

(Phthalocyaninato)eisen(II)- und -ruthenium(II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axialen Liganden

Uwe Keppler, Wolfram Kobel, Hans-Ullrich Siehl und Michael Hanack *

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 24. Mai 1984

(Phthalocyaninato)eisen(II) und -ruthenium(II) (PcM , $M = \text{Fe}, \text{Ru}$) reagieren mit aliphatischen und aromatischen einzähnigen Isocyaniden RNC ($\text{R} = t\text{-Bu}, c\text{-Hx}, \text{BzI}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{ph}$) zu den entsprechenden bisaxial substituierten (Phthalocyaninato)metall(II)-Verbindungen $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) **1–5**. Die Strukturen dieser löslichen Verbindungen werden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt. Der Einfluß des Zentralmetalls M sowie des organischen Restes R auf die σ -Donor- bzw. π -Akzeptor-Eigenschaft der Metall-Ligand-Bindung wird IR-spektroskopisch untersucht. UV/VIS-Spektroskopie, TG/DTG/DTA-Untersuchungen und FD-Massenspektroskopie verdeutlichen zusätzlich die starken Unterschiede beim Austausch von Eisen durch Ruthenium in **1–5**. Die thermischen und massenspektroskopischen Untersuchungen ergeben konkrete Hinweise auf die Existenz pentakoordinierter PcRu(II) -Verbindungen.

(Phthalocyaninato)iron(II)- and -ruthenium(II) Compounds with Isocyanides as Axial Ligands

(Phthalocyaninato)iron(II) and -ruthenium(II) (PcM , $M = \text{Fe}, \text{Ru}$) react with aliphatic and aromatic monodentate isocyanides RNC ($\text{R} = t\text{-Bu}, c\text{-Hx}, \text{BzI}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{ph}$) with formation of the corresponding bisaxial substituted (phthalocyaninato)metal(II) compounds $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) **1–5**. The structures of these soluble compounds were determined by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The influence of the central metal atom M and of the organic group on the σ -donor- π -acceptor properties of the metal-ligand bond is investigated by IR spectroscopy. UV/VIS spectroscopy, TG/DTG/DTA measurements and FD mass spectroscopy additionally demonstrate the large differences when changing iron against ruthenium in **1–5**. The thermal and mass spectroscopic differences point to the existence of pentacoordinated PcRu(II) compounds.

Isocyanide können sowohl mit Metallen in niedrigen als auch in normalen Oxidationsstufen in einer Vielfalt unterschiedlicher Bindungstypen stabile Komplexe bilden¹⁾.

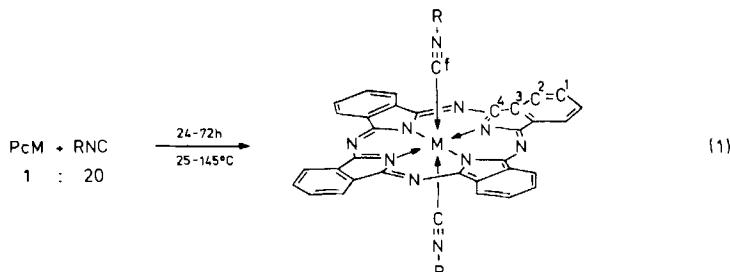
Im Rahmen unserer Untersuchungen über eindimensionale Leiter, bei denen quadratisch planare Metallmacrocycle über zweizähnige, konjugationsfähige Brückenliganden linear zu polymeren Ketten verknüpft werden²⁾, bot sich daher auch die Verwendung zweizähniger Iso-nitrile als Brückenligand an. Trotz der geglückten Synthese einiger polymerer Systeme mit 1,4-Di-isocyanbenzol als Brückenligand^{3,4)} ist über das Koordinationsverhalten von Isonitril-Liganden in den Polymeren nur wenig bekannt.

Im Hinblick auf eine von uns postulierte Struktur-Leitfähigkeits-Abhängigkeit²⁾ ist die Untersuchung des Koordinationsverhaltens einzähniger Isocyanide an den von uns zur Polymerenbildung verwendeten Metallmacrocycle von besonderem Interesse. Hierzu werden von uns erstmalig synthetisierte $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ -Derivate ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) sowie einige literaturbekannte Systeme herangezogen^{3,5,6)}.

Resultate und Diskussion

Synthesen

Die Darstellung der monomeren Bisaddukte $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) erfolgt nach Gl. (1) durch Umsetzung von PcM in Lösung bzw. in der Schmelze des überschüssigen Isocyanid-Liganden.



$\text{PcM}(\text{RNC})_2$

M = Fe	Ru	R	Kurzformel
1a	1b	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>t</i> -Bu
2a	2b	<i>c</i> - C_6H_{11}	<i>c</i> -Hx
3a	3b	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Bzl
4a	4b	C_6H_5	Ph
5a	5b	$2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	Me ₂ Ph

¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektroskopie erweist sich als allgemeine und eindeutige Methode zur Strukturbestimmung löslicher, axial koordinierter (Phthalocyaninato)eisen(II)- bzw. -ruthenium(II)-Derivate^{3,5-7}.

