

# Bisaxial koordinierte (Tetraphenylporphinato)eisen(II)-Komplexe

Martin Mezger, Michael Hanack\*, Andreas Hirsch, Jörg Kleinwächter, Klaus-Michael Mangold und L. Ramaswami Subramanian

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

Eingegangen am 3. September 1990

**Key Words:** Tetraphenylporphinato ligand / Iron complexes / Mößbauer spectroscopy,  $^{57}\text{Fe}$  / Semiconductors, organic

## Bisaxially Coordinated (Tetraphenylporphinato)iron(II) Complexes

The coordination behavior of (tetraphenylporphinato)iron(II) (TPPFe) has been studied with the preparation of the monomeric complexes  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$  with  $\text{L} = \text{py}$  (pyridine),  $\text{pyz}$  (pyrazine), 2,6-dimepyz (2,6-dimethylpyrazine),  $\text{bpy}$  (4,4'-bipyridine),  $\text{bpyac}$  [1,2-bis(4-pyridyl)acetylene],  $\text{dabco}$  (1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane), and  $\text{BzINC}$  (benzyl isocyanide). Pure TPPFe has been obtained by thermal decomposition of  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$ . The monomeric complexes  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$  with  $\text{L} = \text{pyz}$ ,  $\text{bpy}$ ,  $\text{bpyac}$ ,

and  $\text{dabco}$  can be transformed into the bridged systems  $[\text{TPPFe}(\text{L})]_n$  by heating them in toluene or chlorobenzene. The bridged structure of the complexes  $[\text{TPPFe}(\text{L})]_n$  has been confirmed by IR and TG/DTA investigations and especially by Mößbauer spectroscopy. In comparison with the corresponding (phthalocyaninato)iron compounds the bridged TPPFe complexes exhibit lower semi conducting properties even after doping with iodine.

Quadratisch-planare Metallmakrocyclen können durch Umsetzung mit linearen zweizähligen Brückenliganden in überbrückte Komplexe übergeführt werden, die von uns als Modellsysteme für eindimensionale Halbleiter untersucht werden<sup>1)</sup>. Als Metallmakrocyclen (MacM) verwenden wir bevorzugt Phthalocyaninato-, Tetraazaporphyrinato- und 1,2- und 2,3-Naphthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexe (PcM, TBPM, 1,2- und 2,3-NcM) in verschiedenen Oxidationsstufen. Diese werden über zweizählige Brückenliganden  $\text{L}$  [ $\text{L} = \text{z.B.}$  Pyrazin ( $\text{pyz}$ ), Tetrazin ( $\text{tz}$ ), 1,4-Diisocyanbenzol ( $\text{dib}$ ), Cyanid ( $\text{CN}^\ominus$ ), Thiocyanat ( $\text{SCN}^\ominus$ )] zu linearen  $\text{MacM}-\text{L}-\text{MacM}-\text{L}$ -Ketten verknüpft ( $\text{M} = \text{z.B.}$  Fe, Ru, Co, Rh)<sup>1,2)</sup>. Durch Einführung peripherer Substituenten in den Makrocyclen lassen sich auch lösliche überbrückte Komplexe gewinnen, wodurch ihre Kettenlängen bestimmbar werden<sup>3)</sup>. Sie werden von uns auch auf ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften<sup>4)</sup> und ihren Einsatz in der Langmuir-Blodgett-Technik untersucht<sup>5)</sup>.

Die elektrischen Eigenschaften der überbrückten makrocyclischen Metallkomplexe werden von den drei Bauelementen Makrocyclen (Mac), dem zentralen Übergangsmetallatom (M) und dem Brückenliganden (L) bestimmt, wobei dem Oxidationspotential des Makrocyclen, das seinerseits mit der Art des zentralen Übergangsmetallatoms zusammenhängt, eine zentrale Bedeutung zukommt. So sind Metallmakrocyclen mit einem vergleichsweise niedrigen Oxidationspotential leichter chemisch oder elektrochemisch dotierbar, überbrückte makrocyclische Metallkomplexe  $-\text{MacFe}-\text{L}-\text{MacFe}-\text{L}-$  mit  $\text{Mac} = 2,3\text{-Nc}$  und TNP (Tetranaphthoporphyrinato),  $\text{L} = \text{dib}$  oder  $\text{pyz}$  werden bereits durch Luftsauerstoff dotiert und bilden vergleichsweise stabile Halbleiter<sup>6)</sup>. Einige der von uns dargestellten Systeme  $-\text{MacM}-\text{L}-\text{MacM}-\text{L}-$  sind intrinsische Halbleiter<sup>1,6)</sup>.

Für eine weitere Variation der elektronischen Eigenschaften der von uns untersuchten Systeme sollte als Metallmakrocyclen auch (5,10,15,20-Tetraphenylporphinato)eisen(II) (TPPFe) verwendet werden.

Wir berichten im folgenden über das Koordinationsverhalten von TPPFe an erstmals dargestellten  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$ -

und  $[\text{TPPFe}(\text{L})]_n$ -Komplexen, sowie über deren Halbleitereigenschaften.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

Die Darstellung der Komplexe  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$  erfolgt, ausgehend von  $\text{TPPFe}(\text{II})$  oder  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  ( $\text{py} = \text{Pyridin}$ ) durch Umsetzung mit dem entsprechenden Ligand  $\text{L}$ .

$\text{TPPFe}(\text{II})$  kann durch Reduktion von  $\text{TPPFeX}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) mit chemischen oder elektrochemischen<sup>7)</sup> Methoden erhalten werden. Die Nachteile vieler Reduktionsverfahren bestehen darin, daß nur sehr kleine Konzentrationen von  $\text{TPPFeX}$  ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  M) verwendet werden können. Das entstandene  $\text{TPPFe}(\text{II})$  ist in den verwendeten Lösungsmitteln meist so schwer löslich, daß es sofort nach der Reduktion ausfällt und dabei noch nicht reduziertes Eisen (III)-porphyrin einschließt.

Die Reduktion von  $\text{TPPFeCl}$  mittels Piperidin<sup>7a)</sup> führt nach unseren Erfahrungen nur zu unreinen Produkten. Bessere Ergebnisse erzielt man mit der direkten Darstellung von  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  aus  $\text{TPPH}_2$  und Eisen(II)-acetat in Pyridin in Abwandlung einer früher<sup>8)</sup> beschriebenen Methode. Das in tiefblauen kubischen Kristallen<sup>9)</sup> in 90proz. Ausbeute anfallende  $\text{TPPFe}(\text{Py})_2$  ist, entgegen den Literaturangaben<sup>8)</sup>, selbst nach vierwöchigem Stehen an der Luft stabil.

Auf diese Weise dargestelltes  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  läßt sich durch thermische Abspaltung der beiden Pyridin-Liganden ( $240^\circ\text{C}/\text{Vak.}$ ) quantitativ in TPPFe überführen.

