

## Axial polymerisiertes (Phthalocyaninato)eisen(II) mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Brückenliganden; Darstellung, Charakterisierung und elektrische Leitfähigkeiten

Otto Schneider und Michael Hanack\*

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

Eingegangen am 18. Oktober 1982

(Phthalocyaninato)eisen(II), PcFe, reagiert mit den zweizähligen Liganden L = Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in geeigneten Lösungsmitteln zu den Polymeren  $[\text{PcFeL}]_n$  (**1a–d**), wodurch erstmals axial polymerisierte Phthalocyaninato-Übergangsmetall-Komplexe mit konjugationsfähigen Brückenliganden erhalten wurden. Mit einem Überschuß der flüssigen Liganden L werden die monomeren  $\text{PcFeL}_2$ -Komplexe **2a–k** dargestellt. Die Polymeren **1a–d** und die Monomeren **2a–k** werden IR/FIR- und UV/VIS/NIR-spektroskopisch untersucht. Die Strukturen löslicher Komplexe **2** werden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. TG/DTG/DTA-Untersuchungen geben Auskunft über die thermische Stabilität der dargestellten Verbindungen. Die Polymeren **1a–c** zeigen mit  $\sigma_{295\text{K}} = 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bis zu  $10^7$ -fach höhere spezifische elektrische Leitfähigkeiten als die Monomeren **2a, g** und **k**. Die Leitfähigkeiten der Polymeren in Abhängigkeit von strukturellen Merkmalen werden diskutiert.

### Axially Polymerized (Phthalocyaninato)iron(II) with Pyrazine, 4,4'-Bipyridine, 1,4-Diisocyanobenzene, or 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane as Bridging Ligands; Synthesis, Characterization, and Electrical Conductivities

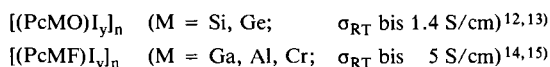
(Phthalocyaninato)iron(II), PcFe, reacts with the bidentate ligands L = pyrazine, 4,4'-bipyridine, 1,4-diisocyanobenzene, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane in appropriate solvents to produce the polymers  $[\text{PcFeL}]_n$  (**1a–d**). These are the first axially polymerized phthalocyaninato transition metal complexes containing bridging ligands capable of conjugation. In the presence of excess liquid ligands the monomeric  $\text{PcFeL}_2$  complexes **2a–k** are formed. The polymers **1a–d** and the monomers **2a–k** were investigated and characterized in detail by IR/FIR and UV/VIS/NIR spectra. The structures of soluble  $\text{PcFeL}_2$  complexes were determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The thermal stabilities of these compounds were measured by means of TG/DTG/DTA. The polymers **1a–c** show conductivities of  $\sigma_{295\text{K}} = 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  which are up to  $10^7$  times greater than the conductivities of the monomers **2a, g**, and **k**. The conductivities of the polymers are discussed with respect to their structural features.

Metallhaltige Phthalocyanine (PcM), wie auch das metallfreie Phthalocyanin ( $\text{PcH}_2$ ), werden in großen Mengen als lichtechte blaue und grüne Pigmente hergestellt<sup>1,2</sup>. Ihre Verwandtschaft mit den natürlich vorkommenden Porphinderivaten begründet ihre Verwendung als Modellsubstanzen zur Untersuchung biologisch relevanter chemischer Reaktionen<sup>3</sup>. Die katalytische Aktivität der Phthalocyanine und

ihre Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten<sup>4)</sup>, haben in den letzten Jahren erneut das Interesse auf diese Verbindungsklasse gelenkt. Elektrokatalyse in Brennstoffzellen<sup>5)</sup> und photovoltaische Elemente zur direkten Umwandlung von Licht in elektrische Energie<sup>6,7)</sup> sind zwei Beispiele für neue Anwendungsgebiete dieser makrocyclischen Verbindungen.

Um die Leitfähigkeit von Phthalocyaninen zu erhöhen, wurden polymere Phthalocyanine hergestellt. Die Polymerisation kann über das planare Phthalocyaninsystem<sup>8)</sup> oder axial über die Metallatome unter Beteiligung von Brückenatomen erfolgen<sup>9,10)</sup>.

Während das erste Beispiel zweidimensionale, flächige Polymere liefert, kommt es im Falle der axialen Polymerisation zur Ausbildung von quasiaeindimensionalen Kettenstrukturen mit koplanar angeordneten Phthalocyaninato-Einheiten (Pc). Wird als Brückenatom Sauerstoff oder Schwefel verwendet, so erhält man Polymere der Zusammensetzung  $(\text{PcMO})_x$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>9,10)</sup> bzw.  $(\text{PcGeS})_x$ <sup>11)</sup>. Die Polymerisation erhöht z. T. die elektrische Leitfähigkeit; aber erst durch Dotierung (d. h. partielle Oxidation oder Reduktion der polymeren Verbindung) werden metallähnliche Leitfähigkeiten erreicht. Die besten elektrischen Leitfähigkeiten werden von den folgenden Iod-dotierten polymeren Phthalocyaninen berichtet:



Die Einführung von voluminösen *tert*-Butylgruppen in die Peripherie des Phthalocyaninrings macht die zuvor schwerlöslichen Poly[(phthalocyaninato)metalloxane] löslich<sup>16)</sup>. Die Dotierung kann nun – zur Herstellung von homogen dotierten Verbindungen – in Lösung erfolgen. Dotierung von  $(\text{PcMO})_x$  mit anderen Elektronenakzeptoren als Iod liefert ebenfalls leitfähige Verbindungen<sup>17)</sup>. Auch Elektronendonoren (z. B. elementares Kalium) sind als Dotierungsreagenzien bekannt<sup>17)</sup>, jedoch sind die so erhaltenen leitfähigen Verbindungen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Axial polymerisierte Phthalocyaninato-Übergangsmetall-Komplexe der in Abb. 1 gezeigten Struktur mit konjugationsfähigen Brückenliganden waren bisher nicht bekannt. Sie sind von Interesse, da hier elektrische Leitfähigkeit entlang der zentralen Achse auftreten kann<sup>18)</sup>.

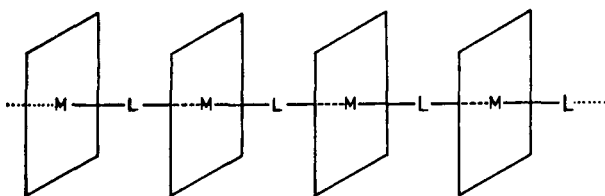


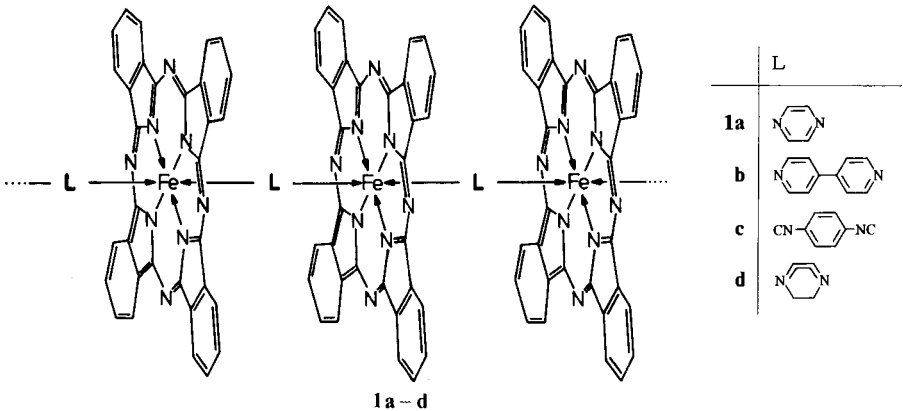
Abb. 1. Modell eines quasiaeindimensionalen Polymeren. Die Flächen symbolisieren einen planaren Makrocyclen [z. B. Dianion des Phthalocyanins ( $\text{Pc}^{2-}$ ) oder des Dibenzotetraaza[14]annulens ( $\text{taa}^{2-}$ )];  $M =$  Übergangsmetall-Ion [z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ];  $L =$  linearer Brückenligand mit  $\pi$ -Elektronensystem [z. B. Pyrazin (pyz); 4,4'-Bipyridin (bpy); 1,4-Diisocyanobenzol (dib)]

Kürzlich durchgeführte EHMO-Berechnungen ergaben, daß in eindimensional polymerisierten Porphin- oder Phthalocyaninsystemen auch ohne Dotierung elektrische Leitfähigkeit zu erwarten ist, wenn bei der in Abb. 1 gezeigten Struktur  $M = \text{Fe}^{2+}$  und der Brückenligand  $L$  das Acetylid-Dianion  $\text{C}_2^{2-}$  ist<sup>19)</sup>. Dieses Polymere mit  $\text{Pc}^{2-}$  als Makrocyclen läßt sich jedoch nicht darstellen<sup>20)</sup>.

Schon die entsprechenden Monomeren  $\text{Li}_2[\text{PcFe}(\text{C}\equiv\text{CR})_2] \cdot n \text{ THF}$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) sind sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich<sup>20,21</sup>.

Wir versuchten deshalb zum Aufbau polymerer Strukturen Brückenliganden zu verwenden, die sowohl in der Lage sind, stabile (Phthalocyaninato)metall-Komplexe zu bilden, als auch – aufgrund delokalisierbarer  $\pi$ -Elektronen – eine Durchleitung elektrischer Ladung entlang der Achse des Polymeren erlauben. Geeignet dafür erschienen uns lineare zweizählige Liganden L wie z. B. Pyrazin (pyz), 4,4'-Bipyridin (bpy) oder 1,4-Diisocyanobenzol (dib) (siehe 1). Stabile monomere  $\text{PcFeL}_2$ -Komplexe<sup>22</sup> mit L = Pyridin, Piperidin und Benzylisocyanid sind bekannt<sup>23–25</sup>.

Mit der in Abb. 1 gezeigten Struktur ist eine Vielfalt von polymeren Systemen zugänglich. Eine gezielte Änderung der Polymerarchitektur durch Variation des Makrocyclus, des Metall-Ions und des Brückenliganden ist einfach durchführbar. Über einige der axial polymerisierten Metallphthalocyanine mit Eisen(II) als Zentral-Ion (**1a–c**)<sup>26–28,30</sup> bzw. Cobalt(II)<sup>26,29,30</sup> haben wir bereits berichtet.

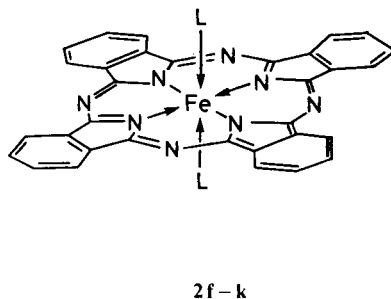
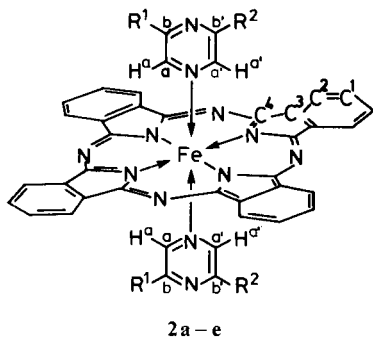


Polymere des Typs  $[\text{PcFeL}]_n$  (**1**) können durch Umsetzung von  $\beta\text{-PcFe}$ <sup>31,32</sup> mit dem Liganden L in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten werden. Da sowohl  $\text{PcFe}$  als auch die Polymeren **1** in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich sind, muß  $\text{PcFe}$  durch eine ausreichend lange Reaktionszeit, Kochen unter Rückfluß und einen geringen Überschuß des Liganden L (Molverhältnis  $\text{PcFe} : \text{Ligand} = 1 : 1.1$ ) quantitativ zu **1** umgesetzt werden. Pyrazin als Ligand L kann auch in größerem Überschuß eingesetzt werden. Eine nachträgliche Trennung von  $[\text{PcFeL}]_n$  und nicht umgesetztem  $\text{PcFe}$  ist nicht möglich.

