

mente), so daß der photoelektronenspektroskopische Befund zugleich ein eindeutiger Strukturbeweis ist.

Diese Ergebnisse werden durch Tieftemperatur-IR-Spektren in Argon-Matrix bestätigt. **2a** und **2b** zeigen eine intensive Absorption bei 734 cm^{-1} ($\text{CH}-\delta_{\text{oop}}$ -Schwingung) bei praktisch der gleichen Wellenzahl, nämlich 735 cm^{-1} , wie 1,2-Dithiet^[1]. Dies ist in Einklang mit der Regel, daß bei Ersatz von Schwefel durch Selen in analogen Verbindungen die Lage von IR-Absorptionsbanden, an denen die Heteroatome nicht beteiligt sind, nahezu unverändert bleibt^[9].

Das thermische Verhalten von **1a** und **1b** hat Parallelen in der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung dieser Verbindungen. Hauptfragmentierungsprodukte (MS, 70 eV) sind: $\text{Se}^+ [m/z\ 160\ (90\%)]$, **2a**⁺ oder offene Form $[m/z\ 186\ (100\%)]$ bzw. $\text{SeS}^+ [m/z\ 112\ (50\%)]$, **2b**⁺ oder offene Form $[m/z\ 138\ (100\%)]$ ^[10].

Eingegangen am 4. November 1986,
ergänzte Fassung am 12. Januar 1987 [Z 1978]

- [1] R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke, J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4519.
- [2] A. Davison, E. T. Shaw, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1820.
- [3] He(I)-Photoelektronenspektren (IE/eV): **1a**: (1) 8.64, (2) 9.64, (3) 9.86, (4) 11.69; **1b**: (1) 8.83, (2) 9.89, (3) 10.25, (4) 11.90. Beide Spektren sind dem bekannten Spektrum von 1,3-Dithiol-2-on sehr ähnlich [1].
- [4] H. Poleschner, R. Radeglia, H. Meyer, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 480.
- [5] M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2632.
- [6] H. Poleschner, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* 324 (1982) 691.
- [7] In Verbindung mit dem Photoelektronenspektrometer: Edelstahlrohr $200 \times 4\text{ mm}$, Druck ca. 10^{-2} mbar , optimale Temperaturen: 410°C (**1a**) und 600°C (**1b**); in Verbindung mit dem Tieftemperaturkryostat: Quarzrohr $50 \times 4\text{ mm}$, Druck 10^{-3} mbar , optimale Temperaturen: 530°C (**1a**) und 750°C (**1b**).
- [8] Vgl. z. B.: W. Schäfer, A. Schweig, S. Gronowitz, A. Taticchi, F. Fringuelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 541; A. Schweig, N. Thon, E. M. Engler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 12 (1977) 335; J. Spang-Larsen, R. Gleiter, M. Kobayashi, E. M. Engler, P. Shu, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2855.
- [9] Vgl. D. L. Klayman, W. H. H. Günther: *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York 1973, S. 835f.
- [10] Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg aufgenommen.
- [11] D. G. Streets, J. Berkowitz, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 9 (1976) 269.

s-Tetrazin als Ligand für monomere und für verbrückte makrocyclische Metallkomplexe**