**Synthese der monomeren Verbindungen  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$ :** Mit Ausnahme der Komplexe  $\text{TPPFeNO}^{10)}$  und  $\text{TPPFe}(2\text{-MeIm})^{11)}$  ( $2\text{-MeIm} = 2\text{-Methylimidazol}$ ) sind alle bisher bekannten Eisen (II)-porphyrin-Komplexe am Eisen-Atom hexakoordiniert. So führt die Umsetzung von TPPFe bzw.  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  mit einem Überschuß an Ligand zu den ge-

wünschten monomeren Komplexen  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$ . Unabhängig davon, welches der beiden Edukte verwendet wird, ergeben sich identische Produkte. Es wird in einem Überschuß des neu einzuführenden Liganden gearbeitet; dazu werden die Umsetzungen in einer Schmelze aus dem entsprechenden Liganden in einem 20–50fachen molaren Überschuß durchgeführt. Auf diese Weise lassen sich die Komplexe  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ ,  $\text{TPPFe}(2,6\text{-dimepyz})_2$  ( $2,6\text{-dimepyz} = 2,6\text{-Dimethylpyrazin}$ ),  $\text{TPPFe}(\text{bpy})_2$  ( $\text{bpy} = 4,4'\text{-Bipyridin}$ )  $\text{TPPFe}(\text{bpyac})_2$  [ $\text{bpyac} = 1,2\text{-Bis}(4\text{-pyridyl})\text{acetylen}$ ],  $\text{TPPFe}(\text{dabco})_2$  ( $\text{dabco} = 1,4\text{-Diazabicyclo}[2.2.2]\text{octan}$ ) sowie  $\text{TPPFe}(\text{BzINC})_2$  ( $\text{BzINC} = \text{Benzylisocyanid}$ ) gewinnen. 1,4-Diisocyanbenzol ( $\text{dib}$ ) kann wegen seiner thermischen Labilität nicht in einer Schmelze umgesetzt werden, so daß der monomere Komplex  $\text{TPPFe}(\text{dib})_2$  auf diese Weise nicht zugänglich ist.

Alle dargestellten monomeren Komplexe sind mikrokristalline Substanzen, was anhand der scharfen Reflexe in den Röntgenbeugungsaufnahmen von Pulverproben nachgewiesen wurde. Sie sind praktisch unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln sowie in Methanol, und nur wenig löslich in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Chlorbenzol und Toluol. In koordinierenden Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO ist die Löslichkeit etwas höher, wobei jedoch Zersetzung durch Ligandenaustausch mit dem Lösungsmittel eintreten kann.

In den aus  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  dargestellten Verbindungen  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$  kann das Vorliegen gemischter Spezies  $\text{TPPFe}(\text{L})(\text{py})$  aufgrund der IR-Spektren und der TG/DTA-Daten, insbesondere durch Vergleich mit den aus  $\text{TPPFe}$  dargestellten Komplexen, ausgeschlossen werden.

Von  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  ließen sich für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichend große Kristalle züchten. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung finden sich in Lit.<sup>12)</sup>

**Synthese der überbrückten Komplexe  $[\text{TPPFe}(\text{L})]_n$ :** Ausgehend von den für die Darstellung überbrückter (Phthalocyaninato)eisen-Komplexe  $[\text{PcFe}(\text{L})]_n$  ( $\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}, \text{dabco}, \text{dib}$ ) gemachten Erfahrungen<sup>1,2a,f)</sup>, sind verschiedene Methoden zur Herstellung der entsprechenden Systeme  $[\text{TPPFe}(\text{L})]_n$  denkbar.

Die direkte Umsetzung von  $\text{TPPFe}$  mit dem Liganden in einem geeigneten Lösungsmittel führt immer zu Produkten, die mit  $\text{TPPFe}$  verunreinigt sind, da sowohl  $\text{TPPFe}$  als auch die gebildeten überbrückten Komplexe schwer löslich sind. Bessere Ergebnisse erzielt man mit der Abspaltung jeweils eines Liganden aus den monomeren Komplexen  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$  in einem geeigneten, d. h. hochsiedenden und redoxstabilen Lösungsmittel (z. B. Toluol oder Chlorbenzol). Auf diese Weise lassen sich  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$ ,  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$ ,  $[\text{TPPFe}(\text{bpyac})]_n$  und  $[\text{TPPFe}(\text{dabco})]_n$  darstellen, deren überbrückte Struktur durch die weiter unten beschriebenen IR-, TG/DTG/DTA- und Mößbauer-Untersuchungen zweifelsfrei nachgewiesen werden wird.

Die Verwendung von 1-Chlornaphthalin als Lösungsmittel erlaubt zwar höhere Reaktionstemperaturen, führt aber zur Bildung von  $\text{TPPFeCl}$ . Zudem ist eine hohe Reaktionstemperatur nicht zwingend notwendig. Mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur führt ebenso zu den gewünschten überbrückten Komplexen wie

mehrständiges Erhitzen auf 80°C. In beiden Fällen gelangt man zu gleichen Produkten, die sich nur unwesentlich in der Lage der Maxima in der DTA unterscheiden, was auf unterschiedlichen Kettenlängen beruhen kann.

$[\text{TPPFe}(\text{dib})]_n$  mußte auf anderem Wege, und zwar durch Umsetzung von  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  mit einem 1.1 molaren Überschuß an 1,4-Diisocyanbenzol in Chlorbenzol dargestellt werden, da die monomere Verbindung  $\text{TPPFe}(\text{dib})_2$  nicht zur Verfügung stand. Die Produkte fallen als Pulver an, die den Röntgenbeugungsaufnahmen zufolge ebenfalls mikrokristallin sind.

Alle in Chlorbenzol dargestellten überbrückten Komplexe  $[\text{TPPFe}(\text{L})]_n$  enthalten eingeschlossenes Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengen, wie aus den TG-Daten und der Elementaranalyse hervorgeht.  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$  läßt sich infolge des hohen Siedepunktes des Liganden auch ohne Lösungsmittel darstellen, indem man  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  in einer Schmelze aus 4,4'-Bipyridin über den Zersetzungspunkt von  $\text{TPPFe}(\text{bpy})_2$  hinaus erhitzt.

Außer  $\text{TPPFe}$  wurde auch das [Tetrakis(*p*-nitrophenyl)porphinato]eisen(II) als Makrocyclus zur Darstellung von  $p\text{-NO}_2\text{TPPFe}(\text{py})_2$  und  $p\text{-NO}_2\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  verwendet. Die Synthese erfolgte, ausgehend von dem aus  $p\text{-NO}_2\text{TPPH}_2$ , Eisen(II)-acetat und Pyridin zugänglichen  $p\text{-NO}_2\text{TPPFe}(\text{py})_2$  analog zur Darstellung von  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ . Sowohl in ihrer thermischen Stabilität als auch in ihren spektralen Eigenschaften unterscheiden sich die  $p\text{-NO}_2\text{TPPFe}$ -Komplexe nur unwesentlich von den nicht substituierten Verbindungen.

### IR-Spektren<sup>13)</sup>

Einen Einblick in die Struktur der Pyrazin-Komplexe  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  und  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  erlaubt die zentrosymmetrische Ringschwingung (Notation  $8a$ , Rasse  $A_g^{14)}$  des Pyrazins bei  $\tilde{\nu} \approx 1585 \text{ cm}^{-1}$ <sup>15)</sup>. Diese, im freien Pyrazin IR-verbotene Schwingung wird bei einseitiger Koordination, wie sie im  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  vorliegt, durch die Symmetrierniedrigung  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$  IR-aktiv. Diese Bande erscheint im IR-Spektrum von  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  bei  $\tilde{\nu} = 1585$  bzw.  $1580 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{TPPFe}(2,6\text{-dimepyz})_2$ . Eine jeweils dicht daneben liegende Bande bei  $\tilde{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$  wird der  $\text{C}=\text{C}$ -Phenyl-Schwingung zugeordnet. Im überbrückten Komplex  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  verschwindet die Bande bei  $\tilde{\nu} = 1585 \text{ cm}^{-1}$  infolge der lokalen  $D_{2h}$ -Symmetrie des Pyrazins praktisch vollständig, nur die jeweils terminalen Liganden ( $C_{2v}$ -Symmetrie) geben Anlaß zu einer schwachen Absorption.