Die monomeren  $\text{PcFeL}_2$ -Komplexe **2** können aus  $\beta\text{-PcFe}$  in einem großen Überschuß des flüssigen bzw. geschmolzenen Liganden bei Temperaturen zwischen 80–175°C dargestellt werden. Überschüssiger, bei Raumtemperatur flüssiger Ligand wird nach beendeter Reaktion abgesaugt; feste Liganden können absublimiert werden. Auswaschen des Liganden kann bei den Monomeren eventuell zu einer Polymerisation führen. Bei  $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$  (**2a**) kann die Polymerisation zu **1a** auch im Elektronenanregungsspektrum verfolgt werden (s. UV/VIS/NIR-Untersuchungen).

Die Umsetzungen zu  $[\text{PcFeL}]_n$  bzw.  $\text{PcFeL}_2$  verlaufen quantitativ. Die Verbindungen sind diamagnetische, grüne, blaue oder violette, pulvrige oder mikrokristalline Produkte.

Zur Prüfung der Frage, ob das  $\pi$ -Elektronensystem des Brückenliganden in **1** einen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit ausübt, haben wir als Brückenliganden ohne  $\pi$ -System 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) gewählt. Durch Umsetzung von dabco mit PcFe wurde das Polymere **1d** gewonnen. Auch hier gelang es, als Vergleichssubstanz das entsprechende Monomere PcFe(dabco)<sub>2</sub> (**2h**) darzustellen. Von Piperazin (paz), ebenfalls einem potentiellen, zweizähligen Brückenliganden, konnten wir bisher nur das Monomere PcFe(paz)<sub>2</sub> (**2j**) erhalten.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Kurzformel	L	Kurzformel
<b>2a</b>	H	H	PcFe(py <sub>z</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2f</b> Pyridin	PcFe(py) <sub>2</sub>
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>	PcFe(mepy <sub>z</sub> ) <sub>2</sub>	<b>g</b> 4,4'-Bipyridin	PcFe(bpy) <sub>2</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	PcFe(me <sub>2</sub> py <sub>z</sub> ) <sub>2</sub>	<b>h</b> dabco <sup>*)</sup>	PcFe(dabco) <sub>2</sub>
<b>d</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PcFe(etpy <sub>z</sub> ) <sub>2</sub>	<b>i</b> Piperidin	PcFe(pip) <sub>2</sub>
<b>e</b>	H	Cl	PcFe(Clpy <sub>z</sub> ) <sub>2</sub>	<b>j</b> Piperazin	PcFe(paz) <sub>2</sub>
				<b>k</b> Benzylisocyanid	PcFe(bzNC) <sub>2</sub>

<sup>\*)</sup>1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

Zum Vergleich wurden weitere monomere PcFeL<sub>2</sub>-Verbindungen **2** (**2b–f, i, k**) dargestellt. Die hier verwendeten Liganden L können nicht als Brückenliganden agieren und deshalb keine [PcFeL]<sub>n</sub>-Polymeren bilden. Auch die potentiell zweizähligen substituierten Pyrazine sind faktisch nur einzählige Liganden, da eines der beiden Stickstoffatome infolge der sterischen Abschirmung durch den Substituenten keine Bindung zu PcFe ausbilden kann. Sind beide Stickstoffatome sterisch gehindert, wie z. B. in 2,5-Dimethyl- oder 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin, so erfolgt keine Reaktion des Liganden mit PcFe.

## Ergebnisse und Diskussion

### IR/FIR-Untersuchungen

IR- und FIR-Spektren (4000–100 cm<sup>-1</sup>) von einem Teil der hier beschriebenen Verbindungen sind bereits veröffentlicht<sup>27,28,30)</sup>. Wie dort gezeigt wurde, kann mit Hilfe

der IR-Spektroskopie der Polymerisationsgrad von  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$  mit  $n \geq 20$  ermittelt werden<sup>30</sup>. Die Bestimmung höherer Polymerisationsgrade durch Vergleich der Spektren von **1a** und **2a** wird unsicher, da in **1a** bei  $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$  noch eine schwache Absorption auftritt, die auch in  $\beta\text{-PcFe}$  vorhanden ist<sup>33</sup>. Diese Bande und eine weitere bei  $1581 \text{ cm}^{-1}$  in **2a**, die wir als Monomer-Bande bezeichnen und die der IR-aktiven, zentrosymmetrischen Ringschwingung in endständigem Pyrazin zugeordnet wird<sup>34</sup>, werden im Polymeren **1a** nicht mehr aufgelöst. Eine eindeutige Zuordnung der Absorption um  $1590 \text{ cm}^{-1}$  zu  $\beta\text{-PcFe}$ , **1a** oder **2a** ist somit nicht mehr möglich. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades für  $n > 20$  in **1a** ist deshalb nach dieser Methode nicht mehr durchführbar. Ähnliche Symmetriebetrachtungen sind auch bei **1b** und **2b** möglich und erlauben eine Zuordnung von Liganden-Schwingungen zu endständigem bzw. verbrückendem bpy. Die „Monomer-Bande“ in **2g** liegt bei  $1589 \text{ cm}^{-1}$ <sup>30</sup>.

Die polymere Struktur von **1c** kann mit Hilfe des IR-Spektrums bewiesen werden. Während die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung im freien 1,4-Diisocyanobenzol bei  $2130 \text{ cm}^{-1}$  liegt, tritt sie nach der Koordination des Isocyanids an das Eisen bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  auf. Auch im gespreizten IR-Spektrum von **1c** ist neben der Isocyanidabsorption bei  $2100$  keine Schulter bei  $2130 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die auf eine endständige, nichtkoordinierend wirkende Isocyanidgruppe hindeuten würde. Die Verschiebung der Isocyanid-Frequenz um  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen deutet auf eine starke  $\pi$ -Rückbindung in **1c** hin. In vergleichbaren monomeren  $\text{PcFeL}_2$ -Komplexen mit  $\text{L} = \text{Tolyl}$ <sup>35</sup> bzw. Benzylisocyanid<sup>25</sup> ist  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  nicht bzw. um  $15 \text{ cm}^{-1}$  zu höherer Frequenz gegenüber den Werten der freien Liganden verschoben. Tolyl- und Benzylisocyanid sind somit  $\sigma$ -Donoren.

Die IR-Spektren (KBr) von  $\text{PcFe}(\text{dabco})_2$  (**2h**) und  $[\text{PcFe}(\text{dabco})]_n$  (**1d**) zeigen die C-H-Streckschwingungen der aliphatischen CH-Gruppen des dabco-Liganden bei  $2870$ ,  $2940$  und  $2960 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der Banden ist im Polymeren **1d** deutlich geringer als im Monomeren **2h**. Zwischen  $1060$  und  $1130 \text{ cm}^{-1}$  sind bei **2h** und **1d** ebenso wie bei **2a-g**, **i**, **j** und **1a**, **b** 5 Banden gegenüber 3 Banden in  $\beta\text{-PcFe}$  zu beobachten. Da die Lage und die Anzahl dieser Banden praktisch unabhängig von der Art der axialen Aminliganden L ist, erscheint ihre Zuordnung zum Phthalocyaninringsystem gerechtfertigt<sup>30</sup>. Diese Zuordnung wird ferner durch einen Vergleich der Spektren von  $\text{PcFe}(\text{py})_2$  und  $\text{PcFe}([\text{D}_5\text{py}]_2)$  bestätigt. Die IR-Spektren zeigen nur die erwarteten Bandenverschiebungen aufgrund der H/D-Isotopsubstitution, während die übrigen Absorptionen im Bereich  $1060 - 1130 \text{ cm}^{-1}$  unverändert bleiben. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß es sich bei diesen Banden um Absorptionen des Phthalocyaninringsystems handelt, die als Folge der Komplexierung von  $\text{PcFe}$  durch axiale Aminliganden eine signifikante Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit erfahren<sup>30</sup>.

Polymerisation von **2h** zu **1d** führt ebenfalls zu der bei den Polymeren **1a** und **b** beschriebenen Bandenverschiebung zwischen  $700$  und  $750 \text{ cm}^{-1}$ <sup>30</sup>. Die  $\gamma\text{-C-H}$ -Schwingung des  $\text{PcFe}$ -Rings<sup>36</sup>, die in **2h** bei  $730 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, wird im Spektrum von **1d** bei  $720 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Eine Erklärung für diese Bandenverschiebung durch Polymerisation steht noch aus.

Weitere Bandenzuordnungen im IR- und FIR-Bereich zu speziellen Schwingungen des Phthalocyaninrings oder zu Metall-N<sub>Pc</sub>-Schwingungen sind schwierig und bisher nur ansatzweise durchgeführt<sup>37-39</sup>.

## UV/VIS/NIR-Untersuchungen

Die meisten Vergleichsdaten der Elektronenanregungsspektren von PcFe und PcFeL<sub>2</sub>, wobei die Liganden L Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoff-Donatoren sein können<sup>22,32</sup>, sind aus Lösungsmittelspektren erhältlich<sup>40-44</sup>. Einige Autoren berichten auch über Spektren von PcFe in der Gasphase<sup>45</sup> oder im festen Zustand<sup>46</sup>.

Die intensivste elektronische Absorption liegt bei diesen Verbindungen zwischen 600 und 700 nm (Q-Bande) mit Extinktionskoeffizienten um 10<sup>5</sup>. Aufgrund dieser großen Extinktionskoeffizienten ist auch von vielen schwerlöslichen Phthalocyaninen die Aufnahme von Lösungsmittelspektren möglich. Die starke Q-Bande resultiert aus einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 18- $\pi$ -Elektronensystems des Pc-Makrocyclus. Die berechneten Absorptionswellenlängen für die Q- sowie für die Soret-Bande ( $\approx 350$  nm) stimmen gut mit den beobachteten Werten überein<sup>47</sup>. Daneben treten bei den PcFeL<sub>2</sub>-Komplexen neue Absorptionen zwischen 400 und 600 nm auf (Tab. 1).

