

Monomere und überbrückte (Phthalocyaninato)eisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit 2,3,5,6-Tetramethyl- 1,4-diisocyanobenzol (Me_4dib) und 2,3,5,6-Tetrachlor- 1,4-diisocyanobenzol (Cl_4dib) als axiale Liganden

*Uwe Keppler und Michael Hanack**

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

Eingegangen am 16. Juli 1986

Die Umsetzung des zweizähnigen Liganden 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol (Me_4dib) mit (Phthalocyaninato)eisen(II) und (Phthalocyaninato)ruthenium(II) (PcM , $M = \text{Fe}, \text{Ru}$) führt je nach Reaktionsbedingung zu bisaxial koordinierten monomeren Derivaten $\text{PcM}(\text{Me}_4\text{dib})_2$; **1**, $M = \text{Fe}$; **2**, $M = \text{Ru}$, oder zu den überbrückten Komplexen $[\text{PcM}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$; **3**, $M = \text{Fe}$; **4**, $M = \text{Ru}$, mit eindimensionaler Kettenstruktur. Mit 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-diisocyanobenzol (Cl_4dib) als Liganden werden die Polymeren **5**–**7** erhalten. Die Darstellung von **3** und **4** ist auch ausgehend von **1** und **2** durch Reaktion in einem Lösungsmittel oder thermisch als Festkörperreaktion möglich. Der Verlauf der Polymerisation in Lösung kann ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt, und die gebildeten Zwischenprodukte können charakterisiert werden. Die Strukturen **1**–**7** stehen in Einklang mit den zusätzlichen TG/DTG/DTA-, ^{57}Fe -Mößbauer- und IR-Untersuchungen. Trotz stark unterschiedlicher Leitfähigkeit der unkoordinierten Metallmakrocyclen PcM führt deren Umsetzung zu $[\text{PcML}]_n$ ($L = \text{zweizähniger Ligand}$) zu einer Angleichung ihrer Leitfähigkeiten.

Monomeric and Bridged (Phthalocyaninato)iron(II) and -ruthenium(II) Compounds with 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzene (Me_4dib) and 2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-diisocyanobenzene (Cl_4dib) as Axial Ligands

The reaction of the bidentate ligand 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzene (Me_4dib) with (phthalocyaninato)iron(II) and -ruthenium(II) (PcM , $M = \text{Fe}, \text{Ru}$) yields, depending on the reaction conditions, bisaxially coordinated monomeric derivatives of the stoichiometry $\text{PcM}(\text{Me}_4\text{dib})_2$; **1**, $M = \text{Fe}$; **2**, $M = \text{Ru}$, or one-dimensional bridged polymeric chain structures of the formula $[\text{PcM}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$; **3**, $M = \text{Fe}$; **4**, $M = \text{Ru}$. 2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-diisocyanobenzene can also be used as coordinative ligand to form the polymers **5**–**7**. Synthesis of **3** and **4** is also possible starting with **1** and **2** in solution or in solid state. The polymerization in solution can be followed by ^1H NMR spectroscopy. The intermediates formed are structurally characterized. The structures **1**–**7** are in agreement with additional TG/DTG/DTA-, ^{57}Fe -Mößbauer, and IR measurements. Despite large differences in dc conductivity of the parent compounds PcFe and PcRu , the ligand-bridged compounds $[\text{PcML}]_n$ ($L = \text{bidentate ligand}$) exhibit almost similar conductivities.

Über die Synthese, Charakterisierung und Halbleitereigenschaften überbrückter makrocyclicischer Metallkomplexe, deren Aufbau in Abb. 1 schematisch dargestellt

ist, haben wir verschiedentlich berichtet¹⁾. Durch Variation von Makrocyclus (z. B. Phthalocyaninato = Pc, Tetrabenzoporphyrinato = TBP), zentralem Metallatom M (bevorzugt ein Übergangsmetall, z. B. Fe, Ru, Co ...) und einem geeigneten Brückenliganden L (z. B. pyz, dib, CN⁻) wird der Einfluß jedes einzelnen Bauelements auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders der elektrischen Leitfähigkeit, der resultierenden Polymeren systematisch untersucht.

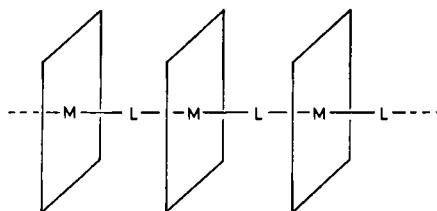


Abb. 1. Schematischer Aufbau überbrückter makrocyclischer Metallkomplexe

Die Darstellung und Charakterisierung von μ -(*p*-Diisocyanobenzol)(phthalocyaninato)eisen(II) [PcFe(dib)]_n²⁾ (dib = 1,4-Diisocyanobenzol), μ -(*p*-Diisocyanobenzol)(phthalocyaninato)ruthenium(II) [PcRu(dib)]_n³⁾, μ -(*p*-Diisocyanobenzol)(tetrabenzoporphyrinato)eisen(II) [TBPFe(dib)]_n⁴⁾ sowie von μ -(*p*-Diisocyanobenzol)-(2,3-naphthalocyaninato)eisen(II) [2,3-NcFe(dib)]_n⁵⁾ haben wir kürzlich beschrieben. Auch einzähnige Isocyanide RNC (R = *t*-Bu, *c*-Hx, Bzl, Ph, Me₂Ph) haben sich bei der Umsetzung mit PcFe, PcRu und TBPFe als leicht zu koordinierende Liganden erwiesen^{4,6)}, jedoch konnten bisher keine hexakoordinierten Monomeren $\text{PcM}(\text{dib})_2$ in reiner Form erhalten werden.

Die Charakterisierung der genannten μ -(*p*-Diisocyanobenzol)(phthalocyaninato)-, (Tetrabenzoporphyrinato)- und (2,3-Naphthalocyaninato)metallverbindungen erfolgte im wesentlichen durch IR-Spektroskopie. Die nur geringe thermische Stabilität des freien Liganden dib schränkt die Verwendung der Thermogravimetrie (TG) als quantitative Analysenmethode stark ein. Untersuchungen über den Bildungsmechanismus der überbrückten Metallkomplexe lagen bisher nicht vor.

In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung und Charakterisierung hexakoordinierter monomerer Verbindungen PcML_2 und eindimensional verbrückter Polymerer [PcML]_n mit 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol (Me₄dib) und 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-diisocyanobenzol (Cl₄dib) als axialen Liganden L sowie über den Einfluß dieser Substitution am Brückenliganden dib auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der jeweiligen überbrückten Verbindungen.

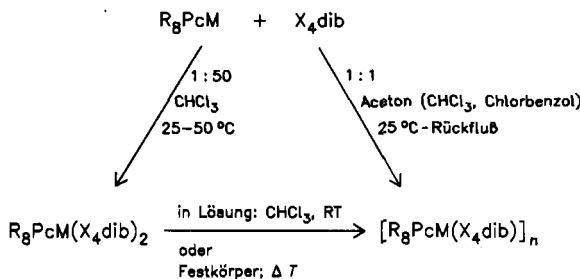
Synthesen

Die Umsetzung von 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol (Me₄dib) mit PcM ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) ergibt je nach Reaktionsbedingungen die monomeren Komplexe $\text{PcM}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (**1**, **2**) oder die Polymeren [PcM(Me₄dib)]_n (**3**, **4**) (Schema 1).

Die Monomeren **1** und **2** lassen sich bevorzugt durch Umsetzung von PcM ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) mit einem großen Überschuß Me₄dib in absolutem Chloroform

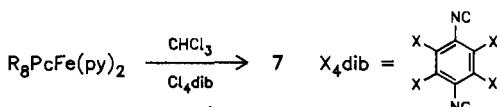
und sich anschließender Fällung mit *n*-Hexan als blauschwarzes bzw. violettes mikrokristallines Pulver gewinnen. Die Verwendung eines nur geringen Überschusses des Liganden führt dagegen zu den überbrückten Verbindungen **3** und **4**. Analog läßt sich auch der Ligand 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol (Cl₄dib) zu [PcFe(Cl₄dib)]_n (**5**), [PcRu(Cl₄dib)]_n (**6**) und [Me₈PcFe(Cl₄dib)]_n (**7**) umsetzen. Die Reaktion bereits hexakoordinierter Verbindungen wie z. B. PcFe(py)₂ mit Me₄dib führt ebenfalls zur überbrückten Verbindung **3**.