Infolge des ausgeprägten Ringstroms des heteroaromatischen 18π -Elektronensystems erfahren sowohl die Signale der Ringprotonen des Phthalocyaninrings als auch der Protonen der axialständigen Liganden charakteristische Verschiebungen. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen auf der Basis des Ringstrommodells⁸) erscheinen die Pc -Protonen als typisches AA'BB'-System^{9,10)} bei tiefem Feld mit Zentren um ca. 9 bzw. 8 ppm. Die Resonanzen der Protonen der axialständigen Liganden sind dagegen generell hochfeldverschoben. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des betrachteten Protons vom Zentrum des Ringsystems lässt sich qualitativ bzw. halbquantitativ über Modellrechnungen bestimmen¹¹).

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden jeweils gesättigte Lösungen der Verbindungen in CDCl_3 hergestellt. Die erhaltenen Spektren belegen die Reinheit und den Diamagnetismus der vermessenen $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ -Addukte. In keinem Fall werden paramagnetische Linienverschiebungen beobachtet. Werden die Lösungen einige Zeit nach der Präparation erneut gemessen, so sind die Signale des freien Liganden erkennbar, die auf einer teilweisen Dissoziation der $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ -Verbindungen beruhen [Gl. (2)]. Die $\text{PcRu}(\text{RNC})_2$ -Verbindungen erweisen sich hierbei gegenüber $\text{PcFe}(\text{RNC})_2$ in Lö-

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten von $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ (**1a, b – 5a, b**) in CDCl_3 ; δ in ppm gegen CDCl_3 (7.24 ppm); a: M = Fe, b: M = Ru

	R	H^{a}	H^{b}	Ligand R	$\text{H}^{\text{d(d)}}$	$\text{H}^{\text{b,c}}$	Phthalocyanin ^{a)}
$\text{RNC}^{\text{b})}$ ¹²⁾			1.44 t [9 H] – 0.51 s [18 H] – 0.49 s [18 H]			7.96 [8 H] 7.94 [8 H]	– 9.31 [8 H] 9.25 [8 H]
1a		3.57 [1 H] 1.45 m [2 H] 1.39 m [2 H]	↔ – 0.03 m [4 H] – 0.02 m [4 H]	1.1 – 1.9 br [10 H] 0.16 m [4 H] 0.19 m [4 H]	0.47 m [8 H] 0.37 m [4 H] 0.39 m [4 H]	7.95 [8 H] 7.94 [8 H]	– 9.38 [8 H] 9.25 [8 H]
1b							
$\text{RNC}^{\text{b})}$ ¹²⁾		5.00 d [4 H] 5.00 d [4 H]	6.46 t [4 H] 6.49 t [4 H]	7.30 [5 H] 6.73 t [2 H] 6.79 t [2 H]	4.57 t [2 H] 2.49 s [4 H] 2.42 s [4 H]		– 7.98 [8 H] 7.96 [8 H]
2a^{j)}		5.16 d [4 H] 5.16 d [4 H]	6.39 t [4 H] 6.40 t [4 H]	7.38 m [5 H] 6.59 t [2 H] 6.60 t [2 H]			– 9.31 [8 H] 9.27 [8 H]
2b							
$\text{RNC}^{\text{b})}$ ¹³⁾		5.15 d [4 H] 5.16 d [4 H]	6.39 t [4 H] 6.40 t [4 H]	7.38 m [5 H] 6.59 t [2 H] 6.60 t [2 H]			– 8.00 [8 H] 7.99 [8 H]
3a^{j)}							– 9.35 [8 H] 9.31 [8 H]
3b							
$\text{RNC}^{\text{b})}$		7.1 br [3 H] 6.07 d [4 H] 6.07 d [4 H]	↔ 6.35 t [2 H] 6.36 t [2 H]	2.40 s [6 H] 0.18 s [12 H] 0.20 s [12 H]		7.97 [8 H] 7.97 [8 H]	– 9.33 [8 H] 9.29 [8 H]
4a							
4b							
$\text{RNC}^{\text{b})}$							
5a							
5b							

a) AA'BB'-System; ca. 9.3 ppm (2-H), ca. 8.0 ppm (1-H) (vgl. 1 – 5 in Gl. (1)). – b) Daten der freien Liganden RNC.

sung als wesentlich stabiler. Dies steht im Einklang mit den von Pomposo et al.⁶⁾ durchgeführten kinetischen Untersuchungen zur Ligandendissoziation.



