

Monomere und überbrückte (2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-Komplexe mit diaxialen Liganden

Jürgen W. Koch und Michael Hanack*

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

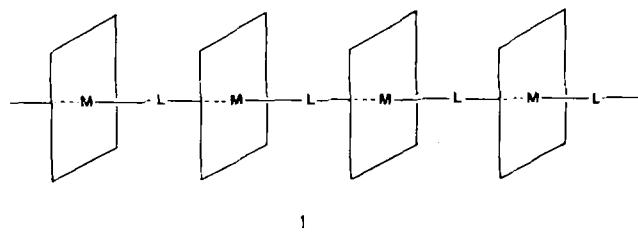
Eingegangen am 5. Mai 1987

Durch Umsetzung von $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (5) mit ein- und zweizähnigen Liganden L, z. B. Pyridin (py), substituierte Pyridine, 4,4'-Bipyridin (bpy), 1,4-Diisocyanobenzol (dib), Pyrazin (pyz), 4-Cyanpyridin (4-pyCN), Imidazol (imH), 1,2,4-Triazol (triH), wurden die monomeren Eisen(II)-Komplexe von 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen (TIM) $[\text{FeTIM}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ (6a–u) erhalten. Mit den Liganden pyz, bpy, dib, 4-pyCN, 4-Isocyanopyridin (pyNC) konnten auch die verbrückten Komplexe 8a–e (z. B. $[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8a)) gewonnen werden. Mit L = imH, triH und Tetrazol (tetH) wurden die verbrückten Verbindungen 10a–c, z. B. $[\text{FeTIM}(\mu\text{-im})]_n(\text{PF}_6)_n$ (10a) erhalten.

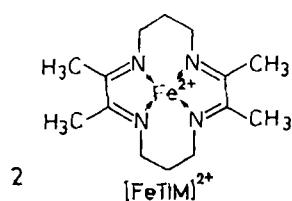
Monomeric and Bridged (2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)iron(II) Complexes with Diaxial Ligands

The reaction of $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (5) with mono- and bidentate ligands L, e.g. pyridine (py), substituted pyridines, 4,4'-bipyridine (bpy), 1,4-diisocyanobenzene (dib), pyrazine (pyz), 4-cyanopyridine (4-pyCN), imidazole (imH), 1,2,4-triazole (triH), yields the iron(II) complexes of 2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraene (TIM) $[\text{FeTIM}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ (6a–u). The bridged complexes 8a–e (e.g. $[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8a)) were obtained with the ligands pyz, bpy, dib, 4-pyCN and 4-isocyanopyridine (pyNC). Similarly, with L = imH, triH, and tetrazole (tetH), the bridged complexes 10a–c, e.g. $[\text{FeTIM}(\mu\text{-im})]_n(\text{PF}_6)_n$ (10a), were formed.

Linear über konjugationsfähige Brückenliganden verknüpfte makrocyclische Metallkomplexe der Struktur 1 sind wegen ihrer elektrischen Eigenschaften von besonderem Interesse¹. Alle bisher bekannten Verbindungen dieses Typs enthalten die formal dianionischen Ringe des Phthalocyanins, Tetrabenzoporphyrins, Dihydrodibenzotetraaza[14]-annulens oder substituierte Derivate davon¹.



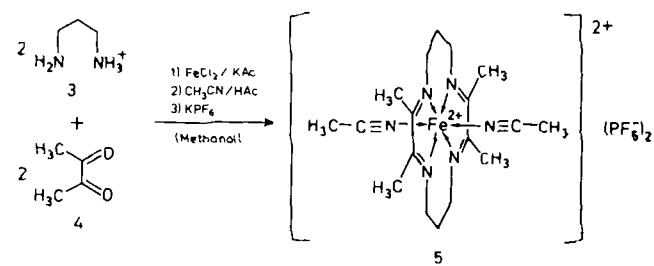
Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von monomeren und verbrückten Eisen(II)-Komplexen des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraens (TIM) (2)², eines neutralen makrocyclischen Liganden ohne ausgedehntes π -System.



Ergebnisse

Monomere Bisaddukte $[\text{FeTIM}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$

Der einzige bisher beschriebene Zugang zu Eisen(II)-Komplexen des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraens (2) führt über $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (5)². Komplexe mit anderen diaxialen Liganden oder mit einer anderen Oxidationsstufe des Eisens können ausgehend von 5 durch Ligandenaustauschreaktionen bzw. durch Oxidation erhalten werden. Die beschriebene Synthese² von 5 durch Kondensation von 1,3-Diaminopropan (3) mit Biacetyl (4) in der Koordinationssphäre des Eisen(II)-Ions („Template-Reaktion“) erwies sich als gut reproduzierbar. Eisen(II)-Ionen werden *in situ* aus Eisen(III)-chlorid und metallischem Eisenpulver erzeugt.

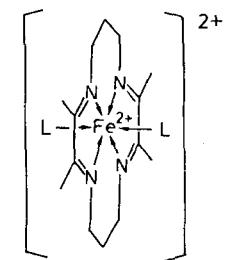


Um eine Reaktion von 3 und 4 zu Dihydrodiazepin zu unterdrücken, wird Diaminopropan in monoprotonierter Form eingesetzt. Kaliumacetat als Puffer ermöglicht die Deprotonierung in der Ligandsphäre des Metall-Ions zur Cyclisierung unter Bildung des TIM-Makrocyclus. Durch Zusatz katalytischer Mengen von Zinn(II)-Ionen kann die Ausbeute erhöht, partielle Oxidation ver-

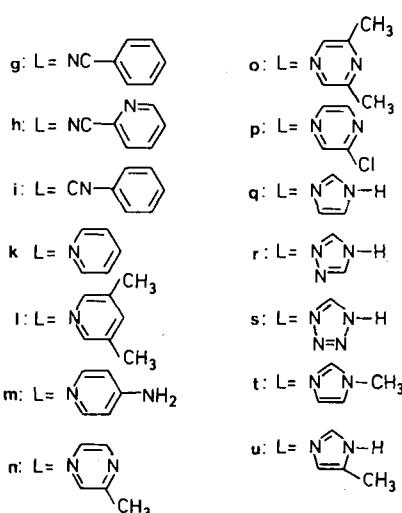
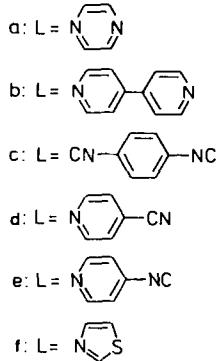
hindert und das Produkt in besser kristallisierter Form erhalten werden.

Zunächst wurden monomere Bisaddukte $[\text{FeTIM}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6a–u**) mit den später als Brückenliganden verwendeten zweizähnigen Liganden $\text{L} = \text{Pyrazin}$ (pyz), 4,4'-Bipyridin (bpy), 1,4-Diisocyanbenzol (dib), 4-Cyanpyridin (4-pyCN) und 4-Isocyanpyridin (pyNC) synthetisiert. Zusätzlich wurden auch Addukte mit $\text{L} = \text{Thiazol}$ (thz), Benzonitril (phCN), Isocyanbenzol (phNC), 2-Cyanpyridin (2-pyCN), Pyridin (py), 3,5-Dimethylpyridin (me₂py), 4-Aminopyridin (NH₂py), Methylpyrazin (mepyz), 2,6-Dimethylpyrazin (me₂pyz), Chlorpyrazin (Clpyz), Imidazol (imH), 1,2,4-Triazol (triH), Tetrazol (teth), *N*-Methylimidazol (*N*-meim) und 4-Methylimidazol (4-meimH) dargestellt. Diese sind wegen des Fehlens einer zweiten Koordinationsstelle oder wegen deren sterischer Abschirmung nur als einzähnige Liganden zu betrachten.

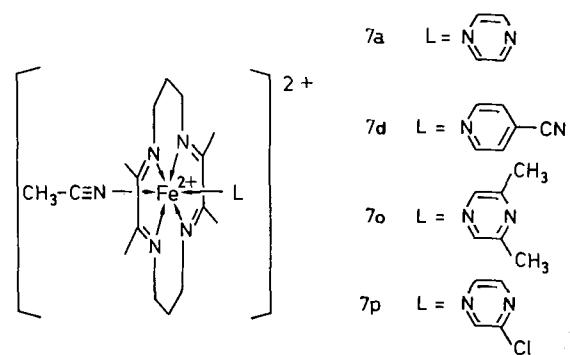
Die Komplexe $[\text{FeTIM}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6a–u**) wurden durch Umsetzung von $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (**5**) mit einem Überschuß des entsprechenden Liganden erhalten. Die Reaktionen wurden meist in Methanol bei Raumtemperatur oder bei 50°C durchgeführt, bei flüssigen oder niedrig schmelzenden Liganden auch ohne Lösungsmittel. Die Isolierung erfolgte je nach Reaktionsbedingungen durch Abfiltrieren der Komplexe oder Abdestillieren bzw. Absublimieren des überschüssigen Liganden im Vakuum.