Schema 1



	M	R	X
1	Fe	H	Me
2	Ru	H	Me

	M	R	X
3	Fe	H	Me
4	Ru	H	Me
5	Fe	H	Cl
6	Ru	H	Cl
7	Fe	Me	Cl



¹H-NMR-Spektren

Die Monomeren $\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (**1**) und $\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (**2**) können durch ihre ¹H-NMR-Spektren charakterisiert werden.

Als Folge des Ringstroms des Phthalocyaninsystems zeigen die peripheren Protonen des Makrocyclus bei tiefem Feld das für ein AA'BB'-System typische Aufspaltungsmuster. Die Protonensignale der axialen Liganden sind dagegen hochfeldverschoben (Tab. 1 und 2^{6,7}). Wird das ¹H-NMR-Spektrum von **1**, **2** nicht sofort aufgenommen, so sind, neben den von den Pc -Protonen des Monomeren herrührenden Multipletts mit Zentren um 9.34 bzw. 9.30 und 8.00 bzw. 7.97 ppm, bei höherem Feld weitere intensitätsschwächere Signalgruppen zu beobachten. Wird die Messung nach einiger Zeit wiederholt, so ist die Intensität dieser Signale angestiegen (Abb. 2).

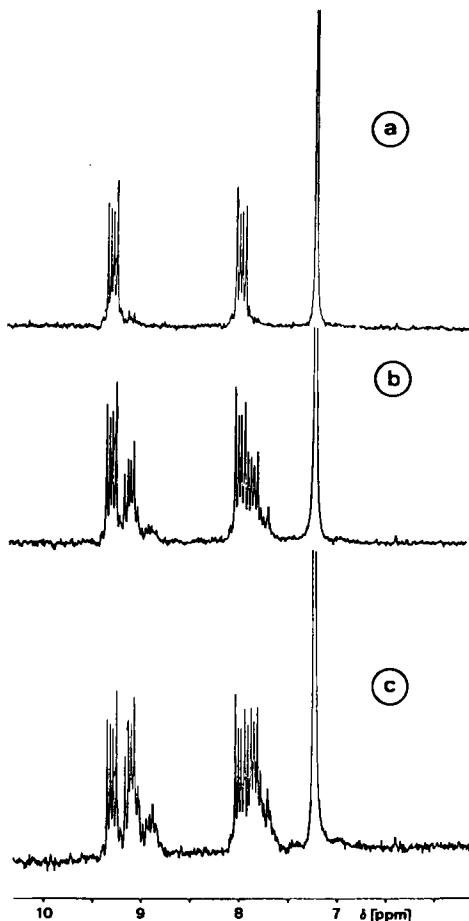


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3) von $\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$, (2) im Bereich der Pc -Protonen. (a) 0.5 h nach Probenbereitung, (b) 3.5 h nach Probenbereitung, (c) 19 h nach Probenbereitung

Es ist bekannt⁶⁾, daß PcML_2 -Verbindungen mit einzähnigen Isocyanidliganden RNC ($\text{R} = t\text{-Bu, } c\text{-Hx, Ph u. a.}$) in Lösung entsprechend der Rückreaktion in Gl. I, Schema 2, stark dissoziieren. Nach quantitativen Untersuchungen von Substitutionsreaktionen axialer Liganden an PcML_2 -Komplexen ($\text{L} = \text{einzähniger Ligand}$) muß dies dem starken *trans*-Effekt des Isocyanidliganden zugeschrieben werden⁷⁻⁹⁾. Befinden sich in einer Lösung von PcML_2 weitere Nucleophile L' (z. B. $\text{L}' = \text{Pyridin}$), so tritt eine Reaktion mit dem pentakoordinierten reaktiven Zwischenprodukt (Gl. II, Schema 2) ein, und es werden bevorzugt die gemischtkoordinierten Produkte PcML'L' gebildet. Ebenso kann in einer $\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ - bzw. $\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ -Lösung die nichtkomplexierte Isocyanidgruppe des axialen Liganden als Nucleophil wirken und mit der reaktiven Zwischenstufe [PcML] entsprechend Gl. III in Schema 2 zu einem zweikernigen Komplex reagieren. We-

tere analog verlaufende Dissoziations-Substitutionsschritte führen zu einer mehrkernigen eindimensionalen Kette. Während die kurzkettigen Oligomeren noch genügend löslich sind, um NMR-spektroskopisch nachweisbar zu sein, führt ein Ansteigen der Molmasse zu einer drastischen Erniedrigung der Löslichkeit und schließlich zum Ausfallen des Polymeren.

Schema 2

I	$m \text{ Pcm}$	$+ 2m \text{ L} \rightleftharpoons$	$m \text{ PcmL}_2$	
II	$m \text{ PcmL}_2$	\rightleftharpoons	$m [\text{PcmL}]$	$+ m \text{ L}$
III	$m [\text{PcmL}]$	$+ \text{PcmL}_2 \rightleftharpoons$	$m \text{ L-Pcm-L-Pcm-L}$	$+ m \text{ L}$
IV	$m \text{ L-Pcm-L-Pcm-L}$	\rightleftharpoons	$m [\text{L-Pcm-L-Pcm}]$	$+ m \text{ L}$
V	$m [\text{L-Pcm-L-Pcm}] + \text{PcmL}_2 \rightleftharpoons$	$m \text{ L-Pcm-L-Pcm-L-Pcm-L} + m \text{ L}$		
VI	usw.			

Bruttogleichung:



Die beobachteten zusätzlichen Hochfeldsignale in Lösungen von PcmL_2 -Verbindungen sind bereits früher festgestellt und mit einer Oligomerbildung interpretiert worden^{3,4)}. Ein echter Strukturbeweis dieser Spezies konnte bisher jedoch nicht erbracht werden, da die Signale der Protonen der axialen Liganden (terminal oder verbrückend) wegen zu geringer Intensität nicht sicher zugeordnet werden konnten. Die Substitution der Ringprotonen des dib-Liganden durch Methylgruppen erhöht bei den hier beschriebenen Verbindungen 1 und 2 jedoch einerseits die Löslichkeit der Oligomeren, zum anderen wird durch die intensiven Signale der Methylprotonen bis zum Trimeren eine eindeutige strukturelle Zuordnung möglich (Abb. 3 und Tab. 1, 2).

Vom Monomeren zum Trimeren ist eine Verschiebung der Multipletts zu höherem Feld feststellbar (Abb. 3). Dabei werden die 3,6-Pc-Protonen (s. Abb. 3) jeweils stärker als die 4,5-Pc-Protonen verschoben. Dadurch rücken vom Monomeren zum Trimeren die Multipletts immer mehr zusammen.

Der Einfluß des Abschirmungseffekts auf die Lage der Protonen benachbarter Phthalocyaninringe wurde bereits in Oligomeren des Typs $\text{RO}(\text{PcSiO})_x - \text{PcSiOR}$ untersucht^{10a,b)}. Während die Pc-Multipletts des Dimeren ($x = 1$) gegenüber dem Monomeren zwar hochfeldverschoben sind, aber ein saubereres AA'BB'-Multiplett darstellen, erhält man für das Trimere und Tetramere ein unübersichtliches Multiplett. Die Protonen des inneren Rings im Trimeren sind durch den Abschirmungseffekt zweier Pc-Ringe wesentlich stärker hochfeldverschoben als die des äußeren Ringes. Dadurch, daß die 3,6-Protonen stets stärker hochfeldverschoben werden als die 4,5-Protonen, sind im Trimeren die 3,6- und 4,5-Multipletts des

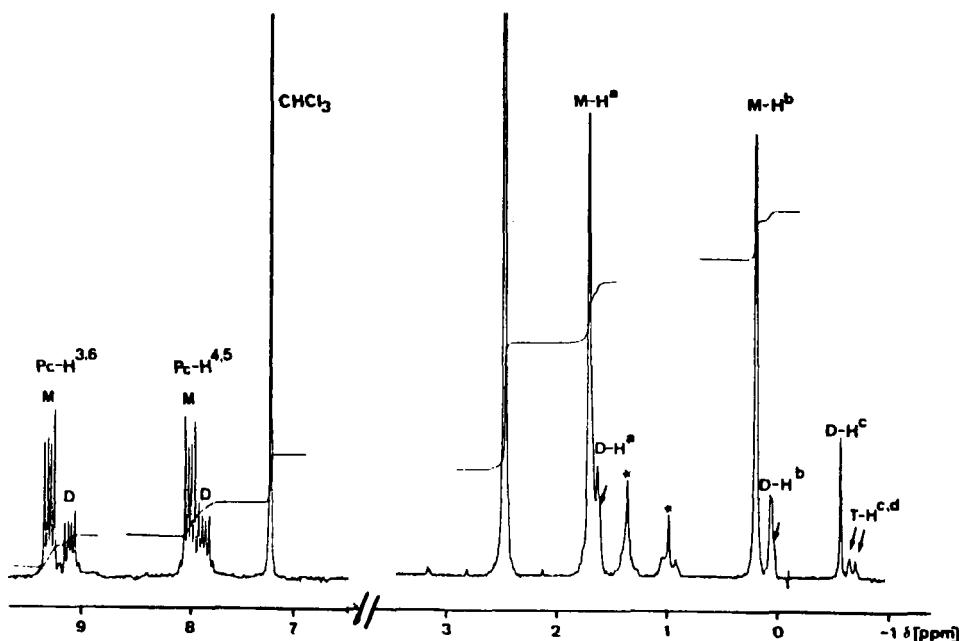


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (1). * Verunreinigungen des Lösungsmittels, L freier Ligand, H^a , H^b Trimeres (Schema 3)