Von Uwe Keppeler, Sonja Deger, Armin Lange und Michael Hanack*

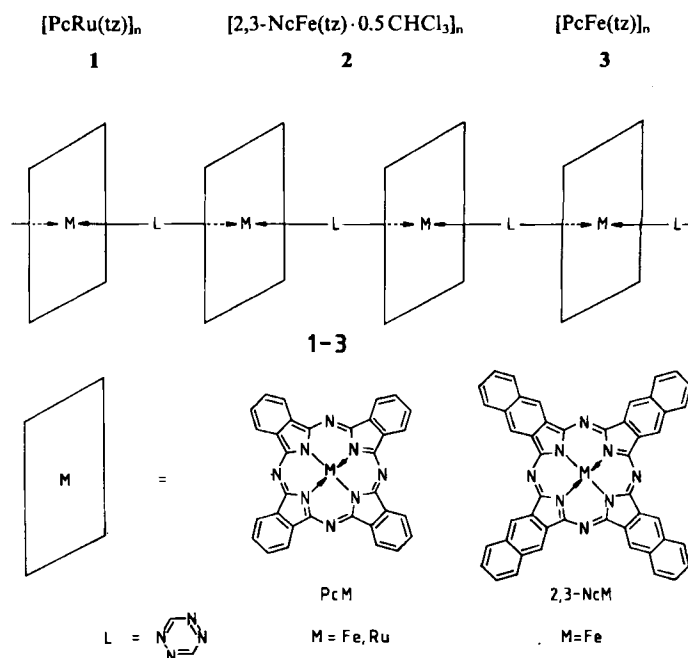
Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Makrocyclische Übergangsmetallverbindungen lassen sich durch zweizählige Brückenliganden zu axial verbrückten Komplexen verknüpfen (Schema 1). Solche polymeren Komplexe haben wir vor allem im Hinblick auf ihr Leitfähigkeitsverhalten dargestellt und untersucht^[1].

Phthalocyanin (Pc), Tetrabenzoporphyrin und nach verbesserter Synthese auch 2,3-Naphthalocyanin (2,3-Nc) wurden als Makrocyclen mit Übergangsmetallen wie Fe, Co, Rh und anderen Metallen im Zentrum verwendet. Als

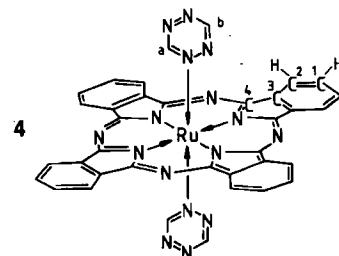
verknüpfende, zweizählige Liganden benutzten wir neutrale Liganden wie Pyrazin (pyz), Diisocyanbenzol und substituierte Diisocyanbenzole, aber auch anionische Liganden wie Cyanid oder Thiocyanat^[1]. Selbst mit dem instabilen s-Tetrazin (tz) gelang es, eine stabile Koordinationsverbindung $[\text{PcFe}(\text{tz})_n]$ **3** darzustellen^[2].

Wir berichten nun über neue, durch s-Tetrazin verbrückte Verbindungen mit Phthalocyaninruthenium(II) (PcRu) und 2,3-Naphthalocyaninatoeisen(II) (2,3-NcFe) als Metallmakrocyclen und vergleichen die Eigenschaften der Verbindungen **1** und **2** mit denen von **3** (Schema 1).



Schema 1. Aufbau der überbrückten Verbindungen 1-3.

1 und **2** werden durch Reaktion der Metallmakrocyclen PcRu bzw. 2,3-NcFe in heterogener Phase mit s-Tetrazin^[3] in geringem Überschuß bei 70°C bzw. 50°C in CHCl_3 in **1** bis **2 d** erhalten. **2** schließt CHCl_3 ein. Bei der Umsetzung von s-Tetrazin mit PcRu bildet sich zunächst ein Gemisch aus dem in CHCl_3 löslichen Monomer **4**, löslichen Oligomeren und unlöslichem **1**, das durch Extraktion der löslichen Anteile mit CHCl_3 gereinigt wird. **1** und **2** sind violette bzw. grüne, mikrokristalline, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Pulver (Ausbeute: **1**: 43%; **2**: 70-80%).



Als monomerer, bisaxial koordinierter Komplex in reiner Form ließ sich nur **4** erhalten, und zwar durch Reaktion von PcRu mit s-Tetrazin (Molverhältnis 1:6) in CHCl_3 bei 70°C . Um dabei nicht umgesetztes PcRu abzutrennen, wird nach 1 h die tiefblaue Lösung abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **4** fällt dabei als violettes, mikrokristallines Pulver an. Es enthält noch unterschiedliche Mengen an unkoordiniertem s-Tetrazin, das

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. U. Keppeler, Dr. S. Deger, Dipl.-Chem. A. Lange
Institut für Organische Chemie,
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt 39 - Neue Materialien) gefördert.

bei 1.5 Pa entfernt wird (Ausbeute: 40–45%). [PcFe(tz)₂] 5 läßt sich wegen seiner geringen Löslichkeit nicht von unumgesetzten PcFe abtrennen. Mit 2,3-NcFe wird kein monomerer Komplex erhalten.