Tab. 1. UV/VIS-Daten von PcFeL<sub>2</sub>-Komplexen, aufgenommen in einer 0.1 M Lösung des freien Liganden in Chlorbenzol

	Komplex	$\lambda_{\max}$ [nm]					
<b>2a</b>	PcFe(py <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	652	625 sh	592	485	400	338
<b>2b</b>	PcFe(mepyz) <sub>2</sub>	651	625 sh	592	476	401	336
<b>2c</b>	PcFe(me <sub>2</sub> pyz) <sub>2</sub>	652	627 sh	593	468	405	
<b>2d</b>	PcFe(etpyz) <sub>2</sub>	651	625 sh	592	477	403	340
<b>2e</b>	PcFe(Clpyz) <sub>2</sub>	654		593	506	397	
<b>2f</b>	PcFe(py) <sub>2</sub>	656	629 sh	596		414	332
<b>2g</b>	PcFe(bpy) <sub>2</sub>	655	630 sh	595	490	410	331
<b>2h</b>	PcFe(dabco) <sub>2</sub>	658	632	598		422	329
<b>2i</b>	PcFe(pip) <sub>2</sub>	660		599	559 sh	425	327
<b>2k</b>	PcFe(bzNC) <sub>2</sub>	662		592		395	326

<sup>a)</sup> Zum Vergleich Daten von **1a**, aufgenommen unter denselben Bedingungen: 788, 723, 714, 697 sh, 628 sh, 400 sh nm.

Tab. 2. UV/VIS-Daten aus Festkörperreflexionsspektren (1proz. Verreibungen in BaSO<sub>4</sub> gegen BaSO<sub>4</sub> als Weißstandard)

		$\lambda_{\max}$ [nm]					
	$\beta$ -PcFe	665	359	328			
<b>1a</b>	[PcFe(py <sub>2</sub> )] <sub>n</sub>	770	665	600 sh	400 sh	333	
<b>1b</b>	[PcFe(bpy)] <sub>n</sub>	712 sh	667	416	352 sh	335	
<b>1c</b>	[PcFe(dib)] <sub>n</sub>	750 sh	680	393	330		
<b>1d</b>	[PcFe(dabco)] <sub>n</sub>	681	656 sh	420	360		
<b>2a</b>	PcFe(py <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	664	600 sh	499 sh	400	335	
<b>2b</b>	PcFe(mepyz) <sub>2</sub>	660	605 sh	490	402	335	
<b>2c</b>	PcFe(me <sub>2</sub> pyz) <sub>2</sub>	662	606 sh	475	408	335	
<b>2d</b>	PcFe(etpyz) <sub>2</sub>	663	612 sh	480	400	330	
<b>2e</b>	PcFe(Clpyz) <sub>2</sub>	675	400	340			
<b>2g</b>	PcFe(bpy) <sub>2</sub>	667	520	415	340		
<b>2h</b>	PcFe(dabco) <sub>2</sub>	668	625 sh	426	355	340	
<b>2j</b>	PcFe(paz) <sub>2</sub>	670	619 sh	428	342		
<b>2k</b>	PcFe(bzNC) <sub>2</sub>	680	620 sh	395	335		

Viele Versuche wurden unternommen, diese Banden CT-Übergängen zuzuordnen und die Bandenlage mit der Donorstärke des jeweiligen axialen Liganden zu korrelieren. Eine eindeutige Zuordnung dieser Absorptionsbanden ist aber schwierig<sup>41-44</sup>.

Die Unterscheidung von PcFeL<sub>2</sub>-Komplexen mit verschiedenen axialen Liganden anhand der Elektronenanregungsspektren ist wegen der sehr ähnlichen Bandenlage nicht sicher möglich (vgl. Tab. 1). Zudem kann bei schwerlöslichen oder luftempfindlichen Verbindungen das Spektrum verfälscht werden. Für PcFe ist bekannt, daß es sauerstoffhaltige Produkte wie z. B. (PcFe)<sub>2</sub>O bilden kann<sup>48-51</sup>. Banden bei 620 nm in Gegenwart von Liganden bzw. um 690 nm bei Abwesenheit von Liganden werden sauerstoffhaltigen PcFe-Derivaten zugeordnet<sup>48,49,51,52</sup>.

Eine Zuordnung der in Lit.<sup>53,54</sup> beschriebenen Absorption bei ca. 690 nm zu einer fünffach koordinierten PcFeL-Verbindung (Eisen in der Oxidationsstufe +2; L z. B. Pyridin) ist auszuschließen. PcFeL wurde bisher nur als instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von PcFeL<sub>2</sub> ausgehend von PcFe und L beschrieben<sup>53</sup>. Eine Isolierung von PcFeL war bisher nicht möglich<sup>53,54</sup>.

Weiterhin ist ein fünffach koordiniertes PcFeL nach kinetischen Daten nur ein sehr reaktionsfähiges Zwischenprodukt, das sofort mit einem weiteren Liganden L zu PcFeL<sub>2</sub> reagiert<sup>55-57</sup>. Diese Daten schließen aus, daß sich PcFeL aus PcFeL<sub>2</sub> nach



in nennenswerten Konzentrationen bilden kann.

Elektronenanregungsspektren, die im festen Zustand aufgenommen werden, sind frei von Störungen durch chemische Reaktionen. Von den intensiv farbigen Phthalocyaninen sind Reflexionsspektren nur an (mit Weißstandard) verdünnten Proben möglich. Bewährt haben sich 1proz. Verreibungen der Phthalocyanine in BaSO<sub>4</sub>. Die Banden der Festkörperspektren sind jedoch stets breiter und nicht so gut aufgelöst wie die der Lösungsmittelspektren. Die Bandenform und -intensität werden stark von der Probenzubereitung beeinflusst<sup>58</sup>. Ein Vergleich der Festkörperreflexionsspektren mit Lösungsmittelspektren zeigt jedoch, daß die Bandenmaxima weitgehend übereinstimmen (Tab. 1, 2).

Die Reflexionsspektren von **1** und **2** zeigen als intensive Banden (wie erwartet) die Soret-Bande um 340 nm und die Q-Bande zwischen 660 und 680 nm. Im Polymeren **1a** findet man bei 770 nm eine zusätzliche Absorption gegenüber **2a**. **1c** weist bei 750 nm eine Schulter auf<sup>28</sup>. Die in Lösung aufgenommenen Spektren von **1a** und **2a** zeigen diese Unterschiede noch deutlicher<sup>27</sup>. Außerdem ist es in Lösung (z. B. in Benzol) möglich, die Polymerisation von **2a** zu **1a** qualitativ zu verfolgen (Abb. 2).

Abb. 2a zeigt das Spektrum von PcFe(py<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sofort nach Herstellung der Lösung in Benzol ( $\lambda_{\text{max}} = 651 \text{ nm}$ ). Bereits nach 2 Stunden Stehenlassen bei Raumtemperatur sind neue intensive Banden bei 701 und 783 nm zu sehen (Abb. 2). Nach 3 Stunden ist die intensive Q-Bande von **2a** nur noch als Schulter zu erkennen (Abb. 2c). Ohne Erwärmen verläuft die Polymerisation jedoch nicht vollständig (Abb. 2d). Nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 60°C stimmt das Spektrum (Abb. 2e) mit Maxima bei 596 (sh), 707, 716 (sh) und 784 nm fast mit dem des Polymeren **1a** in 1-Chlornaphthalin (Abb. 3a) mit Maxima bei 400 (sh), 628 (sh), 697 (sh), 714, 723 und 788 nm überein. Während der

Messung fällt ein blauer Farbstoff aus; eine quantitative Auswertung der Spektren ist deshalb nicht möglich. Die Abbildungen 2a–e zeigen deutlich, daß trotz der großen Verdünnung (ca.  $10^{-5}$  M Lösung) bereits bei Raumtemperatur die Bildung des Polymeren **1a** aus dem Monomeren **2a** beginnt.

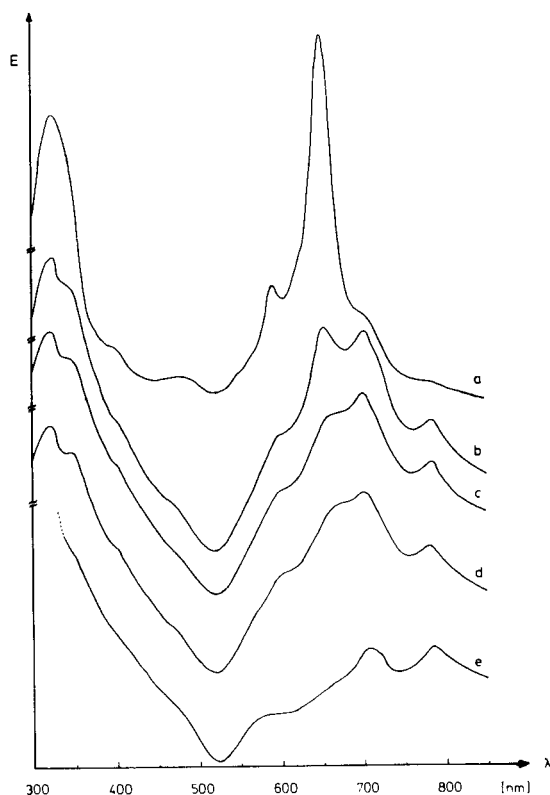


Abb. 2. Zeitabhängige UV/VIS-Spektren von  $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$  (**2a**) in Benzol. a) Beginn, b–d) nach 2 bzw. 3 bzw. 8 h Stehenlassen bei Raumtemperatur, e) 20 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt

Wie stabil dagegen **1a** gegenüber einem ca.  $10^6$ -fachen Überschuß an Pyrazin ist, zeigt Abb. 3.

Auch nach zwei Monaten Stehenlassen bei Raumtemperatur hat sich das Spektrum von **1a** kaum verändert (Abb. 3b). Erhitzt man die Lösung 20 h auf  $80^\circ\text{C}$ , so tritt Rückbildung des Monomeren **2a** ein (Abb. 3c;  $\lambda_{\text{max}} = 476, 595, 654$  nm). Neben **2a** sind auch noch Banden des Polymeren **1a** um 715 und bei 786 nm zu erkennen (Abb. 3c). Längeres Erhitzen führt zur vollständigen Überführung von **1a** in das Monomere **2a**. Trotz des großen Pyrazinüberschusses verläuft damit die Anlagerung von Pyrazinmolekülen an **1a** sehr langsam, d. h. es handelt sich um eine sehr reaktionsträge Verbindung. **1a** mit der Stöchiometrie  $\text{PcFe}:\text{pyz} = 1:1$  kann nach diesen spektroskopischen Daten kein monomeres, pentakoordiniertes „ $\text{PcFe}(\text{pyz})$ “ sein (vgl. Lit.<sup>55–57,59</sup>).



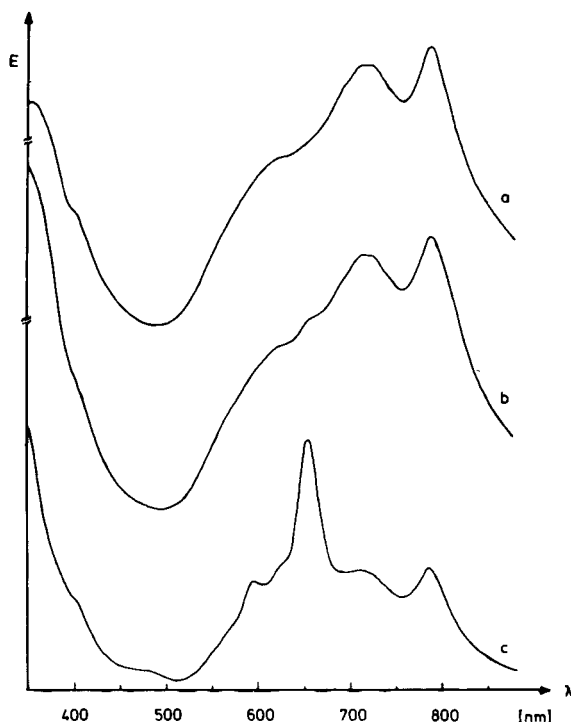


Abb. 3. Zeitabhängige UV/VIS-Spektren von  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n \mathbf{1a}$  in 1-Chlornaphthalin mit einem ca.  $10^6$ -fachen Pyrazin-Überschuß. a) Beginn b) nach 2 Monaten Stehenlassen bei Raumtemperatur, c) 20 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt

Während die intensivsten Banden in  $\mathbf{1a}$  zwischen 700 und 800 nm auftreten<sup>27)</sup> (vgl. Abb. 3a), wird bei den Monomeren  $\mathbf{2}$  die längstwellige Absorption (Q-Bande) zwischen 650 und 662 nm beobachtet (vgl. Tab. 1). Eine langwellige Absorption um 800 nm bei einem Pyrazin-verbrückten Häm-Dimeren wird als Hinweis für einen Elektronentransfer über die Pyrazin-Brücke gedeutet<sup>60)</sup>.