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten, δ [ppm] gegen CHCl_3 (7.24)^{a)}

Verbindung	H^a	H^b	H^c	H^d
$\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (1)	1.59	0.07	—	—
Dimeres D	1.51	-0.07	-0.71	—
$\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (2)	1.60	0.08	—	—
Dimeres D	b)	-0.06	-0.69	—
Trimeres T	b)	-0.05	-0.76	-0.82

^{a)} Zuordnung der Protonen s. Abb. 3. — ^{b)} Durch H_2O -Peak des Lösungsmittels verdeckt.

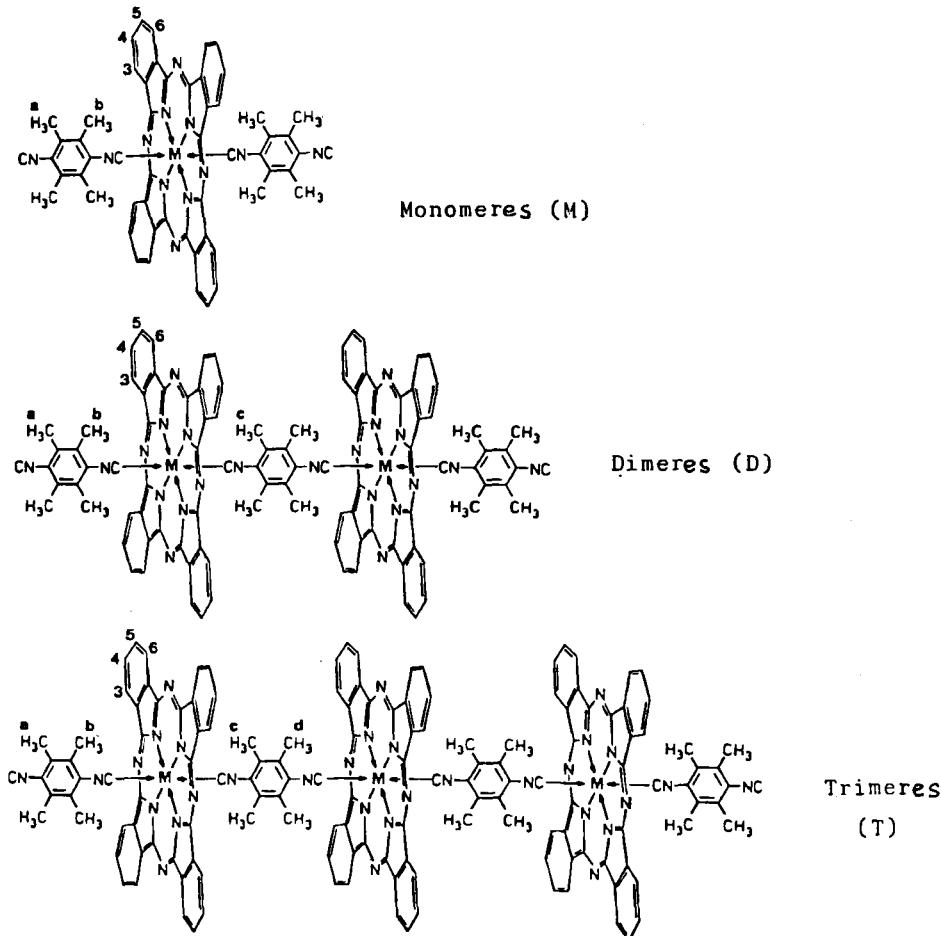
Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ und Abschirmungskremente (V.I.) der Pc -Ringprotonen von **2** und oligomerem $[\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (4) [ppm] gegen CHCl_3 (7.24)^{a)}

	äußerer Ring (exp.)	innerer Ring (ber.)	äußerer Ring (exp.)	innerer Ring (ber.)
		3,6-Protonen V.I.	4,5-Protonen V.I.	
Monomeres von 2	9.30	—	—	7.97
Dimeres	9.10	-0.20	—	7.86
Trimeres	8.89	-0.21	8.90	7.73
				-0.11
				-0.13
				7.75

^{a)} Zuordnung der Protonen s. Abb. 3.

inneren Rings bereits überlagert. Im Tetrameren sollten die 4,5-Protonen der inneren Ringe sogar bei tieferem Feld als die 3,6-Protonen erscheinen.

Schema 3



Durch den längeren Brückenliganden Me₄dib mit $d_{M-L} \approx 1100$ pm im Vergleich zu 332 pm in RO(PcSiO)_x – PcSiOR ist eine derartige Wechselwirkung in den hier beschriebenen Verbindungen stark herabgesetzt. Mit Hilfe der Verschiebungssinkemente der Pc-Protonen des Dimeren im Vergleich zum Monomeren lassen sich die chemischen Verschiebungen der Pc-Protonen des äußeren und inneren Rings im Trimeren abschätzen. Die chemische Verschiebung der 3,6-Protonen ergibt sich z. B. aus derjenigen der ungestörten 3,6-Protonen des Monomeren zuzüglich der Abschirmungssinkemente der zwei benachbarten Pc-Makrocyclen (Tab. 2).

Analoge Abstandsbetrachtungen können auch für die Methylgruppen des axialen Liganden durchgeführt werden. Durch die abstandsabhängige Hochfeldverschiebung erfahren die

Methylgruppen des axialen Liganden in **1** und **2** unterschiedliche chemische Verschiebung (Tab. 1). Im Dimeren erscheinen die Signale des endständigen Liganden zusätzlich hochfeldverschoben. Im Trimeren ist nur noch eine unwesentliche Veränderung dieser Signallagen festzustellen. Die Methylprotonen des zweizähnig koordinierten (inneren) Brückenliganden des Dimeren sind chemisch äquivalent und verschmelzen zu einem Singulett. Im Trimeren dagegen unterliegen sie wieder einer unterschiedlichen Abschirmung und damit einer unterschiedlichen Verschiebung. Durch die höhere chemische Abschirmung sind die Signale des inneren Brückenliganden des Dimeren bzw. des Trimeren im Vergleich zu den endständigen Ligandensignalen hochfeldverschoben.

Nach ca. 48 Stunden haben sich die Lösungen von **1** und **2** in Chloroform bzw. Deuteriochloroform nahezu vollständig entfärbt, und es ist ein dunkelfarbiger Pulver ausgefallen, das als $[\text{PcM}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$, (**3**) ($\text{M} = \text{Fe}$); (**4**) ($\text{M} = \text{Ru}$) identifiziert wurde. Eine erste qualitative Vorstellung über den kinetischen Verlauf der Polymerisation ermöglichen die in Abb. 4 dargestellten Kurven. Eine frisch bereitete NMR-Probe von $\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (**2**) wurde in CDCl_3 als Lösungsmittel in zeitlich definierten Abständen vermessen und der Gehalt der einzelnen Spezies durch Integration bestimmt. Diese relativen Konzentrationen wurden auf die Konzentration des CHCl_3 (die für die Dauer des Experiments als konstant zu betrachten ist) normiert und gegen die Zeit aufgetragen.

Der Kurvenverlauf erinnert an zwei aufeinanderfolgende, nicht umkehrbare Reaktionsschritte erster Ordnung. Eine quantitative Auswertung und die Berechnung kinetischer Daten wäre jedoch nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich.

