

Polymeres (Dihydrodibenzo[*b,i*]-1,4,8,11-tetraaza-[14]annulen)eisen(II) mit Pyrazin-Brücken

Jürgen Koch 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

5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecin (H_2taa) (**3**) reagiert mit Eisen(II)-acetat in Gegenwart von Pyridin über den Pyridinkomplex **4** zu Fetaa (**5**). Mit Pyrazin entsteht aus **5** unter verschiedenen Bedingungen nur das Pyrazin-überbrückte Polymere **6**, während das instabile Monomere **7** nicht isoliert werden kann. Gegenüber **5** zeigt das Polymere **6** mit $1 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine um 10^7 erhöhte Dunkelleitfähigkeit bei Raumtemperatur.

Polymeric (Dihydrodibenzo[*b,i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene)iron(II) with Pyrazine Bridges

5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecin (H_2taa) (**3**) and ferrous acetate reacts in the presence of pyridine via the pyridine complex **4** to form Fetaa (**5**). If **5** is reacted with pyrazine under various conditions, the pyrazine bridged polymer **6** is formed as the only product. The instable monomer **7** could not be isolated. The polymer **6** shows a conductivity of $1 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature which is 10^7 times higher than that of **5**.

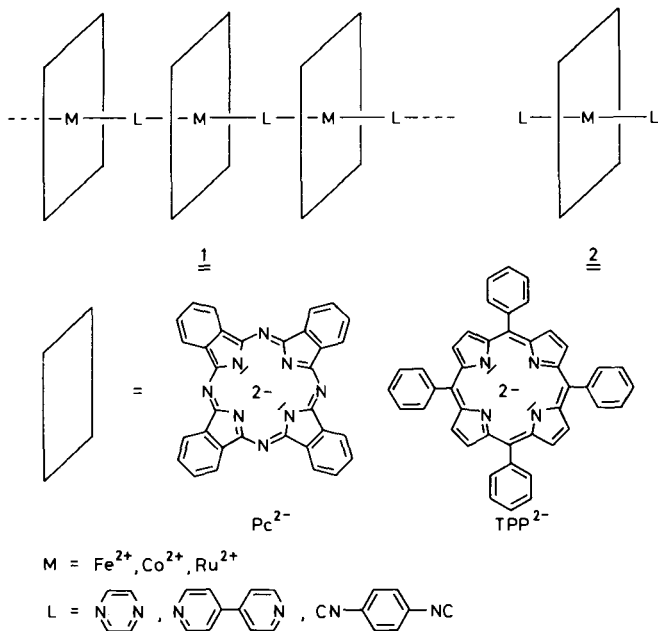
Polymere makrocyclische Metallkomplexe der Struktur **1** mit ungesättigten zweizähligen Brückenliganden L, z. B. Pyrazin, 4,4'-Bipyridin oder 1,4-Diisocyanobenzol, zeigen eine bis zu sieben Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit als die entsprechenden monomeren Verbindungen **2**.

Dies konnte von uns an (Phthalocyaninato)eisen(II)-, cobalt(II)-, -ruthenium(II)- und (Tetraphenylporphinato)eisen(II)-Verbindungen gezeigt werden^{1,2)}.

Die Metallkomplexe von 5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecin³⁾ (**3**) (vereinfacht Dihydrodibenzotetraaza[14]annulen oder H_2taa) zeigen ausgeprägte Ähnlichkeiten zu Phthalocyanin- und Porphin-Metallkomplexen (Thermostabilität⁴⁾, katalytische und Halbleitereigenschaften⁴⁾, Dotierbarkeit im Festkörper⁵⁾, Redoxeeigenschaften⁶⁾, MO-Schemata⁷⁾ und optische Spektren⁸⁾) und bieten sich deshalb als Alternative an.

