

(Phthalocyaninato)chrom(II)- und -mangan(II)-Verbindungen mit Pyridin, Pyrazin und Piperidin als axialen Liganden

Michael Hanack* und Armin Datz

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

Eingegangen am 4. Oktober 1985

(Phthalocyaninato)chrom(II) (PcCr) und -mangan(II) (PcMn) reagieren mit Pyridin (py), Pyrazin (pyz) und Piperidin (pip) zu den entsprechenden $PcML_2$ -Komplexen ($M = Cr, Mn$; $L = py, pyz, pip$), die durch ihre IR-, FIR- und UV/VIS-Spektren sowie durch thermoanalytische Methoden charakterisiert werden.

(Phthalocyaninato)chromium(II)- and -manganese(II) Compounds with Pyridine, Pyrazine, and Piperidine as Axial Ligands

(Phthalocyaninato)chromium(II) (PcCr) and -manganese(II) (PcMn) react with pyridine (py), pyrazine (pyz), and piperidine (pip) with formation of the corresponding $PcML_2$ complexes ($M = Cr, Mn$; $L = py, pyz, pip$) which are characterized by IR, FIR, and UV/VIS spectra as well as by thermoanalytical methods.

Zum Aufbau eindimensionaler Leiter eignen sich planare Phthalocyaninato(Pc)-Übergangsmetallkomplexe, deren Zentralatome axial über zweizählige Brückenliganden L zu einer linearen $PcM-L-PcM-L$ -Kette verknüpft sind¹⁾.

Die Synthesen der Polymeren $[PcFe(py)_2]_n$ ²⁾, $[PcRu(py)_2]_n$ ³⁾ und $[PcCo(py)_2]_n$ ⁴⁾ (pyz = Pyrazin) wie auch von $[PcFe(bpy)]_n$ ²⁾ (bpy = 4,4'-Bipyridin) haben gezeigt, daß koordinativ gebundene Brückenliganden stabile Koordinationspolymere mit vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten bilden. Es war deshalb naheliegend, zu untersuchen, ob auch mit den Übergangsmetallen Chrom und Mangan als Zentralatom Koordinationspolymere dargestellt werden können. Wie früher bei den Polymeren $[PcML]_n$ ($M = Fe, Ru, Co$; $L = pyz, bpy$) beschrieben, erschien auch hier zunächst die Darstellung und Untersuchung der monomeren Komplexe $PcCrL_2$ und $PcMnL_2$ sinnvoll.

Die Fähigkeit von (Phthalocyaninato)chrom- bzw. -mangan-Verbindungen stickstoffhaltige Basen axial zu koordinieren ist bekannt. So erhielten Elvidge und Lever durch Reduktion von $PcCr^{III}OH$ mit Pyridin das hexakoordinierte $PcCr^{II}(py)_2$ ⁵⁾.

Wegen der Empfindlichkeit von $PcMn(py)_2$ gegenüber Sauerstoff wurde die Zusammensetzung dieses Komplexes zunächst nur anhand der UV-Spektren postuliert⁶⁾. Die Stöchiometrie bei der Bildung von $PcMn(py)_2$ durch Koordination

von Pyridin an PcMn in einer Pyridinatmosphäre wurde durch eine thermogravimetrisch kontrollierte Abspaltung des Liganden im Vakuum bestätigt⁶.

Synthesen

Für die Darstellung von PcCrL_2 - und PcMnL_2 -Komplexen wurde reines (Phthalocyaninato)chrom(II), PcCr, und -mangan(II), PcMn, benötigt. Das in dieser Arbeit verwendete β -PcCr wurde aus Phthalonitril und Hexacarbonylchrom in 1-Chlornaphthalin bei 250°C erhalten. Diese Methode liefert ohne zusätzliche Sublimation und Extraktion β -PcCr in 40proz. Ausbeute⁷. Bereits in der Hitze fallen aus der Reaktionsmischung rotviolette Nadeln von PcCr in der β -Modifikation aus. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch gründliches Waschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln. An der Luft wird β -PcCr schnell und quantitativ zu $(\text{PcCrO})_2$ oxidiert. IR-, Raman- und Massenspektren an den Reaktionsprodukten von β -PcCr sprechen für eine dimere Struktur mit zwei Sauerstoffbrücken und vierwertigem Chrom⁸.