6



bedingungen war es nicht möglich, auch das zweite Molekül Acetonitril gegen Chlorpyrazin auszutauschen.



2,6-Dimethylpyrazin reagierte in der Schmelze überhaupt nicht mit **5**, in methanolischer Lösung entstand das gemischte Addukt **7o**.

Bei der Umsetzung von **5** mit 4-Cyanpyridin (4-pyCN) wurde in methanolischer Lösung auch bei einem Überschuß von 4-pyCN das gemischte Addukt **7d** erhalten, bei Reaktion in der Schmelze des reinen Liganden wurde dagegen das Bisaddukt $[\text{FeTIM}(4\text{-pyCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6d**) isoliert. **6d** konnte jedoch nicht in ganz reiner Form gewonnen werden, sondern war durch $[\text{FeTIM}(\mu\text{-4-pyCN})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8d**) verunreinigt.

Bei der Umsetzung von **5** mit einem Überschuß von dib in Methanol entstand nicht das Monomer $[\text{FeTIM}(\text{dib})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6c**), sondern ausschließlich die überbrückte Verbindung $[\text{FeTIM}(\mu\text{-dib})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8c**) als gelber Festkörper. Dieses Verhalten findet sich auch bei (Phthalocyaninato)eisen(II), **PcFe**, bei dem die Bildung von $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ gegenüber dem Monomer **PcFe(dib)₂** stark bevorzugt ist³.

Imidazol, die substituierten Imidazole, Triazol und Tetrazol bildeten in methanolischer Lösung spontan die Monomeren $[\text{FeTIM}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6q–u**). Im Triazolkomplex **6s** und dem Tetrazolkomplex **6t** war jedoch immer noch überschüssiger Ligand enthalten, der sich nur durch mehrtägige Hochvakuumsublimation entfernen ließ.

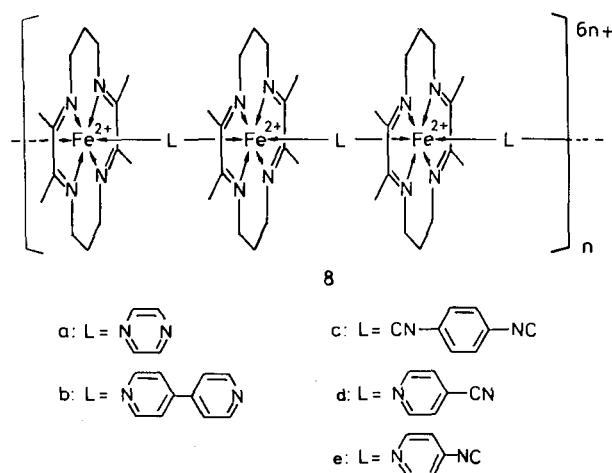
Überbrückte Komplexe

Pyrazin als Brückenligand: Der Versuch, $[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8a**) durch direkte Umsetzung von **5** mit der äquimolaren Menge an Pyrazin in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen zu synthetisieren, führte stets zu Ligandenaustausch unter Bildung eines „gemischten“ Monomers $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{pyz})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**), aber nicht zur Verdrängung des zweiten Moleküls Acetonitril in **7a**.

Der Bis(acetonitril)-Komplex **5** und der Bis(pyrazin)-Komplex **6a** besitzen unterschiedliche UV-Absorptionsmaxima (s. unten). Im UV-Spektrum von **7a** findet man im CT-Bereich nur ein Absorptionsmaximum bei 557 nm. Daraus folgt, daß es sich wirklich um ein „gemischtes“ Monomer **7a** und nicht um ein 1:1-Gemisch von **5** und **6a** handelt.

Weitere Versuche ergaben, daß sich bei Gegenwart von Wasser im Reaktionsmedium nicht **7a** bildet, sondern die überbrückte Verbindung $[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8a**).

In den meisten Fällen entstand so direkt das Bisaddukt **6**. Mit Chlorpyrazin bildete sich jedoch auch im reinen Liganden das gemischte Addukt $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Clpyz})](\text{PF}_6)_2$ (**7p**). Unter den verschiedensten Reaktions-



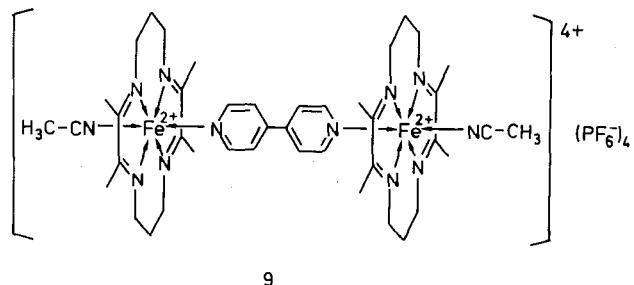
Die Infrarotspektren unterstützen die Vermutung, daß es sich bei **8a** um eine polymere Verbindung handelt (s. unten). **8a** bildet sich auch bei der thermischen Zersetzung von $[\text{FeTIM}(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6a**) etwa ab 170°C und von $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{pyz})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**) etwa ab 160°C . Das Wasser wird vermutlich aus der umgebenden Gasatmosphäre aufgenommen. Der durch Thermoanalyse gefundene Massenverlust von **6a** und **7a** entspricht der Differenz $m(\text{pyz}) - m(\text{H}_2\text{O})$ bzw. $m(\text{CH}_3\text{CN}) - m(\text{H}_2\text{O})$. Extrahiert man **6a** mit getrockneten organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Tetrachlormethan, in denen es unlöslich ist, so bleibt **6a** selbst nach Tagen unverändert. Setzt man dem Lösungsmittel aber etwas Wasser zu, bildet sich relativ schnell unter Pyrazinabspaltung das Polymer **8a**.

Alle Versuche, **8a** thermisch zu entwässern, blieben erfolglos. Bis zum Zersetzungspunkt der Verbindung bei etwa 210°C zeigt die TG-Kurve keinen Massenverlust. Ebensowenig ließ sich das Wasser azeotrop mit Chloroform oder Toluol als Schlepper entfernen, auch mit 2,2-Dimethoxypropan, das als wasserabspaltendes Agens verwendet werden kann, war selbst nach einer Woche keine Reaktion nachweisbar. Es ist nicht bekannt, welche Rolle das Wasser in der Verbindung **8a** spielt. Möglicherweise stabilisiert es eine bestimmte Kristallstruktur, indem es vorhandene Lücken im Gitter ausfüllt.

4,4'-Bipyridin als Brückenligand: Bei der Reaktion von **5** mit der äquimolaren Menge bpy in Methanol entstand keine Verbindung der Stöchiometrie $\text{Fe:bpy} = 1:1$, sondern ausschließlich ein durch bpy überbrücktes Dimer **9**. Bei der Extraktion von $[\text{FeTIM}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6b**) mit Chloroform wurde eine langsame Veränderung der Verbindung festgestellt. Im Infrarotspektrum nahm die Bande bei 1593 cm^{-1} (s. unten) kontinuierlich an Intensität ab und war nach etwa zwei Tagen vollständig verschwunden. Der resultierende, tiefblaue Feststoff wurde als $[\text{FeTIM}(\mu\text{-bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**8b**) identifiziert, das noch zwischen 0.4 und 0.5 mol Chloroform enthielt.

4-Cyanpyridin als Brückenligand: In einem Komplex mit 4-Cyanpyridin als Brückenliganden muß die relativ schwach koordinierende Nitril-Gruppe eine Koordinationsstelle am Eisen besetzen. Geht man von monomeren Ausgangsverbindungen, z.B. von **5**, aus, bedeutet dies, daß die Cyangruppe im Verlauf der Reaktion einen Liganden in **5** vollständig von seinem Platz verdrängen muß. Bei der Umsetzung von **5** mit einem Äquivalent 4-pyCN ist nicht zu

erwarten, daß sich ein verbrückter Komplex bildet, da die Nitrilgruppe in Acetonitril vergleichbare Koordinationseigenschaften wie die Nitrilgruppe in 4-Cyanpyridin hat. Die Reaktion von **5** mit 4-pyCN im Verhältnis 1:1 lieferte deshalb Produkte wechselnder Zusammensetzung. Dies macht sich in den Infrarotspektren durch zahlreiche, schlecht aufgelöste Banden und durch das Auftreten mehrerer Absorptionen im Nitrilbereich bemerkbar.



Bei der Umsetzung von **5** mit 4-pyCN in Methanol wird nur der monomere Komplex $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(4\text{-pyCN})](\text{PF}_6)_2$ (**7d**) erhalten. Es wurde deshalb versucht, **8d** durch Abspaltung von Acetonitril aus **7d** zu gewinnen. Die Thermogravimetrie von **7d** ergab etwa ab 160°C eine kontinuierliche Massenabnahme bis zur Zersetzung des Makrocyclus, ohne daß eine definierte Zwischenstufe auftaute.