### Kernresonanzspektren

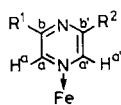
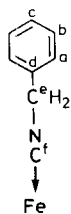
$^1\text{H}$ -NMR-Daten löslicher  $\text{PcFeL}_2$ -Addukte sind in Tab. 3 angegeben.

Von  $\mathbf{2b}$ ,  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{k}$  konnten ferner  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden (Tab. 4). Die Lage der Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wird durch den Ringstrom des 18- $\pi$ -Elektronensystems des Phthalocyaninrings stark beeinflusst<sup>63)</sup>. Für die Protonen des Pc-Rings wird das typische Muster eines AA'BB'-Systems bei tiefem Feld gefunden<sup>64)</sup>. Die Protonen der axial oberhalb bzw. unterhalb des Pc-Rings stehenden Liganden L werden durch diesen Ringstrom ebenfalls beeinflusst und ihre Signale hochfeldverschoben. PcFe wird deshalb auch als NMR-Shiftreagenz verwendet<sup>65)</sup>. Die Abschirmung ist für die nahe am Pc-Ring stehenden Protonen  $\text{H}^a$  deutlich stärker als für die weiter vom Pc-Ring entfernten Protonen  $\text{H}^b$ . Die Signale der substituierten Pyrazine in  $\text{PcFeL}_2$  (vgl.  $\mathbf{2}$ ) werden gegenüber dem freien Liganden um ca. 6.4 ( $\text{H}^a$ ), ca. 2.5 ( $\text{H}^b$ )

und ca. 1.6 ppm (Alkylprotonen) nach höherem Feld verschoben.  $H^a$  und  $H^{a'}$  in **2b** und **d** werden im Spektrum gerade noch aufgelöst. Das Singulett von  $H^{a'}$  fällt mit einem Zweig des Dubletts von  $H^a$  zusammen. Mit Hilfe dieser unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen in Abhängigkeit von ihrer Entfernung vom Phthalocyaninring ist eine genaue Beschreibung der Struktur der  $PcFeL_2$ -Komplexe möglich (vgl. **2**). In Lösung sind die substituierten Pyrazine stets nur über das sterisch nicht gehinderte Stickstoff-Atom an das Eisenatom des Pc-Makrocyclus gebunden. Substituenten R ( $R = CH_3, C_2H_5, Cl$ ) blockieren den  $o$ -ständigen Stickstoff. Dieses spektroskopische Ergebnis steht auch im Einklang damit, daß sich mit 2,5-Dimethyl- und Tetramethylpyrazin keine  $PcFeL_2$ -Addukte herstellen ließen.

Tab. 3.  $^1H$ -NMR-Spektren von **2b** – **e** und **k** in  $CDCl_3$ ,  $\delta$  in ppm gegen  $CDCl_3$  (7.24 ppm)<sup>a)</sup>

		$H^a/H^{a'}$	$H^b/R$	Phthalocyanin <sup>b)</sup>
<b>2b</b>	$PcFe(mepyz)_2$	1.92, d (3 Hz)/1.94, s [2H]/[2H]	6.01, s/0.95, s [2H]/[6H]	9.35 ; 8.00 [8H]; [8H]
<b>2c</b>	$PcFe(me_2pyz)_2$	1.73, s [4H]	- /0.89, s - / [12H]	9.35; 8.00 [8H]; [8H]
<b>2d</b>	$PcFe(etpyz)_2$	1.96, d (3 Hz)/1.94, s [2H]/[2H]	6.03, d (3 Hz)/1.23, q (7.5 Hz); 0.03, t (7.5 Hz) [2H]/[4H]; [6H]	9.35; 8.00 [8H]; [8H]
<b>2e</b>	$PcFe(Clpyz)_2$	2.0, breit [4H]	6.0, breit/ - [2H]	9.39; 8.06 [8H]; [8H]
<b>2k</b>	$PcFe(bzNC)_2$ <sup>c)</sup>	5.00, d (8 Hz) [4H]	6.46, t (7 Hz) [4H]	9.31; 7.98 [8H]; [8H]



a) Daten der freien Liganden siehe Lit.<sup>61,62</sup>.

b) AA'BB'-System. Signal um 9.3 ppm entspricht 2-H, um 8.0 ppm 1-H (vgl. **2**).

c)  $H^c$ : 6.73, d (7 Hz), [2H];  $H^e$ : 2.49, s [4H].

Tab. 4.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten der Komplexe **2b**, **c** und **k** in  $CDCl_3$ ,  $\delta$  in ppm gegen  $CDCl_3$  (77.0 ppm)<sup>a)</sup>

	$C^1$	Phthalocyanin		$C^4$	Ligand $C^a - C^f$
		$C^2$	$C^3$		
<b>2b</b> $PcFe(mepyz)_2$	128.3	121.2	141.6	148.0	142.1 ( $C^a$ ), 145.1 ( $C^d$ ), 140.3 ( $C^b$ ), 150.8 ( $C^c$ ), 20.3 ( $CH_3$ )
<b>2c</b> $PcFe(me_2pyz)_2$	128.1	121.2	141.5	147.9	141.7 ( $C^a$ ), 149.0 ( $C^b$ ), 20.3 ( $CH_3$ )
<b>2k</b> $PcFe(bzNC)_2$	127.7	120.9	141.2	147.0	124.0 ( $C^b$ ), 128.1 ( $C^c$ ), 127.5 ( $C^d$ ), 129.9 ( $C^e$ ), 45.0 ( $C^f$ ), 147.4 ( $C^1$ )

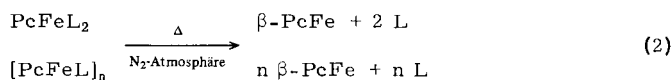
a) Daten der freien Liganden siehe Lit.<sup>62,70,71</sup>. Für die Zuordnung der C-Atome siehe **2** und Tab. 3.

Während  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für  $\text{PcFe}$ - oder  $\text{PcRu}$ -Addukte publiziert sind<sup>32,55,63,66-68</sup>), sind unseres Wissens bis vor kurzem keine  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von  $\text{PcFe}$ -Komplexen bekannt geworden. In einer neueren Publikation<sup>55</sup>) sind die chemischen Verschiebungen ( $^{13}\text{C}$ ) von  $\text{PcFeL}_2$ -Komplexen ( $\text{L} = \text{P}(\text{Bu})_3$ ;  $\text{P}(\text{OBu})_3$ ) nur getrennt nach  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen des Phthalocyaninrings und den  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen der Liganden  $\text{L}$  angegeben; eine weitere Zuordnung der Signale wurde nicht vorgenommen. Wir haben deshalb eine Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale mit Off-Resonance-Spektren von **2b** und **k** durchgeführt<sup>62</sup>).

Die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von  $\text{H}^{\text{a/a'}}$  bzw.  $\text{H}^{\text{b}}$  in **2b** führen bei einer Veränderung der Off-Resonance-Frequenz im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zu einer unterschiedlichen Änderung der reduzierten Kopplungskonstanten, und zwar umso stärker, je näher die Entkopplungsfrequenz bei der  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz des jeweiligen H-Atoms liegt<sup>69</sup>). Somit kann indirekt über die unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen im koordinierten Methylpyrazin bzw. Benzylisocyanid eine Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale vorgenommen werden.

### TG/DTG/DTA-Untersuchungen

Infolge der hohen Temperaturstabilität der Phthalocyanine unter Luftabschluss<sup>32</sup>) lassen sich die Verbindungen **1a**, **b**, **d** und **2a** – **k** thermisch zu definierten Endprodukten zersetzen:



Mit der Thermogravimetrie (TG) wird der dabei auftretende Massenverlust, verursacht durch den abgespaltenen flüchtigen Liganden  $\text{L}$ , bestimmt, die erste Ableitung gebildet (DTG) und simultan eine Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt (Tab. 5).

Alle DTA-Signale sind endotherm mit Ausnahme von **1c**. Bei **1c** ist die thermische Abspaltung des Liganden mit einer exothermen Zersetzungsreaktion des freigesetzten 1,4-Diisocyanobenzols verbunden<sup>28</sup>). Die Thermogravimetrie kann deshalb als Analysenmethode zur Ermittlung der Zusammensetzung von **1c** nicht verwendet werden.

Wird das Temperaturprogramm bei  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  beendet, so bleibt nach der Zersetzung von **1a**, **b**, **d**, **2a** – **k** (Gleichung 2)  $\beta\text{-PcFe}$  zurück (IR<sup>33</sup>), Elementaranalyse).  $\beta\text{-PcFe}$  selbst beginnt sich in Schutzgasatmosphäre ab ca.  $500^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung (nachgewiesen durch EGA) langsam und ab  $\approx 540^\circ\text{C}$  deutlich zu zersetzen. Bei ca.  $600^\circ\text{C}$  wird in der DTA eine endotherme Zersetzungsreaktion beobachtet, die mit einem deutlichen Massenverlust (TG) verbunden ist<sup>50,62</sup>). Von dem verbleibenden Rückstand ist dann kein IR-Spektrum mehr erhältlich. Noch höhere Temperaturen führen zur Bildung von  $\text{Fe}_3\text{C}$ <sup>72</sup>).

Die Thermogravimetrie erlaubt die Unterscheidung zwischen Verbindungen mit der Stöchiometrie  $\text{PcFeL}$  und  $\text{PcFeL}_2$ . Die thermische Zersetzung (Gleichung 2) des Polymeren **1a** bzw. des Monomeren **2a** führt beispielsweise zu einem Massenverlust von 12.4 bzw. 22.0%, der mit der TG gut zu unterscheiden ist. Als Beweis, daß es sich bei **1a** nicht um ein fünffach koordiniertes „ $\text{PcFe}(\text{pyz})$ “ handeln kann, lassen sich die geschilderten spektroskopischen Untersuchungen und die höhere thermische Stabilität gegenüber **2a** anführen (Tab. 5). Über eine Zunahme der thermischen Stabilität von poly-

meren gegenüber vergleichbaren monomeren Verbindungen wird auch von anderen Pyrazin- bzw. 4,4'-Bipyridin-verbrückten Systemen berichtet<sup>73,74</sup>). Die thermische Stabilität der  $\text{PcFeL}_2$ -Komplexe mit Pyridin, Pyrazin oder substituierten Pyrazinen ist etwa gleich, während **2g** und **j** mit 4,4'-Bipyridin und Piperazin als Liganden deutlich stabiler sind (Tab. 5). **2h** spaltet in der thermischen Zersetzung den dabco-Liganden in zwei ineinander übergehende Stufen ab. Das in der TG beobachtete Zwischenprodukt kann deshalb nicht rein dargestellt und seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Im Monomeren **2k** ist der Ligand Benzylisocyanid über das Kohlenstoffatom der Isocyanidgruppe an das Eisen koordiniert. Die thermische Stabilität von **2k** ist etwa mit der von **2j** vergleichbar.

