

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

Uwe Keppeler, 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) ( $\text{PcM}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) reagieren mit aliphatischen und aromatischen einzähnigen Isocyaniden  $\text{RNC}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, c\text{-Hx}, \text{Bzl}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{ph}$ ) zu den entsprechenden bisaxial substituierten (Phthalocyaninato)metall(II)-Verbindungen  $\text{PcM}(\text{RNC})_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) **1–5**. Die Strukturen dieser löslichen Verbindungen werden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Der Einfluß des Zentralmetalls  $\text{M}$  sowie des organischen Restes  $\text{R}$  auf die  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -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  $\text{PcRu}(\text{II})$ -Verbindungen.

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

(Phthalocyaninato)iron(II) and -ruthenium(II) ( $\text{PcM}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) react with aliphatic and aromatic monodentate isocyanides  $\text{RNC}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, c\text{-Hx}, \text{Bzl}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{ph}$ ) with formation of the corresponding bisaxial substituted (phthalocyaninato)metal(II) compounds  $\text{PcM}(\text{RNC})_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) **1–5**. The structures of these soluble compounds were determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The influence of the central metal atom  $\text{M}$  and of the organic group on the  $\sigma$ -donor- $\pi$ -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  $\text{PcRu}(\text{II})$  compounds.

Isocyanide können sowohl mit Metallen in niedrigen als auch in normalen Oxidationsstufen in einer Vielfalt unterschiedlicher Bindungstypen stabile Komplexe bilden<sup>1)</sup>.

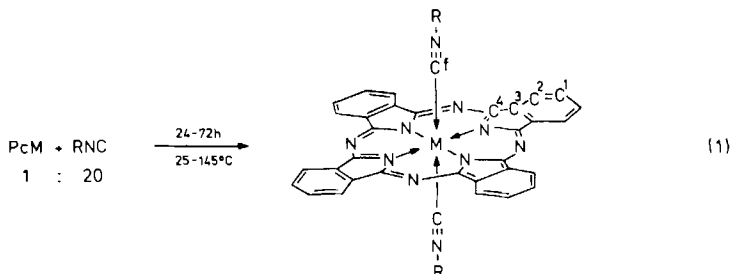
Im Rahmen unserer Untersuchungen über eindimensionale Leiter, bei denen quadratisch planare Metallmacrocyklen über zweizählige, konjugationsfähige Brückenliganden linear zu polymeren Ketten verknüpft werden<sup>2)</sup>, bot sich daher auch die Verwendung zweizähliger Isonitrile als Brückenligand an. Trotz der geglückten Synthese einiger polymerer Systeme mit 1,4-Diisocyanbenzol als Brückenligand<sup>3,4)</sup> ist über das Koordinationsverhalten von Isonitril-Liganden in den Polymeren nur wenig bekannt.

Im Hinblick auf eine von uns postulierte Struktur-Leitfähigkeits-Abhängigkeit<sup>2)</sup> ist die Untersuchung des Koordinationsverhaltens einzähliger Isocyanide an den von uns zur Polymerenbildung verwendeten Metallmacrocyklen von besonderem Interesse. Hierzu werden von uns erstmalig synthetisierte  $\text{PcM}(\text{RNC})_2$ -Derivate ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) sowie einige literaturbekannte Systeme herangezogen<sup>3,5,6)</sup>.

## 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  $\text{PcM}$  in Lösung bzw. in der Schmelze des überschüssigen Isocyanid-Liganden.