In 4,4'-Bipyridin-Komplexen von  $\text{PcFe}$  und  $\text{PcCo}$  kann die Bildung des überbrückten Komplexes anhand der Bande bei  $\tilde{\nu} = 1590 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden<sup>2f,14,15)</sup>. Diese Bande weist im  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$  eine gegenüber dem freien Liganden bzw. dem Monomer  $\text{TPPFe}(\text{bpy})_2$  deutlich geringere Intensität auf.

Die Spektren der Isocyanid-Komplexe  $\text{TPPFe}(\text{BzINC})_2$  und  $[\text{TPPFe}(\text{dib})]_n$  zeigen die bei Koordination des Isocyanid-Liganden erwartete Verschiebung der  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung. Während sich diese Bande im Falle des Benzylisocyanids nur von  $\tilde{\nu} = 2154$  (freier Ligand) nach  $2180 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{TPPFe}(\text{BzINC})_2$  um  $26 \text{ cm}^{-1}$  zu höherer Energie verschiebt, erfährt sie beim aromatischen 1,4-Diisocyanben-

zol eine Verschiebung um  $62\text{ cm}^{-1}$  nach höherer Energie. Dies wird auf die stärkere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit aromatischer Isocyanide zurückgeführt. Im Vergleich mit den Werten anderer von uns untersuchter Makrocyclen wie Tetra(2,3-pyrido)porphyrin (TPyP<sup>2+</sup>)<sup>17</sup>, Phthalocyanin (Pc<sup>2+</sup>)<sup>18</sup> oder Tetrabenzoporphyrin (TBP<sup>2+</sup>)<sup>19</sup> ist der TPP<sup>2+</sup>-Ligand der schwächste  $\pi$ -Akzeptor. Dies führt zu einer vergleichsweise starken  $\pi$ -Rückbindung zum Isocyanid-Liganden.

#### TG/DTG/DTA-Untersuchungen

TG-, DTG- und DTA-Untersuchungen erlauben Aussagen über die thermische Stabilität sowie die Stöchiometrie der dargestellten Verbindungen und damit indirekt auch Aussagen über die Koordination am Zentralmetall. Die DTA-Signale aller hier untersuchten Verbindungen waren endotherm. Die TG-Daten (Tab. 1) der monomeren Verbindungen TPPFe(L)<sub>2</sub> mit den einzähnigen Liganden Pyridin, Benzylisocyanid und 2,6-Dimethylpyrazin, das aus sterischen Gründen nur in 4-Stellung koordiniert, zeigen, daß beide Liganden gleichzeitig abgespalten werden. Hinweise auf eine pentakoordinierte Stufe konnten erwartungsgemäß in keinem Fall erhalten werden. Die Abspaltung der Liganden aus den monomeren Komplexen TPPFe(L)<sub>2</sub> (L = pyz, bpy, bpyac, dabco), aus denen die entsprechenden überbrückten Komplexe darstellbar sind, erfolgt in zwei Stufen, wobei beim TPPFe(bpy)<sub>2</sub> und TPPFe(bpyac)<sub>2</sub> die beiden Maxima soweit auseinanderliegen, daß eine Untersuchung des nach der ersten Abspaltung entstandenen Produktes möglich ist. Es handelt sich bei der ersten Ligandenabspaltung um die Umwandlung des Monomers TPPFe(L)<sub>2</sub> in den entsprechenden überbrückten Komplex [TPPFe(L)]<sub>n</sub>, der sich in der zweiten Stufe zum TPPFe zersetzt.

Tab. 1. TG-Daten der monomeren und überbrückten Komplexe TPPFe(L)<sub>2</sub> und [TPPFe(L)]<sub>n</sub>

| Komplex                           | Abspaltungsbereiche<br>des Liganden <sup>a)</sup> |              |                   | Gesamtmassen-<br>verlust <sup>a)</sup> |           |
|-----------------------------------|---|--------------|-------------------|--|-----------|
|                                   | Beginn<br>[°C]                                    | Max.<br>[°C] | Ende<br>[°C]      | Ber.<br>%                              | Gef.<br>% |
| Monomere Komplexe                 |   |              |                   |  |           |
| TPPFe(pyz) <sub>2</sub>           | 115   | 185          | 210               | 19.1                                   | 19.1      |
| TPPFe(2,6-dimepyz) <sub>2</sub>   | 125   | 195          | 215               | 24.4                                   | 24.2      |
| TPPFe(pyz) <sub>2</sub>           | 140   | 200          | 210               |  |           |
|                                   |   | 230          | 240               | 19.3                                   | 19.1      |
| TPPFe(bpy) <sub>2</sub>           | 165   | 245          | 280               |  |           |
|                                   |   | 375          | 390               | 31.8                                   | 31.2      |
| TPPFe(bpyac) <sub>2</sub>         | 165   | 185          | 265               |  |           |
|                                   |   | 305          | 320 <sup>b)</sup> | 35.0                                   | 32.2      |
| TPPFe(dabco) <sub>2</sub> · dabco | 110   | 175          | 190               |  |           |
|                                   | 220   | 315          | 325               |  |           |
| TPPFe(BzINC) <sub>2</sub>         | 230   | 275          | 310 <sup>b)</sup> | 25.9                                   | 22.4      |
| Überbrückte Komplexe              |   |              |                   |  |           |
| [TPPFe(pyz)] <sub>n</sub>         | 170   | 215          | 235               | 10.7                                   | 10.6      |
| [TPPFe(bpy)] <sub>n</sub>         | 280   | 370          | 390               | 18.9                                   | 18.9      |
| [TPPFe(bpyac)] <sub>n</sub>       | 195   | 295          | 315               | 21.2                                   | 21.1      |
| [TPPFe(dabco)] <sub>n</sub>       | 220   | 320          |                   | 14.3                                   | 14.2      |
| [TPPFe(dib)] <sub>n</sub>         | 290   | 360          | 375               | 16.0                                   | 16.1      |

<sup>a)</sup> Alle Signale sind endotherm. — <sup>b)</sup> Weiterer stetiger Gewichtsverlust bis zum Abbruch der Messung bei 400°C. — <sup>c)</sup> Ligand.

Die Gesamtmassenabspaltungen entsprechen mit Ausnahme des TPPFe(bpyac)<sub>2</sub> und des TPPFe(BzINC)<sub>2</sub> den berechneten Werten (Tab. 1). Wir machen die Zersetzung des Liganden zu schwerflüchtigen Produkten für diese Abweichungen verantwortlich, da in beiden Fällen die Gewichtskurve der TG bis zum Ende der Messung bei 400°C stetig abfällt. Für das dabco-Monomer ergab sich aus dem Gesamtmassenverlust in Kombination mit der Elementaranalyse, daß die Verbindung als TPPFe(dabco)<sub>2</sub> · dabco formuliert werden muß. Die Abgabe des Kristallsolvens und die Zersetzung des Komplexes finden in einer gemeinsamen breiten Stufe zwischen 110 und 190°C statt.

Die überbrückten Komplexe [TPPFe(L)]<sub>n</sub> sind durchweg thermisch stabiler als die entsprechenden Monomeren. Der Ligand wird in einer Stufe in einem Temperaturbereich abgespalten, in dem bei den entsprechenden Monomeren TPPFe(L)<sub>2</sub> die zweite Ligandenabspaltung stattfindet (Tab. 1).