Bei der Sublimation von β -PcCr (300°C) an NaCl-Platten entsteht das luftstabile α -PcCr in dünnen Schichten⁹. In präparativen Mengen konnte α -PcCr durch thermische Zersetzung von $\text{PcCr}(\text{py})_2$ bei 200°C im Hochvakuum dargestellt werden. α -PcCr wandelt sich oberhalb von 350°C in die thermodynamisch stabilere β -Modifikation um.

Die IR-Spektren von α -PcCr, β -PcCr und $(\text{PcCrO})_2$ stimmen mit den Literaturdaten^{8,9} überein. Zur Unterscheidung von α -PcCr und $(\text{PcCrO})_2$ eignet sich die Bande bei 1031 cm^{-1} , die für $(\text{PcCrO})_2$ charakteristisch ist.

Die Synthese von PcMn durch Reaktion von Phthalonitril oder *o*-Cyanbenzamid mit metallischem Mangan liefert zunächst ein Produkt mit unbestimmter Zusammensetzung, das teilweise als reines PcMn sublimiert¹⁰.

Besser zur Darstellung von PcMn eignet sich die Umsetzung von Phthalonitril mit Mangan(II)-acetat in 1,2-Propanediol bei 190°C¹¹. Nach Extraktion des Rohproduktes mit Ethanol unter Schutzgas wird β -PcMn in einer Ausbeute von 40% isoliert. Zur weiteren Reinigung wurde im Hochvakuum bei 500°C sublimiert. Die so erhaltenen schwarzen Nadeln von PcMn in der β -Modifikation sind bis zu 1 cm lang und weitgehend luftstabil. β -PcMn wird aber in organischen Lösungsmitteln quantitativ zu dreiwertigen Spezies oxidiert^{12,13}.

Die Bispyridinkomplexe $\text{PcCr}(\text{py})_2$ und $\text{PcMn}(\text{py})_2$ lassen sich in größeren Mengen einfacher als oben erwähnt durch achttägiges Rühren von PcCr bzw. PcMn unter Stickstoff bei Raumtemperatur in Pyridin darstellen. Die olivgrüne Pyridinlösung von $\text{PcMn}(\text{py})_2$ wird an der Luft sofort tiefblau, wobei $(\text{PcMn}^{\text{III}}\text{py})_2\text{O} \cdot 2\text{py}$ entsteht^{14,15}.

Der $[\text{D}_5]$ Pyridin ($[\text{D}_5]\text{py}$)-Komplex $\text{PcMn}([\text{D}_5]\text{py})_2$ sowie die Piperidinkomplexe $\text{PcCr}(\text{pip})_2$ und $\text{PcMn}(\text{pip})_2$ lassen sich auf demselben Wege herstellen. Alle Produkte fallen als schwarze paramagnetische Pulver an. Die Darstellung der Pyrazin-Komplexe $\text{PcCr}(\text{pyz})_2$ und $\text{PcMn}(\text{pyz})_2$ erfolgte durch heterogene Umsetzung von PcCr bzw. PcMn mit Pyrazin in der Schmelze zwischen 60 und 80°C oder ausgehend von $\text{PcCr}(\text{py})_2$ bzw. $\text{PcMn}(\text{py})_2$ durch Ligandenaustausch in To-

luol. Der überschüssige Ligand wird nach der Reaktion durch Absublimieren im Vakuum entfernt.

Die $PcML_2$ -Komplexe ($M = Cr, Mn$ und $L = py, [D_5]py, pyz$ und pip) sind im trockenen Zustand mehrere Wochen luftstabil. In organischen Lösungsmitteln sind sie löslich, werden jedoch in Gegenwart von Sauerstoff leicht oxidiert. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften konnten keine Kernresonanzspektren erhalten werden.

IR- und FIR-Spektren

IR-Untersuchungen an dünnen sublimierten Schichten von $PcMn$, welche sich mit der Adsorption von Phenol-, Ameisensäure- und Pyridindämpfen beschäftigen, sind bereits bekannt; zugeordnet wurden lediglich die auf die adsorbierten Liganden zurückzuführenden Banden¹⁶⁾. IR-Daten von $PcCr(py)_2$ sind von *Lever* beschrieben worden, ohne daß eine Interpretation der Banden vorgenommen wurde¹⁷⁾. Wegen der Komplexität des Makrocyclus sind Bandenzuordnungen auch bei anderen PcM -Derivaten nur unvollständig gelungen.