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



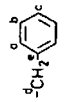
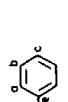

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

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

Infolge des ausgeprägten Ringstroms des heteroaromatischen  $18\pi$ -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 Ringstrommodells<sup>8)</sup> erscheinen die Pc-Protonen als typisches AA'BB'-System<sup>9,10)</sup> 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 bestimmen<sup>11)</sup>.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden jeweils gesättigte Lösungen der Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$  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.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{PcM}(\text{RNC})_2$  (**1a**, **b** – **5a**, **b**) in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  in ppm gegen  $\text{CDCl}_3$  (7.24 ppm); **a**:  $\text{M} = \text{Fe}$ , **b**:  $\text{M} = \text{Ru}$ 

	R	Ligand R				$\text{H}^{\text{b,c'}}$	Phthalocyanin <sup>a)</sup>	
		$\text{H}^{\text{a}}$	$\text{H}^{\text{b}}$	$\text{H}^{\text{c}}$	$\text{H}^{\text{d(d' )}}$			
$\text{RNC}^{\text{b)12)}$			1.44 t [9H] – 0.51 s [18H] – 0.49 s [18H]				–	–
<b>1a</b>							7.96 [8H] 7.94 [8H]	9.31 [8H] 9.25 [8H]
<b>1b</b>								
$\text{RNC}^{\text{b)12)}$		3.57 [1H] 1.45 m [2H] 1.39 m [2H]	← – 0.03 m [4H] – 0.02 m [4H]	1.1 – 1.9 br [10H] 0.16 m [4H] 0.19 m [4H]		→ 0.47 m [8H] 0.47 m [8H]	–	–
<b>2a</b>							7.95 [8H] 7.94 [8H]	9.38 [8H] 9.25 [8H]
<b>2b</b>								
$\text{RNC}^{\text{b)13)}$		← 5.00 d [4H] 5.00 d [4H]	7.30 [5H] 6.46 t [4H] 6.49 t [4H]	→ 6.73 t [2H] 6.79 t [2H]	4.57 t [2H] 2.49 s [4H] 2.42 s [4H]		–	–
<b>3a<sup>3)</sup></b>							7.98 [8H] 7.96 [8H]	9.31 [8H] 9.27 [8H]
<b>3b</b>								
$\text{RNC}^{\text{b)}$		← 5.15 d [4H] 5.16 d [4H]	6.39 t [4H] 6.40 t [4H]	7.38 m [5H] 6.59 t [2H] 6.60 t [2H]		→	–	–
<b>4a</b>							8.00 [8H] 7.99 [8H]	9.35 [8H] 9.31 [8H]
<b>4b</b>								
$\text{RNC}^{\text{b)}$		← 6.07 d [4H] 6.07 d [4H]	7.1 br [3H] 6.07 d [4H] 6.07 d [4H]	→ 6.35 t [2H] 6.36 t [2H]	2.40 s [6H] 0.18 s [12H] 0.20 s [12H]		–	–
<b>5a</b>							7.97 [8H] 7.97 [8H]	9.33 [8H] 9.29 [8H]
<b>5b</b>								

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.<sup>6)</sup> durchgeführten kinetischen Untersuchungen zur Ligandendissoziation.



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

Im Spektrum von  $\text{PcM}(c\text{-HxNC})_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) (**2a, b**) läßt sich anhand der chemischen Verschiebung und Integration lediglich  $\text{H}^a$  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 eintritt<sup>15)</sup>. Anhand der abstandsabhängigen Verschiebungsinckremente, der Integration sowie der jeweiligen Aufspaltungsmuster kann eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen der Phenylprotonen des axial koordinierten Liganden in  $\text{PcM}(\text{BzINC})_2$  (**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  $\text{PcFe}$ - und  $\text{PcRu}$ -Verbindungen ist nahezu vollständig; die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonenresonanz betragen maximal 0.06 ppm. Eine Aussage über das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhalten der verschiedenen axialen Liganden in  $\text{PcRu(RNC)}_2$ -Derivaten anhand der Lage der Multipletts der Pc-Protonen ist nicht möglich. Die beobachteten Differenzen beim Übergang **1a, b**  $\rightarrow$  **2a, b**  $\rightarrow$  **3a, b**  $\rightarrow$  **4a, b**  $\rightarrow$  **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  $\text{PcFeL}_2$ -Derivaten wurden bislang für die Liganden 2-Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, Benzylisocyanid, Tri-*n*-butylphosphan, Tri-*n*-butylphosphit<sup>5,16)</sup>, von  $\text{PcRuL}_2$ -Derivaten nur für die Phosphor-Liganden veröffentlicht<sup>16)</sup>.