Die thermische Stabilität der dargestellten TPPFe-Koordinationsverbindungen ist zu gering, um in massenspektrometrischen Untersuchungen einen M<sup>+</sup>-Peak zu erhalten. Auch die Anwendung der Felddesorptionsmethode beim hinreichend löslichen TPPFe(pip)<sub>2</sub> (pip = Piperidin) liefert als massereichsten Peak nur den Wert des durch Abspaltung der axialen Liganden entstandenen TPPFe (*m/z* = 668).

#### UV/Vis-Spektren<sup>20)</sup>

Die UV-Spektren von TPPFe und TPPFe(pyz)<sub>2</sub> stimmen mit denen der Literatur überein<sup>8)</sup>. Probleme bei der Aufnahme der UV-Spektren in Lösung (Tab. 2) ergaben sich

Tab. 2. UV/Vis-Daten der TPPFe-Komplexe; die Soret-Bande ist kursiv gedruckt [C = CHCl<sub>3</sub>, T = Toluol, py = Pyridin, Cl = Chlorbenzol, R = Reflexionsspektrum (1% BaSO<sub>4</sub>-Verreibung, gegen BaSO<sub>4</sub> als Weißstandard)] (die in einigen Verbindungen im langwelligen Bereich auftretende breite Absorption ist in Klammern angegeben)

| Komplex                                   |      | $\lambda_{\text{max}}$ [nm] |        |        |                    |               |
|---|------|-----------------------------|--------|--------|--------------------|---------------|
| (TPPFe) <sub>2</sub> O                    | [C]  | 414                         | 510    | 574    | 611                |               |
|   | [T]  | 419                         | 509    | 572    | 611                |               |
|   | [Cl] | 409                         |        |        |                    |               |
|   | [R]  | 410                         | 570    |        |                    |               |
| TPPFe(pyz) <sub>2</sub>                   | [py] | 422                         | 467 sh | 526    | 559                | 599           |
| TPPFe(pyz) <sub>2</sub>                   | [T]  | 413                         | 572    | 611    | 658 <sup>21)</sup> |               |
|   | [Cl] | 426                         | 528    | 558 sh |                    |               |
|   | [R]  | 422                         | 459 sh | 529    | 558                | (615–655)     |
| p-NO <sub>2</sub> TPPFe(pyz) <sub>2</sub> | [R]  | 420                         | 524    | 571    | 640                | 648           |
| TPPFe(2,6-dimepyz) <sub>2</sub>           | [T]  | 413                         | 530    | 618    |                    |               |
|   | [R]  | 412                         | 532    | 569    |                    |               |
| TPPFe(bpy) <sub>2</sub>                   | [C]  | 413                         | 509    | 579    |                    |               |
|   | [T]  | 416                         | 510    | 579    |                    |               |
|   | [Cl] | 423                         | 532    |        |                    |               |
|   | [R]  | 418                         | 469 sh | 530    | 561                | 570 (625–750) |
| TPPFe(bpyac) <sub>2</sub>                 | [Cl] | 293                         | 313    | 406    | 504                | 573           |
|   | [R]  | 416                         | 530    | 569    |                    | (625–775)     |
| TPPFe(dabco) <sub>2</sub>                 | [T]  | 408                         | 571    | 611    | 652                |               |
|   | [Cl] | 412                         | 504    | 573    | 615                |               |
| TPPFe(BzINC) <sub>2</sub>                 | [Cl] | 413 sh                      | 432    | 532    | 575                |               |
| [TPPFe(pyz)] <sub>n</sub>                 | [T]  | 409                         | 572    | 611    |                    |               |
|   | [R]  | 416                         | 526    | 571    | 623                | (650–750)     |
| [TPPFe(bpy)] <sub>n</sub>                 | [T]  | 406                         | 570    | 611    |                    |               |
|   | [R]  | 414                         | 477 sh | 528    | 562                | (615–725)     |
| [TPPFe(bpyac)] <sub>n</sub>               | [R]  | 420                         | 530    | 571    |                    |               |
| [TPPFe(dib)] <sub>n</sub>                 | [T]  | 409                         | 571    | 611    | 652                |               |

durch die schlechte Löslichkeit der Komplexe sowie ihre Oxidationsempfindlichkeit. Trotz Arbeiten unter Schutzgas zeigten manche Substanzen neben dem für sie typischen Spektrum noch die Bande des  $\mu$ -Oxo-Dimeren  $(\text{TPPFe})_2\text{O}$ .

Die Reflexionsspektroskopie (Tab. 2) mit einer 1proz.  $\text{BaSO}_4$ -Verreibung ließ sich nur mit begrenztem Erfolg anwenden, da auch hier teilweise eine Zersetzung der Proben stattfand.

Die Schulter im Spektrum von  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  bei  $\lambda \approx 480$  nm sowie die entsprechenden Schultern in den Spektren von  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  und  $\text{TPPFe}(\text{bpy})_2$  werden einem Charge-transfer zum axialen Liganden zugeschrieben.

### Mößbauer-Spektren

Neben einer Vielzahl von  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Untersuchungen an verschiedenen hexakoordinierten (Porphyrinato)eisen(II)-Komplexen  $\text{PFe}(\text{L})_2$  (L = Donorligand, P = z. B. Octaethylporphyrinato)<sup>22,23</sup> sind Daten von  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$ -Komplexen bisher nur vereinzelt, z. B. mit den axialen Liganden Pyridin<sup>24</sup>, Piperidin<sup>25</sup> und Imidazol<sup>26</sup> beschrieben. Solche hexakoordinierten Porphyrinato-eisen(II)-Verbindungen sind im allgemeinen low-spin-Komplexe ( $S = 0$ ). Mößbauer-Untersuchungen an  $\text{TPPFe}(\text{pip})_2$  in einem äußeren magnetischen Feld<sup>25</sup> ergeben, daß die Komponente des elektrischen Feldgradienten (EFG) in z-Richtung  $V_{zz} > 0$  und der Asymmetrieparameter  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  fast oder exakt Null ist. Dies steht im Einklang mit allen anderen untersuchten  $\text{PFe}(\text{L})_2$ -Komplexen<sup>22,23</sup> und spiegelt zum einen die ungleiche Verteilung von Elektronendichte in den  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ -Orbitalen (die Besetzung der  $d_{x^2-y^2}$  ist bedeutend höher als die der  $d_{z^2}$ -Orbitale) und zum anderen eine annähernd lokale  $D_{4h}$ -Symmetrie um das zentrale Eisen-Atom wider. Die Hyperfeinparameter Isomerieverschiebung  $\delta$  und Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  bei Raumtemperatur liegen für  $\text{PFe}(\text{L})_2$ -Komplexe bei  $\delta = 0.33\text{--}0.42$  mm/s und  $\Delta E_Q = 0.95\text{--}1.54$  mm/s<sup>22</sup>.

Diese Grenzen ermöglichen es, durch Mößbauer-Spektroskopie die hexakoordinierte Struktur der Komplexe  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$ ,  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ ,  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  und  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$  (Tab. 3) zu bestätigen. Es ergeben sich gute Übereinstimmungen mit dem bekannten Spektrum von  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$ <sup>24</sup>. Die gemessenen Hyperfeinparameter von  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ ,  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  und  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$  sprechen eindeutig für einen low-spin-Charakter ( $S = 0$ ) dieser Komplexe mit dem zentralen Eisen-Atom in der Oxidationsstufe +II. In Analogie zu den entsprechenden (Phthalocyaninato)eisen-Komplexen  $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$  und  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ <sup>27</sup> ändern sich die Hyperfeinparameter beim Übergang vom Monomer zu den überbrückten Komplexen bei  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  und  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  nicht. Die vergleichbaren Daten von  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$ ,  $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$  und  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  können ebenfalls in Analogie zu den entsprechenden  $\text{PcFe}$ -Komplexen<sup>28</sup> mit einem ähnlichen Koordinationsverhalten der axialen Liganden Pyridin und Pyrazin erklärt werden.

