitz, M. Z. Hoffman, J. F. Endicott, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1914.
- [87] D. D. Campano, L. R. Kantrowitz, M. Z. Hoffman, M. S. Weinberg, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 686.
- [88] A. L. Poznyak, V. V. Pansevich, *Izv. Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim.* 1980, Nr. 1, S. 18.
- [89] G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2506.
- [90] S. Das, G. Ferraudi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1066.
- [91] H. Cohen, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1505.
- [92] T. S. Roche, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8622.
- [93] T. S. Roche, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1575.
- [94] E. R. Kantrowitz, M. Z. Hoffman, K. M. Schilling, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2492.
- [95] D. Valentine, Jr., *Adv. Photochem.* 6 (1968) 123.
- [96] J. F. Endicott, M. Z. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3348.
- [97] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, G. A. Shagisultanova, *Zh. Fiz. Khim.* 46 (1972) 773.
- [98] A. L. Poznyak, S. I. Arzhankov, G. A. Shagisultanova, *Biofizika* 19 (1974) 233.
- [99] A. L. Poznyak, *Khim. Vys. Energ.* 3 (1969) 380.
- [100] O. B. Kiseleva, V. F. Plyusnin, N. M. Bazhin, *Khim. Vys. Energ.* 12 (1978) 87.
- [101] V. F. Plyusnin, N. M. Bazhin, O. B. Kiseleva, *Zh. Fiz. Khim.* 54 (1980) 672.
- [102] V. F. Plyusnin, N. M. Bazhin, O. M. Usov, *Koord. Khim.* 6 (1980) 856.
- [103] I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, N. P. Gritsan, N. M. Bazhin, *Khim. Fizika* 4 (1985) 1666.
- [104] N. P. Gritsan, O. M. Usov, N. V. Shokhirev, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, N. M. Bazhin, *Teor. Eksp. Khim.* 22 (1986) 32.
- [105] G. L. Miessler, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 210.