Das aus der Integration abgeleitete Verhältnis $\text{PcM:RNC} = 1:2$ beweist die Hexakoordination des Zentralmetalls entsprechend der Formulierung $\text{PcM}(\text{RNC})_2$. Die für die freien Liganden $\text{RNC} = t\text{-BuNC}$, $c\text{-HxNC}$ und $\text{BzI}NC$ charakteristische long-range- $^{14}\text{N}-^1\text{H}$ -Kopplung^{12,13)} tritt in den Metallkomplexen $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ ($M = \text{Fe, Ru}$) nicht mehr auf. Diese partielle Spinentkopplung durch Quadrupolrelaxation ist auf die Störung der Symmetrie der elektrischen Feldgradienten um den ^{14}N -Kern durch die Komplexbildung zurückzuführen¹⁴⁾. Die durch die Koordination des Liganden an das zentrale Metallatom verursachte geringe Tieffeldverschiebung der Ligandenresonanzen¹⁴⁾ wird durch den gegenläufigen Ringstromeffekt des Phthalocyanin-Systems deutlich überkompensiert, so daß die Spektren leicht interpretierbar sind (vgl. Tab. 1).

Im Spektrum von $\text{PcM}(c\text{-HxNC})_2$ ($M = \text{Fe, Ru}$) (**2a, b**) lässt sich anhand der chemischen Verschiebung und Integration lediglich H^a direkt zuordnen (Tab. 1). Die Interpretation der restlichen Signalgruppen basiert auf Doppelresonanz-Experimenten. Eine Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen Protonen in **2a, b** ist unter diesen Aufnahmebedingungen nicht möglich, da Ringinversion des monosubstituierten Cyclohexyl-Systems eintritt¹⁵⁾. Anhand der abstandsabhängigen Verschiebungskremente, der Integration sowie der jeweiligen Aufspaltungsmuster kann eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen der Phenylprotonen des axial koordinierten Liganden in $\text{PcM}(\text{BzI}NC)_2$ (**3a, b**), in $\text{PcM}(\text{PhNC})_2$ (**4a, b**) bzw. in $\text{PcM}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$ (**5a, b**) erfolgen. Die Übereinstimmung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der analogen PcFe - und PcRu -Verbindungen ist nahezu vollständig; die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonenresonanz betragen maximal 0.06 ppm. Eine Aussage über das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhalten der verschiedenen axialen Liganden in $\text{PcRu}(\text{RNC})_2$ -Derivaten anhand der Lage der Multipletts der Pc -Protonen ist nicht möglich. Die beobachteten Differenzen beim Übergang **1a, b** → **2a, b** → **3a, b** → **4a, b** → **5a, b** sind zu gering, um eine Interpretation auf der Basis einer elektronischen Wechselwirkung mit dem axialen Liganden zu gestatten.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von PcFeL_2 -Derivaten wurden bislang für die Liganden 2-Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, Benzylisocyanid, Tri-*n*-butylphosphan, Tri-*n*-butylphosphit^{5,16)}, von PcRuL_2 -Derivaten nur für die Phosphor-Liganden veröffentlicht¹⁶⁾.

Zur weiteren Charakterisierung der Bis(isocyanid)-Addukte **1–5**, insbesondere aber zur Untersuchung des Einflusses der Metallkoordination auf die Verschiebung der ^{13}C -Resonanzen des axialen Liganden, wurden daher auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen herangezogen.

Die Zuordnung der Resonanzen der Pc -Kohlenstoffatome $\text{C}^1 – \text{C}^4$ in den Ru-Derivaten kann analog der für verschiedene PcFeL_2 -Addukte mittels Off-Resonance-Experimenten und unter Zuhilfenahme von Vergleichsdaten des strukturell ähnlichen Dihydrodibenzotetraaza[14]annulens¹⁷⁾ durchgeführten Interpretation³⁾ erfolgen. Die

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **1a**, **b** – **5a**, **b** und der freien Liganden in CDCl_3 ; δ in ppm gegen CDCl_3 (77.0 ppm)^{a)}