Die Komplexe 1, 2 und 4 wurden durch simultane TG/DTG/DTA-Messungen^[4], Elementaranalysen sowie IR-Spektren charakterisiert.

Von 2, 3 und 5 – mit Eisen als Zentralmetall – wurden ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren aufgenommen. Im Vergleich zur quadratisch-planaren Umgebung der Eisenatome in PcFe^[5] und 2,3-NcFe lassen die Werte für die Isomeriever-schiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q bei 2, 3 und 5 auf eine hexakoordinierte Anordnung von Fe^{II} schließen (Tabelle 1). In den überbrückten Komplexen 2 und 3 kann daher Pentakoordination ausgeschlossen werden. Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden bereits bei [PcFe(pyz)₂] und [PcFe(pyz)]_n gemessen^[6]. Aus dem ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum von 5 geht hervor, daß nach der Darstellung in Ethanol noch unumgesetztes PcFe vorhanden ist.

Tabelle 1. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten einiger Naphthalocyanin- und Phthalocyanin-Derivate.

Verbindung	T [K]	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
2,3-NcFe	293	0.36 [a]	2.21 [c]
2 [2,3-NcFe(tz)·0.5CHCl ₃] _n	293	0.19 [a]	1.97 [d]
PcFe	293	0.38 [a]	2.60 [c]
3 [PcFe(tz)] _n	293	0.13 [a]	2.23 [c]
	112	0.19 [a]	2.16 [c]
5 [PcFe(tz) ₂]	293	0.15 [a]	1.79 [e]
[PcFe(pyz) ₂] [6]	298	0.500 [b]	2.006
[PcFe(pyz)·0.5C ₆ H ₆] _n [6]	298	0.500 [b]	2.009

[a] Bezogen auf metallisches Eisen. [b] Bezogen auf Natriumnitroprussid. [c] Als einfaches Quadrupoldublett gefittet. [d] Zusätzliches zweites schwaches Dublett geringer Intensität. [e] Zusätzliches Dublett von PcFe.

Röntgenpulveraufnahmen zeigen Isomorphie zwischen 3 und 1, wobei die Reflexe bei 1, wie erwartet, etwas zu höheren Netzebenenabständen verschoben sind.

Die Löslichkeit von 4 erweist sich als ausreichend für die Charakterisierung durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie^[7]. Bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung der beiden s-Tetrazinprotonen, hervorgerufen durch den Ringstrom von PcRu, sowie die im freien s-Tetrazin nicht aufgelöste para-Kopplung, die durch die Koordination an PcRu auf 2.64 Hz erhöht wird. Dies zeigt erneut, daß Phthalocyaninatometall-Komplexe als wirksame NMR-Verschiebungsreagentien^[8] dienen können. Sowohl die ¹H-NMR- als auch die ¹³C-NMR-Spektren tragen somit dazu bei, die Art der Koordination des s-Tetrazins am Metall zu klären^[2]. Das Auftreten von je zwei Signalen für die beiden H- und C-Atome des koordinierten s-Tetrazins schließt eine edge-on-Koordination über zwei Stickstoffatome aus.

4 neigt in Lösung zur Oligomerbildung, die sich durch zusätzliche (hochfeldverschobene) Signale der Pc-Protonen äußert. Derartige Signale wurden bereits bei den Spektren von 4, Diisocyanatetramethylbenzol statt s-Tetrazin ([PcRu(Me₄dib)₂]), beobachtet^[10].

Die elektrische Dunkelleitfähigkeit von 1, 2, 3 und 4 wurde an Pulverpreßlingen gemessen^[9] (Tabelle 2). Die überbrückten Verbindungen 1, 2 und 3 zeigen ohne zusätzliche Dotierung gute Halbleitereigenschaften, die sonst nur durch oxidative Dotierung vergleichbarer Koordinationspolymere erzielt werden. Das Monomer 4 weist dagegen eine um den Faktor 10⁹ geringere Leitfähigkeit auf.