Zur weiteren Charakterisierung der Bis(isocyanid)-Addukte **1–5**, insbesondere aber zur Untersuchung des Einflusses der Metallkoordination auf die Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{PcFeL}_2$ -Addukte mittels Off-Resonance-Experimenten und unter Zuhilfenahme von Vergleichsdaten des strukturell ähnlichen Dihydrodibenzotetraaza[14]annulens<sup>17)</sup> durchgeführten Interpretation<sup>3)</sup> erfolgen. Die

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe **1a**, **b** – **5a**, **b** und der freien Liganden in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  in ppm gegen  $\text{CDCl}_3$  (77.0 ppm)<sup>a)</sup>

	$\text{C}^a$	$\text{C}^b$	$\text{C}^c$	Ligand	$\text{C}^d$	$\text{C}^e$	$\text{C}^f$	$\text{C}^1$	$\text{C}^2$	$\text{C}^3$	$\text{C}^4$
<b>1a</b>	54.1	30.2	—	<i>t</i> -BuNC <sup>b)</sup> 18c)	—	—	153.2	—	—	—	—
<b>1b</b>	55.0 54.5	28.7 28.7	—	PcFe( <i>t</i> -BuNC) <sub>2</sub> PcRu( <i>t</i> -BuNC) <sub>2</sub>	—	—	143.0 133.9	127.5 127.7	120.8 121.7	141.1 140.5	146.9 143.6
<b>2a</b>	51.5	32.8	22.8	<i>c</i> -HxNC <sup>b,c)</sup> 19)	25.1	—	156.0	—	—	—	—
<b>2b</b>	51.4 50.9	30.2 30.2	20.0 20.1	PcFe( <i>c</i> -HxNC) <sub>2</sub> PcRu( <i>c</i> -HxNC) <sub>2</sub>	23.6 23.7	—	144.4 134.4	127.5 127.7	120.6 121.3	141.2 140.6	146.9 143.7
<b>3a</b>	127.6	128.2	125.9	BzINC <sup>b)</sup> 18a)	44.7	131.9	157.3	—	—	—	—
<b>3b</b>	124.0 124.1	128.1 128.1	127.5 127.6	PcFe(BzINC) <sub>2</sub> PcRu(BzINC) <sub>2</sub>	45.0 44.5	129.9 129.7	147.4 136.9	127.7 127.9	120.9 121.4	141.2 140.6	147.0 143.8
<b>4a</b>	126.3	129.4	129.5	PhNC <sup>b)</sup> 18c)	—	126.7	164.8	—	—	—	—
<b>4b</b>	125.0 125.2	128.2 128.2	128.5 128.5	PcFe(PhNC) <sub>2</sub> PcRu(PhNC) <sub>2</sub>	—	124.0 123.8	154.2 142.4	127.9 128.1	121.0 121.5	141.1 140.5	147.1 144.0
<b>5a</b>	134.6	127.9	128.7	Me <sub>2</sub> phNC <sup>b,c)</sup> 19)	18.7	127.3	169.5	—	—	—	—
<b>5b</b>	133.3 133.5	126.5 126.6	127.7 127.7	PcFe(Me <sub>2</sub> phNC) <sub>2</sub> PcRu(Me <sub>2</sub> phNC) <sub>2</sub>	16.3 16.5	123.6 123.4	158.0 145.7	127.7 128.0	121.0 121.5	141.1 140.4	147.1 144.0

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 7:3:2.