Tab. 5. Thermische Stabilität von (Phthalocyaninato)eisen(II)-Komplexen. Einwaage jeweils 80–100 mg

	Komplex	Thermogravimetrische Abspaltung der Liganden <sup>a)</sup> [°C]	Sdp. Ligand [°C]
<b>1a</b>	$[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$	240–310	115
<b>1b</b>	$[\text{PcFe}(\text{bpy})]_n$	220–310	305
<b>1c</b>	$[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$	ab 220 <sup>b)</sup>	–
<b>1d</b>	$[\text{PcFe}(\text{dabco}) \cdot 1.4 \text{CHCl}_3]_n$	75–215 <sup>c)</sup> 215–315	175
<b>2a</b>	$\text{PcFe}(\text{pyz})_2$	160–245	115
<b>2b</b>	$\text{PcFe}(\text{mepyz})_2$	170–230	135
<b>2c</b>	$\text{PcFe}(\text{me}_2\text{pyz})_2$	170–245	154
<b>2d</b>	$\text{PcFe}(\text{etpyz})_2$	145–215	–
<b>2e</b>	$\text{PcFe}(\text{Clpyz})_2$	145–200	–
<b>2f</b>	$\text{PcFe}(\text{py})_2$	175–260	115
<b>2g</b>	$\text{PcFe}(\text{bpy})_2$	220–300	305
<b>2h</b>	$\text{PcFe}(\text{dabco})_2$	120–205 <sup>d)</sup> 205–265	175
<b>2i</b>	$\text{PcFe}(\text{pip})_2$	185–255	106
<b>2j</b>	$\text{PcFe}(\text{paz})_2$	205–290	146
<b>2k</b>	$\text{PcFe}(\text{bzNC})_2$	200–290	–

<sup>a)</sup> Simultane TG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500°C, Rückstand (IR)  $\beta$ -PcFe. – <sup>b)</sup> Massenverlust für **1c** 18.4%, berechnet nach Gleichung (2). Gefunden nach Erhitzen auf 500°C 15–17%. Freies 1,4-Diisocyanobenzol zersetzt sich ab 100°C unter teilweisem Massenverlust. – <sup>c)</sup> In der ersten Stufe wird  $\text{CHCl}_3$  abgespalten (<sup>1</sup>H-NMR), ab 215°C kommt die Abspaltung des Liganden hinzu. – <sup>d)</sup> Die Abspaltung des Liganden erfolgt in zwei ineinander übergehende Stufen.

Polymere mit Pyrazin oder dabco als Brückenliganden, **1a** bzw. **d**, sind thermisch stabiler als die entsprechenden Monomeren **2a** bzw. **h**. Bei diesen Verbindungen würden TG/DTA-Messungen für eine Identifizierung als Monomere bzw. Polymere ausreichen. **1b** und **c** müssen auf jeden Fall zusätzlich IR-spektroskopisch untersucht werden, um den polymeren Charakter zu bestätigen<sup>28,30</sup>). Für **1b** und **2g** werden gleiche Zersetzungstemperaturen gefunden. IR-spektroskopisch kann jedoch eine 1:1-Mischung von  $\text{PcFe}$  und  $\text{PcFe}(\text{bpy})_2$  (**2g**), die in der TG dieselbe Massenabspaltung wie das Polymere **1b** zeigen würde, ausgeschlossen werden<sup>30</sup>). Der Zerfall von **1c** führt zu

PcFe und freiem 1,4-Diisocyanobenzol, das sofort pyrolysiert und nur unvollständig flüchtig ist<sup>28</sup>). Die TG-Kurve zeigt für **1c** – im Gegensatz zu den Zersetzungskurven der übrigen Verbindungen – keinen deutlichen Endpunkt für den Massenverlust, sondern eine ständige, unspezifische Massenabnahme bis zur Endtemperatur der Messung bei ca. 500°C.

Die unter Inertgas unzersetzt flüchtigen Liganden können in einer Kühlfalle gesammelt und spektroskopisch identifiziert werden. Für lösungsmittelhaltige polymere Systeme, z. B. **1a** oder **d**, kann aus der Integration des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums das Verhältnis Lösungsmittel:axialem Ligand bestimmt und das Ergebnis mit thermogravimetrischen und elementaranalytischen Daten verglichen werden. Die Polymeren **1a2** bzw. **1a5** (vgl. Tab. 6) enthalten Benzol bzw. Chlorbenzol. Aus **1a2** wird Benzol im Temperaturbereich 90–190°C abgegeben. Bei **1a5** erstreckt sich der Chlorbenzolverlust von 120–220°C.

Tab. 6. Darstellungsbedingungen, Lösungsmittelgehalt und spezifische elektrische Leitfähigkeiten verschiedener Chargen des Polymeren **1a**

eingesetzt/ Molverhältnis	Reaktions- bedingungen		Produkt	$[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]^{\text{a}}$
PcFe(pyz) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, 24 h, 50°C	<b>1a1</b>	[PcFe(pyz)] <sub>n</sub>	2 · 10 <sup>-6</sup>
PcFe(pyz) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 24 h Rückfluß	<b>1a2</b>	[PcFe(pyz) · 1/2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>n</sub>	5 · 10 <sup>-6</sup>
PcFe(pyz) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, 24 h Rückfluß	<b>1a3</b>	[PcFe(pyz)] <sub>n</sub>	7 · 10 <sup>-6</sup>
PcFe(pyz) <sub>2</sub>	1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , 24 h, 160°C	<b>1a4</b>	[PcFe(pyz)] <sub>n</sub>	6 · 10 <sup>-6</sup>
β-PcFe + pyz/1:5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, 3 d Rückfluß	<b>1a5</b>	[PcFe(pyz) · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) <sub>x</sub> ] <sub>n</sub> <sup>b)</sup>	1–2 · 10 <sup>-5</sup>
β-PcFe + pyz/1:12	1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , 3 d Rückfluß	<b>1a6</b>	[PcFe(pyz)] <sub>n</sub>	1 · 10 <sup>-5</sup>
β-PcFe + pyz/1:50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, 25 d Rückfluß	<b>1a7</b>	[PcFe(pyz)] <sub>n</sub>	2 · 10 <sup>-6</sup>

<sup>a)</sup> Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur an gepreßten Pulvern unter 1 kbar Druck nach der 4-Kontakt-Methode. – <sup>b)</sup> Chlorbenzolgehalt variierend: x = 0.15–0.5.

Für **1d** konnte die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zur Identifizierung des eingeschlossenen CHCl<sub>3</sub>, nicht aber zur Bestimmung des CHCl<sub>3</sub>:dabco-Verhältnisses angewandt werden. Der hohe Schmelzpunkt von dabco (164°C) sowie das für die Integration ungünstige Protonenverhältnis CHCl<sub>3</sub>:dabco machen eine quantitative Bestimmung schwierig.

Polymere stellen i. a. ein Gemisch aus Makromolekülen mit unterschiedlichen Kettenlängen dar. Sind die Ketten der Polymeren relativ kurz, so können die unterschiedlich langen Ketten geringfügig unterschiedliche, aber unterscheidbare physikalische Eigenschaften haben (z. B. Zersetzungstemperatur nach Gleichung 2). Wir haben gefunden, daß die Zersetzungstemperatur der bei höherer Temperatur und mit größerem Pyrazin-Überschuß dargestellten Polymeren **1a1**–**1a7** (Tab. 6) geringfügig zunimmt. Eine genauere Aussage über die thermische Beständigkeit der Polymeren **1** ist

durch die Auswertung des DTA-Signals möglich. **1a7**, das aus  $\beta$ -PcFe mit einem fünfzigfachen Überschuß von Pyrazin in Chlorbenzol (25 Tage Rückfluß) hergestellt wurde, zeigt bei der Zersetzung nur *ein* endothermes DTA-Signal bei 290 °C. Für ein Polymeres, das bei tieferer Temperatur hergestellt wurde, z. B. **1a1**, entsteht ein breites, stufiges Signal, das man sich als eine Überlagerung von mehreren, eng beieinander liegenden DTA-Signalen vorstellen kann. Von dieser Beobachtung ausgehend schließen wir, daß die Kettenlänge und die Kristallinität der Polymeren **1a** umso größer ist, je höher die Darstellungstemperatur und je größer der Pyrazin-Überschuß im Lösungsmittel während der Synthese von **1a** ist.

### Leitfähigkeit

Spezifische elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeiten von undotiertem, quasia-dimensional polymerisiertem  $[\text{PcML}]_x$  ( $M = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}; L = \text{O}^{2-}$ )<sup>10,16</sup>, ( $M = \text{Si}^{4+}; L = |\text{C}\equiv\text{C}|^{2-}, |\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}|^{2-}, |\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}|^{2-}$ )<sup>75</sup> liegen bei Raumtemperatur um  $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nur für  $[\text{PcSiO}]_x$  werden Leitfähigkeiten von  $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  gemessen. Von (Phthalocyaninato)eisen(II) sind Leitfähigkeitswerte für Einkristalle<sup>76</sup> und Pulver<sup>77</sup> bekannt. Werte für flächig über die Benzolringe der Phthalocyaninato-Einheiten polymerisiertes PcFe wurden ebenfalls gemessen<sup>8,78</sup>.

Von polymeren Pyrazin-Verbindungen, die für einen direkten Vergleich mit dem Polymeren **1a** geeignet wären, sind bisher nur wenige Leitfähigkeitsdaten publiziert (Tab. 7).

Tab. 7. Spezifische elektrische Raumtemperatur-Leitfähigkeiten monomerer und polymerer Pyrazin-Verbindungen

Verbindung a)	$\sigma_{\text{RT}} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]^b)$	Literatur
$[\text{Ag}(\text{pyz})\text{NO}_3]_n$	$4 \cdot 10^{-10}$	79)
$[\text{Cu}(\text{pyz})\text{Cl}]_n$	$6 \cdot 10^{-10}$	79)
$\text{ClCu}(\text{pyz})\text{CuCl}$	$6 \cdot 10^{-11}$	79)
$\text{PcCo}(\text{pyz})$	$7 \cdot 10^{-12} \text{ c)}$	26)
$[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$	$1 \cdot 10^{-9} \text{ c)}$	26)
$[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n$	$< 5 \cdot 10^{-13} \text{ c)}$	diese Arbeit
$[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Cl}_2]_n$	$9 \cdot 10^{-13} \text{ c)}$	diese Arbeit
$[(\text{dmgH})_2\text{Fe}(\text{pyz})]_n$	$4 \cdot 10^{-9} \text{ c)}$	80)
$[(\text{dpgH})_2\text{Fe}(\text{pyz})]_n$	$7 \cdot 10^{-10} \text{ c)}$	80)
$[\text{taaFe}(\text{pyz})]_n$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ d)}$	73)
$\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ ( <b>2a</b> )	$2 \cdot 10^{-12} \text{ c)}$	diese Arbeit
$[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ ( <b>1a</b> )	$2 \cdot 10^{-5} \text{ d)}$	diese Arbeit

a) Abkürzungen:  $\text{Pc}^{2-}$  = Phthalocyaninato,  $\text{dmgH}^-$  = Dimethylglyoximato,  $\text{dpgH}^-$  = Diphenylglyoximato,  $\text{taa}^{2-}$  = Dibenzo-tetraaza[14]annuleno. – b) Gemessen an gepreßten Pulvern. – c) 2-Kontakt-Methode, 2 kbar Druck. – d) 4-Kontakt-Methode, 1 kbar Druck.