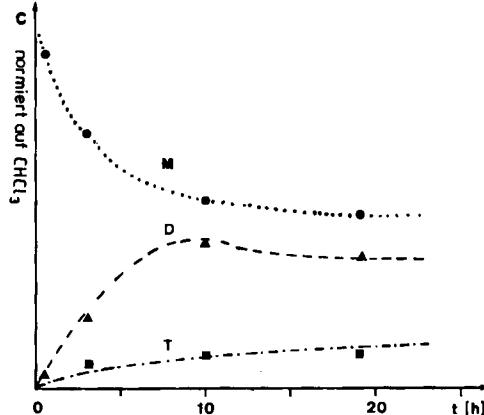


Abb. 4. Veränderung der Konzentration an Ausgangskomplex $\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ (**2**) M, Dimeren D und Trimeren T in Lösung als Funktion der Zeit

In Übereinstimmung mit den in Schema 2 formulierten Gleichgewichtsreaktionen lassen sich die überbrückten Komplexe **3** und **4** mit einem Überschuß an koordinationsfähigen Liganden spalten und das Gemisch der Spaltprodukte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifizieren. Wird zu suspendiertem $[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (**3**) in CDCl_3 ein sechsfacher Überschuß an freiem Liganden Me_4dib gegeben, so tritt sofort eine tiefblaue Verfärbung der Lösung unter Auflösung von **3** ein. Das NMR-Spektrum der filtrierten Lösung stimmt mit dem in Abb. 3 dargestellten überein.

Die Spaltung von **3** ist auch mit anderen Basen möglich. Nach der Umsetzung mit $[D_5]Pyridin$ lassen sich 1H -NMR-spektroskopisch ein gemischtes Monomeres mit $[D_5]py$ ($Pc\text{-}H^{3,6}$: 9.69, $Pc\text{-}H^{4,5}$: 8.09; $L\text{-}H^a$: 1.31, $L\text{-}H^b$: -0.23 ppm), ein Dimeres mit endständigem $[D_5]py$ ($Pc\text{-}H^{3,6}$: 9.48, $Pc\text{-}H^{4,5}$: 7.94; $L\text{-}H^{c,d}$: -0.96 ppm) und freier Ligand L (2.14 ppm) im Verhältnis 1:1:1 als Spaltprodukte nachweisen.

Die 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen beweisen einerseits die quasi eindimensionale kettenförmige Struktur der überbrückten (Phthalocyaninato)-metallkomplexe **3–7**, andererseits legen sie für deren Bildung in Lösung einen einfachen Dissoziations-Substitutionsmechanismus nahe. Da mit zunehmender Kettenlänge die Löslichkeit der Oligomeren drastisch abnimmt, entziehen sich diese einer 1H -NMR-spektroskopischen Beobachtung. Daher sind auf diese Weise weder Aussagen über den Polymerisationsgrad noch über die Polymerisationsgradverteilung in **3–7** möglich. Hierzu sowie für weitergehende quantitative kinetische Untersuchungen wäre eine Isolierung von Oligomeren definierter Kettenlänge wünschenswert. Versuche zur gezielten Synthese solcher Oligomeren bzw. chromatographischen Trennung von Oligomerengemischen sowie zur Polymerisationsgradbestimmung mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind in Bearbeitung.

Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Thermische Analysen der Verbindungen **1–7** wurden mittels simultan verlaufender Thermogravimetrie(TG)- und Differenzthermoanalyse(DTA)-Messungen durchgeführt. Die Zersetzung der Komplexe erfolgt bei den entsprechenden Temperaturen (Tab. 3) durch Bruch der Metall-Ligand-Bindung. Unter der Voraussetzung einer Spaltung der M–L-Bindung ohne Zersetzung des Liganden lässt sich mit Hilfe der TG sowohl die qualitative Zusammensetzung wie auch die Stöchiometrie der Verbindungen überprüfen. Zur qualitativen Analyse wurden die während der Aufheizperiode sich verflüchtigenden Stoffe in einer Kühlfalle gesammelt und IR- bzw. NMR-spektroskopisch identifiziert. Der nicht flüchtige TG-Rückstand wurde mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie identifiziert.

In hexakoordinierten Verbindungen $PcFeL_2$ erfolgt im allgemeinen der Bruch beider axialen Fe–L-Bindungen im gleichen Temperaturintervall, d. h. der Massenverlust durch Abspaltung der axialen Liganden wird in der TG als eine Stufe registriert¹⁾. In $PcRuL_2$ -Derivaten dagegen erfolgt der Verlust der Liganden oft in zwei klar voneinander getrennten Stufen^{3,6)}. Ist L ein zweizähniger Ligand, so wird bei Abbruch der TG nach Ende der ersten Stufe ein 1:1-Koordinationspolymeres isoliert. Oft ist eine derartige Feststoffpolymerisation der einzige Zugang zu $[PcRuL]_{n\text{--}}$ -Verbindungen³⁾.

Sowohl $PcFe(Me_4dib)_2$ (**1**) wie auch $PcRu(Me_4dib)_2$ (**2**) verlieren die axialen Liganden in zwei kurz aufeinander folgenden, aber klar getrennten Stufen (Tab. 3). Wird daher **1** bzw. **2** im Inertgasstrom lediglich auf 245 bzw. 275 °C erhitzt, so wird ein grünes bzw. violettschwarzes Pulver erhalten, das in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unlöslich ist. Alle analytischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindung stimmen mit denen von **3** bzw. **4** überein. Die thermisch aus **1**

und **2** bzw. in Lösung hergestellten Koordinationspolymeren **3** und **4** sowie **5**, **6** und **7** sind bis mindestens 250°C stabil und damit wesentlich stabiler als die entsprechenden **PcM**-Verbindungen mit dib als Brückenligand^{2,3)}. $[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (**3**) und $[\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$ (**5**) bzw. $[\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (**4**) und $[\text{PcRu}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$ (**6**) zeigen keine signifikanten thermischen Stabilitätsunterschiede, hingegen übt das Zentralmetallatom einen starken Einfluß auf die thermische Stabilität der Verbindungen aus. Die Ruthenium-Verbindungen sind durchweg stabiler als die entsprechenden Eisen-Verbindungen.

Tab. 3. Thermische Analyse der Verbindungen **1–7**^{a)}

Verbindung		Abspaltung der Liganden (TG) Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	DTA-Signal ^{b)} T_{\max} [°C]
$\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})_2$	(1)	140–245	39.3/19.7	c)
		255–350	19.7	
$\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$	(2)	160–275	37.5/18.9	c)
		310–475	18.8	
$[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$	(3)	255–350	24.5/24.6	335 +
$[\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$	(4)	320–490	25.6/25.1	c)
$[\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$	(5)	ab 260	31.9/ ^{d,e)}	335 +
$[\text{PcRu}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$	(6)	ab 255	30.2/ ^{d,f)}	c)
$[\text{Me}_8\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$	(7)	ab 260	28.4/ ^{d,g)}	340 +

^{a)} Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500°C, TG-Rückstand β-PcFe bzw. PcRu. — ^{b)} +: exotherm. — ^{c)} Kein Signal erkennbar. — ^{d)} Ligand ist infolge Pyrolyse nur teilweise flüchtig, TG-Rückstand enthält Chlor (EA). — ^{e)} Massenverlust in der TG-Stufe zwischen 260 und 350°C 25%, bis 500°C 30.9%. — ^{f)} Schleppender Beginn, bis 350°C 6.2% Massenverlust, bis 500°C 27.5%. — ^{g)} Massenverlust in der TG-Stufe zwischen 260 und 350°C 18.2%, bis 490°C 26.8%, ab 490°C zusätzlich Massenverlust durch Zersetzung des Makrocyclus.

Je nach den bei der Synthese verwendeten Solvenzien (Aceton, Chlorbenzol, Chloroform) und nach Art des Trocknungsverfahrens enthalten die Polymeren noch im Kristall eingelagertes Lösungsmittel. Der Verlust dieser Solvenzien wird im TG-Experiment noch vor dem Bruch der M–L-Bindung als separate Stufe sichtbar. Chlorbenzol, das meist besonders fest gebunden ist, wird z. B. aus $[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n$ in einer breiten Stufe zwischen 80 und 210°C abgegeben. Durch Trocknen von **1–7** im Hochvakuum in dem aus TG-Experimenten erhaltenen Temperaturintervall können daher alle Verbindungen frei von Lösungsmitteln erhalten werden.

Der aus **3** und **4** abgespaltene Ligand Me_4dib sublimiert unzersetzt ab. Der beobachtete Massenverlust steht daher in guter Übereinstimmung mit der 1:1-Stöchiometrie vom Metallmakrocyclus zum axialen Liganden. Der erhaltene Rückstand wird elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als β-PcFe bzw. PcRu identifiziert.