Die Extraktion von **7d** mit Chloroform, Tetrahydrofuran oder Tetrachlormethan führte zu keiner Veränderung der Verbindung. Erst nach Zugabe von etwa 5% Wasser zum Extraktionsmittel Chloroform spaltete ein Molekül Acetonitril unter Bildung von $[\text{FeTIM}(\mu\text{-4-pyCN})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8d**) ab. Wie bei dem Pyrazin-Komplex **8a** ist auch hier die Anwesenheit von Wasser für die Bildung der überbrückten Struktur notwendig.

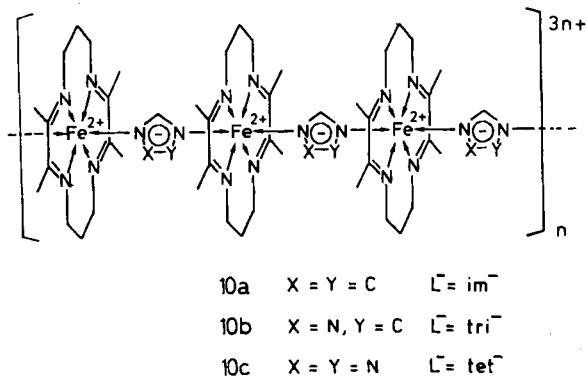
4-Isocyanpyridin als Brückenligand: In 4-Isocyanpyridin ist die sehr gut koordinierende Isonitril-Gruppe mit der ebenfalls gut koordinierenden Pyridin-Funktion kombiniert, so daß Konkurrenzreaktionen mit Acetonitril, wie sie bei 4-Cyanpyridin auftreten, nicht zu erwarten sind. Bei der Umsetzung von **5** mit 4-Isocyanpyridin (pyNC) im Verhältnis 1:1 in methanolischer Lösung bildete sich langsam ein gelbbrauner Niederschlag, der nach ca. 18 Stunden abfiltriert wurde.

Die IR- und UV-Daten (s. unten) legen für das Produkt eine Formulierung als $[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyNC})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8e**) nahe. Die elementaranalytisch bestimmte Stöchiometrie ergab exakt ein Verhältnis FeTIM:pyNC von 1:1. Solvensmoleküle oder Wasser sind in der Verbindung nicht enthalten. **8e** zeigte auch nach Wochen an der Luft keine Anzeichen einer Veränderung, obwohl der freie Ligand pyNC bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt stabil ist.

Imidazolid (im^-), Triazolid (tri^-) und Tetrazolid (tet^-) als Brückenliganden: Ein neutrales Imidazol-Molekül kann relativ leicht deprotoniert werden ($\text{p}K_a = 14.2 - 14.6^4$). Das entstehende aromatische Anion besitzt zwei identische Koordinationsstellen und kann als Brückenligand dienen. Bei den Stickstoff-Analogen 1,2,4-Triazol und Tetrazol steigt die Acidität weiter an und erreicht bei Tetrazol mit $\text{p}K_a = 4.89^5$ die von Essigsäure. Die einzigen beschriebenen polymeren makrocyclischen Metallkomplexe mit Imidazolid-Brück-

ken sind $[\text{TPPFe}(\mu\text{-im})]_n$ und $[\text{TPPMn}(\mu\text{-im})]_n$ ⁶⁾ (TPP = Tetraphenylporphin-Dianion).

Die Umsetzung von **5** mit der äquimolaren Menge oder einem Überschuß von Imidazolid-Ionen in Methanol ergab relativ schnell ein türkisfarbenes, unlösliches Produkt, welches als $[\text{FeTIM}(\mu\text{-im})]_n(\text{PF}_6)_n$ (**10a**) identifiziert wurde.



10a entsteht ebenfalls bei der Reaktion von $[\text{FeTIM}(\text{imH})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6q**) mit einer Base (Natriummethylat

oder 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin). Die Tendenz zur Polymerisation ist relativ hoch. In methanolischer Lösung wurden keine Hinweise auf die Bildung von monomeren Spezies $\text{FeTIM}(\text{im})_2$ gefunden. Nur bei der Umsetzung von **5** mit einem Überschuß von Imidazolid in THF bildete sich kurzfristig eine intensiv blaue Lösung, die vermutlich einen solchen metastabilen Komplex enthielt. Beim Konzentrieren der Lösung wurde spontan **10a** erhalten.

Die Komplexe **10b**, **c** mit Triazolid und Tetrazolid als Brückenliganden konnten auf dem prinzipiell gleichen Weg erhalten werden. Ein großer Überschuß der Anionen bewirkte hier aber eine Verzögerung der Polymerisation unter Bildung von löslichen Oligomeren.

Die Reinigung von **10a**, **b**, **c** erfolgte durch Extraktion mit Methanol oder effizienter mit Acetonitril, um lösliche Monomere, Oligomere und Komplexe mit protonierten Brückenliganden zu entfernen. Als einziger lagerte der Tetrazolid-Komplex **10c** beim Waschen mit Acetonitril ein halbes Mol CH_3CN als Kristallsolvans unter Bildung von $[\text{FeTIM}(\mu\text{-tet})(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}]_n(\text{PF}_6)_n$ ein.

Die Verbindungen sind unter Schutzgas unbegrenzt haltbar. An der Luft erfolgt innerhalb einiger Stunden langsame

Tab. 1. Charakteristische IR-Banden der axialen Liganden in den monomeren Bisaddukten **5**–**7**^{a)}

$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (5):	2330w, 2295w, 1043w
$[\text{FeTIM}(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)_2$ (6a):	3140vw, 1592s, 1510m, 1415s, 1157m, 1114m, 1055s, 799s, 700m, 635s
$[\text{FeTIM}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (6b):	1615m, 1593s, 1534w, 1514w, 1488m, 1410m, 1220m, 1068m, 990w, 880m, 807m, 620s
$[\text{FeTIM}(\text{pyNC})_2](\text{PF}_6)_2$ (6e):	3120w, 2140ss, 1584s, 1569m, 1410m, 1195w, 990m
$[\text{FeTIM}(\text{thz})_2](\text{PF}_6)_2$ (6f):	3122m, 1245m, 1108m, 1050m, 930s, 798s, 630m
$[\text{FeTIM}(\text{phCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (6g):	3060w, 2251w, 1482w, 1180m, 1071w, 1025m, 765s, 740m, 689s
$[\text{FeTIM}(2\text{-pyCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (6h):	2260m, 1580s, 1159w, 1045w, 994s, 779s, 762s
$[\text{FeTIM}(\text{phNC})_2](\text{PF}_6)_2$ (6i):	3100w, 3060w, 2140ss, 1587m, 1480m, 1190w, 1070m, 1020w, 928w, 763s, 738m, 682s
$[\text{FeTIM}(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (6k):	1604m, 1523w, 1490s, 1447m, 1225m, 1160w, 1068w, 760s, 694s
$[\text{FeTIM}(\text{me}_2\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (6l):	3100w, 1600s, 1245w, 1150s, 956m, 700s
$[\text{FeTIM}(\text{NH}_2\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (6m):	3500s, 3405s, 3250m, 1653s, 1631s, 1528s, 1385m, 1225s, 1085w, 1060w, 1025m, 960sh, 750w, 675w
$[\text{FeTIM}(\text{mepyz})_2](\text{PF}_6)_2$ (6n):	3120w, 1591s, 1518m, 1168m, 1153m, 1080w, 741m, 659m
$[\text{FeTIM}(\text{imH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6q):	3425s, 3180w, 3162w, 1604w, 1540m, 1520w, 1502w, 1171m, 1100m, 1069s, 742s, 660s, 608s
$[\text{FeTIM}(\text{triH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6r):	3365s, br, 3150m, 1509w, 1490w, 1130m, 1105m, 675w, 620m
$[\text{FeTIM}(\text{tetH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6s):	3310s, br, 3160m, 1525w, 1495w, 1315s, 1261s, 1142s, 1088s, 1051m, 1020m, 668m, 660m
$[\text{FeTIM}(\text{N-meim})_2](\text{PF}_6)_2$ (6t):	3160m, 3145m, 1590m, 1535s, 1520m, 1240s, 1004s, 1195sh, 1030w, 746s, 675w, 663s, 620s
$[\text{FeTIM}(4\text{-meimH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6u):	3340s, 3190m, 1600s, 1515m, 1280w, 1235m, 1220m, 1143m, 1097s, 1020m, 800m, 780sh, 740m, 665s, 610m
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{pyCN})](\text{PF}_6)_2$ (7d):	3095w, 2310vw, 2240s, 1605w, 1490m, 1080w, 676w
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{me}_2\text{pyz})](\text{PF}_6)_2$ (7o):	2300w, 1594s, 1525s, 1295w, 1175m, 1152w, 932w, 758m, 740w, 731w
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Clpyz})](\text{PF}_6)_2$ (7p):	1579s, 1500w, 1165sh, 1157s, 1143w, 1070w, 1028m, 780s, 729w, 650m

^{a)} Nujol-Verreibungen. Zusätzlich treten noch die Absorptionen des TIM-Makrocyclus bei 1320, 1280m, 1260m, 1210s, 1095w, 1021w, 968m, 910w und die P–F-Schwingung bei 845 und 560 cm^{-1} auf.