Abb. 1 zeigt das  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum von  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$  bei 293 K. Mit 0.98 mm/s (Tab. 3) nimmt die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  in dieser Reihe einen vergleichsweise kleinen Wert ein. Die Gründe hierfür können zum einen ein anderes  $\pi$ -Akzeptorverhalten des bpy-Liganden sein (eine erniedrigte  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit führt im allgemeinen zu einer Erniedrigung von  $V_{zz}$  und damit von

$\Delta E_Q$ )<sup>22,23,28</sup> und zum anderen veränderte Abstände der axialen Fe–N-Bindung, was sich im wesentlichen auf die Besetzung des  $d_{z^2}$ -Orbitals auswirkt<sup>28</sup>.

Tab. 3. Mößbauer-Daten von hexakoordinierten  $\text{TPPFe}(\text{II})$ -Komplexen ( $T = 293$  K)

| Verbindung                                 | $\delta_{\text{Fe}}$ [mm/s] <sup>a)</sup> | $\Delta E_Q$ [mm/s] |
|--|---|---------------------|
| $\text{TPPFe}(\text{py})_2$                | 0.39                                      | 1.26                |
| $\text{TPPFe}(\text{py})_2$ <sup>24)</sup> | 0.35                                      | 1.22                |
| $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$               | 0.35                                      | 1.14                |
| $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$             | 0.35                                      | 1.15                |
| $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$             | 0.34                                      | 0.98                |

<sup>a)</sup> Relativ zu  $\alpha$ -Fe.

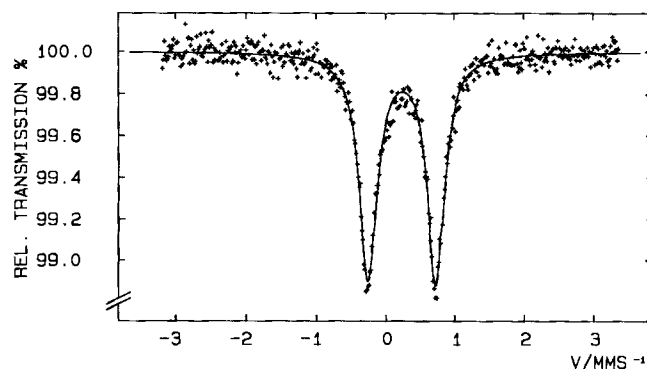


Abb. 1. Mößbauer-Spektrum von  $[\text{TPPFe}(\text{bpy})]_n$

### CV-Messungen an TPPFe

Die Redoxpotentiale des TPPFe wurden durch CV-Messungen in Pyridin mit Tetrabutylammonium-Hexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz ermittelt. Abb. 2 zeigt das Cyclovoltammogramm von TPPFe bei 100 mV/s Vorschubgeschwindigkeit. In Tab. 4 werden die Formalpotentiale ( $E_{1/2}$ ) mit Literaturdaten und Werten des  $\text{PcFe}$  verglichen. Im Oxidationsbereich tritt bei  $E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.17$  V vs. SCE ein quasireversibles Signal auf. Dieser Schritt wird der  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Oxidation des Zentralatoms zugeordnet. Nahe der Grenze des Meßbereiches liegt bei ca. 1.09 V vs. SCE ein schwaches, anodisches Signal. Eine genaue Potentialbestimmung und eine eindeutige Zuordnung dieses Signals war nicht möglich. Das Oxidationssignal des Makrocyclus konnte in Pyridin nicht ermittelt werden, da es außerhalb des zugänglichen Meßbereiches und damit höher als das des  $\text{PcFe}$  liegt. Im Reduktionsbereich erscheint ein schwacher, irreversibler, kathodischer Peak bei  $E_{1/2}^{\text{red}} = -1.14$  V vs. SCE (bei 100 mV/s). Dieses Signal ist möglicherweise auf Verunreinigungen der Probe zurückzuführen. Bei  $E_{1/2}^{\text{red}} = -1.48$  V und  $-1.72$  V vs. SCE treten zwei weitere Redoxsignale auf. Das erste deutet aufgrund der Peakform, des Peakabstandes und des Peakstromverhältnisses auf einen Elektronenübergang mit sich anschließender chemischer Reaktion hin. Das zweite ist ein quasireversibler Elektronenübergang. Beide Signale werden der ersten und zweiten Reduktion des Makrocyclus (TPP) zugeordnet. Allerdings ist

diese Zuordnung nicht unumstritten<sup>30)</sup>. Die gemessenen Formalpotentiale stimmen bis auf 20 bzw. 30 mV mit den Literaturwerten überein<sup>29)</sup>.

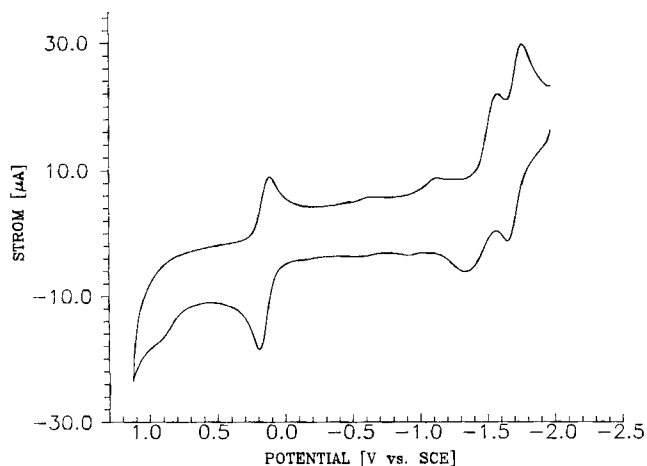


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von TPPFe (in Pyridin)

Tab. 4. CV-Daten von TPPFe und PcFe in Pyridin-Lösung (vs. SCE [V])

| Verbindung          | Oxidation                           |                        | Reduktion             |                                      |                                      | Lit.         |
|---------------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
|                     | $E_{1/2}^{\text{Ox}}$               | $E_{1/2}^{\text{Red}}$ | $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ | $E_{1/2}^{\text{Red}}$               | $E_{1/2}^{\text{Red}}$               |              |
| TPPFe <sup>a)</sup> | +0.17                               |                        | -1.45 <sup>c)</sup>   | -1.70                                |                                      | diese Arbeit |
| TPPFe <sup>b)</sup> | +0.17                               |                        | -1.48 <sup>c)</sup>   | -1.72                                |                                      | 29)          |
| PcFe <sup>b)</sup>  | +1.10                               | +0.69                  | -1.085                | -1.39                                | -1.93                                | 6)           |
| Zuordnung           | Mac <sup>2+</sup> /Mac <sup>+</sup> | Fe(II)/Fe(III)         | Fe(I)/Fe(II)          | Mac <sup>3+</sup> /Mac <sup>2+</sup> | Mac <sup>4+</sup> /Mac <sup>3+</sup> | 6,29,30)     |

<sup>a)</sup> Leitsalz: Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. — <sup>b)</sup> Leitsalz: Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. — <sup>c)</sup> Die Zuordnung der Reduktion als Ringreduktion ist umstritten<sup>30)</sup>.