		C^{a}	C^{b}	C^{c}	Ligand	C^{d}	C^{e}	C^{f}	C^{g}	Phthalocyanin C^{2}	Phthalocyanin C^{3}	C^{4}
1a	$t\text{-BuNC}^{\text{b),c)18c)}$	54.1	30.2	–	–	–	153.2	–	–	–	–	–
	$\text{PcFe}(t\text{-BuNC})_2$	55.0	28.7	–	–	–	143.0	127.5	120.8	141.1	140.5	146.9
	$\text{PcRu}(t\text{-BuNC})_2$	54.5	28.7	–	–	–	133.9	127.7	121.7	–	–	143.6
2a	$c\text{-HxNC}^{\text{b,c)19)}$	51.5	32.8	22.8	25.1	–	156.0	–	–	–	–	–
	$\text{PcFe}(c\text{-HxNC})_2$	51.4	30.2	20.0	23.6	–	144.4	127.5	120.6	141.2	140.6	146.9
	$\text{PcRu}(c\text{-HxNC})_2$	50.9	30.2	20.1	23.7	–	134.4	127.7	121.3	–	–	143.7
2b	$\text{BzINC}^{\text{b)18a)}$	127.6	128.2	125.9	44.7	131.9	157.3	–	–	–	–	–
	$\text{PcFe}(\text{BzINC})_2$	124.0	128.1	127.5	45.0	129.9	147.4	127.7	120.9	141.2	140.6	147.0
	$\text{PcRu}(\text{BzINC})_2$	124.1	128.1	127.6	44.5	129.7	136.9	127.9	121.4	140.6	–	143.8
3a	$\text{PhNC}^{\text{b,c)18c)}$	126.3	129.4	129.5	–	126.7	164.8	–	–	–	–	–
	$\text{PcFe}(\text{PhNC})_2$	125.0	128.2	128.5	–	124.0	154.2	127.9	121.0	141.1	140.5	147.1
	$\text{PcRu}(\text{PhNC})_2$	125.2	128.2	128.5	–	123.8	142.4	128.1	121.5	140.5	–	144.0
3b	$\text{Me}_2\text{phNC}^{\text{b,c)19)}$	134.6	127.9	128.7	18.7	127.3	169.5	–	–	–	–	–
	$\text{PcFe}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	133.3	126.5	127.7	16.3	123.6	158.0	127.7	121.0	141.1	140.4	147.1
	$\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	133.5	126.6	127.7	16.5	123.4	145.7	128.0	121.5	140.4	–	144.0

^{a)} Für die Zuordnung der C-Atome siehe **1** – **5** in Gl. (1) und Tab. 1. – ^{b)} Daten der freien Liganden. – ^{c)} Aufgenommen in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ im Verhältnis 75:23:2.

Signale von C¹ – C⁴ verschieben sich sowohl in den Fe- als auch in den Ru-Verbindungen in Abhängigkeit vom axialen Liganden um maximal 0.4 ppm (Tab. 2). Im Vergleich der P_cRu- mit den entsprechenden P_cFe-Komplexen erscheinen die Signale von C¹ und C² um 0.2 – 0.3 bzw. 0.5 – 0.9 ppm tieffeldverschoben, während die von C³ und C⁴ um 0.6 – 0.7 bzw. ca. 3 ppm zu höherem Feld verschoben sind.

Das Signal des Isocyanid-C-Atoms zeigt, verursacht durch Kopplung und Quadrupolrelaxation, deutliche Linienverbreiterung. Es erfährt durch die Koordination des Liganden an das zentrale Metallatom eine starke Hochfeldverschiebung¹⁸⁾, die bei den P_cFe(RNC)₂-Verbindungen jeweils ca. 10 ppm, bei den entsprechenden Rutheniumkomplexen dagegen ca. 20 ppm beträgt. Dieser Befund steht im Einklang mit der schon früher beobachteten Zunahme der Abschirmung des metallkoordinierten Isocyanid-Kohlenstoffs um ca. 10 ppm beim Übergang zum nächsthöheren Homologen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems^{18b)}.

Im Gegensatz zum ¹H-NMR wird die chemische Verschiebung eines ¹³C-Kernes weniger von dem Ringstrom des Phthalocyanin-Systems als vielmehr durch einen paramagnetischen Anteil^{18,19)} bestimmt. Die durch Metallkoordination bedingte Verschiebungsdifferenz aller restlichen Kohlenstoffatome C^a – C^e des axialen Liganden (Tab. 2) beträgt daher gegenüber den freien Liganden in allen P_cM(RNC)₂-Komplexen (M = Fe, Ru) nur noch maximal 2 – 3 ppm.

Die Zuordnung der Atome C^a und C^b (Tab. 1) des axialen Liganden bereitet im Fall von P_cM(*t*-BuNC)₂ (M = Fe, Ru) keine Schwierigkeiten. Die Ligandenresonanzen der Monomeren **2a, b**, **3b**, **4a, b** und **5a, b** lassen sich durch Vergleich mit Literaturdaten^{3,18c,d)} identifizieren; die Zuordnung der Signale bei ≈ 127.5 und ≈ 129.8 ppm bzw. ≈ 128.5 und ≈ 123.9 ppm zu C^c und C^e im Spektrum von **3a, b** bzw. **4a, b** sowie der Signale bei ≈ 133.4 und ≈ 123.5 ppm zu C^a und C^e im Spektrum von **5a, b** wird zusätzlich durch einen Intensitätsvergleich mit den übrigen Signalen gestützt. Im Vergleich mit den entsprechenden Eisen-Verbindungen erscheint das zur N≡C-Gruppe α-ständige C-Atom in den Ruthenium-Verbindungen um bis zu 0.5 ppm hochfeldverschoben; die restlichen Signallagen stimmen überein.