Zersetzung, vermutlich wegen der Protonierung der Brückenliganden durch Luftfeuchtigkeit. Die Komplexe **10a**–**c** fielen als amorphe bis mikrokristalline Pulver an. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden, über die Struktur der Polymerkette kann deshalb nichts ausgesagt werden. Da die Brückenliganden gewinkelt sind, kann auch die Polymerkette nicht vollständig linear sein. Am wahrscheinlichsten ist eine zick-zack-förmige Anordnung, wie sie für $[\text{TPPMn}(\mu\text{-im})]_n$ durch Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde^{6a}.

Infrarot-Spektren

Monomere Bisaddukte **6** und **7**

Die Infrarot-Spektren von $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (**5**) und $[\text{FeTIM}(\text{imH})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6q**) wurden bereits interpretiert. Durch Vergleich lassen sich in **6** und **7** einzelne Banden relativ leicht dem Makrocyclus bzw. den axialen Liganden zuordnen. Eine scharfe Absorption bei 1210 cm^{-1} ist für alle sechsfach koordinierten FeTIM-Komplexe charakteristisch. Bei Pentakoordination verschiebt sich diese Bande deutlich unter 1200 cm^{-1} ⁷. Die den diaxialen Liganden zuzuordnenden Infrarot-Absorptionen der monomeren Bisaddukte **5**–**7** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

In den Isonitril-Addukten **6e** und **6i** findet man die sehr intensive Isonitril-Bande gegenüber dem freien Liganden um etwa $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ nach höherer Wellenzahl verschoben (ν_{NC} in pyNC: 2130 cm^{-1} , in phNC: 2133 cm^{-1} , 2125 cm^{-1} ⁹), d. h. die Metall-Ligand-Bindung hat im wesentlichen σ -Donor-Charakter.

In 2-Cyanpyridin ($\nu_{\text{CN}} = 2240\text{ cm}^{-1}$) ist eine Koordination aus sterischen Gründen nur an der CN-Gruppe möglich. Die CN-Bande verschiebt sich deshalb im Komplex **6h** um 20 Wellenzahlen zu höherer Energie ($\nu_{\text{CN}} = 2260\text{ cm}^{-1}$). Dieses Verhalten findet sich entsprechend auch im Acetonitril-Komplex **5** und im Benzonitril-Komplex **6g**.

Überbrückte Komplexe **8** und **10**

Tab. 2 zeigt die IR-Absorptionen der in dieser Arbeit dargestellten überbrückten Komplexe **8** und **10**.

Tab. 2. IR-Absorptionen der überbrückten Komplexe **8** und **10**^{a)}.

$[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8a):	3140 m , 1408 m , 1182 w , 1170 w , 1112 w , 1081 m , 1075 m , 810 sh , 740 m , 645 w	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-bpy})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8b):	1609 s , 1490 m , 1425 m , 1415 m , 1228 w , 1068 vw , 910 w , 812 sh , 760 m	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-dib})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8c):	2135 vs , 1500 m	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-4-pyCN})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8d):	2252 m , 1495 w , 1238 w	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyNC})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (8e):	2140 vs , 1608 w , 1582 s	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-im})]_n(\text{PF}_6)_n$ (10a):	1508 m , 1240 m , 1120 m , 1085 s , 668 m	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-tri})]_n(\text{PF}_6)_n$ (10b):	1495 w , 1260 w , 1148 m	
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-tet})]_n(\text{PF}_6)_n$ (10c):	1528 w , 1140 m , 1020 w	

^{a)} TIM-Makrocyclus s. Fußnote^{a)} in Tab. 1.

Aus den publizierten IR-Untersuchungen an Metallkomplexen mit einseitig koordiniertem und brückenbildendem Pyrazin lassen

sich einige Regeln ableiten¹⁰: IR-Spektren von Pyrazin-überbrückten Komplexen sind bandenärmer als solche von Komplexen mit endständigem Pyrazin. Wegen der hohen lokalen D_{2h} -Symmetrie im Polymer sind zahlreiche Schwingungen nicht infrarotaktiv. Bei Erniedrigung der Symmetrie auf C_{2v} im endständigen Pyrazin treten die zentrosymmetrische Ringschwingung (ν_{8a})¹¹ um 1590 cm^{-1} und eine Ringdeformationsschwingung (ν_{6b}) bei 700 cm^{-1} neu auf (s. Tab. 3), die bei D_{2h} -Symmetrie IR-inaktiv sind.

In Übereinstimmung damit findet man in den IR-Spektren von **6a** und **7a** eine sehr intensive „Monomer-Bande“ bei etwa 1590 cm^{-1} und eine scharfe, mittelstarke Absorption bei 700 cm^{-1} , die bei **8a** fehlen. Im überbrückten Komplex **8a** treten neue Banden bei 1182 , 1170 , 1081 und 1075 cm^{-1} auf, die in den Monomeren fehlen (s. Tab. 3). Aus den IR-Daten schließen wir, daß es sich bei **8a** um eine Verbindung mit symmetrisch koordinierten Pyrazin-Brücken handelt.

Tab. 3. IR-Valenzfrequenzen [cm^{-1}] von Pyrazin in $[\text{FeTIM}(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6a**), $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{pyz})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**) und $[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8a**)

6a einzhänig koordiniertes Pyrazin	7a	8a Pyrazin-Brücke
3140 vw	3140 vw	3140 m
1592 s	1590 s	—
1510 m	1510 m	—
1415 s	1413 s	1408 m
—	—	1182 w
—	—	1170 w
1157 m	1155 m	—
1114 m	1117 m	1112 w
—	—	1081 m
—	—	1075 m
1055 s	1052 m	—
799 s	796 m	810 sh
—	740 w	740 m
700 m	701 m	—
635 s	641 s	645 w

Charakteristisch für überbrückendes Pyrazin ist außerdem die starke Intensitätserhöhung der C–H-Valenzschwingung bei 3140 cm^{-1} und die Verschiebung der $\gamma\text{-C–H}$ -Schwingung von 799 bzw. 796 cm^{-1} in **6a** bzw. **7a** nach 810 cm^{-1} in **8a**. Die Lage der $\gamma\text{-C–H}$ -Schwingung (ν_{11}) gilt als Maß für die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung¹².

Ähnliche Verschiebungen der $\gamma\text{-CH}$ -Schwingung wurden auch bei den entsprechenden (Phthalocyaninato)eisen(II)- und -ruthenium(II)-Verbindungen $[\text{PcM}(\text{pyz})]_n$, $\text{M} = \text{Fe, Ru}$, gefunden^{3,13}. In polymeren Dimethylglyoximatokomplexen ist diese Verschiebung besonders groß, die $\gamma\text{-C–H}$ -Bande in $[\text{Fe}(\text{dmgH})_2(\text{pyz})]_n$ findet man bei 850 cm^{-1} ¹⁴.

In $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ wurde aus der Intensität einer Bande bei 1582 cm^{-1} ein Polymerisationsgrad > 20 abgeschätzt^{4,10}. In **8a** tritt die entsprechende Bande nur als schwache Schulter auf. Die (nicht sehr genaue) Abschätzung deutet auf einen Polymerisationsgrad von mindestens 100.

Die OH-Valenzschwingungen des in **8a** enthaltenen Wassers erscheinen überraschend scharf als Dublett bei 3650 und 3580 cm^{-1} (im gasförmigen Wassermolekül bei 3445 und 3219 cm^{-1}). Daraus folgt, daß das Wassermolekül „frei“ im Kristall liegt und keine Wasserstoffbrückenbindung ausbil-

det. Die HOH-Deformationsschwingung findet man bei 1635 cm^{-1} (1627 cm^{-1} im freien Wassermolekül).

Tab. 4. IR-Valenzfrequenzen (Nujol-Verreibung) [cm^{-1}] von 4,4'-Bipyridin in $[\text{FeTIM}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6b**) $[\text{FeTIM}(\mu\text{-bpy})]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**8b**) und $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{FeTIM}(\mu\text{-bpy})\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_4$ (**9**)

6b einzähnig koordiniertes 4,4'-Bipyridin	8b überbrückendes 4,4'-Bipyridin	9
1615 m	1609 s	1611 s
1593 ss	—	—
1534 m	—	—
1514 w	—	—
1488 m	1490 m	1490 m
—	1425 m	1425 m
1410 s	1415 m	1415 m
1220 m	1228 w	1225 w
1068 m	1068 vw	1068 vw
990 w	—	—
908 vw	910 w	910 w
880 m	—	—
807 m	812 sh	812 sh
—	760 m	—
620 s	—	—

Die $\gamma\text{-CH}$ -Schwingung in **6b** bei 807 cm^{-1} wird beim Bipyridin in **8b** und **9** nach höherer Energie verschoben, so daß sie fast unter der intensiven P-F-Bande verschwindet und nur noch als Schulter bei etwa 812 cm^{-1} erscheint (Tab. 4).