IR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß der freie Ligand nach der Abspaltung aus 1 und 3 bei den vergleichsweise hohen Ofentemperaturen eine Isomerisierung der NC- zur CN-Gruppierung erfährt¹¹⁾.

Eine NC→CN-Isomerisierung ist auch beim Liganden Cl₄dib zu beobachten. Dieser Ligand läßt sich bei höheren Temperaturen (> 350 °C) jedoch nicht unzersetzt sublimieren. Daher ist die Massenabspaltung aus 5, 6 und 7 stets zu gering. Das IR-Spektrum des TG-Rückstands stimmt mit dem von β-PcFe bzw. PcRu überein, elementaranalytisch wird jedoch ein geringer Chlorgehalt gefunden. Die diesem Chlorgehalt entsprechende Menge an freiem Liganden ist in guter Übereinstimmung mit dem fehlenden Massenverlust in den TG-Kurven, so daß sich rechnerisch ebenfalls eine 1:1-Stöchiometrie dieser Verbindungen ergibt.

Mößbauer-Spektren und Röntgenbeugung

Infolge der Schwerlöslichkeit der überbrückten Metallkomplexe 3–7 in nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln müssen zu deren Charakterisierung Festkörpermethoden verwendet werden. Mößbauer-Spektroskopie und Röntgenbeugung sind zwei Methoden, mit denen zusätzliche Informationen über den strukturellen Aufbau solcher Verbindungen gewonnen werden können.

Durch ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie ist für 3, 5 und 7 ein direkter Einblick in die chemische Umgebung des Zentralmetalls Eisen möglich¹²⁾. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Studien an PcFe-Derivaten sind bekannt. Sie lassen sich einteilen in Untersuchungen am Metallmakrocyclus selbst¹³⁾, an PcFe(II)L₂^{14–19)} und PcFe(III)-Verbindungen²⁰⁾. In PcFeL₂-Verbindungen sind δ (Isomerieverziehung) und ΔE_Q (Quadrupolaufspaltung) stark vom Bindungstyp des koordinierenden Liganden abhängig. Während für PcFeL₂ mit L = N-Verbindungen, die vorwiegend als σ-Donor-Liganden fungieren, die Isomerieverziehung zwischen 0.50 und 0.54 mm/s (bezogen auf Natriumnitroprussid) und die Quadrupolaufspaltung im Bereich 1.74–2.45 mm/s liegt^{14–19)}, führt die Einführung von Liganden mit starkem π-Akzeptor-Verhalten (z. B. CO) zu einer drastischen Erniedrigung von δ und ΔE_Q¹⁶⁾.

Mößbauer-Daten von 3, 5 und 7 sind in Tab. 4 aufgeführt, Abb. 5 zeigt ein typisches Spektrum. Die Mößbauer-Parameter δ und ΔE_Q sind untereinander sehr ähnlich und fallen in den gleichen Bereich wie die der hexakoordinierten Verbindungen PcFe(RNC)₂ (R = Alkyl, Aryl)¹⁹⁾.

Die Isomerieverziehung δ ist ein Maß für die s-Elektronendichte am Kernort. Die im Vergleich zu PcFe oder PcFeL₂-Verbindungen (L = N-Donor) starke Erniedrigung der Isomerieverziehung in 3, 5 und 7 und allgemein in PcFe-Verbindungen, die durch Isocyanidliganden hexakoordiniert sind, läßt sich daher durch den synergetischen σ-Donor-π-Akzeptor-Einfluß des Isocyanidliganden erklären. Beide Effekte führen zu einer Erhöhung der s-Elektronendichte am Fe-Kern.

Die starke Verminderung der Quadrupolaufspaltung (s. Tab. 4) stellt eine Besonderheit dar. Die Verbindungen 1, 3, 5 und 7 weisen die kleinsten Quadrupolaufspaltungen auf, die bisher für PcFeL₂-Verbindungen gemessen wurden. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q resultiert aus der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort. Der Hauptbeitrag des EFG ist wiederum auf die ungleichmäßige Elektronendichteverteilung in den Eisen-3d-Orbitalen zurückzuführen. Während die Abnahme von

ΔE_Q in hexakoordinierten PcFeL_2 -Verbindungen ($L = \text{N-Donor}$) gegenüber PcFe auf σ -Donor- π -Akzeptor-Einflüsse des axialen Liganden zurückgeführt wird, ist dies hier nicht möglich, da für PcFe , das durch Isocyanidliganden hexakoordiniert ist, eine Erhöhung der Quadrupolaufspaltung zu beobachten sein müßte. Verschiedene Erklärungsversuche an $\text{PcFe}(\text{CO})\text{L}$ -Verbindungen auf der Grundlage von *cis*- bzw. *trans*-Effekten können mit den experimentellen Daten von $\text{PcFe}(\text{CO})_2$ nicht in Einklang gebracht werden^{16c)}. Tatsächlich ist wohl in $\text{PcFe}(\text{CO})_2$, ebenso wie in den von uns dargestellten Isocyanidverbindungen $\text{PcFe}(\text{RNC})_2$ ^{6,19)}, eine Vielzahl von Effekten zu berücksichtigen. $\text{PcFe}(\text{II})\text{L}_2$ -Komplexe mit $L = \text{RNC}$ und CO müssen somit innerhalb der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie an $\text{PcFe}(\text{II})\text{L}_2$ -Komplexen in eine eigene Kategorie eingeordnet werden.

Die geringere Quadrupolaufspaltung von **3**, **5** und **7** steht grundsätzlich in Einklang mit einer Hexakoordination des Eisens und ist damit eine zusätzliche Bestätigung der überbrückten Struktur dieser Verbindungen²¹⁾. Die Isomerieverziehung liegt in einem Bereich, in dem die Werte von Fe(III)-Verbindungen erwartet werden. Von **3**, **5** und **7** konnte jedoch durch Messungen nach der Gouy-Methode Diamagnetismus nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Analytik können Mößbauer-Spektren nur bei Kenntnis der Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Spezies herangezogen werden. Da in den Spektren von **1**, **3**, **5** und **7** jedoch nie (auch bei größter Verstärkung) zusätzliche Absorptionen im Bereich von PcFe oder PcFeCl gefunden wurden, können Verunreinigungen, die in größeren Konzentrationen als 2% des insgesamt in den Proben enthaltenen Eisens vorkommen, ausgeschlossen werden.

Tab. 4. ^{57}Fe -Raumtemperatur-Mößbauer-Daten

Verbindung	δ [mm/s] ^{a)}	ΔE_Q [mm/s]	Lit.
PcFe	0.38 (3)	2.60 (0)	diese Arbeit
PcFe	0.39 (2)	2.60 (2)	^{20b)}
PcFe ^{b)}	0.634	2.581	^{20a)}
PcFeCl	0.19 (7)	2.62 (3)	diese Arbeit
PcFeCl ^{b)}	0.457	2.748	^{20a)}
PcFe(CO) L ^{b)}	0.35 – 0.38	1.02 – 1.82	^{16c)}
PcFe(CO) ₂ ^{b)}	0.36	0.82	^{16c)}
PcFe(Me ₄ dib) ₂	(1)	0.11 (7)	diese Arbeit
[PcFe(Me ₄ dib)] _n	(3)	0.14 (2)	diese Arbeit
[PcFe(Cl ₄ dib)] _n	(5)	0.06 (6)	diese Arbeit
[Me ₈ PcFe(Cl ₄ dib)] _n	(7)	0.07 (0)	diese Arbeit

^{a)} Relativ zu α -Fe. – ^{b)} Relativ zu Natriumnitroprussid (NPS); es gilt näherungsweise $\delta(\text{NPS}) = -0.257$ mm/s (relativ zu α -Fe).

Die durch Mößbauer-Spektroskopie an den (Phthalocyaninato)eisenverbindungen erhaltenen Strukturinformationen sind mit Hilfe der Röntgenbeugung an Pulvern qualitativ auch auf die hier untersuchten (Phthalocyaninato)rutheniumverbindungen übertragbar. Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulverproben von

[PcFe(Me₄dib)]_n (**3**) und [PcRu(Me₄dib)]_n (**4**) liefern Diagramme, deren Reflexe in bezug auf ihre relativen Intensitäten übereinstimmen (Tab. 5). Beim Ruthenium-derivat **4** sind die Reflexe wie erwartet etwas zu größeren Gitterebenenabständen verschoben. Obwohl für PcFe und PcRu keine identische Struktur angenommen werden kann, führt die Umsetzung mit zweizähnigen Brückenliganden zu isotopen Verbindungen.