Wir untersuchten, ob mit dem Eisen(II)-Komplex **5** ein zu **1** analoges Polymeres synthetisiert werden kann. Dabei interessierte besonders, ob dieses Polymere die gleichen Effekte wie das von uns beschriebene polymere (Phthalocyaninato)eisen (PcFe) mit Pyrazin als Brückenliganden $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ (**1**, $M = \text{Fe}^{2+}$; $L = \text{pyz}$) aufweist, das im Vergleich zum monomeren $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ (**2**, $M = \text{Fe}^{2+}$; $L = \text{pyz}$) ($\sigma_{RT} = 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) eine Dunkelleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ zeigt²⁾. Der Austausch des Makrocyclus Pc^{2-} gegen das einfacher gebaute taa^{2-} sollte zeigen, daß die beobachteten Leitfähigkeitssteigerungen in den polymeren Pc-Metallkomplexen mit Pyrazin als Brückenligand

nicht auf die großen parallel angeordneten Pc-Ringe zurückzuführen ist, sondern daß die Elektronenleitung über die Pyrazinbrücken erfolgen kann.



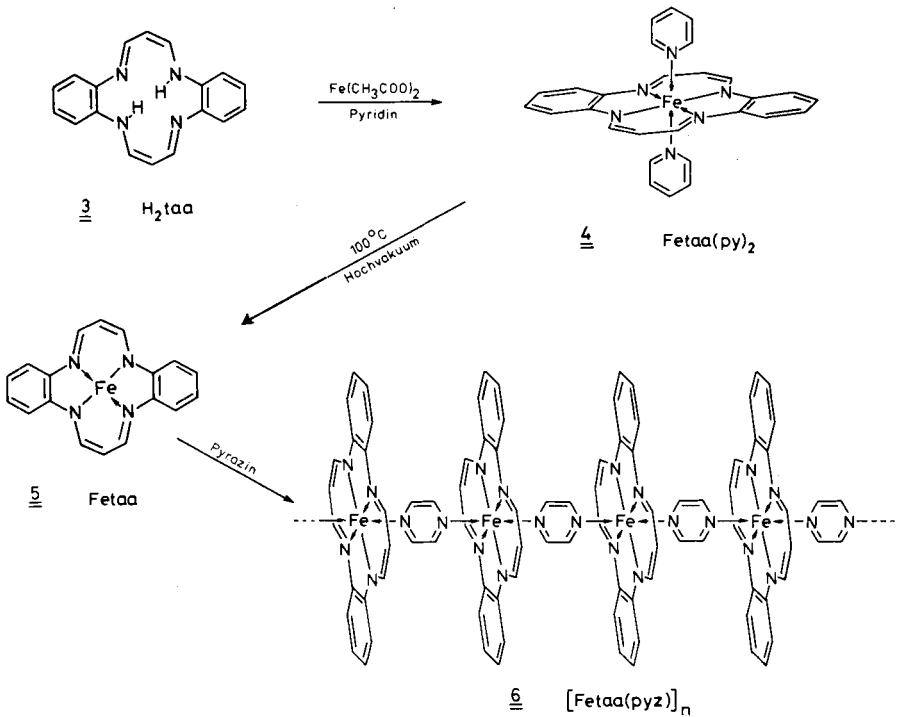
Ergebnisse

Dihydrodibenzo[*b, i*]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen (**3**) ist aus *o*-Phenylendiamin und Propinal leicht zugänglich³). Die Umsetzung von **3** mit wasserfreiem Eisen(II)-acetat in siedendem Pyridin ergab den sechsfach koordinierten Pyridinkomplex **4** in Form olivgrüner, metallisch glänzender Kristalle. Das Infrarotspektrum zeigt die für koordiniertes Pyridin typische Bande bei 690 cm^{-1} . Eine magnetische Messung ergab den erwarteten Diamagnetismus mit geringem paramagnetischem Anteil (vermutlich durch partielle Pyridin-Abspaltung unter Bildung von **5**). Die Verbindung ist nur unter einer pyridinhaltigen Atmosphäre stabil. An der Luft oder im Stickstoffstrom spaltet **4** bei Raumtemperatur langsam, ab 40°C beschleunigt, das Pyridin ab, wobei der quadratisch planare Eisenkomplex **5** entsteht. **4** ist in Pyridin etwas löslich und kann auch daraus umkristallisiert werden. In anderen Lösungsmitteln erfolgt sofort Pyridin-Abspaltung zu **5**.