Im relativ bandenarmen Infrarot-Spektrum von **8c** (Tab. 2) wird (neben der P-F-Schwingung) als stärkste Bande die NC-Schwingung bei 2135 cm^{-1} gefunden, das freie dib-Molekül absorbiert bei 2130 cm^{-1} .

Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zeigt, daß dib hier hauptsächlich als σ -Donor-Ligand fungiert. Starkes π -Akzeptorverhalten sollte wegen zunehmender Population von antibindenden π -Orbitalen der Isocyanogruppe zu einer Schwächung der NC-Bindung und damit einer Erniedrigung der Valenzfrequenz führen. Die geringe π -Rückbindung in **8c** ist auf die formal doppelt positive Ladung am Eisen-Atom und die damit verbundene geringe Elektronendichte zurückzuführen. In $[\text{R}_m\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ -Komplexen wurden dagegen Valenzfrequenzniedrigungen bis auf 2094 cm^{-1} gefunden³.

Wegen der hohen D_{2h} -Symmetrie des dib-Liganden in **8c** sind zahlreiche Schwingungen nicht infraraktiv. Die einzige Bande, die (neben der NC-Valenzschwingung) zusätzlich zu den TIM-Absorptionen gefunden wird, liegt bei 1500 cm^{-1} und kann dem aromatischen Ring zugeordnet werden. Die intensive CN-Bande, die im Monomer **7d** bei 2230 cm^{-1} auftritt, verschiebt sich durch die Koordination nach 2252 cm^{-1} . Als weitere Banden der Brückenliganden treten nur noch zwei schwache Absorptionen bei 1495 und 1238 cm^{-1} auf (Tab. 2).

Das IR-Spektrum von $[\text{FeTIM}(\mu\text{-im})]_n(\text{PF}_6)_n$ (**10a**) unterscheidet sich grundsätzlich von dem der monomeren Verbindung $[\text{FeTIM}(\text{imH})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6q**). Das völlige Verschwinden der N-H-Bande bei 3425 und das Auftreten der für Hexakoordination am Eisen typischen Bande bei 1208 cm^{-1} zeigen im Zusammenhang mit der Stöchiometrie Fe-

TIM:im⁻ = 1:1 die Struktur mit Imidazolid-Brücken. Neben den Banden des TIM-Makrocyclus sind einzig noch eine starke Bande bei 1085 cm^{-1} (die in **6q** bei 1069 cm^{-1} auftritt) und vier mittelstarke bis schwache Absorptionen bei 1508 , 1240 , 1120 , und 668 cm^{-1} zu finden (Tab. 2).

Das IR-Spektrum des Triazolid-Komplexes **10b** gleicht dem von **10a**.

UV/VIS-Spektren

Monomere Bisaddukte **5**, **6** und **7**

Die UV-Spektren der FeTIM-Addukte werden von d-d-Elektronenübergängen und Charge-Transfer-Banden bestimmt¹⁵. Die Absorptionsmaxima sind deshalb von den diaxial koordinierten Liganden stark abhängig (Tab. 5). Die intensivste Absorption ist ein MTLCT-Übergang aus einem der entarteten d_{xz} oder d_{yz} -Orbitale mit π -Symmetrie am Eisen in ein leeres π^* -Orbital des TIM-Makrocyclus¹⁶.

Tab. 5. UV/VIS-Daten der monomeren Komplexe **5**, **6** und **7** (Lösungsmittel Nitromethan)

Verbindung	λ_{max} [nm]
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (5)	557, 520 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{pyz})_2](\text{PF}_6)_2$ (6a)	575, 535 (sh), 470, 410
$[\text{FeTIM}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (6b)	642, 597 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{pyNC})_2](\text{PF}_6)_2$ (6e)	465
$[\text{FeTIM}(\text{thz})_2](\text{PF}_6)_2$ (6f)	555, 535 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{phCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (6g)	557, 520 (sh)
$[\text{FeTIM}(2\text{-pyCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (6h)	555, 540 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{phNC})_2](\text{PF}_6)_2$ (6i)	470
$[\text{FeTIM}(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (6k)	558, 590 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{me}_2\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (6l)	590, 560
$[\text{FeTIM}(\text{NH}_2\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (6m)	645, 615
$[\text{FeTIM}(\text{mepy})_2](\text{PF}_6)_2$ (6n)	555, 515 (sh), 367
$[\text{FeTIM}(\text{imH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6q)	662, 611 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{triH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6r)	582
$[\text{FeTIM}(\text{tetH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6s)	558
$[\text{FeTIM}(\text{N-} \text{meimH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6t)	665, 615 (sh)
$[\text{FeTIM}(4\text{-meimH})_2](\text{PF}_6)_2$ (6u)	665, 615 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(4\text{-pyCN})](\text{PF}_6)_2$ (7d)	560, 520 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{me}_2\text{pyz})](\text{PF}_6)_2$ (7o)	560, 520 (sh)
$[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Clpyz})](\text{PF}_6)_2$ (7p)	555, 520 (sh)

Stärkere π -Akzeptorliganden, wie z. B. Isonitrile, in den diaxialen Positionen erniedrigen die Energie der d_{xz} und d_{yz} -Orbitale, so daß der CT-Übergang zu höherer Energie verschoben wird. Die Lage der Absorptionsmaxima ist deshalb (mit Einschränkungen) ein großes Maß für die π -Akzeptorfähigkeit der axialen Liganden. d-d-Elektronenübergänge erfolgen in das leere d_{z^2} -Orbital, das in Richtung auf die diaxialen Liganden ausgerichtet ist und dessen Lage deshalb von der σ -Donorfähigkeit der Liganden beeinflußt wird. Die Ligandenfeldübergänge haben wesentlich geringere Intensitäten und erscheinen als Schultern neben den CT-Banden¹⁷.

Die in Tab. 5 aufgeführten Verbindungen kann man in drei Gruppen einteilen: Die gelben Isonitril-Komplexe **6e** und **6i** haben ihr Absorptionsmaximum sehr kurzwellig bei 460–465 nm. Die meisten anderen Verbindungen absorbieren um 555 nm. Ihre Farbskala reicht von orangerot bis rotviolett. Eine Ausnahme bildet hier der Thiazol-Komplex **6f**, der als Feststoff blau erscheint. Die dritte Gruppe umfaßt die blauen Addukte mit Aminopyridin, Bipyridin, Imidazol und substituierten Imidazolen, die längerwellig zwischen 640 und 650 nm absorbieren. Der Pyrazin-, der Dimethylpyridin- und der Triazolkomplex nehmen eine Zwischenstellung zwischen der zweiten und der dritten Gruppe ein.

Überbrückte Komplexe **8** und **10**

Wegen der Schwerlöslichkeit der überbrückten Komplexe **8a–e** und **10a–c** wurden die UV/VIS-Spektren als Bariumsulfat-Verreibung in Reflexion gemessen (Tab. 6).

Die breite Bande von **8a** mit Maximum bei etwa 620 nm liegt längerwellig als beim Monomer **6a**. Dies bedeutet, daß Pyrazin in **8a** ein schlechterer π -Akzeptor ist als in **6a** oder in **7a**, da in **8a** zwei Metallatome an ein Molekül Pyrazin koordiniert sind, die beide Elektronendichte in dasselbe antribindende π^* -Orbital übertragen.

Im UV-Spektrum von **8c** findet man das Hauptabsorptionsmaximum bei 480 nm (Tab. 6). Dies liegt in dem Bereich, der auch für die monomeren Isonitril-Komplexe gefunden wurde (s. Tab. 5). Die Verschiebung der Bande um 10 nm gegenüber dem Phenylisonitril-Komplex **6i** nach niedriger Energie könnte ihre Ursache darin haben, daß eine π -Rückbindung vom Metall in eine der Isocyanid-Gruppen auch die Elektronendichte im π^* -Orbital der gegenüberliegenden Isocyan-Gruppe erhöht. Dadurch sinkt die gesamte π -Akzeptorfähigkeit etwas ab. Auch in monomeren Pc-Ru(dib)_2 -Komplexen war aus Infrarot-Untersuchungen auf eine elektronische Wechselwirkung der beiden Isocyangruppen untereinander geschlossen worden¹³⁾. Zwei weitere Maxima im kurzweligen Bereich bei 365 und 265 nm werden $\pi-\pi^*$ -Übergängen im Makrocyclus und Brückenliganden zugeordnet.

Tab. 6. UV/VIS-Daten (Verreibungen in BaSO_4) und Pulverleitfähigkeiten^{a)} der überbrückten Komplexe **8a–e** und **10a–c**

Verbindung	λ_{max} [nm]	σ_{RT} [S/cm^2]
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyz})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (8a)	620	2×10^{-11}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-bpy})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (8b)	650	1×10^{-11}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-dib})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (8c)	480	9×10^{-9}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-4-pyCN})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (8d)	630, 570	2×10^{-11}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-pyNC})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (8e)	635, 505, 465sh	8×10^{-10}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-im})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (10a)	730	9×10^{-10}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-tri})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (10b)	675	1×10^{-8}
$[\text{FeTIM}(\mu\text{-tet})]_n(\text{PF}_6)_2\text{Zn}$ (10c)	630	3×10^{-8}

^{a)} Zwei-Punkt-Meßanordnung, 2×10^8 Pa; wegen der niedrigen Leitfähigkeit war (apparativ bedingt) die Messung von Aktivierungsenergien nicht möglich.