Um Vergleichswerte von polymeren Eisen-Pyrazin-Verbindungen messen zu können, in denen das Eisen nicht von einem makrocyclischen System umgeben ist, synthetisieren wir  $[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n$  und  $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Cl}_2]_n$  nach Literaturvorschriften<sup>81)</sup>. Beide Verbindungen zeigen keine IR-Absorption um  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , die auf endständiges Pyrazin hin-

weisen würde. Beide Komplexe enthalten somit nur verbrückendes Pyrazin<sup>30)</sup>. Das IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n$  stimmt zudem mit dem von  $[\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n$ <sup>82)</sup> überein. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist für  $[\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n$  der polymere Aufbau nachgewiesen worden<sup>83)</sup>. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt für  $[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n < 5 \cdot 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , für  $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Cl}_2]_n$  wurde  $9 \cdot 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  gemessen.

Der Vergleich des Monomeren **2a** mit den Polymeren **1a1** – **1a7** zeigt den Einfluß der polymeren Struktur auf die Leitfähigkeit. **1a** besitzt eine  $10^7$ -fach höhere Leitfähigkeit als das Monomere **2a**. Die gleiche Leitfähigkeitssteigerung wird für **2k/1c** gefunden. Aus den Werten der Tab. 6 geht hervor, daß Lösungsmiteileinschlüsse in den Polymeren **1a2** und **1a5** keinen Einfluß auf die Leitfähigkeiten haben. Trotz der sehr unterschiedlichen Darstellungsbedingungen von **1a1** – **1a7** liegen alle gemessenen Leitfähigkeiten innerhalb einer Größenordnung.

Der Brückenligand in **1d** enthält kein  $\pi$ -Elektronensystem; die Leitfähigkeit zwischen dem Monomeren **2h** und dem Polymeren **1d** unterscheidet sich nur um den Faktor 10. Dies deutet darauf hin, daß die  $\pi$ -Elektronen der Brückenliganden zu der Leitfähigkeit in den polymeren Systemen **1a** – **c** beitragen, und daß die Leitfähigkeit entlang der eindimensionalen Kettenstruktur erfolgt.

Die Leitfähigkeit in den Polymeren **1a** – **c** dürfte bevorzugt über die Brückenliganden und nicht über eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der parallel angeordneten Phthalocyaninringe erfolgen. Dafür sprechen folgende Gründe: Die Vergrößerung des interplanaren Abstands der Phthalocyaninato-Einheiten in der Polymerkette hat keinen deutlich erkennbaren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Bei **1a** sind die Phthalocyaninato-Einheiten in der Kette ca. 700 pm voneinander entfernt; eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Phthalocyaninen ist deshalb wenig wahrscheinlich. Ein weiteres Argument gegen eine solche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Phthalocyanine ist auch die Leitfähigkeit von **1c**. Obwohl der Fe – Fe-Abstand in diesen Polymeren von ca. 700 pm bei **1a** auf  $\approx 1150 \text{ pm}$  in **1c** ansteigt<sup>28)</sup>, werden für beide Polymeren dieselben Leitfähigkeiten ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) gefunden (Tab. 8).

**1b** ( $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zeigt eine ca.  $10^5$ -fach höhere Leitfähigkeit als **2g**, der Absolutwert liegt jedoch unter den Werten für **1a** und **c**. Der Fe – Fe-Abstand in **1b** sollte mit dem in **1c** vergleichbar sein<sup>28)</sup>. Für die beiden Pyridyleinheiten des bpy in **1b** gibt es verschiedene Möglichkeiten der Anordnung: beide Pyridylringe können in einer Ebene liegen<sup>84)</sup> oder auch – infolge sterischer Hinderung durch die *o*-ständigen H-Atome – verdrillt sein. Nach theoretischen Überlegungen soll dieser Verdrillungswinkel zwischen den beiden Pyridyleinheiten des verbrückenden 4,4'-Bipyridins in **1b** einen Einfluß auf den Elektronentransfer<sup>85)</sup> und somit auch auf die elektrische Leitfähigkeit haben.

Als Erklärung für die geringere Leitfähigkeit von **1b** gegenüber **1a** könnten die Beobachtungen in mixed-valence-Verbindungen des Typs  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru} - \text{L} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  herangezogen werden, bei denen der Elektronentransfer zwischen den beiden Ruthenium-Ionen über den Brückenligand  $\text{L} = 4,4'$ -Bipyridin ungünstiger ist als über  $\text{L} = \text{Pyrazin}$ <sup>86)</sup>.

Aus den Werten in Tab. 7 folgt, daß eine polymere Struktur mit Pyrazin als Brückenligand kein ausreichendes Kriterium für die Erzielung von Leitfähigkeit ist. So zeigen polymere Metall-Pyrazin-Komplexe, in denen das Metall-Ion nicht von einem makrocyclischen System umgeben ist, nur Leitfähigkeiten zwischen  $< 5 \cdot 10^{-13}$  und  $4 \cdot 10^{-10}$

$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Tab. 7).  $[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_n$  und  $[\text{Fe}(\text{pyz})\text{Cl}_2]_n$  liegen mit den Leitfähigkeiten im Bereich der am schlechtesten leitenden Monomeren **2d** und **g** (Tab. 8). Mit  $(\text{dmgH})_2^{2-}$  oder  $(\text{dpgH})_2^{2-}$ , die das Eisen(II) quadratisch-planar umgeben, steigt die Leitfähigkeit auf ca.  $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  an.  $\text{Pc}^{2-}$  und  $\text{taa}^{2-}$  als Makrocyclen in  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$  (**1a**) bzw.  $[\text{taaFe}(\text{pyz})]_n$ <sup>73)</sup>, erhöhen die Leitfähigkeit um weitere 4 Größenordnungen auf ca.  $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Tab. 8. Spezifische elektrische Gleichstrom-Dunkelleitfähigkeiten von monomeren  $\text{PcFeL}_2$ - und polymeren  $[\text{PcFeL}]_n$ -Komplexen sowie von  $\beta\text{-PcFe}$ , gemessen bei Raumtemperatur

		$\sigma_{\text{RT}} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]^{\text{a)}$
	$\beta\text{-PcFe}$	$4 \cdot 10^{-11} \text{ b)}$
<b>1a</b>	$[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ c)}$
<b>1b</b>	$[\text{PcFe}(\text{bpy})]_n$	$2 \cdot 10^{-8} \text{ b)}$
<b>1c</b>	$[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ c)}$
<b>1d</b>	$[\text{PcFe}(\text{dabco}) \cdot 1.4 \text{ CHCl}_3]_n$	$1 \cdot 10^{-9} \text{ b)}$
<b>2a</b>	$\text{PcFe}(\text{pyz})_2$	$2 \cdot 10^{-12} \text{ b)}$
<b>2b</b>	$\text{PcFe}(\text{mepyz})_2$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ b)}$
<b>2c</b>	$\text{PcFe}(\text{me}_2\text{pyz})_2$	$8 \cdot 10^{-11} \text{ b)}$
<b>2d</b>	$\text{PcFe}(\text{etpyz})_2$	$< 5 \cdot 10^{-13} \text{ b)}$
<b>2e</b>	$\text{PcFe}(\text{Clpyz})_2$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ b)}$
<b>2f</b>	$\text{PcFe}(\text{py})_2$	$7 \cdot 10^{-12} \text{ b)}$
<b>2g</b>	$\text{PcFe}(\text{bpy})_2$	$5 \cdot 10^{-13} \text{ b)}$
<b>2h</b>	$\text{PcFe}(\text{dabco})_2$	$1 \cdot 10^{-10} \text{ b)}$
<b>2i</b>	$\text{PcFe}(\text{pip})_2$	$7 \cdot 10^{-11} \text{ b)}$
<b>2j</b>	$\text{PcFe}(\text{paz})_2$	$6 \cdot 10^{-11} \text{ b)}$
<b>2k</b>	$\text{PcFe}(\text{bzNC})_2$	$2 \cdot 10^{-12} \text{ b)}$

a) Die Messung erfolgte an gepressten Pulvern unter Druck. – b) 2-Kontakt-Methode, 2 kbar. – c) 4-Kontakt-Methode, 1 kbar. Für **1a** siehe auch Tab. 6.

Wird  $\text{Fe}^{2+}$  in **1a** durch  $\text{Co}^{2+}$  ersetzt, so fällt die Leitfähigkeit wieder um den Faktor 10000 ab. Eine ähnlich starke Verminderung der Leitfähigkeit stellt man auch beim Austausch von  $\text{Fe}^{2+}$  gegen  $\text{Co}^{2+}$  in  $[(\text{dmgH})_2\text{M}(\text{pyz})]_n$  fest. Die Leitfähigkeit von  $[(\text{dmgH})_2\text{Co}(\text{pyz})]_n$  ist nicht mehr meßbar<sup>80)</sup>.

Welchen Einfluß die Kombination von Makrocyclus, Zentralmetall-Ion und  $\pi$ -Elektronen-enthaltendem Brückenligand auf die Leitfähigkeit bzw. den Leitfähigkeitsmechanismus ausübt, wird im Zusammenhang mit der Synthese weiterer polymerer Verbindungen diskutiert werden<sup>87)</sup>.

Alle bisher beschriebenen Leitfähigkeiten wurden an undotierten Verbindungen gemessen. Dotierung von **1a**<sup>59)</sup> oder **c** mit Iod, die als homogene oder heterogene Reaktion durchgeführt werden kann, führt zu  $[(\text{PcFeL})\text{I}_y]_n$  ( $\text{L} = \text{pyz}, \text{dib}$ ). Diese stabilen Verbindungen sind aufgrund unserer Untersuchungen als partiell oxidierte Polymere  $[(\text{PcFeL})^{y/5+}(\text{I}_5^-)_{y/5}]_n$  zu formulieren und zeigen Leitfähigkeiten bis zu  $0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* für finanzielle Unterstützung.



## Experimenteller Teil

Elektronenanregungsspektren: Beckman ACTA M-VII. – IR-Spektren: in Nujol oder KBr; Perkin Elmer 281 B; Pye Unicam 1000. – FIR-Spektren: PE(Polyethylen)-Preßlinge; Bruker IFS 114 c. – TG/DTG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. – Kernresonanzspektren: Bruker WH 90 ( $^1\text{H}$ , 90 MHz); Bruker WM 400 ( $^{13}\text{C}$ , 100 MHz). – Elektrische Leitfähigkeit: Konstantspannungsquelle Keithley 240 A, Strom- bzw. Spannungsmessgeräte Keithley 150 B und Keithley 177.