IR-Spektroskopie

Wie bei den freien Liganden erscheint die charakteristische N≡C-Valenzschwingung der Isocyanide auch in den IR-Spektren der P_cM(RNC)₂-Komplexe (M = Fe, Ru) als intensive Bande um 2100 cm⁻¹ (Tab. 3). Betrag und Vorzeichen der Verschiebung dieser Absorption beim Übergang vom freien zum metallkoordinierten Liganden stehen im Zusammenhang mit den jeweiligen σ-Donor- bzw. π-Akzeptor-Anteilen der Metall-Ligand-Bindung¹¹⁾.

Das Ausmaß der σ-Donor- und π-Akzeptor-Bindung in P_cM(RNC)₂-Komplexen wird sowohl durch den organischen Rest R der axialen Liganden als auch durch die Partialladung am Zentralmetall und die elektronischen Eigenschaften des äquatorialen macrocyclischen Ligandensystems beeinflußt. Der Vergleich der ν_{N≡C}-Werte der P_cM(RNC)₂-Komplexe mit den Daten der freien Liganden (Tab. 3) bestätigt die hinsichtlich der π-Akzeptor-Eigenschaften erwarteten Unterschiede zwischen alkyl- und arylsubstituierten Isocyaniden^{20,21)}. Während für **1a, b – 3a, b** ein Anstieg der N≡C-Valenzfrequenz beobachtet wird, sinkt sie beim Bis(phenylisocyanid)-Addukt **4a, b** un-

ter den Wert des freien Liganden. Dieses im Vergleich zu den Komplexen **1a, b – 3a, b** deutlicher ausgeprägte π -Akzeptor-Verhalten des axialen Liganden PhNC in **4a, b** kann qualitativ im Sinn einer Delokalisierung der durch Rückbindung vom Metall zur koordinierenden Isonitrilgruppe übertragenen Ladung in π^* -Orbitale des Phenylrings erklärt werden. Demgegenüber ist bei alkylsubstituierten Isocyaniden keine derartige Mesomeriestabilisierung möglich; mithin kommt der π -Rückbindung in solchen Systemen geringere Bedeutung zu.

Durch geeignete Substitution am Phenylring von arylsubstituierten Isocyaniden kann jedoch auch deren π -Akzeptor-Verhalten stark beeinflußt werden (Tab. 3).

Tab. 3. $N \equiv C$ -Valenzfrequenzen von $PcM(RNC)_2$ [cm^{-1}], aufgenommen in CHCl_3

	M = Fe	Ru	freier Ligand
$PcM(t\text{-BuNC})_2$	2154	2145	2138
$TPPM(t\text{-BuNC})_2$	—	2106 ^{b) 24)}	—
$TBPM(t\text{-BuNC})_2$	2132 ^{a) 4)}	—	—
$PcM(c\text{-HxNC})_2$	2164	2153	2144
$PcM(BzlNC)_2$	2180 ²³⁾	2170 ⁶⁾	2146 ¹³⁾
$PcM(PhNC)_2$	2136	2126	2138
$TBP(PhNC)_2$	2105 ^{a) 4)}	—	—
$PcM(Me_2\text{phNC})_2$	2133	2122	2122

a) Aufgenommen als Verreibung in Paraffinöl. — b) Aufgenommen in Benzol als Lösungsmittel.

Der Einfluß des Zentralmetalls auf das Ausmaß der π -Rückbindung zum axialen Liganden ist aus dem Vergleich der $v_{N \equiv C}$ -Werte der analogen Fe- und Ru-Verbindungen ersichtlich. Die bei den entsprechenden $PcFe(RNC)_2$ -Derivaten um ca. 10 cm^{-1} erhöhte Absorptionsfrequenz der $N \equiv C$ -Valenzschwingung deutet auf eine stärkere π -Rückbindung in den Rutheniumkomplexen hin²²⁾. Schließlich wird die π -Rückbindung zum Isocyanid-Liganden auch durch den planaren Macrocyclus beeinflußt, welcher ebenfalls um π -Elektronendichte konkurriert. Beispielsweise fungiert das (Tetraphenylporphinato)-System (TPP) und das (Tetrabenzoporphinato)-System (TBP) im Vergleich zum Phthalocyaninring als schlechterer π -Akzeptor^{6, 23)}. Als Konsequenz ist eine verstärkte Rückbindung zum axialen Liganden zu erwarten, die sich in einer erniedrigten $N \equiv C$ -Valenzfrequenz in den entsprechenden Isocyanidkomplexen widerspiegelt^{4, 6, 24)}.