Tab. 1. IR-Daten von α - $PcCr$, β - $PcCr$ und den monomeren Bisaddukten $PcCrL_2$ ^{a)}

α - $PcCr$	β - $PcCr$	$PcCr(pyz)_2$	$PcCr(py)_2$	$PcCr(pip)_2$
1610 w	1607 w	1610 w	1606 w	1606 w
1583 vw	1582 vw	1580 s	1600 w 1580 vw	1570 vw
1489 m	1488 s	1491 s 1485 s	1487 s 1478 s	1485 m
1474 m	1473 m	1470 s	1470 sh 1441 m	1466 vs
1420 sh 1412 w	1409 s	1414 s 1345 vw	1414 s	1418 m
1333 s	1332 vs	1332 vs	1330 s	1330 s
1286 m	1286 s	1292 m 1225 w	1291 m 1219 w	1291 m
1187 vw	1172 w			
1164 m	1163 m 1158 w 1131 vs	1166 m 1153 w	1165 m	1167 s
1120 s	1120 s 1098 m	1120 m 1100 m	1122 vs 1100 sh	1118 s
1085 s	1083 vs	1083 s	1087 m	1083 w
1064 w	1064 m	1064 w 1049 w	1068 w 1046 vw	1060 w
1000 vw	1005 vw	1011 m	1030 vw 1010 vw 990 vw	1033 w 1003 vw
950 vw	955 vw	978 vw 949 vw	947 vw	998 w 950 vw
945 vw		939 w 910 vw 903 vw	931 vw 910 vw 901 vw	940 vw 903 vw 891 vw
901 m	901 m	871 w	864 vw	871 m 865 vw
868 vw	877 w	802 m 781 w	801 vw 779 vw	803 w 779 w 773 w
803 vw	801 vw 780 m 772 w	761 s 753 s 721 vs 701 w 694 w	760 m 753 s 720 s 702 vw	768 vw 752 s 726 vs
773 sh 769 w 754 m 722 vs	754 m 731 vs 690 vw 652 vw			

a) Nujol-Verreibungen.

Vergleicht man die IR-Daten der PcCrL_2 -Derivate ($L = \text{pyz}, \text{py}, \text{pip}$) mit denen der Ausgangsverbindung PcCr (Tab. 1), so lassen sich die Banden um 725, 755, 780, 900, 1065, 1120, 1165, 1290, 1330, 1415, 1470, 1485 und 1605 cm^{-1} dem Metallmakrocyclus zuordnen.

PcMn und die PcMnL_2 -Derivate ($L = \text{pyz}; \text{py}; [\text{D}_5]\text{py}; \text{pip}$) zeigen die charakteristischen Absorptionen des PcMn -Makrocyclus um 720, 750, 775, 905, 1085, 1120, 1165, 1290, 1330, 1420, 1465, 1500 und 1605 cm^{-1} . Die Lage dieser Banden ist praktisch unabhängig von der Art des axialen Liganden (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Daten von α - PcMn , β - PcMn und den monomeren Bisaddukten $\text{PcMnL}_2^{\text{a)}$