Die *spezifische elektrische Leitfähigkeit* wurde – in Abhängigkeit vom Meßbereich der Geräte – für schlecht leitende Proben nach der 2-Kontakt-Methode<sup>88)</sup> bei einem Druck von 2 kbar gemessen. Gut leitende Proben wurden in einer neu entwickelten 4-Kontakt-Zelle<sup>89)</sup> (Meßprinzip nach *van der Pauw*<sup>90)</sup>) unter einem Druck von 1 kbar gemessen. Die polykristallinen Proben werden dazu direkt in der jeweiligen Meßzelle zu Tabletten von 13 mm  $\varnothing$  und 0.6–1.2 mm Dicke gepreßt und sofort vermessen. Alle Proben zeigen Ohmsches Verhalten, wenn der Gleichstrom im Meßbereich  $10^{-9}$ – $10^{-3}$  A variiert wird. Dazu sind – je nach Meßmethode – Spannungen zwischen 1 und 500 V erforderlich. Die angegebenen Leitfähigkeitsdaten sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen.

### Synthesen

(Phthalocyaninato)eisen(II)<sup>91)</sup> in der  $\beta$ -Modifikation<sup>33)</sup>,  $\beta$ -PcFe, die bekannten Monomeren und Polymeren **1** und **2** sowie 1,4-Diisocyanobenzol wurden nach publizierten Methoden hergestellt<sup>23–28,40,92)</sup>. Da  $\beta$ -PcFe noch metallisches Eisen und/oder organische Verunreinigungen enthalten kann, die nach der beschriebenen Methode<sup>91)</sup> nicht entfernt werden, wurde das rohe  $\beta$ -PcFe zusätzlich jeweils 10 min mit 1 N HCl und 1 N NaOH gekocht und anschließend neutralgewaschen. Extraktion mit Aceton (12 h) und Waschen mit Diethylether vervollständigten die Reinigung. Die Ausbeute an violettglänzendem, nadelförmigem  $\beta$ -PcFe konnte auf 85% gesteigert werden (Lit.<sup>91)</sup> 50%).

Die Liganden wurden teilweise ohne weitere Reinigung eingesetzt. 4,4'-Bipyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan wurden im Hochvakuum sublimiert. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter  $\text{N}_2$  destilliert. Die Umsetzungen fanden unter  $\text{N}_2$  statt, um Nebenreaktionen zu oxigenierten Eisenphthalocyaninen zu unterbinden<sup>48–50)</sup>. Die Komplexe wurden in quantitativen Ausbeuten erhalten.

(Phthalocyaninato)- $\mu$ -(pyrazin)-eisen(II) (**1a**): Für die Darstellung von **1a** sind prinzipiell zwei Wege möglich: A) Umsetzung von  $\beta$ -PcFe mit Pyrazin im Überschuß in einem Lösungsmittel. B) Polymerisation von **2a** unter Pyrazin-Abspaltung zu **1a** in einem Lösungsmittel. Methode B kann auch extraktiv (Soxhlet) ausgeführt werden. Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung von **1a1**–**1a7** sind aus Tab. 6 zu entnehmen. Die bei den Umsetzungen erhaltenen Niederschläge werden abgesaugt, überschüssiger Ligand wird dabei mit dem jeweiligen Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird kurz mit Ethanol gewaschen. Nach Trocknen bei 80°C (**1a2**: 60°C i. Vak.) erhält man blaues, pulveriges **1a** (**1a7**: violettes, mikrokristallines Pulver).

**1a5**:  $[\text{PcFe}(\text{pyz}) \cdot 0.4 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n \text{C}_{38.4}\text{H}_{22}\text{Cl}_{0.4}\text{FeN}_{10}$  (693.5)

Ber. C 66.51 H 3.20 Cl 2.04 Fe 8.05 N 20.20

Gef. C 65.52 H 3.25 Cl 2.20 Fe 8.30 N 19.97

$\mu$ -(4,4'-Bipyridin)-(phthalocyaninato)eisen(II) (**1b**): Die Lösung von 0.344 g (2.20 mmol) 4,4'-Bipyridin in 50 ml Chlorbenzol wird mit 1.14 g (2.00 mmol)  $\beta$ -PcFe versetzt und 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Chlorbenzol und Ethanol gewaschen und bei 100°C getrocknet. **1b** fällt als blauviolett Pulver an.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{FeN}_{10}$  (724.6) Ber. C 69.62 H 3.44 N 19.33 Gef. C 67.78 H 3.29 N 18.82

$\mu$ -(1,4-Diisocyanobenzol)-(phthalocyaninato)eisen(II) (**1c**): In die Lösung von 0.141 g (1.10 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol in 70 ml Aceton werden 0.57 g (1.00 mmol)  $\beta$ -PcFe eingetragen. Dann wird 24 h unter Rückfluß gekocht, der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Nach Trocknen bei 60°C i. Vak. erhält man ein feines, schwarzblaues Pulver. – IR (KBr): 3060 (Ar–H), 2100 (C $\equiv$ N), 1610, 1595 sh, 1505, 1498 sh, 1466, 1420, 1327, 1287, 1165, 1120, 1098, 1072, 914, 838, 777, 755, 732, 645 cm<sup>-1</sup>. – FIR (PE): 572, 543, 505, 492 sh, 435, 402, 322, 300, 250, 142, 123 sh cm<sup>-1</sup>.

C<sub>40</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>10</sub> (696.5) Ber. C 68.98 H 2.89 N 20.11 Gef. C 68.59 H 2.95 N 19.95

$\mu$ -(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)-(phthalocyaninato)eisen(II)  $\times$  1.4 CHCl<sub>3</sub> (**1d**): In einer Lösung von 0.246 g (2.20 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 50 ml CHCl<sub>3</sub> (frisch getrocknet über bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) werden 1.14 g (2.00 mmol)  $\beta$ -PcFe aufgeschlämmt. Während der Umsetzung (4 d Kochen unter Rückfluß) ändert sich die Farbe der Suspension von violett nach türkis. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen und bei 60°C i. Vak. getrocknet; schuppiges, graugrünes Pulver. – IR (KBr): 3060 (Ar–H), 3000, 2960 (C–H), 1610, 1590, 1508, 1468, 1420, 1329, 1290, 1230, 1213, 1161, 1120 sh, 1115, 1093, 1078 sh, 1069, 1000, 975 sh, 910, 891, 852, 789 sh, 776, 750, 720, 660, 640 cm<sup>-1</sup>. – FIR (PE): 571, 518, 490, 440, 417, 374, 367, 320, 302, 220, 180, 170, 143, 140 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>39.4</sub>H<sub>29.4</sub>Cl<sub>4.2</sub>FeN<sub>10</sub> (847.7) Ber. C 55.83 H 3.50 Cl 17.56 N 16.52

Gef. C 56.52 H 3.57 Cl 17.52 N 16.22

(Phthalocyaninato)bis(pyrazin)eisen(II) (**2a**), Bis(2-methylpyrazin)(phthalocyaninato)eisen(II) (**2b**), Bis(2,6-dimethylpyrazin)(phthalocyaninato)eisen(II) (**2c**), Bis(2-ethylpyrazin)(phthalocyaninato)eisen(II) (**2d**), Bis(2-chlorpyrazin)(phthalocyaninato)eisen(II) (**2e**), Bis(4,4'-bipyridin)(phthalocyaninato)eisen(II) (**2g**), Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan)(phthalocyaninato)eisen(II) (**2h**) und (Phthalocyaninato)bis(piperazin)eisen(II) (**2j**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für **2a**, **g**, **h** und **j**: 1.0 mmol  $\beta$ -PcFe werden mit 30–40 mmol des Liganden in eine Glasampulle eingeschmolzen, erhitzt und im flüssigen Liganden gerührt (**2a**: 24 h, 80–100°C; **2g**: 4 h, 160°C; **2h**: 6 h, 170–175°C; **2j**: 6 h, 130–140°C). Der kalte Schmelzkuchen wird pulverisiert und der überschüssige Ligand bei 60–80°C i. Hochvak. absublimiert. Pyrazin kann aus **2a** auch mit Methanol ausgewaschen werden.

**2a**: Violette, feinkristallines Pulver.

C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>FeN<sub>12</sub> (728.6) Ber. C 65.94 H 3.32 N 23.07 Gef. C 65.48 H 3.30 N 23.11

**2g** wird mit Ethanol gewaschen. Durch 30 min Erhitzen auf 200°C im N<sub>2</sub>-Strom wird das noch vorhandene, nicht koordinierte 4,4'-Bipyridin entfernt. Graublaues Pulver.

C<sub>52</sub>H<sub>32</sub>FeN<sub>12</sub> (880.8) Ber. C 70.85 H 3.66 N 19.08 Gef. C 70.89 H 3.94 N 18.01

**2h**: Grünes, hygroskopisches Pulver. – IR (KBr): 3060, 2940, 2870 (C–H), 1608, 1599, 1508, 1463, 1420, 1326, 1289, 1161, 1120 sh, 1115, 1095, 1069, 1060 sh, 1000, 985 sh, 945, 910, 890, 840, 808, 776, 760, 749, 730, 640 cm<sup>-1</sup>. – FIR (PE): 570, 518, 444 sh, 440, 382, 323, 301, 201, 193, 178, 167, 145, 137, 126 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>FeN<sub>12</sub> · H<sub>2</sub>O (810.7) Ber. C 65.19 H 5.22 N 20.73 Gef. C 64.95 H 5.35 N 20.48

**2j**: Grünes, hygroskopisches Pulver. – IR (Nujol): 3290 (N–H), 1607, 1590, 1581 sh, 1511, 1422, 1330, 1290, 1165, 1120, 1100, 1069, 1058, 1027, 1010, 960, 940, 910, 878, 850, 822, 780, 751, 729, 718 cm<sup>-1</sup>. – FIR (PE): 640, 570, 518, 500, 466, 442, 430, 389, 326, 300, 273, 235 sh, 230, 192, 175, 160 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>FeN<sub>12</sub> · 2H<sub>2</sub>O (776.7) Ber. C 61.85 H 5.19 N 21.64 Gef. C 62.79 H 5.15 N 21.57

Chem. Ber. 116 (1983)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für 2b–e:* In 20 mmol des flüssigen Liganden wird 1.0 mmol  $\beta$ -PCFe eingerührt und die Suspension 6 h auf 120–160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, der Niederschlag mit Methanol oder Ethanol gewaschen und bei 80°C getrocknet.