UV/VIS-Spektroskopie

Die Form der UV/VIS-Spektren der Bis(isocyanid)-Addukte **1 – 5** (Tab. 4) wird von den $\pi - \pi^*$ -Übergängen innerhalb des heteroaromatischen 18π -Elektronensystems des dem Phthalocyaninring zuzuschreibenden, charakteristischen Q- bzw. B-Banden²⁵⁾ mit Absorptionsmaxima um 650 bzw. 320 nm bestimmt. Die gleiche Lage dieser intensiven Absorption in den $PcFe(RNC)_2$ -Derivaten **1a – 5a**, wie in den analogen Rutheniumkomplexen **1b – 5b**, legt den Schluß nahe, daß der organische Rest R des axialen Liganden – ungeachtet dessen unterschiedlich ausgeprägter Fähigkeit zur π -Rückbindung – keinen großen Einfluß auf die elektronische Struktur des äquatorialen Macrocyclus hat. Beim Übergang von Eisen zu Ruthenium als zentralem Metallatom ist dagegen eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Q- und der B-Bande erkennbar.

Tab. 4. UV/VIS-Daten der $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ -Komplexe 1–5, aufgenommen in CHCl_3

	Komplex		λ_{\max} [nm]	
1a	$\text{PcFe}(t\text{-BuNC})_2$	658	598	397 sh 326
2a	$\text{PcFe}(c\text{-HxNC})_2$	658	598	396 sh 325
3a	$\text{PcFe}(\text{BzlNC})_2$	658	595	— 325
4a	$\text{PcFe}(\text{PhNC})_2$	658	598	— 325
5a	$\text{PcFe}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	658	598	393 sh 325
1b	$\text{PcRu}(t\text{-BuNC})_2$	641	582	350 sh 312
2b	$\text{PcRu}(c\text{-HxNC})_2$	642	581	347 sh 311
3b	$\text{PcRu}(\text{BzlNC})_2$	642	582	355 sh 312
4b	$\text{PcRu}(\text{PhNC})_2$	643	582	350 sh 310
5b	$\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	644	586	— 314

TG/DTG/DTA-Untersuchungen

TG/DTG/DTA-Untersuchungen geben Auskunft über die thermische Stabilität der dargestellten Verbindungen (Tab. 5). Die Thermogravimetrie lässt sich außer bei $\text{PcRu}(\text{BzlNC})_2$ (**3b**) als weiterer Beweis der Stöchiometrie der Verbindungen verwenden³⁾. Alle DTA-Signale sind endotherm. Außer bei $\text{PcM}(t\text{-BuNC})_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) (**1a, b**) sind die Ruthenium-Verbindungen bis zu 70 °C thermisch stabiler als die analogen Fe-Verbindungen. Bei $\text{PcRu}(c\text{-HxNC})_2$ (**2b**) und $\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$ (**5b**) ist eine Abspaltung des Liganden in zwei Stufen zu beobachten. Der in der ersten Stufe beobachtete Massenverlust entspricht der Abspaltung eines Moleküls des axialen Liganden RNC aus $\text{PcRu}(\text{RNC})_2$, folglich müsste nach Beendigung dieser Stufe ein Produkt der Stöchiometrie $\text{PcRu} : \text{RNC} = 1 : 1$ vorliegen, das formal als pentakoordiniertes Monoaddukt $\text{PcRu}(\text{RNC})$ zu formulieren ist (siehe hierzu auch folgenden Abschnitt).

Tab. 5. Thermische Stabilität der $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ -Verbindungen

Komplex		Thermogravimetrische Abspaltung der Liganden ^{a)} [°C]	
		$M = \text{Fe}$	$M = \text{Ru}$
		a	b
$\text{PcM}(t\text{-BuNC})_2$	1	165 – 250	165 – 250
$\text{PcM}(c\text{-HxNC})_2$	2	200 – 290	240 – 310 ^{b)} 310 – 350
$\text{PcM}(\text{BzlNC})_2$	3	200 – 290 ³⁾	ab 220 ^{c)}
$\text{PcM}(\text{PhNC})_2$	4	180 – 265	230 – 310
$\text{PcM}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	5	225 – 295	295 – 350 ^{b)} 350 – 410

^{a)} Simultane TG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500 °C, Rückstand (IR) β -PcFe bzw. PcRu. – ^{b)} Die Abspaltung des Liganden erfolgt in zwei ineinander übergehenden Stufen. – ^{c)} Kein deutliches Ende der Zersetzungsstufe.

Massenspektroskopie

Der zur Aufnahme eines Massenspektrums erforderliche Substanz-Dampfdruck bei direktem Probeneinlaß erfordert aufgrund der geringen Flüchtigkeit von Phthalocyaninen Temperaturen um 350 °C. Der massenspektroskopische Nachweis hexakoordinierter PcML_2 -Derivate ($L = \text{Ligand}$) wird dadurch erschwert, daß beim Aufheizen die koordinative $M – L$ -Bindung gespalten wird, bevor der Komplex verdampft. Neben dem L^+ -Molekülionenpeak wird daher bei weiterer Temperatursteigerung als Peak höchster Masse stets der Fragmentpeak (PcM^+) des Rumpfphthalocyanins detektiert.