### Leitfähigkeitsmessungen

Von den in Tab. 5 aufgeführten Monomeren und überbrückten (Tetraphenylporphinato)eisen(II)-Komplexen wurden die elektrischen Gleichstrompulverleitfähigkeiten gemessen. Die Dotierung mit Iod nach einem von uns an anderer Stelle beschriebenen Verfahren<sup>31)</sup> (Methode 1) liefert thermisch bis etwa 100°C stabile Verbindungen. Die ermittelten Leitfähigkeiten sind gemeinsam mit dem Iod-Gehalt und den Leitfähigkeiten vergleichbarer Pc-Derivate in Tab. 5 zusammengefaßt.

Man erkennt, daß die überbrückten TPP-Komplexe im undotierten Zustand nur sehr geringe Leitfähigkeiten aufweisen, die durchweg unter den Werten vergleichbarer Pc-Derivate liegen. Zwar bewirkt die Dotierung mit Iod einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeiten um mehrere Zehnerpotenzen, die Werte entsprechender PcFe-Derivate werden jedoch nicht erreicht. An den untersuchten Verbindungen [TPPFe(L)]<sub>n</sub> (Tab. 5) zeigt sich, daß TPP<sup>2+</sup> in Bezug auf die Erzielung elektrischer Leitfähigkeiten im Vergleich mit dem Pc<sup>2+</sup> den schlechteren Liganden darstellt.

Untersuchungen über den Mechanismus des Ladungstransportes in den hier beschriebenen überbrückten TPP-Komplexen im undotierten Zustand liegen im Gegensatz zu

überbrückten Phthalocyaninato- und Naphthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexen<sup>1,6)</sup> nicht vor. Über die Gründe für die geringere Leitfähigkeit in allen überbrückten Komplexen [TPPFe(L)]<sub>n</sub> können deshalb bisher keine Aussagen gemacht werden. Sterische Effekte der Phenyl-Seitengruppen, die eine für vergleichbar hohe Leitfähigkeiten notwendige Stapelordnung stören, könnten eine der Ursachen für ihre geringen Leitfähigkeiten sein.

Tab. 5. Spezifische Gleichstrompulverleitfähigkeiten ausgewählter, nicht dotierter und Iod-dotierter MacFe(L)<sub>2</sub>- und [MacFe(L)]<sub>n</sub>-Komplexe bei Raumtemperatur

| Verbindung  | Mac = TPP             | $\sigma$ [S/cm] (y) | Mac = Pc                  | (y)                      |
|---|-----------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|
| MacFe(py) <sub>2</sub>                                | $< 5 \times 10^{-11}$ | —                   | —                         | —                        |
| [MacFe(py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                | $2 \times 10^{-7}$    | (0.9)               | —                         | —                        |
| MacFe(py) <sub>2</sub>                                | $2 \times 10^{-10}$   | —                   | $2 \times 10^{-12}$ 2f)   | —                        |
| [MacFe(py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                | $< 5 \times 10^{-11}$ | —                   | $2 \times 10^{-6}$ a) 2f) | —                        |
| [MacFe(py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> I <sub>y</sub> | $2 \times 10^{-4}$    | (2.4) <sup>a)</sup> | $9 \times 10^{-4}$        | (0.19) <sup>a)</sup> 32) |
|   |                       |                     | $9 \times 10^{-3}$        | (0.77) <sup>a)</sup> 32) |
|   |                       |                     | $2 \times 10^{-2}$        | (2.76) <sup>a)</sup> 32) |
| [MacFe(bpy)] <sub>n</sub>                             | $< 5 \times 10^{-11}$ | —                   | $2 \times 10^{-8}$ 2f)    | —                        |
| [MacFe(bpy)] <sub>n</sub> I <sub>y</sub>              | $2 \times 10^{-7}$    | —                   | —                         | —                        |
| [MacFe(dib)] <sub>n</sub>                             | ca. $10^{-10}$ b)     | —                   | $2 \times 10^{-5}$ a) 2f) | —                        |
| [MacFe(dib)] <sub>n</sub> I <sub>y</sub>              | $1 \times 10^{-5}$    | (1.6)               | $7 \times 10^{-3}$        | (1.4) <sup>a)</sup> 31)  |
|   |                       |                     | $3 \times 10^{-2}$        | (3.0) <sup>a)</sup> 31)  |

<sup>a)</sup> Vier-Punkt-Messung nach van der Pauw<sup>33)</sup>. — <sup>b)</sup> Kein Ohmsches Verhalten.

Wir haben schon früher gezeigt<sup>1,2,6)</sup>, daß die Leitfähigkeiten von dotierten überbrückten makrocyclischen Übergangsmetallkomplexen von den Oxidationspotentialen der entsprechenden Makrocyclen abhängig sind. Die geringeren Leitfähigkeiten der dotierten überbrückten TPPFe-Komplexe lassen sich deshalb unter anderem mit dem im Vergleich zu PcFe höheren Oxidationspotential von TPPFe erklären.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Petra Schülzle danken wir für experimentelle Arbeiten.

### Experimenteller Teil

Gleichstrompulverleitfähigkeit: bei Raumtemp. an tablettenförmigen Pulverpreßkörpern unter 1 kbar entweder im Zwei-Kontakt-Verfahren oder nach dem Vier-Kontakt-Verfahren nach van der Pauw<sup>33)</sup>. — CV: In über BaO und CaH<sub>2</sub> getrocknetem Pyridin unter N<sub>2</sub>; Elektroden: Glassy Carbon (Arbeitselektrode), Pt-Gegenelektrode, Ag-Draht (Quasireferenzelektrode) kalibriert gegen FOC als internen Standard, Potentialbereich +1.1 bis -2.0 V vs. SCE, Vorschubgeschwindigkeit 20–500 mV/s. — TG/DTG/DTA: Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. — IR: In Nujol zwischen NaCl-Platten; Perkin Elmer 398; Pye Unicam SP 1000. — UV/Vis: In absoluten Lösungsmitteln unter N<sub>2</sub> bzw. als 1proz. BaSO<sub>4</sub>-Verreibung gegen BaSO<sub>4</sub> als Weißstandard; Beckman Acta MVII. — MS: Direkteinlaß, Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV; Varian MAT 711. — <sup>57</sup>Fe-Mößbauer: Elscint AME-30, CMTE MCD 301/8k. — Elementaranalysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyser 1104, 1106.

Die Synthese von TPPFe und dessen Umsetzung mit Liganden wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter N<sub>2</sub> durchgeführt.

4,4'-Bipyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan wurden vor Gebrauch sublimiert, Pyrazin wurde gasförmig über Molekularsieb geleitet.  $\text{TPPH}_2$ <sup>34)</sup>,  $\text{TPPFe}(\text{pip})_2$ <sup>78,35)</sup>,  $\text{TPPFeCl}$ <sup>36)</sup>,  $(\text{TPPFe})_2\text{O}$ <sup>37)</sup>, Eisen(II)-acetat<sup>38)</sup> und 4,4'-Dipyridylacetylen<sup>39)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

In Fällen, in denen die Produkte eingeschlossenes Lösungsmittel enthalten, sind die aus der TG ermittelten Zusammensetzungen angegeben und die berechneten Werte der Elementaranalysen auf diese Zusammensetzungen bezogen.