Durch Erhitzen von **4** auf 100°C im Hochvakuum erhielten wir quantitativ den schon bekannten Komplex **5**^{3b)}. Sein Infrarotspektrum entspricht dem vergleichbarer Metalltetraazaannulene^{3,8)}.

Die Reaktion von **5** mit Pyrazin führt sowohl in der Pyrazin-Schmelze als auch in verschiedenen Lösungsmitteln (DMF, Acetonitril, Methanol) unabhängig von der Temperatur (-10°C bis Siedepunkt der Lösungsmittel) und unabhängig von der Pyrazin-Menge (äquimolar oder Überschuß) stets zum Polymeren **6**. Der dunkel-olivgrüne,

in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche, diamagnetische Feststoff in im Vergleich zum Pyridin-Komplex **4** bemerkenswert stabil. An der Luft zeigt **6** erst nach einigen Tagen Anzeichen einer geringfügigen Oxidation. Unter Schutzgas ist es unbegrenzt haltbar.

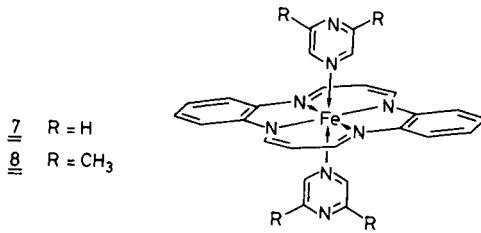


Die polymere Struktur von **6** wird durch folgende Daten gesichert: Eine kombinierte Thermogravimetrie/DTA-Messung ergab die Abspaltung von einem Mol Pyrazin zwischen 160 und 210°C. Im Infrarotspektrum von **6** tritt die zentrosymmetrische Ring-Schwingung des Pyrazins, die bei einzähniger Koordination um 1600 cm⁻¹ erscheint⁹⁾, nicht auf, da sie bei zweizähnig koordiniertem Pyrazin aus Symmetriegründen verschwindet. Auch andere IR-Banden bei 1230 und 695 cm⁻¹, die für einzähnig koordiniertes Pyrazin charakteristisch sind⁹⁾, werden nicht beobachtet. Dies muß als Beweis für den polymeren Aufbau der Verbindung angesehen werden. Die out-of-plane-C-H-Schwingung des Pyrazin-Rings in **6** ist durch die *N*-Koordination von 795 im freien Pyrazin nach 820 cm⁻¹ verschoben.

Über den Polymerisationsgrad von **6** kann noch keine Aussage gemacht werden. Beim vergleichbaren polymeren (Phthalocyaninato)- μ -(pyrazin)-eisen(II) [PcFe(py_z)]_n wurde aus der Intensität der Infrarotbanden der „Endgruppen“ ein Polymerisationsgrad über zwanzig bestimmt⁹⁾.

Wegen der Unlöslichkeit von **6** konnte kein UV-Spektrum in Lösung aufgenommen werden. Reflexionsspektren in BaSO₄-Verreibung waren nicht reproduzierbar, vermutlich, weil die Verbindung in feiner Verteilung nicht luftstabil ist.

Wie die Syntheseveruche von **6** ergaben, ist das Monomere **7** mit einzähnig koordiniertem Pyrazin nicht stabil. Es bildet sich in jedem Fall das Polymere **6** mit zweizähnig koordiniertem Brückenliganden.



Die Umsetzung von **5** mit einem Überschuß von 2,6-Dimethylpyrazin, das wegen der sterischen Abschirmung eines Stickstoffatoms nur als einzähniger Ligand fungieren kann, ergab das Monomere **8** als olivgrünen Feststoff. Dieses ist jedoch ähnlich instabil wie der Pyridin-Komplex **4**. Bereits bei Raumtemperatur erfolgt langsam Zersetzung in Dimethylpyrazin und **5**. Die diaxial koordinierten Liganden zeigen eine starke IR-Doppelbande bei 1580 und 1600 cm⁻¹.

Die Instabilität von **4** und **8** verhinderte, trotz mehrerer Versuche, die Durchführung von Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen.