**2b:** Violette Kristalle. – IR (KBr): 1607, 1586, 1502, 1479, 1463, 1454, 1420, 1390, 1378, 1328, 1300, 1287, 1162, 1155 sh, 1117, 1099, 1089, 1072 sh, 1068, 1028, 1000, 978, 944, 910, 837, 820, 778, 749, 734, 729, 654, 640  $\text{cm}^{-1}$ . – FIR (PE): 567, 538, 442, 437, 416, 326, 297, 233, 215, 199, 163, 153, 123  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{FeN}_{12}$  (756.6) Ber. C 66.67 H 3.73 N 22.21 Gef. C 66.36 H 3.65 N 22.06

**2c:** Violette Kristalle. – IR (KBr): 1610, 1590, 1530, 1508, 1467, 1421, 1370, 1328, 1289, 1161, 1118 sh, 1115, 1100, 1092, 1068, 1024, 1002, 910, 775, 750, 746 sh, 729  $\text{cm}^{-1}$ . – FIR (PE): 641, 570, 542, 518, 510 sh, 463, 441, 369, 328, 300, 232 sh, 222, 172, 149, 118  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{FeN}_{12}$  (784.7) Ber. C 67.35 H 4.11 N 21.42 Gef. C 66.93 H 4.11 N 21.44

**2d:** Violettes Pulver. – IR (Nujol): 1612, 1588, 1512, 1502, 1452, 1422, 1403, 1380, 1330, 1291, 1163, 1122, 1100, 1098, 1073 sh, 1061, 1025, 1002, 941, 911, 834, 772, 750, 728  $\text{cm}^{-1}$ . – FIR (PE): 660 sh, 639, 567, 548, 513, 439, 430 sh, 408, 368, 324, 299, 232, 205, 197, 171, 144, 140 sh  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{FeN}_{12}$  (784.7) Ber. C 67.35 H 4.11 N 21.42 Gef. C 67.24 H 4.08 N 20.91

**2e:** Feine, violette Kristalle. – IR (KBr): 3040 (Ar–H), 1608, 1589, 1567, 1559 sh, 1504, 1454, 1420, 1382, 1328, 1288, 1162, 1158, 1118 sh, 1114, 1098, 1090, 1065, 1016, 1000 sh, 945, 909, 826, 769, 750, 729  $\text{cm}^{-1}$ . – FIR (PE): 655 sh, 641, 570, 538, 520 sh, 514, 440, 424, 368, 328, 301, 232, 198, 168, 151, 145 sh, 138 sh, 121  $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}$  (797.5) Ber. C 60.25 H 2.78 Cl 8.89 N 21.08  
Gef. C 61.44 H 2.81 Cl 9.46 N 21.90

- 1) F. A. Moser und A. L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York 1963.
- 2) R. Sappok in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 18, S. 501, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 3) B. D. Berezin, Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, J. Wiley and Sons, Chichester 1981.
- 4) H. Kropf und F. Steinbach (Hrsg.), Katalyse an Phthalocyaninen, Thieme, Stuttgart 1973.
- 5) H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz und E. Zimmerhackl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 843 (1973).
- 6) W. A. Orr und S. C. Dahlberg, J. Am. Chem. Soc. 101, 2875 (1979).
- 7) R. O. Loufty und C. K. Hsiao, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 23, 237 (1982).
- 8) H. Inoue, Y. Kida und E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 184 (1967).
- 9) W. J. Kroehnke, L. E. Sutton, R. D. Joyner und M. E. Kenney, Inorg. Chem. 2, 1064 (1963).
- 10) T. J. Marks und D. W. Kalina in Extended Linear Chain Compounds (J. S. Miller, Hrsg.), Bd. 1, S. 197, Plenum Press, New York 1982.
- 11) K. Fischer und M. Hanack, Chem. Ber. 116, 1860 (1983).
- 12) B. N. Diel, T. Inabe, J. W. Lyding, K. F. Schoch jr., C. R. Kannewurf und T. J. Marks, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 23, 124 (1982).
- 13) C. W. Dirk, J. W. Lyding, K. F. Schoch jr., C. R. Kannewurf und T. J. Marks, Org. Coat. Plast. Chem. 43, 646 (1980).
- 14) A. W. Webb, P. Brant, R. S. Nohr und D. C. Weber, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 23, 127 (1982).
- 15) K. J. Wynne und R. S. Nohr, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81, 243 (1982).
- 16) J. Metz, G. Pawlowski und M. Hanack, Z. Naturforsch., Teil B 38, 378 (1983).
- 17) C. W. Dirk, E. A. Mintz, K. F. Schoch jr. und T. J. Marks, J. Macromol. Sci.-Chem. A 16, 275 (1981); L. G. Meyer und D. Wöhrle, Mater. Sci. 7, 265 (1981).
- 18) M. Hanack, F. F. Seelig und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil A 34, 983 (1979).

- 19) F. F. Seelig, Z. Naturforsch., Teil A **34**, 986 (1979).
- 20) H.-J. Schulze, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1981.
- 21) R. Taube und H. Dreus, Z. Anorg. Allg. Chem. **429**, 5 (1977).
- 22) L. J. Boucher in Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson (Hrsg.), S. 461, Plenum Press, New York 1979.
- 23) P. A. Barrett, D. A. Frye und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1938**, 1157.
- 24) B. W. Dale, R. J. P. Williams, R. P. Edwards und C. E. Johnson, Trans. Faraday Soc. **64**, 620 (1968).
- 25) D. V. Stynes, Inorg. Chem. **16**, 1170 (1977).
- 26) O. Schneider, J. Metz und M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **81**, 273 (1982).
- 27) O. Schneider und M. Hanack, Angew. Chem. **92**, 391 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 392 (1980).
- 28) O. Schneider und M. Hanack, Angew. Chem. **94**, 68 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 79 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 41.
- 29) J. Metz und M. Hanack, Nouv. J. Chim. **5**, 541 (1981).
- 30) J. Metz, O. Schneider und M. Hanack, Spectrochim. Acta, Part A **38**, 1265 (1982).
- 31) Die  $\beta$ -Modifikation ist die thermodynamisch stabilste Modifikation von PcFe. Das für die Synthesen eingesetzte PcFe fällt bei der Darstellung in der  $\beta$ -Modifikation an.
- 32) A. B. P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **7**, 27 (1965).
- 33) A. N. Sidorov und I. P. Kotlyar, Opt. Spektrosk. **11**, 175 (1961) [Chem. Abstr. **55**, 25467f (1961)].
- 34) S. A. Adeyemi, E. C. Johnson, F. J. Miller und T. J. Meyer, Inorg. Chem. **12**, 2371 (1973).
- 35) R. Taube, Pure Appl. Chem. **38**, 427 (1974).
- 36) D. N. Kendall, Anal. Chem. **25**, 382 (1953).
- 37) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda und E. Suito, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 1305 (1969).
- 38) T. Kobayashi, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 1313 (1969).
- 39) F. Cariati, F. Morazzoni und M. Zocchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1019.
- 40) M. Whalley, J. Chem. Soc. **1961**, 866.
- 41) B. W. Dale, Trans. Faraday Soc. **65**, 331 (1969).
- 42) M. J. Stillman und A. J. Thomson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **70**, 790 (1974).
- 43) G. V. Quedraogo, C. More, Y. Richard und D. Benlian, Inorg. Chem. **20**, 4387 (1981).
- 44) A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licocchia, B. S. Ramaswamy und K. Magnell, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6800 (1981).
- 45) L. Edwards und M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. **33**, 292 (1970).
- 46) B. H. Schechtman und W. E. Spicer, J. Mol. Spectrosc. **33**, 28 (1970).
- 47) H. Kuhn, Chimia **15**, 53 (1961).
- 48) C. Ercolani, G. Rossi und F. Monacelli, Inorg. Chim. Acta **44**, L215 (1980).
- 49) I. Collamati, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **17**, 69 (1981).
- 50) O. Schneider, J. Moll, M. Hanack und D. Krug in Thermal Analysis, Proc. 7th ICTA, B. Miller (Hrsg.), Bd. 2, S. 836, J. Wiley, Chichester 1982.
- 51) O. Schneider und M. Hanack, unveröffentlicht.
- 52) N. I. Bundina, O. L. Kaliya, O. L. Lebedev, E. A. Luk'yanets, G. N. Rodionova und T. M. Ivanova, Koord. Khim. **2**, 940 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 100062v (1976)].
- 53) T. Kobayashi, F. Kurokawa und N. Uyeda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **53**, 186 (1975).
- 54) B. Stymne, F. X. Sauvage und G. Wettermark, Spectrochim. Acta, Part A **36**, 397 (1980).
- 55) M. M. Doeff und D. A. Sweigart, Inorg. Chem. **20**, 1683 (1981).
- 56) J. Martinsen, M. Miller, D. Trojan und D. A. Sweigart, Inorg. Chem. **19**, 2162 (1980).
- 57) J. G. Jones und M. V. Twigg, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1709.
- 58) G. Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 59) <sup>55</sup>Eisen-MöBbauer-Spektren bestätigen ebenfalls eine oktaedrische Umgebung des Eisens in [PcFe(py<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]; B. N. Diehl, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks und L. H. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 60) J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche und M. Bünzel, Angew. Chem. **92**, 320 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 322 (1980).
- 61) C. J. Pouchert und J. R. Campbell, The Aldrich Library of NMR Spectra, Aldrich Chemical Company, Milwaukee 1974.
- 62) O. Schneider, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.
- 63) J. E. Maskasky und M. E. Kenney, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1443 (1973).
- 64) T. J. Marks und D. R. Stojakovic, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1695 (1978).

- 65) C. K. Choy, J. R. Mooney und M. E. Kenney, *J. Magn. Reson.* **35**, 1 (1979).
- 66) J. E. Maskasky, J. R. Mooney und M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2132 (1972).
- 67) J. J. Watkins und A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **14**, 2720 (1975).
- 68) N. P. Farrell, A. J. Murray, J. R. Thornback, D. H. Dolphin und B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **28**, L144 (1978).
- 69) G. Jikeli, W. Herrig und H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 323 (1974).
- 70) E. Breitmaier, G. Haas und W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR-Data*, Heyden, London 1980.
- 71) M. Matsuo, S. Matsumoto, T. Kurihara, Y. Akita, T. Watanabe und A. Ohta, *Org. Magn. Reson.* **13**, 172 (1980).
- 72) I. S. Kirin, V. Ya. Mishin und A. B. Kolyadin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **17**, 182 (1972).
- 73) J. Koch und M. Hanack, *Chem. Ber.* **116**, 2109 (1983), nachstehend.
- 74) S. Ambe und F. Ambe, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1109 (1973).
- 75) K. Mitulla und M. Hanack, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1111 (1980).
- 76) P. Day, G. Scregg und R. J. P. Williams, *Nature (London)* **197**, 589 (1963).
- 77) K. J. Beales, D. D. Eley, D. J. Hazeldine und T. F. Palmer in *Lit.*<sup>4)</sup>, S. 1.
- 78) J. R. McKellarar, J. A. Weightman und R. J. P. Williams, *Discuss. Faraday Soc.* **59**, 176 (1971).
- 79) A. Teuerstein, B. A. Feit und G. Navon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1055 (1974).
- 80) F. Kubel und J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 441 (1981).
- 81) G. Beech und C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1115.
- 82) A. Tenhunen, *Suom. Kemistil. B* **45**, 298 (1972).
- 83) P. W. Carreck, M. Goldstein, E. M. McPartlin und W. D. Unsworth, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1634.
- 84) F. Kubel und J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 272 (1982).
- 85) J. W. Lauher, *Inorg. Chim. Acta* **39**, 119 (1980).
- 86) H. Taube, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **313**, 481 (1978).
- 87) Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 88) D. Wöhrl, G. Kossmehl und G. Manecke, *Makromol. Chem.* **154**, 111 (1972).
- 89) K. Selig, W. Kobel, O. Schneider und M. Hanack, unveröffentlicht.
- 90) L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rundsch.* **20**, 230 (1958).
- 91) E. G. Meloni, L. R. Ocone und B. P. Block, *Inorg. Chem.* **6**, 424 (1967).
- 92) I. Ugi, U. Fetzter, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Angew. Chem.* **77**, 492 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 472 (1965).

[306/82]