Während im Fall der $\text{PcFe}(\text{RNC})_2$ -Verbindungen auch mit der schonenden Felddesorptionsmethode kein $[\text{PcFe}(\text{RNC})_2]^+$ -Peak erhalten wird, ist die Ru – C(Isocyanid)-Bindung in den $\text{PcRu}(\text{RNC})_2$ -Derivaten R = *t*-Bu, BzI, Ph, *c*-Hx jedoch hinreichend stabil, um die Detektion des Molekülions $[\text{PcRu}(\text{RNC})_2]^+$ zu gestatten. Gleichzeitig werden die nach Abspaltung eines axialen Liganden verbleibenden Fragmente $[\text{PcRu}(\text{RNC})]^+$ beobachtet. Im FD-MS von $\text{PcRu}(\text{c}-\text{HxNC})_2$ (**2b**) lassen sich noch zusätzlich Signalgruppen um $m/e = 1446$ ($[\text{PcRu}(\text{c}-\text{HxNC})_2]^+$) finden. Im FD-MS von $\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$ tritt dagegen neben dem $[\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{phNC})]^+$ -Peak nur noch eine Signalgruppe bei $m/e = 1228$ ($[\text{PcRu}]^+$) auf; gewisse $\text{PcRu}(\text{RNC})_2$ -Derivate scheinen also unter den im Spektrometer herrschenden Bedingungen Dimere mit einer Metall-Metall-Bindung bilden zu können. Diese Befunde sind, zusammen mit dem thermischen Verhalten solcher Verbindungen, vor allem im Zusammenhang mit der inzwischen gelungenen Isolierung einer pentakoordinierten Spezies der Stöchiometrie PcRuL ²⁶⁾ von besonderem Interesse.

Wir danken dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* (BMFT) für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. β - PcFe ^{3,27)}, PhNC²⁸⁾ und $\text{PcFe}(\text{BzINC})_2$ ^{3,23)} wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. PcRu wurde nach einer optimierten Synthesemethode erstmals in analysenreiner Form erhalten²⁹⁾. *t*-BuNC, *c*-HxNC, BzINC, Me_2phNC sind kommerziell erhältlich³⁰⁾.

Für die spektroskopischen Messungen wurden die folgenden Geräte verwendet: NMR-Spektren: Bruker WH 90 (^1H , 90 MHz), Bruker WH 400 (^1H , 400 MHz; ^{13}C , 100 MHz). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 281 B. – TG/DTG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. – UV/VIS-Spektren: Beckman ACTA-M-VII.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1a – 5b: In einem Schlenkrohr werden 0.5 mmol PcM (M = Fe, Ru) in einem 20fachen Überschuß des flüssigen Liganden suspendiert bzw. mit den festen Liganden vermengt. Nach beendetem Umsetzung (Reaktionsbedingungen: **1a, b**: 24 h, 50 °C; **2a, b**: 72 h, 25 °C; **3b**: 24 h, 70 °C; **4a, b**: 24 h, 60 °C; **5a, b**: 60 h, 145 °C) wird die Reaktionslösung mit Methanol aufgenommen, der Niederschlag abzentrifugiert, mit ca. 200 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. bei 70 °C getrocknet. Im Fall von **5a, b** wird der überschüssige Ligand i. Hochvak. absublimiert. **4a, b** wird zusätzlich durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol (5 h), **4b** außerdem durch anschließende Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe I) mit CHCl_3 als Elutionsmittel gereinigt. Alle Verbindungen werden als luftstabile, mikrokristalline Pulver in analysenreiner Form in Ausbeuten von 60 – 80% erhalten.

Bis(tert-butylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (1a): Blaues Pulver.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{Fe}$ (734.7) Ber. C 68.67 H 4.66 N 19.07 Gef. C 68.65 H 4.69 N 19.08

Bis(tert-butylisocyanid)(phthalocyaninato)ruthenium(II) (1b): Feine violette Kristalle.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (779.9) Ber. C 64.68 H 4.39 N 17.96 Gef. C 64.46 H 4.27 N 17.94

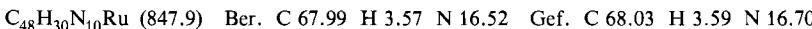
Bis(cyclohexylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (2a): Blaues Pulver.

$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{Fe}$ (786.7) Ber. C 70.23 H 4.87 N 17.80 Gef. C 70.34 H 5.02 N 18.28

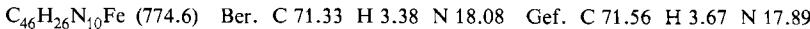
Bis(cyclohexylisocyanid)(phthalocyaninato)ruthenium(II) (2b): Violette Kristalle.

$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{Ru}$ (831.9) Ber. C 66.41 H 4.60 N 16.84 Gef. C 66.99 H 4.98 N 16.54

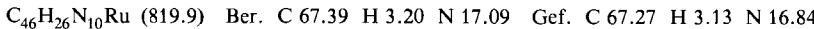
Bis(benzylisocyanid)(phthalocyaninato)ruthenium(II) (3b): Violettes Pulver.