In den Monomeren **6d** und **6e** sind die Liganden ausschließlich am Pyridin-Stickstoff koordiniert. Aus dem unsymmetrischen Aufbau von Cyanpyridin und Isocyanpyridin ergibt sich, daß in einem Polymer mehrere mögliche Sequenzen denkbar sind. In Abb. 1 wird dies stellvertretend für die unsymmetrischen Brückenliganden am Beispiel des 4-Cyanpyridins gezeigt: Eine Möglichkeit ist die gleichförmige Ausrichtung aller Brückenliganden entsprechend Abb. 1A. Hier sind an jedem Eisen eine Pyridin- und eine Cyan-Gruppe koordiniert. Bei alternierender Anordnung der Brückenliganden entsprechend Abb. 1B sind an jedem Metall entweder zwei Pyridin- oder zwei Nitril-Gruppen koordiniert. Wegen der unterschiedlichen Stellung in der spektrochemischen Reihe sollte sich dies in einer Aufspaltung von UV-Banden bemerkbar machen. Bei einer statistischen Verteilung entsprechend Abb. 1C treten verschiedene Typen von Eisenatomen auf.

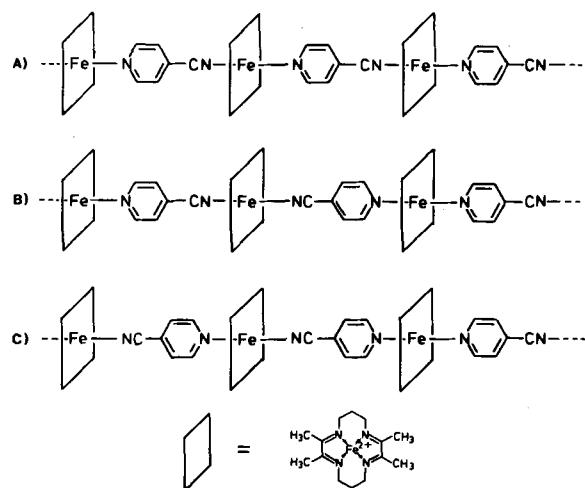


Abb. 1. Mögliche Anordnungen der unsymmetrischen Brückenliganden in einem Polymer am Beispiel des 4-Cyanpyridins

Während die UV-Spektren von **6d** und **6e** jeweils nur ein Absorptionsmaximum bei 560 bzw. 465 nm aufweisen, werden bei der überbrückten Verbindung **8d** zwei Maxima etwa gleicher Intensität bei 570 und 630 nm gefunden (Tab. 6). Eine mögliche Ursache für diese Aufspaltung wäre die Ausbildung einer alternierenden Struktur entsprechend Abb. 1B. Im Spektrum von **8e** findet man neben einem Maximum bei 265 nm, das auch in freiem Isocyanpyridin auftritt, eine sehr breite Bande mit Maximum bei 505 nm und einer Schulter bei 465 nm. Eine weitere Absorption erscheint bei 635 nm.

Wird eine statistische Verteilung der Isocyanpyridin-Einheiten entsprechend Abb. 1C angenommen, läßt sich dieses Spektrum zwangslässig interpretieren: Die Bande bei 635 nm liegt in einem Bereich, in dem Komplexe mit zwei koordinierten Pyridin-Einheiten absorbieren und die Schulter bei 465 nm entspricht zwei koordinierten Isonitril-Gruppen. Die breite Bande dazwischen stammt von FeTIM -Einheiten, die eine Pyridin- und eine Isonitril-Gruppe koordiniert enthalten.

Das Absorptionsmaximum des Imidazolid-Polymers **10a** im UV/VIS-Spektrum erscheint sehr langwellig bei 730 nm, d.h. die d_{xy} -und d_{yz} -Orbitale des Eisens, aus denen der Elektronen-Übergang erfolgt, liegen relativ hoch. Das elektro-

nenreiche Imidazolid-Ion hat damit von allen untersuchten Liganden die geringste π -Akzeptorfähigkeit. Mit zunehmender Zahl von elektronegativen Heteroatomen im Liganden nimmt die π -Akzeptorfähigkeit zu, übereinstimmend damit verschieben sich die Absorptionsmaxima für **10b** nach 675 und für **10c** nach 630 nm. Mit der hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums in der Reihe **10a–c** ist auch eine Erhöhung der Absorptionsintensität verbunden.

Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Dunkelleitfähigkeit an gepreßten Pulvern nach der Zwei-Kontakt-Methode ergab für die monomeren und dimeren Komplexe **5**, **6a**, **u**, **7a**, **d**, **o**, **p** Werte zwischen 10^{-13} und 10^{-10} S/cm. Auch die Polymeren **8** und **10** zeigen Werte für die elektrische Leitfähigkeit, die nur im unteren Halbleiterbereich zwischen 10^{-11} und 10^{-8} S/cm liegen (Tab. 6).

Im Gegensatz zu vielen anderen von uns dargestellten Metallkomplexen mit Phthalocyanin, Tetrabenzoporphyrin oder 2,3-Naphthalocyanin als Makrocyclus, bei denen die überbrückten im Vergleich zu den monomeren Verbindungen beträchtliche Leitfähigkeitssteigerungen zeigen¹¹, sind die Effekte für TIM als Makrocyclus zu vernachlässigen.

Nach bisher angestellten theoretischen Betrachtungen über den Leitfähigkeitsmechanismus wird die elektrische Leitfähigkeit z. B. in (Phthalocyaninato)- μ -(pyrazin)eisen(II) im wesentlichen durch die Ausbildung einer Bandstruktur verursacht¹⁸. Das höchste besetzte Kristallorbital wird bevorzugt von den d_{xy} -Orbitalen am Eisen gebildet. Am leeren Leitfähigkeitsband sind hauptsächlich die niedrigsten unbesetzten π^* -Orbitale des Brückenliganden beteiligt. Die Lage der Orbitale im Brückenligand wird vom Makrocyclus nur geringfügig beeinflußt, wohl aber die Orbitale am Eisen. Unter der Voraussetzung, daß die Interpretationen auf die TIM-Polymeren übertragbar sind, läßt sich die vergleichsweise niedrige Leitfähigkeit der Polymeren **8** und **10** durch die positive Ladung am Eisen erklären. Dadurch liegen alle Metallorbitale tiefer als in den neutralen Metallmakrocyclen, z. B. in PcFe, so daß die TIM-Polymeren wesentlich höhere Aktivierungsenergien aufweisen.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer 398; als Nujol-Verreibungen oder Substanzfilme zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßlinge. — FIR-Spektroskopie: Bruker IFS 114c; Polyethylenpreßlinge. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 90. — UV/VIS-Spektroskopie: Beckman Acta M-VII. — Thermogravimetrie: Netzsch Simultanoanalysegerät STA 429, STA 409. — C,H,N-Analysen: Carlo-Erba Elemental Analyser 1104. — Zwei-Kontakt-Leitfähigkeitsmessung: Konstantspannungsquelle Keithley 240 A High Voltage Supply, Strommeßgerät Keithley 150 B Mikrovolt Ammeter.

Synthesen

Alle Umsetzungen wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

Bis(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat) (**5**) wurde in Anlehnung an die Methode von Rose²⁰ synthetisiert: 4.5 g (80 mmol) feines Eisenpulver (ferrum reductum) und 13.0 g

(80 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden in einem Schlenkrohr vorgelegt, das durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff von Luft befreit wird. Es werden möglichst schnell (wegen der anfänglich auftretenden Wärmeentwicklung) 190 ml entgastes Methanol zugegeben. Nach 15 min. Erhitzen unter Rückfluß werden 1.5 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in einer Portion zugefügt, dann wird langsam auf Raumtemp. abgekühlt. In einem 500-ml-Stickstoffkolben werden zu 150 ml entgastem Methanol bei 0–5°C nacheinander 20.1 ml (0.24 mol) 1,3-Diaminopropan, 13.8 ml (0.24 mol) Eisessig und 21 ml (0.24 mol) Biacetyl (**4**) getropft. Die Lösung wird unter Durchleiten von Stickstoff 15 min gerührt. Dann wird die zuerst hergestellte, Eisen(II)-Ionen enthaltende Lösung durch eine Stickstofffritte filtriert und langsam zugetropft. Gleich zu Beginn des Zutropfens werden 23.4 g (0.24 mol) getrocknetes Kaliumacetat in einer Portion zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wird die jetzt tiefblaue Lösung langsam auf 40°C erwärmt und über Nacht bei dieser Temp. gehalten. Nach Abkühlen auf 10°C werden 37 ml (0.7 mol) Acetonitril und 37 ml (0.65 mol) Eisessig zugegeben. Die jetzt dunkelrote Lösung wird filtriert. Dazu wird langsam eine Lösung von 16.8 g (0.09 mol) Kaliumhexafluorophosphat in 200 ml Wasser getropft. Der sich bildende burgunderrote Niederschlag wird ohne Schutzgas abgesaugt und so lange mit absol. Ethanol gewaschen, bis die Waschlösung nahezu farblos bleibt. Anschließend wird aus Acetonitril/Ethanol (1:1) umkristallisiert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 19 g (24%), rotviolette Pulver. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD₃CN): δ = 4.06 (t, J = 4.9 Hz, 8H, α -CH₂), 2.64 (s, 12H, CH₃(TIM)), 2.21 (m, 4H, β -CH₂), 1.96 (m*, CH₃CN); * vom Signal des Lösungsmittels überlagert.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{P}_2$ (676.25) Ber. C 31.97 H 4.47 N 12.43
Gef. C 31.96 H 4.39 N 12.22