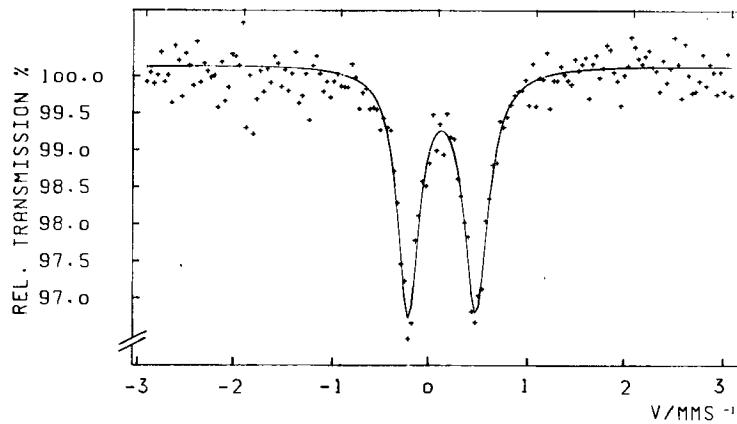


Abb. 5. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von $[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (**3**)

Tab. 5. Pulverröntgenbeugungsdaten von PcM-Derivaten; Gitterebenenabstände in pm und relative Intensität

α -PcFe ^{a)}	β -PcFe ^{a)}	PcRu	3	4
1270 vs	1280 vs	1370 vs	1022 s	1040 s
1180 vs	967 vs	326 s	912 s	936 s
868 s	842 m		769 s	780 s
595 w	712 m		622 w	575 m
563 m	633 m		563 m	542 m
542 m	575 w		534 w	516 m
404 w	490 s		511 m	375 s
365 s	480 s		496 s	290 w
351 s	415 w		480 w	
330 s	388 w		455 w	
318 s	375 s		369 s	
	340 s		336 w	
	318 m		285 w	
	293 s			
	284 w			

^{a)} Lit.²²⁾.

IR-Spektren

Eine strukturelle Unterscheidung monomerer und überbrückter polymerer (Phthalocyaninato)metallverbindungen anhand des IR-Spektrums ist prinzipiell

mit Hilfe gruppentheoretischer Betrachtungen geeigneter IR-Schwingungen des koordinierten Liganden möglich²³⁾. Da der polymere Charakter von 3–7 durch die bisher beschriebenen Experimente nachgewiesen ist, konzentrierten sich die IR-Untersuchungen auf die Interpretation der $\nu_{N \equiv C}$ -Schwingung.

Die Verschiebung der $\nu_{N \equiv C}$ -Schwingung des axialen Liganden nach Koordination in Abhängigkeit vom organischen Rest R und Zentralmetall M wurde von uns bereits ausführlich an $PcM(RNC)_2$ -Komplexen diskutiert⁶⁾. In Einklang damit führt die unterschiedliche Stärke der Metall-Ligand- π -Rückbindung in den Komplexen 1–7 im Vergleich zum freien Liganden zu einer Verschiebung von $\nu_{N \equiv C}$ nach niedriger Energie (Tab. 6).

Im Gegensatz zu früheren Vermutungen²⁾ zeigen die Spektren der Monomeren $PcFe(Me_4dib)_2$ (1) und $PcRu(Me_4dib)_2$ (2) nur eine intensive scharfe $\nu_{N \equiv C}$ -Bande. Eine Schulter, die der endständigen nichtkoordinierten Isocyangruppe zugeordnet werden könnte, ist nicht zu beobachten. Demnach scheint die durch die π -Rückbindung vom Metall übertragene Ladung über das gesamte elektronische System des axialen Liganden delokalisiert zu sein. Entsprechend ist in den Polymeren 3 und 4 nach Betätigung beider Koordinationsstellen gegenüber den Monomeren eine Erniedrigung der $\nu_{N \equiv C}$ -Frequenz festzustellen (Tab. 6).

Sowohl die Variation des Zentralmetallatoms, Veränderung des π -Akzeptorverhaltens des Makrocyclus (z. B. durch Verwendung anderer Makrocyclen⁴⁾ oder peripherer Substitution des bestehenden Makrocyclus²⁴⁾), als auch unterschiedliche Substitution des axialen Liganden führt zu einer Schwächung bzw. Stärkung der M–C-Bindung. In den Ruthenium-Derivaten 2, 4 und 6 absorbiert die NC-Gruppe aufgrund der stärkeren π -Rückbindung des Zentralmetalls bei niedrigerer Energie als in den analogen Eisenderivaten 1, 3 und 5 (Tab. 6). Methylsubstitution am Brückenliganden dib führt zu einer Anhebung des antibindenden MO's und somit zu einer Erniedrigung des π -Akzeptorverhaltens. Chlorsubstitution dagegen erniedrigt die Lage des antibindenden MO's und erniedrigt $\nu_{N \equiv C}$ von 5 und 6 gegenüber 3 und 4.

Tab. 6. IR-Absorptionsfrequenz der N≡C-Valenzschwingung [cm^{−1}], aufgenommen als Verreibung in Nujol

PcM	Ligand L	L unkoordiniert	PcML ₂	[PcML] _n
PcFe	Me ₄ dib	2113	2109 (1)	2092 (3)
PcRu	Me ₄ dib	2113	2092 (2)	2084 (4)
PcFe	Cl ₄ dib	2128	—	2058 (5)
PcRu	Cl ₄ dib	2128	—	2038 (6)
Me ₈ PcFe	Cl ₄ dib	2128	—	2050 (7)

In $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (7) wird durch die periphere Methylsubstitution die Elektronendichte am Eisen zusätzlich erhöht und die Fe–L- π -Rückbindung dadurch noch mehr begünstigt. Die $\nu_{N \equiv C}$ -Schwingsfrequenz sinkt daher gegenüber 5 nochmals um 8 cm^{−1} auf 2050 cm^{−1} ab (Tab. 6).

UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren von Phthalocyanin-Verbindungen werden im wesentlichen durch π - π^* -Übergänge innerhalb des 18 π -Elektronensystems des Makrocyclus bestimmt²⁵⁾. Die intensivsten elektronischen Absorptionen mit Extinktions-

koeffizienten um $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegen zwischen 650 und 700 nm (Q- oder α -Bande) sowie zwischen 300 und 350 nm (Soret- oder B-Bande). Durch den großen Extinktionskoeffizienten ist auch von vielen schwerlöslichen Phthalocyaninen die Aufnahme von Lösungsmittelspektren möglich. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, daß eine Verfälschung des Spektrums durch geringste Mengen leicht löslicher Verunreinigungen eintritt. Daher ist in solchen Fällen die Aufnahme von Reflexionsspektren an 1proz. Verreibungen der Phthalocyaninderivate in BaSO_4 vorzuziehen²⁶⁾.

In den Rutheniumderivaten **2**, **4** und **6** ist eine hypsochrome Verschiebung der Q- und Soret-Bande gegenüber den Eisenderivaten **1**, **3**, **5** und **7** festzustellen (Tab. 7). Dieser Effekt wurde von uns bereits früher in den Lösungsmittelspektren von monomeren PcML_2 ($M = \text{Fe}, \text{Ru}; L = \text{RNC}$) beobachtet⁶⁾ und trifft für alle bisher bekannten PcFe - und PcRu -Derivate zu.

Tab. 7. UV/VIS-Daten von **1 – 7**^{a)}

Verbindung		$\lambda_{\max} [\text{nm}]$			
$\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ ^{b)}	(1)	323	392 sh	597	661
$[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$	(3)	331	390	440 sh	575
$[\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$	(5)	335	385		675
$[\text{Me}_3\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$	(7)	345			687
$\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})_2$ ^{b)}	(2)	307	357 sh	581	641
$[\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$	(4)	315	360	420 sh	585 sh
$[\text{PcRu}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$	(6)	320	360		660
				585 sh	665

^{a)} Festkörperreflexionsspektren, 1proz. Verreibung in BaSO_4 gegen BaSO_4 als Weißstandard. – ^{b)} Lösungsmittelspektrum in CHCl_3 als Lösungsmittel.

Gleichstrom-Pulverleitfähigkeitsmessungen

In Tab. 8 sind die Raumtemperatur-Pulverleitfähigkeiten der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen zusammengestellt. Der Ursprung der vergleichsweise hohen Pulverleitfähigkeit von PcRu ³⁾ (intrinsisch aufgrund spezieller struktureller Verhältnisse oder extrinsisch) ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Während sich die Leitfähigkeiten der Metallmakrocyclen PcFe bzw. PcRu signifikant unterscheiden, führt der Austausch des Zentralmetallatoms Eisen in $[\text{PcFeL}]_n$ durch dessen Homologes (Ruthenium) zu keiner wesentlichen Veränderung der elektrischen Raumtemperaturleitfähigkeit.