α - PcMn	β - PcMn	$\text{PcMn}(\text{pyz})_2$	$\text{PcMn}(\text{py})_2$	$\text{PcMn}([\text{D}_5]\text{py})_2$	$\text{PcMn}(\text{pip})_2$
1606 w	1609 w	1610 w	1606 vw 1593 w	1605 vw	1601 w
1585 vw	1585 vw	1581 vw	1586 sh 1551 vw	1585 vw 1551 vw	1578 vw
1502 w	1500 m	1500 m	1501 vs 1488 m 1478 m	1501 vs 1465 m 1477 m	1501 sh 1491 m
1466 m	1465 s	1467 m	1467 s 1441 m	1465 m 1420 s	1467 s 1441 m
1420 m	1420 m	1420 sh 1414 s	1420 s	1420 s	1419 m 1355 vw
1332 s	1331 s	1333 s	1332 s	1332 s	1330 s
1290 w	1289 m 1171 vw	1289 m	1290 m	1290 m	1290 m
1163 m	1163 w	1164 s 1150 vw	1216 w 1163 s 1150 m	1162 s	1164 s
1120 s	1120 s	1120 vs	1121 vs	1123 vs 1119 s	1118 s
1082 m	1081 s	1081 s	1095 s 1085 s	1096 s 1085 s	1085 m
1055 vw	1050 vw	1063 sh	1068 m	1068 w	1047 vw
			1044 vw 1034 w	1042 vw	1034 vw
		1030 s 1011 vw 1008 vw 970 vw	1000 w	1002 vw 965 vw	1008 vw 983 vw
1002 vw	1005 vw 955 vw 949 vw	950 vw 938 vw			950 w
942 w			943 w 930 w 905 w	942 vw 930 w 905 vw	
903 vw	907 w	905 w		898 w 863 vw 840 sh 830 w	906 vw 875 vw 861 m 840 w
866 w	875 w		863 vw		
		793 w 784 vw 778 vw			804 m 778 m 772 m
772 m	776 s		770 w	770 w	
761 m	767 w	765 w	760 m	760 vw	
752 s	752 s	752 s	750 s	750 s	752 s
		732 w			
721 vs	724 vs	720 vs	721 vs	721 vs	726 vs

^{a)} Nujol-Verreibungen.

Die Banden bei 1219 und 1600 cm^{-1} im Spektrum von $\text{PcCr}(\text{py})_2$ bzw. 1216 und 1593 cm^{-1} im Spektrum von $\text{PcMn}(\text{py})_2$ konnten durch Vergleich mit dem $[\text{D}_5]$ Pyridin-Addukt $\text{PcMn}([\text{D}_5]\text{py})_2$ der C-H-in plane bending-Schwingung (ν_{9a})¹⁸⁾ bzw. der Gerüstschwingung ($\nu_{8a,b}$) zugeordnet werden (Tab. 2).

In Analogie zu $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ ¹⁹⁾ lassen sich im IR-Spektrum von $\text{PcCr}(\text{pyz})_2$ Banden bei 1580, 1225, 802 und 701 cm^{-1} dem einzähnig koordinierten pyz zuordnen.

Die für einzähnig gebundenes Pyrazin charakteristische zentrosymmetrische Ringschwingung $\nu_{(\text{pyz})}$ bei etwa 1600 cm^{-1} ist IR- und Raman-aktiv. In Komplexen mit zweizähnig gebundenem oder im freien Pyrazin ist die lokale Symmetrie des Pyrazinliganden höher und

$\nu_{(\text{pyz})}$ ist IR-inaktiv²⁰⁻²³). Die Symmetrieabhängigkeit dieser Ringschwingung bei 1600 cm^{-1} konnte zur Bestimmung des Polymerisationsgrades in $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ verwendet werden^{19,24}).

Das Spektrum von $\text{PcCr}(\text{pyz})_2$ zeigt erwartungsgemäß eine intensive Bande bei 1580 cm^{-1} , die $\nu_{(\text{pyz})}$ zugeordnet werden kann. Bei $\text{PcMn}(\text{pyz})_2$ tritt diese Absorption jedoch nur schwach auf. Eine nur geringe Intensität dieser Ringschwingung wurde auch im Spektrum der entsprechenden Cobaltverbindung $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$ beobachtet. Dies wurde damit erklärt, daß die lokale Symmetrie des Pyrazinmoleküls durch einen vergleichsweise großen Metall-N_{pyz}-Bindungsabstand nur wenig beeinflusst wird¹⁹).