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der monomeren Bisaddukte **6** und **7**:* 676 mg (1.00 mmol) **5** werden mit dem Liganden

Tab. 7. Reaktionsbedingungen zur Synthese der monomeren Bisaddukte **6** und **7**

Produkt	Lösungsmittel	Ansatz FeTIM:L	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
[FeTIM(py ₂) ₂](PF ₆) ₂ (6a)	Methanol	1:10	20	6
"	Pyrazin	1:10	50	4
[FeTIM(bpy) ₂](PF ₆) ₂ (6b)	Methanol	1:10	20	6
"	Bipyridin	1:10	70	18
[FeTIM(pyNC) ₂](PF ₆) ₂ (6c)	Methanol	1:3	20	18
[FeTIM(thz) ₂](PF ₆) ₂ (6f)	Thiazol	1:10	20	3
[FeTIM(phCN) ₂](PF ₆) ₂ (6g)	Benzonitril	1:10	20	24
[FeTIM(2-pyCN) ₂](PF ₆) ₂ (6h)	2-Cyanopyridin	1:20	30	18
[FeTIM(phNC) ₂](PF ₆) ₂ (6i)	Methanol	1:10	20	24
[FeTIM(py) ₂](PF ₆) ₂ (6k)	Pyridin	1:10	20	3
[FeTIM(me ₂ py) ₂](PF ₆) ₂ (6l)	Dimethylpyridin	1:10	20	3
[FeTIM(NH ₂ py) ₂](PF ₆) ₂ (6m)	Methanol	1:10	20	8
[FeTIM(mepy ₂) ₂](PF ₆) ₂ (6n)	Methylpyrazin	1:20	20	18
[FeTIM(imH) ₂](PF ₆) ₂ (6q)	Methanol	1:5	20	6
[FeTIM(triH) ₂](PF ₆) ₂ (6r)	Methanol	1:10	20	18
[FeTIM(tetH) ₂](PF ₆) ₂ (6s)	Methanol	1:10	20	18
[FeTIM(N-meim) ₂](PF ₆) ₂ (6t)	Methanol	1:5	20	6
[FeTIM(4-meimH) ₂](PF ₆) ₂ (6u)	Methanol	1:5	20	6
[FeTIM(CH ₃ CN)(pyz)](PF ₆) ₂ (7a)	Methanol	1:1	20	18
[FeTIM(CH ₃ CN)(4-pyCN)](PF ₆) ₂ (7d)	Methanol	1:5	20	18
[FeTIM(CH ₃ CN)(me ₂ pyz)](PF ₆) ₂ (7o)	Methanol	1:10	20	18
[FeTIM(CH ₃ CN)(Clpyz)](PF ₆) ₂ (7p)	Methanol	1:20	20	18

unter den in Tab. 7 aufgeführten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Beim Arbeiten in reinem Liganden wird der Überschuß entweder abdestilliert oder absublimiert. Bei Umsetzungen in Methanol wird das Produkt abfiltriert und gut mit Chloroform gewaschen. Die als mikrokristalline Pulver anfallenden Verbindungen werden dann im Hochvak. bei 60°C getrocknet.

[FeTIM(pyz)₂]₂(PF₆)₂ (6a): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₂₂H₃₂F₁₂FeN₈P₂ (754.3) Ber. C 35.03 H 4.28 N 14.85
Gef. C 34.87 H 4.45 N 15.02

[FeTIM(bpy)₂]₂(PF₆)₂ (6b): Dunkelblaues, mikrokristallines Pulver.

C₃₄H₄₀F₁₂FeN₈P₂ (906.5) Ber. C 45.05 H 4.45 N 12.36
Gef. C 44.40 H 3.73 N 12.06

[FeTIM(pyNC)₂]₂(PF₆)₂ (6e): Gelbes, mikrokristallines Pulver.

C₂₆H₃₂F₁₂FeN₈P₂ (802.4) Ber. C 38.92 H 4.02 N 13.97
Gef. C 38.57 H 4.36 N 14.00

[FeTIM(thz)₂]₂(PF₆)₂ (6f): Blaues feinkristallines Pulver.

C₂₀H₃₀F₁₂FeN₆P₂S₂ (764.4) Ber. C 31.42 H 3.92 N 11.00 S 8.38
Gef. C 31.88 H 4.67 N 11.56 S 8.89

[FeTIM(phCN)₂]₂(PF₆)₂ (6g): Gelbes, mikrokristallines Pulver.

C₂₈H₃₄F₁₂FeN₆P₂ (800.4) Ber. C 42.04 H 4.28 N 10.50
Gef. C 42.40 H 4.54 N 10.65

[FeTIM(2-pyCN)₂]₂(PF₆)₂ (6h): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₆H₃₂F₁₂FeN₈P₂ (802.4) Ber. C 38.92 H 4.02 N 13.97
Gef. C 38.37 H 4.66 N 13.70

[FeTIM(phNC)₂]₂(PF₆)₂ (6i): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₈H₃₄F₁₂FeN₆P₂ (800.4) Ber. C 42.02 H 4.28 N 10.50
Gef. C 42.22 H 5.00 N 10.63

[FeTIM(py)₂]₂(PF₆)₂ (6k): Blaugrünes, mikrokristallines Pulver.

C₂₄H₃₄F₁₂FeN₆P₂ (752.35) Ber. C 38.32 H 4.56 N 11.17
Gef. C 38.08 H 4.69 N 11.05

[FeTIM(me₂py)₂]₂(PF₆)₂ (6l): Blaugrünes, mikrokristallines Pulver.

C₂₈H₄₂F₁₂FeN₆P₂ (808.5) Ber. C 41.60 H 5.24 N 10.40
Gef. C 42.89 H 5.60 N 10.55

[FeTIM(NH₂py)₂]₂(PF₆)₂ (6m): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₂₄H₃₄F₁₂FeN₈P₂ (780.3) Ber. C 36.94 H 4.39 N 14.36
Gef. C 36.63 H 4.19 N 14.16

[FeTIM(mepyz)₂]₂(PF₆)₂ (6n): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₄H₃₆F₁₂FeN₈P₂ (782.4) Ber. C 36.84 H 4.64 N 14.32
Gef. C 36.46 H 4.60 N 14.40

[FeTIM(imH)₂]₂(PF₆)₂ (6q): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₂₀H₃₂F₁₂FeN₈P₂ (730.3) Ber. C 32.89 H 4.42 N 15.34
Gef. C 32.75 H 3.75 N 15.17

[FeTIM(triH)₂]₂(PF₆)₂ (6r): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₁₈H₃₀F₁₂FeN₁₀P₂ (732.3) Ber. C 29.52 H 4.14 N 19.13
Gef. C 29.35 H 3.98 N 19.77

[FeTIM(tetH)₂]₂(PF₆)₂ (6s): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₁₆H₂₈F₁₂FeN₁₂P₂ (734.3) Ber. C 26.15 H 3.85 N 22.89
Gef. C 26.63 H 4.13 N 23.17

[FeTIM(N-meim)₂]₂(PF₆)₂ (6t): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₂₂H₃₆F₁₂FeN₈P₂ (758.4) Ber. C 34.84 H 4.79 N 14.78
Gef. C 34.50 H 4.41 N 14.55

/FeTIM(4-meimH)₂]₂(PF₆)₂ (6u): Blaues, mikrokristallines Pulver.