Signale von C<sup>1</sup> – C<sup>4</sup> 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 PcRu- mit den entsprechenden PcFe-Komplexen erscheinen die Signale von C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> um 0.2 – 0.3 bzw. 0.5 – 0.9 ppm tieffeldverschoben, während die von C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> 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 Hochfeldverschiebung<sup>18)</sup>, die bei den PcFe(RNC)<sub>2</sub>-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<sup>18b)</sup>.

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

Die Zuordnung der Atome C<sup>a</sup> und C<sup>b</sup> (Tab. 1) des axialen Liganden bereitet im Fall von PcM(*t*-BuNC)<sub>2</sub> (M = Fe, Ru) keine Schwierigkeiten. Die Ligandenresonanzen der Monomeren **2a,b**, **3b**, **4a,b** und **5a,b** lassen sich durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>3,18c,d)</sup> identifizieren; die Zuordnung der Signale bei ≈ 127.5 und ≈ 129.8 ppm bzw. ≈ 128.5 und ≈ 123.9 ppm zu C<sup>c</sup> und C<sup>e</sup> im Spektrum von **3a,b** bzw. **4a,b** sowie der Signale bei ≈ 133.4 und ≈ 123.5 ppm zu C<sup>a</sup> und C<sup>e</sup> 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 PcM(RNC)<sub>2</sub>-Komplexe (M = Fe, Ru) als intensive Bande um 2100 cm<sup>-1</sup> (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-Bindung<sup>1)</sup>.

Das Ausmaß der σ-Donor- und π-Akzeptor-Bindung in PcM(RNC)<sub>2</sub>-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<sub>N≡C</sub>-Werte der PcM(RNC)<sub>2</sub>-Komplexe mit den Daten der freien Liganden (Tab. 3) bestätigt die hinsichtlich der π-Akzeptor-Eigenschaften erwarteten Unterschiede zwischen alkyl- und arylsubstituierten Isocyaniden<sup>20,21)</sup>. 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  $\pi$ -Akzeptor-Verhalten des axialen Liganden PhNC in **4a, b** kann qualitativ im Sinn einer Delokalisation der durch Rückbindung vom Metall zur koordinierenden Isonitrilgruppe übertragenen Ladung in  $\pi^*$ -Orbitale des Phenylrings erklärt werden. Demgegenüber ist bei alkylsubstituierten Isocyaniden keine derartige Mesomeriestabilisierung möglich; mithin kommt der  $\pi$ -Rückbindung in solchen Systemen geringere Bedeutung zu.

Durch geeignete Substitution am Phenylring von arylsubstituierten Isocyaniden kann jedoch auch deren  $\pi$ -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
$PcM(t-BuNC)_2$	2154	2145	2138
$TPPM(t-BuNC)_2$	—	2106 <sup>b) 24)</sup>	—
$TBPM(t-BuNC)_2$	2132 <sup>a) 4)</sup>	—	—
$PcM(c-HxNC)_2$	2164	2153	2144
$PcM(BzINC)_2$	2180 <sup>23)</sup>	2170 <sup>6)</sup>	2146 <sup>13)</sup>
$PcM(PhNC)_2$	2136	2126	2138
$TBP(PhNC)_2$	2105 <sup>a) 4)</sup>	—	—
$PcM(Me_2phNC)_2$	2133	2122	2122

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

Der Einfluß des Zentralmetalls auf das Ausmaß der  $\pi$ -Rückbindung zum axialen Liganden ist aus dem Vergleich der  $\nu_{N \equiv C}$ -Werte der analogen Fe- und Ru-Verbindungen ersichtlich. Die bei den entsprechenden  $PcFe(RNC)_2$ -Derivaten um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  erhöhte Absorptionsfrequenz der  $N \equiv C$ -Valenzschwingung deutet auf eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung in den Rutheniumkomplexen hin<sup>22)</sup>. Schließlich wird die  $\pi$ -Rückbindung zum Isocyanid-Liganden auch durch den planaren Macrocyclus beeinflusst, welcher ebenfalls um  $\pi$ -Elektronendichte konkurriert. Beispielsweise fungiert das (Tetraphenylporphinato)-System (TPP) und das (Tetrabenzoporphinato)-System (TBP) im Vergleich zum Phthalocyaninring als schlechterer  $\pi$ -Akzeptor<sup>6, 23)</sup>. 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<sup>4, 6, 24)</sup>.