In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen an ähnlichen Systemen²⁷⁾ wurde für $[\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$ (5) eine etwas größere Leitfähigkeit gefunden als für $[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (3). Wider Erwarten liegen die Leitfähigkeiten sowohl in **3** und in $[\text{PcRu}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ (4), in denen der Brückenligand mit schiebenden, wie auch in **5** und in $[\text{PcRu}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$ (6), in denen der Brückenligand dib mit ziehenden Gruppen substituiert ist, sogar tiefer als in $[\text{PcM}(\text{dib})]_n$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) mit nichtsubstituiertem dib-Brückenliganden^{2,3)}, d. h. die elektronische Veränderung des Brückenliganden durch Substitution führt zu keinen signifikanten Leitfähigkeitsänderungen. Eventuell spielen in **3 – 7** durch die sterisch anspruchsvolleren Liganden

für die Ausbildung einer günstigen Bandstruktur Faktoren wie z. B. Verdrillung der **Pc**-Einheiten innerhalb einer Kette^{27,28)} eine größere Rolle als in den Polymeren mit unsubstituiertem dib als Brückenligand.

Tab. 8. Spezifische Gleichstrom-Pulverleitfähigkeit monomerer und polymerer (Phthalocyaninato)metallkomplexe

Verbindung		σ_{RT} [S/cm]
PcFe		$4 \cdot 10^{-11}$ a)
[PcFe(dib)] _n		$2 \cdot 10^{-5}$ b,c)
[PcFe(Me ₄ dib)] _n	(3)	$1 \cdot 10^{-7}$ a,b)
[PcFe(Cl ₄ dib)] _n	(5)	$4 \cdot 10^{-6}$ a,b)
[Me ₈ PcFe(Cl ₄ dib)] _n	(7)	$5 \cdot 10^{-6}$ a,b)
PcRu		$2 \cdot 10^{-5}$ b)
[PcRu(dib)] _n		$2 \cdot 10^{-6}$ b,d)
[PcRu(Me ₄ dib)] _n	(4)	$1 \cdot 10^{-7}$ a,b)
[PcRu(Cl ₄ dib)] _n	(6)	$1 \cdot 10^{-7}$ a,b)

a) 2-Kontakt-Methode, $1 \cdot 10^8$ Pa. — b) 4-Kontakt-Methode, $1 \cdot 10^8$ Pa. — c) Lit.²⁾. — d) Lit.³⁾.

Für **PcFe**-Verbindungen mit Pyrazin (pyz) und dib als Brückenligand wurde eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Art der peripheren Substitution am Makrocyclus gefunden^{6,24)}. [Me₈PcFe(Cl₄dib)]_n (7) zeigt dagegen nahezu die gleiche Leitfähigkeit wie [PcFe(Cl₄dib)]_n (5).

Dotierung der Polymeren 3–7 mit Iod führt zu stabilen Verbindungen der Zusammensetzung [R_xPcM(X₄dib)I_y]_n²⁹⁾. In Abhängigkeit vom Dotierungsgrad ist eine deutliche Steigerung der Leitfähigkeit bis zu 10^{-1} – 10^{-2} S/cm und ein Absinken der Aktivierungsenergie festzustellen²⁹⁾. Diese Daten sind mit denen von ioddotiertem [PcMO]_n (M = Ge) vergleichbar³⁰⁾. 3–7 sind daher weitere Beispiele dafür, daß in undotierten und dotierten Verbindungen mit der in Abb. 1 beschriebenen Struktur der Abstand benachbarter Phthalocyanineinheiten für die Größe der Leitfähigkeiten nur eine sekundäre Rolle spielt. Selbst in den Polymeren [PcM(dibph)]_n (dibph = 4,4'-Diisocyan biphenyl; M = Fe, Ru)¹⁹⁾, in denen der Interringabstand ≈ 1600 pm beträgt, steigt die Raumtemperaturleitfähigkeit nach Dotierung von 10^{-7} auf 10^{-2} S/cm³¹⁾.

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

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. β-PcFe^{2,32)}, PcRu³⁾, Me₈PcFe³³⁾, PcFeCl³⁴⁾, PcFe(py)₂²⁾, Me₄dib und Cl₄dib³⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 90. — IR-Spektren: Perkin Elmer 398. — UV/VIS-Spektren: Beckman ACTA-M-VII. — TG/DTG/DTA: Netzsch STA 409. — Röntgenpulveraufnahmen: Philips K 4, Cu-K_α-Strahlung.

⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie: Die Spektren wurden bei 293 K an einem Gerät der Firma Elscint im Verfahren der konstanten Beschleunigung aufgenommen. Es wurde eine 370-MBq-⁵⁷Co-Quelle in einer Rh-Matrix verwendet. Etwa 200–300 mg (entspricht etwa 0.1–0.13 mg/cm² ⁵⁷Fe) der Verbindung wurden als Pulver in einem Kunststoffprobenhalter vermessen. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Computerprogramms nach der Methode der nichtlinearen kleinsten Fehlerquadrate als Lorentz-Kurven angepaßt. Die Messungen wurden gegen α-Fe-Folie geeicht. Alle Spektren zeigen ein einfaches Quadrupoldublett.

Gleichstrom-Pulverleitfähigkeit: Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an tablettenförmigen Pulverpreßkörpern unter dem standardisierten Druck von 1 kbar ($1 \cdot 10^8$ Pa)^{36,37} entweder im Zwei-Kontakt-Verfahren oder nach dem Vier-Kontakt-Meßprinzip nach van der Pauw^{37,38}.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von $PcFe(Me_4dib)_2$ (1) und $PcRu(Me_4dib)_2$ (2): Zu einer Lösung des 6–20fachen Überschusses von 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol (Me_4dib) in 35 ml $CHCl_3$ werden innerhalb von 30 min unter Röhren 0.50 mmol des Metallmakrocyclus ($PcFe$, $PcRu$) gegeben. Danach wird für 1 h bei Raumtemp. und für 2 1 h bei 50°C gerührt. Die kalte Reaktionslösung wird filtriert, etwa auf 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit ca. 25 ml *n*-Hexan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert, getrocknet und der mitausgefallene, überschüssige Ligand i. Vak. bei ca. 80°C absublimiert.

(Phthalocyaninato)bis(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)eisen(II) (1): Ausb. 382 mg (73%), blauschwarze Kristalle.

$C_{56}H_{40}FeN_{12}$ (936.9) Ber. C 71.79 H 4.30 N 17.94 Gef. C 71.58 H 4.50 N 17.69

(Phthalocyaninato)bis(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)ruthenium(II) (2): Ausb. 304 mg (62%), violette Kristalle.

$C_{56}H_{40}N_{12}Ru$ (982.1) Ber. C 68.49 H 4.11 N 17.11 Gef. C 67.83 H 4.08 N 16.76

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von $[RgPcM(X_4dib)]_n$ (3–7): Die Lösung von 1.1 mmol des jeweiligen Liganden (Me_4dib , Cl_4dib) in 30–50 ml Aceton wird mit 1.0 mmol des entsprechenden Metallmakrocyclus ($PcFe$, $PcRu$, Me_8PcFe) versetzt und 24–28 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abgesaugt, anschließend 48 h mit Aceton extrahiert und i. Hochvak. bei 70–80°C getrocknet. Die Ausbeuten liegen zwischen 95 und 100%.

Synthese von $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (3) und $[PcRu(Me_4dib)]_n$ (4) aus $PcFe(Me_4dib)_2$ (1) bzw. $PcRu(Me_4dib)_2$ (2)

a) Eine Lösung von 0.50 mmol 1 bzw. 2 in 50 ml Chloroform wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und i. Hochvak. bei 70–80°C getrocknet.

b) 0.50 mmol 1 bzw. 2 werden unter Stickstoff langsam (2 K/min) auf 245 bzw. 275°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird nicht polymerisiertes 1 und 2 mit Chloroform ausgewaschen und der Rückstand i. Hochvak. bei 70–80°C getrocknet.

(Phthalocyaninato)-μ-(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)-eisen(II) (3): Feines grünes Pulver.