C₂₂H₃₆F₁₂FeN₈P₂ (758.4) Ber. C 34.84 H 4.79 N 14.78
Gef. C 34.66 H 5.04 N 14.75

/FeTIM(CH₃CN)(pyz)](PF₆)₂ (7a): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₀H₃₁F₁₂FeN₇P₂ (715.3) Ber. C 33.28 H 4.37 N 13.71
Gef. C 33.62 H 5.03 N 13.92

/FeTIM(CH₃CN)(4-pyCN)](PF₆)₂ (7d): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₂H₃₁F₁₂FeN₇P₂ (739.3) Ber. C 35.74 H 4.23 N 13.26
Gef. C 35.84 H 4.28 N 13.12

/FeTIM(CH₃CN)(me₂pyz)](PF₆)₂ (7o): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₂H₃₅F₁₂FeN₇P₂ (743.3) Ber. C 35.55 H 4.75 N 13.19
Gef. C 35.36 H 4.54 N 13.38

/FeTIM(CH₃CN)(Clpyz)](PF₆)₂ (7p): Rotbraunes, mikrokristallines Pulver.

C₂₀H₃₀ClF₁₂FeN₇P₂ (749.7) Ber. C 32.04 H 4.03 Cl 4.73 N 13.08
Gef. C 31.97 H 4.07 Cl 4.93 N 12.90

μ-(4,4'-Bipyridin)bis[(acetonitril)(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)]-tetrakis(hexafluorophosphat) (9): 676 mg (1.00 mmol) 5 und 156 mg (1.00 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in 20 ml Methanol 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene dunkelrotbraune Feststoff wird abfiltriert und im Hochvak. bei 50°C getrocknet.

C₄₂H₆₂F₂₄Fe₂N₁₂P₄ (1426.6) Ber. C 35.36 H 4.38 N 11.78
Gef. C 35.32 H 3.94 N 11.65

μ-(Pyrazin)-(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat)-Hydrat (8a)

Methode A: 676 mg (1.00 mmol) 5 und 84 mg (1.05 mmol) Pyrazin werden in feuchtem Methanol 18 h bei Raumtemp. gerührt. Der blaue Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Methanol gewaschen und im Hochvak. bei 60°C getrocknet.

Methode B: 754 mg (1.00 mmol) 6a werden 2 d mit feuchtem Chloroform oder Tetrachlormethan (etwa 1% Wassergehalt) extrahiert und anschließend im Hochvak. getrocknet.

Methode C: 754 mg (1.00 mmol) 6a werden im Hochvak. 3 h auf 180°C erhitzt.

Methode D: 715 mg (1.00 mmol) 7a werden im Hochvak. 3 h auf 170°C erhitzt.

C₁₈H₃₀F₁₂FeN₆OP₂ (692.3) Ber. C 31.23 H 4.37 N 12.14
Gef. C 31.10 H 3.89 N 11.91

μ-(4,4'-Bipyridin)-(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat) (8b): 910 mg (1.00 mmol) 6b werden 48 h mit Chloroform extrahiert, und der dunkelblaue, mikrokristalline Rückstand wird im Hochvak. bei 60°C getrocknet. Das Produkt enthält noch 0.5 mol Chloroform.

C_{24,5}H_{32,5}Cl_{1,5}F₁₂FeN₆P₂ (810.0)

Ber. C 36.33 H 4.04 Cl 6.56 N 10.37
Gef. C 35.69 H 3.85 Cl 5.85 N 10.10

μ-(1,4-Diisocyanbenzol)-(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat) (8c): 676 mg (1.00 mmol) 5 werden mit 380 mg (3.00 mmol) 1,4-Diisocyanbenzol in 20 ml Methanol 72 h bei Raumtemp. gerührt. Der braungelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals gründlich mit Methanol gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

C₂₂H₂₈F₁₂FeN₆P₂ (722.3) Ber. C 36.58 H 3.91 N 11.64
Gef. C 36.49 H 3.92 N 11.82

μ -(4-Cyanpyridin)-(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat)-Hydrat (8d): 676 mg 7d werden 3 d mit feuchtem Chloroform extrahiert und im Hochvak. getrocknet.

$C_{20}H_{30}FeN_6OP_2$ (716.3) Ber. C 33.53 H 4.22 N 11.73
Gef. C 33.86 H 4.13 N 11.83

μ -(4-Isocyanpyridin)-(2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen)eisen(II)-bis(hexafluorophosphat) (8e): 676 mg (1.00 mmol) 5 werden mit 105 mg (1.05 mmol) 4-Isocyanpyridin 24 h in 15 ml Methanol bei Raumtemp. umgesetzt. Der gelbbraune Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Chloroform gewaschen und im Hochvak. bei 40°C getrocknet.

$C_{20}H_{28}FeN_6P_2$ (698.3) Ber. C 34.40 H 4.04 N 12.04
Gef. C 34.98 H 3.79 N 12.33

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[FeTIM(\mu-L)]_n(PF_6)_n$ ($L = Imidazolid, Triazolid, Tetrazolid$) (10a-c)

Methode A: Zu einer Suspension von 676 mg (1.00 mmol) 5 in 10 ml Methanol wird tropfenweise (mittels einer Spritze) eine Lösung von 3.0 mmol des Liganden und 135 mg (2.5 mmol) Natriummethylat in 10 ml Methanol gegeben. Man röhrt etwa 18 h bei Raumtemp., filtriert den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Methanol und trocknet im Hochvak.

Methode B: 1.0 mmol des Bisaddukts $[FeTIM(L)_2](PF_6)_2$ ($L = imH, triH, tetH$) (6q-s) wird in 10 ml Methanol suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung von 108 mg (2.0 mmol) Natriummethylat in 10 ml Methanol und röhrt 24 h bei Raumtemperatur. Dann wird abfiltriert und wie bei Methode A aufgearbeitet.

$[FeTIM(\mu-im)]_n(PF_6)_n$ (10a): Türkisfarbenes, mikrokristallines Pulver.

$C_{17}H_{27}FeN_6P$ (516.25) Ber. C 39.55 H 5.27 N 16.28
Gef. C 39.38 H 5.56 N 16.32

$[FeTIM(\mu-tri)]_n(PF_6)_n$ (10b): Blaues, mikrokristallines Pulver.

$C_{16}H_{26}FeN_7P$ (517.3) Ber. C 37.15 H 5.08 N 18.95
Gef. C 36.75 H 4.83 N 19.39

$[FeTIM(\mu-tet)]_n(PF_6)_n$ (10c): Blaues Pulver.

$C_{15}H_{25}FeN_8P$ (518.3) Ber. C 34.76 H 4.87 N 21.62
Gef. C 34.18 H 5.33 N 21.15

CAS-Registry-Nummern

5: 43223-41-2 / 6a: 109363-38-4 / 6b: 109363-40-8 / 6e: 109363-42-0 / 6f: 109363-44-2 / 6g: 109363-46-4 / 6h: 109363-48-6 / 6i: 109363-50-0 / 6k: 64070-39-9 / 6l: 109363-52-2 / 6m: 109363-54-4 / 6n: 109363-56-6 / 6o: 43223-42-3 / 6r: 109363-58-8 / 6s: 109363-60-2 / 6t: 67114-10-7 / 6u: 109363-62-4 / 7d: 109363-64-6 / 7o: 109363-66-8 / 7p: 109363-68-0 / 8a: 109363-72-6 / 8b: 109363-74-8 / 8c: 109363-76-0 / 8d: 109390-18-3 / 8e: 109363-78-2 / 10a: 109363-70-4 / 10b: 109363-80-6 / 10c: 109390-20-7

- 1) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook on Conducting Polymers* (T. Skotheim, Ed.), Marcel Dekker, New York 1986; U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363; dort weitere Literatur.
- 2) D. A. Baldwin, R. M. Pfeiffer, D. W. Reichgott, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5133.
- 3) O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.
- 4) G. Yagil, *Tetrahedron* **23** (1967) 2855; H. Walba, R. W. Isensee, *J. Org. Chem.* **21** (1956) 702.
- 5) E. Lieber, S. H. Patinkin, H. H. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 1792.
- 6) ^a J. T. Landrum, K. Hatano, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6729. — ^b J. T. Landrum, C. A. Reed, K. Hatano, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3232. — ^c I. A. Cohen, D. Ostfeld, *ACS Symp. Ser.* **5** (1974) 221.
- 7) E. O. Fey, *Ph. D. Thesis*, Ann Arbor, Mi. USA, 1979.
- 8) I. N. Juchnovski, I. G. Binev in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C* (S. Patai, Z. Rappoport, Eds.), S. 107, John Wiley & Sons, 1983.
- 9) R. A. Nalepa, J. D. Laposa, *J. Mol. Spectr.* **50** (1974) 106.
- 10) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Spectrochim. Acta* **38A** (1982) 1265.
- 11) R. C. Lord, A. L. Marston, F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* **9** (1957) 113.
- 12) J. Zarembowitsch, L. Bokobza-Sebagh, *Spectrochim. Acta* **32A** (1976) 605.
- 13) W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103.
- 14) F. Kubel, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 441.
- 15) ^a M. J. Incorvia, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3161. — ^b M. J. Incorvia, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2250.
- 16) P. Krumholtz, *Struct. Bond.* **9** (1971) 139.
- 17) B. C. Bunker, S. C. Drago, D. N. Hendrickson, S. L. Kessel, R. Richman, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3805.
- 18) E. Canadell, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 573.

[145/87]