Tabelle 2. Pulverleitfähigkeit bei Raumtemperatur (σ_{RT}) und Aktivierungsenergien (E_a) [a] der Verbindungen 1–4, im Dunkeln gemessen.

Verbindung	σ_{RT} [S/cm]	E_a [eV]
1 [PcRu(tz)] _n	0.01 [b]	0.1
2 [2,3-NcFe(tz)] _n	0.3 [b]	0.07
3 [PcFe(tz)] _n	0.02 [b]	0.1
4 [PcRu(tz) ₂]	10 ⁻¹¹ [c]	—

[a] $\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$; Temperaturbereich 80–350 K. [b] Vierkontakt-Methode, 1·10⁸ Pa. [c] Zweikontakt-Methode, 1·10⁸ Pa.

Mehrere theoretische Ansätze^[10,11] haben gezeigt, daß die Bildung der Kettenstruktur bei überbrückten Metallkomplexen wie 1, 2 und 3 und in Abhängigkeit davon ihr elektrisches Verhalten in hohem Maße von der Natur des Zentralmetalls und des Brückenliganden bestimmt wird. Das Halbleiterverhalten der durch s-Tetrazin verbrückten Verbindungen 1, 2 und 3 läßt sich mit einem vergleichsweise tief liegenden Leitfähigkeitsband, dessen Bildung hauptsächlich auf den Liganden s-Tetrazin zurückzuführen ist, erklären.

Eingegangen am 4. November, veränderte Fassung am 18. Dezember 1986 [Z 1979]

- [1] a) M. Hanack, *Chimia* 37 (1983) 238; b) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in T. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986, S. 133; c) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 828; d) S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* 13 (1986) 319; e) M. Hanack, U. Keppeler, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3363.
- [2] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 95 (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 784.
- [3] Darstellung von s-Tetrazin: G. H. Spencer, P. Cross, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1939. Vor Versuchen, s-Tetrazin mit anderen Festkörpern ohne Lösungsmittel zu erwärmen, sei eindringlich gewarnt: siehe: T. Curtius, A. Darapsky, E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41 (1908) 3161.
- [4] Thermoanalytisch bestimmte Abspaltung der Liganden, Heizgeschwindigkeit 2 K/min, N₂ 25 mL/min: 1 TG 195–360°C, Massenverlust 8.4% (ber. 11.8%), DTA exotherm (320°C). – 2 a) TG 80–190°C, Massenverlust 2.3% (ber. 2.7%), im Kristallgitter eingelagertes Chloroform; b) 190–340°C, Massenverlust 6.6% (ber. 9.4%), DTA exotherm (285°C). – 4 TG 90–500°C (ohne eindeutige Stufe), Massenverlust 20.2% (ber. 21.1%), DTA exotherm (220°C, 305°C).
- [5] R. Taube, H. Drews, E. Fluck, P. Kuhn, K. F. Brauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 364 (1969) 297.
- [6] B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3207.
- [7] 4, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (m, 8 H; H-1), 9.29 (m, 8 H; H-2), 3.79 (d, 2 H; H^a), 7.69 (d, 2 H, J_{ab} = 2.64 Hz; H^b); ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 143.96 (C-4), 139.62 (C-3), 129.20 (C-1), 122.11 (C-2), 159.55, 156.19 (C^a, C^b).
- [8] U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2095.
- [9] W. Kobel, *Dissertation*, Universität Tübingen 1983.
- [10] E. Canadell, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 573.
- [11] W. Koch, *Dissertation*, Universität Tübingen 1986.

Raman-Spektrum des Tetrasilatetrahedran-Anions Si₄⁴⁻ **

Von Gerhard Kliche, Martin Schwarz und Hans-Georg von Schnering*

Kürzlich berichteten wir über die rot-transparenten Metallsilicide K₃LiSi₄ und K₇Li(Si₄)₂^[1], und wir konnten jetzt

* Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. G. Kliche, Dr. M. Schwarz
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.