Die Messungen der elektrischen Dunkelleitfähigkeit nach der *Van der Pauw*-Vierkontakt-Methode¹⁰⁾ an gepreßten polykristallinen Pulvern ergaben für verschiedene Proben von **6** spezifische Leitfähigkeiten zwischen 5 · 10⁻⁶ und 1 · 10⁻⁵ S · cm⁻¹. Wegen der Instabilität von **4** und **8** wurde als Vergleichswert die Leitfähigkeit von Fetaa (**5**) herangezogen (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Spezifische Leitfähigkeiten einiger ausgewählter Verbindungen bei 298 K

Fetaa	(5)	1 · 10 ⁻¹² S · cm ⁻¹ 4a)	*)
{Fetaa(py _z) _n }	(6)	1 · 10 ⁻⁵ S · cm ⁻¹	**)
β-FePc		4 · 10 ⁻¹¹ S · cm ⁻¹	*)
[PcFe(py _z) _n]		2 · 10 ⁻⁵ S · cm ⁻¹ 1)	**)

*) Zweikontakt-Methode; 2 kbar. – **) Vierkontakt-Methode; 1 kbar.

Tab. 1 zeigt, daß {Fetaa(py_z)_n} (**6**) die gleiche spezifische Leitfähigkeit aufweist wie [PcFe(py_z)_n] mit Phthalocyanin als makrocyclischem Liganden. Gegenüber Fetaa (**5**) wird bei **6** eine Steigerung der Leitfähigkeit um den Faktor 10⁷ und damit die gleiche Erhöhung wie zwischen β-FePc und [PcFe(py_z)_n] gefunden.

Die hier gemessenen Effekte werden, wie die schon an den PcFe-Polymeren mit verschiedenen Brückenliganden erhaltenen Ergebnisse, dahingehend interpretiert¹⁾, daß die Elektronenleitung in **1** bzw. **6** über die Pyrazinbrücken und nicht über das π-System der parallel angeordneten Makrocyclen erfolgt.

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

Experimenteller Teil

5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecin (**3**) wurde aus *o*-Phenylendiamin und Propinal erhalten³⁾. Alle Synthesen von Eisen(II)-haltigen Verbindungen wurden unter Schutzgas in getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

(5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)bis(pyridin)eisen(II) (**4**): 4.0 g (23 mmol) wasserfreies Eisen(II)-acetat und 6.0 g (20.8 mmol) **3** werden in ca. 50 ml Pyridin 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach langsamem Kühlen auf 10°C wird abfiltriert, der Rückstand mit wenig kaltem Pyridin gewaschen und bei ca. 10°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 7.5 g (72%) grüne, metallisch glänzende Kristalle. – Thermische Zersetzung: Gewichtsverlust für 2 mol Pyridin: ber. 31.6%, gef. 31.5%. – IR (Nujol): 690 cm⁻¹ (py).

(5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)eisen(II) (**5**) wird durch thermische Zersetzung von **4** bei 100°C i. Hochvak. als dunkelblauer luftempfindlicher Feststoff erhalten. Schmp. 350°C (Zers.), etwas löslich in DMF, DMSO, HMPT oder Acetonitril. IR (Nujol): 1560, 1522 (C=C, C=N, Ar), 1326 (Ar-N), 757, 748, 741 cm⁻¹ (C-H). – MS: M⁺ *m/e* = 342.

C₁₈H₁₄FeN₄ (342.2) Ber. C 63.18 H 4.12 N 16.37 Gef. C 62.97 H 4.02 N 16.34

(5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)-*μ*-(pyrazin)-eisen(II) (**6**)

a) 1.0 g (2.9 mmol) **5** wird mit einem Überschuß Pyrazin (etwa 1.5 g) bis zu dessen Schmelzpunkt erhitzt und bei dieser Temp. 18 h gerührt. Dann wird abgekühlt, der Schmelzkuchen zerkleinert und das überschüssige Pyrazin bei Raumtemp. i. Hochvak. absublimiert. Zurück bleiben 1.2 g (99%) **6** als olivgrünes Pulver.