$[C_{44}H_{28}FeN_{10}]_n$ (752.6) Ber. C 70.22 H 3.75 N 18.61 Gef. C 70.27 H 3.74 N 18.55

(Phthalocyaninato)-μ-(2,3,5,6-tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)-ruthenium(II) (4): Feines blauschwarzes Pulver.

$[C_{44}H_{28}N_{10}Ru]_n$ (797.8) Ber. C 66.24 H 3.54 N 17.56 Gef. C 65.56 H 3.94 N 16.87

(Phthalocyaninato)- μ -(2,3,5,6-tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol)-eisen(II) (5): Blauschwarzes Pulver.

$[C_{40}H_{16}Cl_4FeN_{10}]_n$ (834.3) Ber. C 57.59 H 1.93 Cl 17.00 N 16.79
Gef. C 57.58 H 1.90 Cl 17.33 N 16.90

(Phthalocyaninato)- μ -(2,3,5,6-tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol)-ruthenium(II) (6): Schwarze Pulver.

$[C_{40}H_{16}Cl_4N_{10}Ru]_n$ (879.5) Ber. C 54.63 H 1.83 Cl 16.12 N 15.93
Gef. C 53.57 H 2.14 Cl 16.44 N 15.08

(Octamethylphthalocyaninato)- μ -(2,3,5,6-tetrachlor-1,4-diisocyanbenzol)-eisen(II) (7): Blauschwarzes Pulver.

$[C_{48}H_{32}Cl_4FeN_{10}]_n$ (946.5) Ber. C 60.91 H 3.41 Cl 14.98 N 14.80
Gef. C 60.61 H 3.31 Cl 15.07 N 14.93

CAS-Registry-Nummern

1: 104574-74-5 / 2: 104574-75-6 / 3: 90654-30-1 / 4: 104574-81-4 / 5: 90669-43-5 / 6: 104574-77-8 / 7: 104574-83-6 / $[PcFe(Me_4dib)]_2$: 104574-78-9 / $[PcRu(Me_4dib)]_2$: 104574-79-0 / $[PcRu(Me_4dib)]_3$: 104598-31-4 / $PcFe$: 132-16-1 / $PcFeCl$: 14285-56-4 / Me_8PcFe : 31243-92-2 / $PcRu$: 27636-56-2

- ¹⁾ M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze, in: T. S. Skotheim (Hrsg.), Handbook on Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York 1986.
- ²⁾ O. Schneider und M. Hanack, Chem. Ber. **116**, 2088 (1983).
- ³⁾ W. Kobel und M. Hanack, Inorg. Chem. **25**, 103 (1986).
- 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⁾ S. Deger und M. Hanack, Synth. Metals **13**, 319 (1986).
- ⁶⁾ U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl und M. Hanack, Chem. Ber. **118**, 2095 (1985).
- ⁷⁾ J. J. Watkins und A. L. Balch, Inorg. Chem. **14**, 2720 (1975); D. V. Stynes, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5943 (1974); D. V. Stynes, Inorg. Chem. **16**, 1170 (1977).
- ⁸⁾ F. Pomposo, D. Carruthers und D. Stynes, Inorg. Chem. **21**, 4245 (1982).
- ⁹⁾ M. M. Doeff und D. A. Sweigart, Inorg. Chem. **20**, 1683 (1981).
- ^{10a)} T. R. Janson, A. R. Kane, J. F. Sullivan, K. Knox und M. E. Kenney, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5210 (1969). — ^{10b)} A. R. Kane, Dissertation, Case Western Reserve University, Cleveland 1969. — ^{10c)} T. J. Marks und D. R. Stojakovic, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1695 (1978). — ^{10d)} J. E. Maskasky, J. R. Morney und M. E. Kenney, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2132 (1972).
- ¹¹⁾ J. Casanova jr., N. D. Werner und R. E. Schuster, J. Org. Chem. **31**, 3473 (1966).
- ¹²⁾ N. N. Greenwood und T. C. Gibb (Hrsg.), Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London 1971.
- ¹³⁾ ^{13a)} D. C. Grenoble und H. G. Drickamor, J. Chem. Phys. **55**, 1624 (1971). — ^{13b)} J. S. Srivastava, J. L. Przybylinski und A. Nath, Inorg. Chem. **13**, 1562 (1974), und dort zitierte Literatur. — ^{13c)} A. Labarta, E. Molins, Y. Vinas, T. Tejada und S. Alvarez, J. Chem. Phys. **80**, 444 (1984).
- ¹⁴⁾ R. Taube, Pure Appl. Chem. **38**, 427 (1974).
- ¹⁵⁾ G. V. Quedraego, C. More, Y. Richard und D. Benlian, Inorg. Chem. **20**, 4387 (1981).
- ^{16a)} B. R. James, K. J. Reimer, J. R. Sams und T. B. Tsin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 746. — ^{16b)} F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, G. Pelizzi, I. Collamatì, S. Frediani und A. M. Serra, J. Organomet. Chem. **191**, 217 (1980). — ^{16c)} F. Calderazzo, S. Frediani, B. R. James, G. Pampaloni, K. J. Reimer, J. R. Sams, A. M. Serra und D. Vitali, Inorg. Chem. **21**, 2302 (1982).

- ¹⁷⁾ E. Molins, A. Labarta, J. Tejada, A. Caubet und S. Alvarez, *Transition Met. Chem.* **8**, 377 (1983).
- ¹⁸⁾ B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks und L. H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3207 (1984).
- ¹⁹⁾ U. Keppeler und M. Hanack, unveröffentlicht.
- ²⁰⁾ ^{20a)} R. Tauhe, H. Drews, E. Fluck, P. Kuhn und K. F. Brauch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **297**, (1969). — ^{20b)} J. Deszi und A. Balazs, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1661 (1969). — ^{20c)} C. S. Frampton und J. Silver, *Inorg. Chim. Acta* **96**, 187 (1985). — ^{20d)} B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homburg und W. Kalz, *Inorg. Chem.* **24**, 3302 (1985).
- ²¹⁾ Fünffachkoordiniertes Fe(II) in makrocyclischen high-spin-Komplexen führt gegenüber dem quadratisch koordinierten Zentralmetall zu einer Erhöhung der Quadrupolaufspaltung. Siehe hierzu J. C. Dabrowiak, P. H. Merrell, J. A. Stone und D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6613 (1973); J. Silver, B. Lukas und G. Al-Jaff, *Inorg. Chim. Acta* **91**, 125 (1984).
- ²²⁾ B. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards und C. E. Johnson, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 620 (1968).
- ²³⁾ J. Metz, O. Schneider und M. Hanack, *Spectrochim. Acta, Part A* **38**, 1265 (1982).
- ²⁴⁾ O. Schneider und M. Hanack, unveröffentlicht.
- ²⁵⁾ ^{25a)} A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7**, 27 (1965). — ^{25b)} L. J. Boucher in: G. A. Melson (Hrsg.), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York 1979.
- ²⁶⁾ G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer, Berlin 1969; J. H. Wang und W. S. Brinigar, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **46**, 958 (1960).
- ²⁷⁾ E. Canadell und S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **23**, 537 (1984).
- ²⁸⁾ W. J. Pietro, T. J. Marks und M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5387 (1985).
- ²⁹⁾ U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöffler und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3679 (1984); M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, C. Hedtmann-Rein, U. Keppeler, J. Koch und W. Stöffler, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **25**, 232 (1984); C. Hedtmann-Rein, U. Keppeler, X. Münz und M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 361 (1985).
- ³⁰⁾ B. N. Diel, T. Inabe, J. W. Lyding, K. F. Schoch jr., C. R. Kannewurf und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1551 (1983).
- ³¹⁾ M. Hanack, U. Keppeler und H.-J. Schulze, *Synth. Metals*, im Druck.
- ³²⁾ E. G. Meloni, L. R. Ocone und B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6**, 424 (1967).
- ³³⁾ J. Metz, O. Schneider und M. Hanack, *Inorg. Chem.* **23**, 1065 (1984).
- ³⁴⁾ W. Kalz und H. Homburg, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 470 (1983).
- ³⁵⁾ ^{35a)} I. Ugi, DAS 1 158 500, 6. April 1962 [Chem. Abstr. **61**, 8243a (1964)]. — ^{35b)} I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Angew. Chem.* **77**, 492 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 472 (1965).
- ³⁶⁾ Eine umfassende Diskussion der Leitfähigkeitsmessung an gepreßten Pulvern findet sich in F. Gutman und L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley & Sons, New York 1967.
- ³⁷⁾ W. Kobel, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.
- ³⁸⁾ L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rundsch.* **20**, 230 (1958); L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).

[146/86]