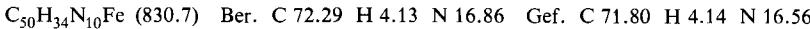
Bis(phenylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (4a): Blaues Pulver.



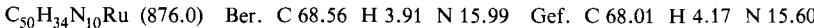
Bis(phenylisocyanid)(phthalocyaninato)ruthenium(II) (4b): Feine violette Kristalle.



Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)(phthalocyaninato)eisen(II) (5a): Blaues Pulver.



Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)(phthalocyaninato)ruthenium(II) (5b): Violettes Pulver.



- 1) 1a) L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, J. Wiley and Sons, London 1969. – 1b) W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Techn.* **30**, 187 (1982).
- 2) 2a) M. Hanack, W. Kobel, J. Koch, J. Metz, O. Schneider und H.-J. Schulze, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **96**, 263 (1983). – 2b) M. Hanack, *Chimia* **37**, 238 (1983).
- 3) O. Schneider und M. Hanack, *Chem. Ber.* **116**, 2088 (1983).
- 4) K. Fischer und M. Hanack, *Angew. Chem.* **95**, 741 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 724 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1017.
- 5) J. J. Watkins und A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **14**, 2720 (1975).
- 6) F. Pomposo, D. Carruthers und D. Stynes, *Inorg. Chem.* **21**, 4245 (1982).
- 7) N. P. Farrell, A. J. Murray, J. R. Thornback, D. H. Dolpin und B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **28**, L144 (1978).
- 8) Y. B. Vysotsky, V. A. Kuzmitsky und K. N. Solovyov, *Theor. Chim. Acta* **59**, 467 (1981).
- 9) A. R. Kane, Ph. D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland 1969.
- 10) T. J. Marks und D. R. Stojakovic, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1695 (1978).
- 11) J. E. Maskasky, J. R. Mooney und M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2132 (1972).
- 12) J. D. Kuntz jr., P. v. R. Schleyer und A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **35**, 1533 (1961).
- 13) W. Z. Heldt, *Inorg. Chem.* **2**, 1048 (1963).
- 14) 14a) J. A. Connor, T. J. Meyer und B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **18**, 1388 (1979). – 14b) L. Dosza, J. E. Sutton und H. Taube, *Inorg. Chem.* **21**, 3997 (1982). – 14c) E. Singleton und H. E. Swanepoel, *Inorg. Chim. Acta* **57**, 217 (1982).
- 15) Zu ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der konformativen Beweglichkeit im Cyclohexylisocyanid-System nach Koordination an paramagnetischen Verschiebungsreagenzien vgl.: R. v. Ammon, R. D. Fischer und B. Kanellakopoulos, *Chem. Ber.* **104**, 1072 (1971).
- 16) M. M. Doeff und D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **20**, 1683 (1981).
- 17) E. Lorch und E. Breitmaier, *Chem.-Ztg.* **99**, 87 (1975).
- 18) 18a) L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1078. – 18b) D. L. Cronin, J. R. Wilkinson und L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **17**, 353 (1975). – 18c) D. Knol, N. J. Koole und M. J. A. de Bie, *Org. Magn. Reson.* **8**, 213 (1976). – 18d) B. Crociani und R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **144**, 85 (1978).
- 19) R. W. Stephany, M. J. A. de Bie und W. Drent, *Org. Magn. Reson.* **6**, 45 (1974).
- 20) Eine detailliertere Beschreibung der elektronischen Struktur von Isocyaniden findet sich bei:
 - 20a) P. Fantucci, L. Naldini, F. Cariati, V. Valenti und C. Bussetto, *J. Organomet. Chem.* **64**, 109 (1974). – 20b) A. C. Sarapu und R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **14**, 247 (1975). – 20c) J. A. S. Howell, J.-Y. Saillard, A. le Beuze und G. Jaouen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2533.
- 21) F. A. Cotton und F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 351 (1961).
- 22) A. Sacco und F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2043 (1962).
- 23) D. V. Stynes, *Inorg. Chem.* **16**, 1170 (1977).
- 24) T. Boschi, G. Bontemelli und G. A. Mazzocchin, *Inorg. Chim. Acta* **37**, 155 (1979).
- 25) L. J. Boucher, in Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds (G. A. Melson, Hrsg.), S. 461, Plenum Press, New York 1979.
- 26) U. Keppeler und M. Hanack, Manuskript in Vorbereitung.
- 27) E. G. Meloni, L. R. Ocone und B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6**, 424 (1967).
- 28) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, *Angew. Chem.* **83**, 143 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 132 (1971).
- 29) W. Kobel und M. Hanack, Manuskript in Vorbereitung.
- 30) Fluka-Chemie.