b) 1.0 g (2.9 mmol) **5** wird mit mindestens der äquimolaren Menge (234 mg) Pyrazin in 5 ml Acetonitril, Methanol oder DMF 18 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen, Abfiltrieren und Trocknen erhält man 1.1 g (90%) **6**, das mit dem nach Methode a) hergestellten identisch ist. – Thermogravimetrie: Abspaltung von 1 mol Pyrazin zwischen 160 und 210°C. Gewichtsverlust ber. 18.9%, gef. 18.6%. – IR (Nujol): 1062, 1056, 820 cm⁻¹. – FIR (Polyethylen): 528, 498, 484, 417, 284, 237 cm⁻¹.

C₂₂H₁₈FeN₆ (422.1) Ber. C 62.56 H 4.30 N 19.91 Gef. C 62.37 H 4.43 N 19.41

(5,14-Dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)bis(2,6-dimethylpyrazin)eisen(II) (**8**) wird analog zu **6** (Methode a) durch Schmelzen von **5** mit einem Überschuß 2,6-Dimethylpyrazin und Absublimieren des überschüssigen Liganden bei Raumtemp. erhalten. – Thermische Zersetzung: Gewichtsverlust für 2 mol 2,6-Dimethylpyrazin: ber. 38.7%, gef. 39.2%. – IR (Nujol): 1600, 1580 cm⁻¹ (me-pyz).

¹⁾ O. Schneider und M. Hanack, Chem. Ber. **116**, 2088 (1983), vorstehend.

²⁾ O. Schneider und M. Hanack, Angew. Chem. **94**, 68 (1982); Angew. Chem., Int. Engl. **21**, 79 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 41; O. Schneider, J. Metz und M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **81**, 273 (1982); W. Kobel, M. Mezger und M. Hanack, unveröffentlicht; J. Metz und M. Hanack, J. Am. Chem. Soc. **105**, 828 (1983); M. Hanack, A. Datz, K. Fischer, W. Kobel, J. Koch, J. Metz, M. Mezger und O. Schneider, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **23**, 126 (1982).

³⁾ ^{3a)} H. Hiller, P. Dimroth und H. Pfitzner, Liebigs Ann. Chem. **717**, 137 (1968). – ^{3b)} R. Müller und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **176**, 2775 (1975).

⁴⁾ ^{4a)} R. Müller und D. Wöhrle, Makromol. Chem. **179**, 2161 (1978). – ^{4b)} H. Alt, H. Binder und G. Sandstede, J. Catal. **28**, 2 (1971). – ^{4c)} F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**, 353 (1973). – ^{4d)} F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller und R. Polster, Z. Naturforsch., Teil-A **28**, 1009 (1973).

⁵⁾ Y.-M. Wuu, S.-M. Peng und H. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem. **42**, 839 (1980); L.-S. Lin, T. J. Marks, C. R. Kannewurf, J. W. Lyding, M. S. McClure, M. T. Ratajack und T.-C. Whang, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 954; M. Hunziker, B. Hilti und G. Rihs, Helv. Chim. Ac-

- ta **64**, 82 (1981); *M. Hunziker, H. Loeliger, G. Rihs* und *B. Hilti*, ebenda **64**, 2544 (1981); *W. E. Hatfield*, ACS Symposium Series, Report 1980.
- ⁶⁾ *J. C. Dabrowiak, D. P. Fisher, F. C. McElroy* und *D. J. Macero*, Inorg. Chem. **18**, 2304 (1979).
- ⁷⁾ *C. L. Honeybourne*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 213; *C. L. Honeybourne*, Tetrahedron **28**, 4539 (1972).
- ⁸⁾ *K. Sakata, M. Hashimoto, N. Tagami* und *Y. Murakami*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2262 (1980).
- ⁹⁾ *J. Metz, O. Schneider* und *M. Hanack*, Spectrochim. Acta **38 A**, 1265 (1982).
- ¹⁰⁾ *L. J. Van der Pauw*, Philips Tech. Rundsch. **20**, 230 (1958); *K. Selig, W. Kobel* und *O. Schneider*, unveröffentlicht.

[307/82]