### 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  $18\pi$ -Elektronensystems des dem Phthalocyaninring zuzuschreibenden, charakteristischen Q- bzw. B-Banden<sup>25)</sup> 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  $\pi$ -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  $\text{PcM(RNC)}_2$ -Komplexe **1**–**5**, aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ 

Komplex		$\lambda_{\text{max}}$ [nm]			
<b>1a</b>	$\text{PcFe}(t\text{-BuNC})_2$	658	598	397 sh	326
<b>2a</b>	$\text{PcFe}(c\text{-HxNC})_2$	658	598	396 sh	325
<b>3a</b>	$\text{PcFe}(\text{BzlNC})_2$	658	595	—	325
<b>4a</b>	$\text{PcFe}(\text{PhNC})_2$	658	598	—	325
<b>5a</b>	$\text{PcFe}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	658	598	393 sh	325
<b>1b</b>	$\text{PcRu}(t\text{-BuNC})_2$	641	582	350 sh	312
<b>2b</b>	$\text{PcRu}(c\text{-HxNC})_2$	642	581	347 sh	311
<b>3b</b>	$\text{PcRu}(\text{BzlNC})_2$	642	582	355 sh	312
<b>4b</b>	$\text{PcRu}(\text{PhNC})_2$	643	582	350 sh	310
<b>5b</b>	$\text{PcRu}(\text{Me}_2\text{phNC})_2$	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 verwenden<sup>3)</sup>. Alle DTA-Signale sind endotherm. Außer bei  $\text{PcM}(t\text{-BuNC})_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) (**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  $\text{PcM(RNC)}_2$ -Verbindungen

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

<sup>a)</sup> Simultane TG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500 °C, Rückstand (IR)  $\beta\text{-PcFe}$  bzw.  $\text{PcRu}$ . – <sup>b)</sup> Die Abspaltung des Liganden erfolgt in zwei ineinander übergehenden Stufen. – <sup>c)</sup> 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  $\text{PcML}_2$ -Derivate ( $\text{L} = \text{Ligand}$ ) wird dadurch erschwert, daß beim Aufheizen die koordinative  $\text{M} - \text{L}$ -Bindung gespalten wird, bevor der Komplex verdampft. Neben dem  $\text{L}^+$ -Molekülionenpeak wird daher bei weiterer Temperatursteigerung als Peak höchster Masse stets der Fragmentpeak  $(\text{PcM})^+$  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  $\text{Ru}-\text{C}(\text{Isocyanid})$ -Bindung in den  $\text{PcRu}(\text{RNC})_2$ -Derivaten  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{Bzl}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $c\text{-Hx}$  jedoch hinreichend stabil, um die Detektion des Molekülkations  $[\text{PcRu}(\text{RNC})_2]^+$  zu gestatten. Gleichzeitig werden die nach Abspaltung eines axialen Liganden verbleibenden Fragmente  $[\text{PcRu}(\text{RNC})]^+$  beobachtet. Im FD-MS von  $\text{PcRu}(c\text{-HxNC})_2$  (**2b**) lassen sich noch zusätzlich Signalgruppen um  $m/e = 1446$  ( $[\text{PcRu}(c\text{-HxNC})_2]^+$ ) 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  $\text{PcRuL}^{26)}$  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.  $\beta\text{-PcFe}^{3,27)}$ ,  $\text{PhNC}^{28)}$  und  $\text{PcFe}(\text{BzINC})_2^{3,23)}$  wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.  $\text{PcRu}$  wurde nach einer optimierten Synthesemethode erstmals in analysenreiner Form erhalten<sup>29)</sup>.  $t\text{-BuNC}$ ,  $c\text{-HxNC}$ ,  $\text{BzINC}$ ,  $\text{Me}_2\text{phNC}$  sind kommerziell erhältlich<sup>30)</sup>.