*Bis(2,6-dimethylpyrazin) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{2,6-dimepyz})_2$ ], *Bis(pyrazin) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ ], *Bis(4,4'-bipyridin) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{bpy})_2$ ], *Bis(4,4'-dipyridylacetylen) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{bpyac})_2$ ], *Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octan) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{dabco})_2$ ] und *Bis(benzylisocyanid) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{BzINC})_2$ ]: 0.83 g (1.0 mmol)  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  werden zusammen mit der angegebenen Menge des entsprechenden Liganden unter den unten angegebenen Reaktionsbedingungen erhitzt. Überschüssiger Ligand wird anschließend (wenn nicht anders angegeben bei Raumtemp.) i. Hochvak. entfernt. Die Umsetzungen verlaufen quantitativ.

$\text{TPPFe}(\text{2,6-dimepyz})_2$ : 4.00 g (37 mmol) 2,6-dimepyz; 30 h, 60°C.

$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{FeN}_8$  (884.82) Ber. C 76.01 H 5.01 N 12.66  
Gef. C 76.80 H 5.33 N 12.06

$\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ : 4.00 g (51 mmol) pyz; 24 h, 65°C. Man läßt die Schmelze langsam (5°C/h) abkühlen.

$\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{FeN}_8$  (828.72) Ber. C 75.36 H 4.38 N 13.52  
Gef. C 74.93 H 4.48 N 13.46

$\text{TPPFe}(\text{bpy})_2$ : 3.50 g (22 mmol) bpy; 48 h; 125°C. Überschüssiger Ligand wird bei 80°C entfernt.

$\text{C}_{64}\text{H}_{44}\text{FeN}_8$  (980.94) Ber. C 78.35 H 4.52 N 11.42  
Gef. C 78.78 H 4.56 N 11.47

$\text{TPPFe}(\text{bpyac})_2$ : 3.60 g (20 mmol) bpyac; 72 h, 125°C. Überschüssiger Ligand wird bei 110°C entfernt.

$\text{C}_{68}\text{H}_{44}\text{FeN}_8$  (1028.98) Ber. C 79.37 H 4.31 N 10.89  
Gef. C 79.72 H 4.67 N 11.46

$\text{TPPFe}(\text{dabco})_2$ : 3.00 g (27 mmol) dabco, 24 h, 180°C.

$\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{FeN}_{10}$  (1005.05) Ber. C 78.08 H 6.42 N 13.94  
Gef. C 74.25 H 6.56 N 14.13

$\text{TPPFe}(\text{BzINC})_2$ : 2.90 g (25 mmol) BzINC; 24 h, 45°C. Das Produkt wird anschließend mit Methanol gewaschen.

$\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{FeN}_6$  (902.84) Ber. C 79.81 H 4.69 N 9.31  
Gef. C 80.21 H 4.90 N 9.42

*Oligomere Pyrazin(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{pyz})_n$ ], *(4,4'-Dipyridylacetylen) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{bpyac})_n$ ] und *(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{dabco})_n$ ]: 1.00 g des entsprechenden Monomers  $\text{TPPFe}(\text{L})_2$  werden in 20 ml Chlorbenzol unter den unten angegebenen Reaktionsbedingungen erhitzt und mehrere Stunden gerührt. Der schwerlösliche Rückstand wird abfiltriert, mit Chlorbenzol und Petrolether gewaschen und bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 85–90%. Die Produkte enthalten die aufgrund der TG-Daten angegebenen Mengen Chlorbenzol.

[ $\text{TPPFe}(\text{pyz})_n$ ]: 60°C, 48 h.

$(\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{FeN}_6 \cdot 0.75 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_n$  [(833.09)<sub>n</sub>]  
Ber. C 75.73 H 4.33 Cl 3.19 N 10.13  
Gef. C 75.37 H 4.61 Cl 3.08 N 10.18

[ $\text{TPPFe}(\text{bpyac})_n$ ]: 70°C, 36 h.

$(\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{FeN}_6 \cdot 0.25 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_n$  [(876.93)<sub>n</sub>]  
Ber. C 78.75 H 4.28 Cl 1.01 N 9.58  
Gef. C 77.96 H 4.17 Cl 0.90 N 9.29

[ $\text{TPPFe}(\text{dabco})_n$ ]: 70°C, 36 h. Die Lösung wird nach dem Abkühlen mit 40 ml Petrolether (Siedebereich 60–90°C) versetzt. Der Rückstand wird abfiltriert und nur mit Petrolether gewaschen. Das Produkt enthält aufgrund der TG-Daten überschüssiges dabco.

$(\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{FeN}_6 \cdot 0.7 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 0.4 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_n$  [(904.30)<sub>n</sub>]  
Ber. C 75.32 H 5.58 Cl 1.50 N 11.48  
Gef. C 74.74 H 5.31 Cl 0.80 N 11.27

*Oligomeres (4,4'-Bipyridin) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{bpy})_n$ ]: Eine Mischung von 0.83 g (1.0 mmol)  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  und 4.70 g (30 mmol) 4,4'-Bipyridin wird 24 h bei 260°C gerührt und dann weitere 24 h bei 100°C. Überschüssiger Ligand wird anschließend bei 80°C/10<sup>-3</sup> Torr absublimiert.

$(\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{FeN}_6)_n$  [(824.77)<sub>n</sub>] Ber. C 78.63 H 4.40 N 10.19  
Gef. C 78.58 H 4.27 N 10.31

*Oligomeres (1,4-Diisocyanbenzol) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)eisen(II)* [ $\text{TPPFe}(\text{dib})_n$ ]: Eine Mischung von 0.83 g (1.0 mmol)  $\text{TPPFe}(\text{py})_2$  und 0.15 g (1.2 mmol) 1,4-Diisocyanbenzol in 10 ml Chlorbenzol wird 48 h bei 70°C gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit Petrolether (Siedebereich 60–90°C) gewaschen.

$(\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{FeN}_6 \cdot 0.1 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_n$  [(807.97)<sub>n</sub>]  
Ber. C 78.19 H 4.05 Cl 0.44 N 10.40  
Gef. C 77.89 H 4.13 Cl 0.40 N 10.15

*5,10,15,20-Tetrakis(p-nitrophenyl)porphin [p-NO<sub>2</sub>TPPH<sub>2</sub>]*: 50 g (0.33 mol) p-Nitrobenzaldehyd werden unter Erwärmen in 1 l Eisessig gelöst. Man läßt vorsichtig 23 g (0.35 mol) Pyrrol zutropfen und erhitzt dann für 40 min unter Rückfluß. Anschließend werden 150 ml Chloroform zugegeben, es wird auf 35°C abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mehrmals mit je 200 ml DMF heiß extrahiert. Beim Erkalten der DMF-Lösungen fällt das Produkt aus, durch Zugabe von Methanol kann eine weitere Ausfällung erreicht werden.

$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_8$  (794.70) Ber. C 66.49 H 3.30 N 14.10  
Gef. C 65.44 H 3.45 N 13.72

*Bis(pyridin) [5,10,15,20-tetrakis(p-nitrophenyl)porphinato]eisen(II)* [ $p\text{-NO}_2\text{TPPFe}(\text{py})_2$ ]: Eine Lösung von 8.0 g (10.0 mmol) p-NO<sub>2</sub>TPPH<sub>2</sub> und 1.9 g (10.9 mmol) Eisen (II)-acetat in 50 ml Pyridin wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Das aus der Lösung ausgefallene Rohprodukt wird anschließend in einem Soxhlet-Extraktor 2 d mit Pyridin extrahiert, bis die ablaufende Lösung farblos ist. Das aus der Pyridin-Lösung auskristallisierte Produkt wird abfiltriert, mit Methanol und Petrolether (Siedebereich 60–90°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die TG-Daten zeigen, daß so erhaltenes Produkt noch eingeschlossenes Pyridin enthält.