Für die spektroskopischen Messungen wurden die folgenden Geräte verwendet: NMR-Spektren: Bruker WH 90 ( $^1\text{H}$ , 90 MHz), Bruker WH 400 ( $^1\text{H}$ , 400 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 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  $\text{PcM}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ) in einem 20fachen Überschuß des flüssigen Liganden suspendiert bzw. mit den festen Liganden vermengt. Nach beendeter 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe I) mit  $\text{CHCl}_3$  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.

$C_{48}H_{30}N_{10}Ru$  (847.9) Ber. C 67.99 H 3.57 N 16.52 Gef. C 68.03 H 3.59 N 16.70

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

$C_{46}H_{26}N_{10}Fe$  (774.6) Ber. C 71.33 H 3.38 N 18.08 Gef. C 71.56 H 3.67 N 17.89

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

$C_{46}H_{26}N_{10}Ru$  (819.9) Ber. C 67.39 H 3.20 N 17.09 Gef. C 67.27 H 3.13 N 16.84

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

$C_{50}H_{34}N_{10}Fe$  (830.7) Ber. C 72.29 H 4.13 N 16.86 Gef. C 71.80 H 4.14 N 16.56

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

$C_{50}H_{34}N_{10}Ru$  (876.0) Ber. C 68.56 H 3.91 N 15.99 Gef. C 68.01 H 4.17 N 15.60

- 1) <sup>1a</sup>) L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, J. Wiley and Sons, London 1969. — <sup>1b</sup>) W. P. Fehlhammer, Nachr. Chem. Techn. **30**, 187 (1982).
- 2) <sup>2a</sup>) M. Hanack, W. Kobel, J. Koch, J. Metz, O. Schneider und H.-J. Schulze, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **96**, 263 (1983). — <sup>2b</sup>) 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**, L 144 (1978).
- 8) Y. B. Vysotsky, V. A. Kuzmitsky und K. N. Solov'yov, 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) <sup>14a</sup>) J. A. Connor, T. J. Meyer und B. P. Sullivan, Inorg. Chem. **18**, 1388 (1979). — <sup>14b</sup>) L. Dosza, J. E. Sutton und H. Taube, Inorg. Chem. **21**, 3997 (1982). — <sup>14c</sup>) E. Singleton und H. E. Swanepoel, Inorg. Chim. Acta **57**, 217 (1982).
- 15) Zu <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der konformativen Beweglichkeit im Cyclohexylisocanid-System nach Koordination an paramagnetischen Verschiebungsreagenzien vgl.: R. v. Ammon, R. D. Fischer und B. Kanellakopulos, 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) <sup>18a</sup>) L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. D **1971**, 1078. — <sup>18b</sup>) D. L. Cronin, J. R. Wilkinson und L. J. Todd, J. Magn. Reson. **17**, 353 (1975). — <sup>18c</sup>) D. Knol, N. J. Koole und M. J. A. de Bie, Org. Magn. Reson. **8**, 213 (1976). — <sup>18d</sup>) B. Crociani und R. L. Richards, J. Organomet. Chem. **144**, 85 (1978).
- 19) R. W. Stephany, M. J. A. de Bie und W. Drenth, Org. Magn. Reson. **6**, 45 (1974).
- 20) Eine detailliertere Beschreibung der elektronischen Struktur von Isocyaniden findet sich bei: <sup>20a</sup>) P. Fantucci, L. Naldini, F. Cariati, V. Valenti und C. Bussetto, J. Organomet. Chem. **64**, 109 (1974). — <sup>20b</sup>) A. C. Sarapu und R. F. Fenske, Inorg. Chem. **14**, 247 (1975). — <sup>20c</sup>) 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. Bontempelli 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.

[173/84]