$\text{C}_{54}\text{H}_{34}\text{FeN}_{10}\text{O}_8 \cdot 0.9 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (1077.96)  
Ber. C 65.16 H 3.59 N 14.16  
Gef. C 66.42 H 3.62 N 14.25

*Bis(pyrazin) [5,10,15,20-tetrakis(p-nitrophenyl)porphinato]eisen(II)* [ $p\text{-NO}_2\text{TPPFe}(\text{pyz})_2$ ]: Eine Mischung von 1.1 g (1.1 mmol) p-NO<sub>2</sub>TPPFe(py)<sub>2</sub> und 4.0 g (50 mmol) Pyrazin wird 5 d bei 60°C gerührt. Überschüssiger Ligand wird anschließend i. Hochvak. absublimiert.

$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{FeN}_{12}\text{O}_8$  (1008.72) Ber. C 61.91 H 3.19 N 16.66  
Gef. C 62.42 H 3.33 N 17.88

## CAS-Registry-Nummern

TPPFe(py)<sub>2</sub>: 16999-25-0 / TPPFe(2,6-dimepyz)<sub>2</sub>: 130859-36-8 / TPPFe(py)<sub>2</sub>: 88330-27-2 / TPPFe(bpy)<sub>2</sub>: 64538-12-1 / TPPFe(bpyac)<sub>2</sub>: 130859-37-9 / TPPFe(dabco)<sub>2</sub>: 130859-38-0 / TPPFe(BzINC)<sub>2</sub>: 130859-39-1 / [TPPFe(py)]<sub>n</sub>: 88055-70-3 / TPPFe(bpyac): 130859-40-4 / TPPFe(dabco): 130859-41-5 / [TPPFe(bpy)]<sub>n</sub>: 88325-02-4 / [TPPFe(dib)]<sub>n</sub>: 88314-34-5 / *p*-NO<sub>2</sub>-TPPH<sub>2</sub>: 22843-73-8 / *p*-NO<sub>2</sub>TPPFe(py)<sub>2</sub>: 130859-42-6 / *p*-NO<sub>2</sub>-TPPFe(py)<sub>2</sub>: 130859-43-7 / (TPPFe)<sub>2</sub>O: 12582-61-5 / TPPFe: 16591-56-3 / *p*-Nitrobenzaldehyd: 555-16-8 / Pyrrol: 109-97-7

- <sup>1)</sup> M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers* (T. Skotheim, Hrsg.), S. 133, Marcel Dekker, New York 1986.
- <sup>2a)</sup> O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **94** (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 79; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 41. — <sup>2b)</sup> W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103. — <sup>2c)</sup> O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784. — <sup>2d)</sup> A. Lange, *Diplomarbeit*, Univ. Tübingen, 1985. — <sup>2e)</sup> U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, *Angew. Chem.* **99** (1987) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 344. — <sup>2f)</sup> O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088. — <sup>2g)</sup> S. Deger, M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **27** (1986) 347. — <sup>2h)</sup> C. Hedtmann-Rein, M. Hanack, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2647.
- <sup>3)</sup> M. Hanack, P. Vermehren, *Synth. Met.* **32** (1989) 257.
- <sup>4)</sup> M. Hanack, P. Vermehren, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>5)</sup> M. Hanack, E. Witke, A. Gül, B. Mandal, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>6)</sup> M. Hanack, A. Lange, M. Rein, R. Behnisch, G. Renz, A. Levenenz, *Synth. Met.* **29** (1989) F1.
- <sup>7a)</sup> K. M. Kadish, D. Schaeper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1273; D. Lexa, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3503; D. Brault, M. Rougée, M. Momenteau, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **68** (1971) 1621. — <sup>7b)</sup> T. G. Spiro, J. M. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5482. — <sup>7c)</sup> B. B. Wayland, L. F. Mehne, J. Swartz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2379. — <sup>7d)</sup> I. A. Cohen, C. Jung, T. Governo, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3003. — <sup>7e)</sup> D. Brault, M. Rougée, *Biochemistry* **13** (1974) 4591. — <sup>7f)</sup> R. Bonnet, M. J. Dimsdale, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 2541. — <sup>7g)</sup> L. M. Epstein, D. K. Straub, C. Maricoudi, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1720; J. DelGaudio, G. N. LaMar, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1112.
- <sup>8)</sup> H. Kobayashi, Y. Yanagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 450.
- <sup>9)</sup> Der subjektive Farbeindruck hängt stark von der Größe der Kristalle ab; fast alle TPPFe-Derivate zeigen eine ähnliche tiefblaue Farbe. Farbangaben werden daher nur noch bei abweichendem Verhalten gemacht.
- <sup>10)</sup> W. R. Scheidt, M. E. Frisse, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 17.
- <sup>11)</sup> W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **81** (1981) 543.
- <sup>12)</sup> W. Hiller, M. Hanack, M. G. Mezger, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **43** (1987) 1264.
- <sup>13)</sup> D. W. Thomas, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1958) 5111.
- <sup>14)</sup> R. C. Lord, A. L. Marsten, F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* **9** (1957) 113.
- <sup>15)</sup> J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Spectrochim. Acta, Part A*, **38** (1982) 1265.
- <sup>16)</sup> M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115.
- <sup>17)</sup> M. Hanack, R. Thies, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1225.
- <sup>18)</sup> U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2095.
- <sup>19)</sup> K. Fischer, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 724; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1017.
- <sup>20)</sup> D. Dolphin, *The Porphyrins*, Bd. 3, S. 1-165, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
- <sup>21)</sup> J. P. Collman, F. Basola, E. Bunnenberg, T. J. Collins, J. H. Dawson, P. E. Ellis, Jr., M. L. Marroco, A. Moscovitz, J. L. Sessler, T. Szymanski, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5636.
- <sup>22)</sup> J. R. Sams, T. B. Tsin in *The Porphyrins* (D. Dolphin, Hrsg.) Bd. IV, S. 225, Academic Press, New York 1979.
- <sup>23)</sup> P. G. Debrunner in *Iron Porphyrins* (A. B. P. Lever, H. B. Gray, Hrsg.) Teil 3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989.
- <sup>24)</sup> H. Kobayashi, Y. Maeda, Y. Yanagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 2342.
- <sup>25)</sup> J. P. Collmann, J. L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2676.
- <sup>26)</sup> L. M. Epstein, D. K. Straub, C. Maricoudi, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1720.
- <sup>27)</sup> B. N. Diehl, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3207.
- <sup>28)</sup> M. Hanack, U. Keppeler, A. Lange, A. Hirsch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>29)</sup> L. A. Constant, D. G. Davis, *Anal. Chem.* **47** (1975) 2253.
- <sup>30)</sup> T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3192.
- <sup>31)</sup> U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöfler, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3679.
- <sup>32)</sup> B. N. Diehl, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3207.
- <sup>33)</sup> L. J. van der Pauw, *Philips Techn. Rundsch.* **20** (1958) 230; L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- <sup>34)</sup> A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 476.
- <sup>35)</sup> L. J. Radonovich, A. Bloom, J. L. Moard, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2073.
- <sup>36)</sup> E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3162.
- <sup>37)</sup> E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2403.
- <sup>38)</sup> H. D. Hardt, W. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313** (1961) 57.
- <sup>39)</sup> M. Tanner, A. Ludi, *Chimia* **34** (1989) 23.

[295/90]