Tab. 3. FIR-Daten von (Phthalocyaninato)chrom(II)- und -mangan(II)-Verbindungen

$\beta\text{-PcCr}$	107vw, 123s, 141s, 236vw, 287m, 358w, 438m, 505w, 518vw, 573w, 643vw
$\text{PcCr}(\text{pyz})_2$	132w, 157vs, 182m, 202m, 238w, 295m, 319m, 367m, 384w, 388sh, 416m, 438s, 478m, 510s, 570m, 622m, 645w
$\text{PcCr}(\text{py})_2$	129w, 148s, 199vw, 230vw, 252w, 292m, 321s, 332m, 404w, 434m, 453vw, 506m, 564m, 649vw
$\text{PcCr}(\text{pip})_2$	158s, 182w, 187sh, 204vw, 238vs, 293w, 317m, 389w, 441s, 474w, 510s, 572s, 603vw, 644w
$\beta\text{-PcMn}$	104w, 125m, 150s, 230w, 270w, 296m, 365w, 436w, 505vw, 570vw, 643vw
$\text{PcMn}(\text{pyz})_2$	134w, 166vs, 192vw, 230vw, 297sh, 300m, 350vw, 360vw, 417sh, 430s, 504w, 510m, 570m, 644vw
$\text{PcMn}(\text{py})_2$	130w, 164s, 175m, 216vw, 236w, 296m, 332s, 360w, 404w, 419vw, 440s, 510m, 570s, 618w, 642m, 650w
$\text{PcMn}(\text{pip})_2$	136m, 163vs, 197vw, 242vw, 295m, 303sh, 355vw, 370vw, 440m, 445m, 500sh, 511s, 547vw, 573s, 645vw

Die FIR-Daten von PcCr , PcMn und der entsprechenden PcML_2 -Komplexe sind in Tab. 3 zusammengestellt. Da keine FIR-Vergleichsdaten von PcCrL_2 - bzw. PcMnL_2 -Verbindungen zugänglich sind, lassen sich die Absorptionen nur zur qualitativen Unterscheidung dieser Komplexe heranziehen. FIR-Untersuchungen an verschiedenen (Phthalocyaninato)metallkomplexen PcM ($M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sind durchgeführt worden²⁵). Die Absorptionen zwischen 260 und 330 bzw. 95 und 180 cm^{-1} wurden empirisch, in Analogie zu den entsprechenden Metalloctaethylporphinen, der Metall-N_{Pc}-Schwingung bzw. der Deformationsschwingung $\delta(\text{N}_{\text{Pc}}-\text{M}-\text{N}_{\text{Pc}})$ zugeordnet. Das für $\beta\text{-PcMn}$ angegebene FIR-Spektrum²⁵) stimmt nicht mit dem von uns aufgenommenen Spektrum von sublimiertem $\beta\text{-PcMn}$ überein. Die angegebenen Bandenzuordnungen für $\nu(\text{M}-\text{N}_{\text{Pc}})$ bei 290 cm^{-1} und $\nu(\text{N}_{\text{Pc}}-\text{M}-\text{N}_{\text{Pc}})$ sind daher nicht verwendbar. In Analogie zu anderen PcM -Derivaten ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Pt}$) können jedoch die Banden um $570, 510, 435, 295$ und 235 cm^{-1} dem Makrocyclus zugeordnet werden^{26,27}).

UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren von Phthalocyaninderivaten zeigen eine typische, intensive Absorption um 700 nm (Q-Bande), die aus den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen im 18-Elektronensystem des Pc-Rings resultiert^{28,29}). Zwischen 300 und 350 nm erscheint die meist schwächere, sogenannte Soret-Bande (B).

Neben der Q- und der B-Bande treten in den Komplexen PcCrL_2 um 500 nm zusätzliche Absorptionen auf (Tab. 4). Bei den entsprechenden PcFeL_2 -Komplexen wird die Zuordnung vergleichbarer Banden zu einem Metall-Ligand-CT-Übergang kontrovers diskutiert³⁰⁻³³).

Tab. 4. UV/VIS-Daten von PcCr und PcCrL₂-Komplexen, aufgenommen in 1-Chlornaphthalin

Komplex	λ_{\max} [nm]				
PcCr	703	631			351
PcCr(py _z) ₂	681	631		527	350
PcCr(py) ₂	697	629	669 sh	505	350
PcCr(pip) ₂	689	630	657	490	345
PcMn	721	652			351
PcMn(py) ₂ ^{a)}	660	643	561	468	330

^{a)} In Pyridin.

Die Elektronenanregungsspektren von PcCr und den PcCrL₂-Komplexen wurden in stickstoffgesättigter 1-Chlornaphthalin-Lösung aufgenommen. Wegen der hohen Oxidationsempfindlichkeit von PcMnL₂-Komplexen in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wurde nur von PcMn(py)₂ in Pyridin ein Spektrum angefertigt.

Im Vergleich zu PcCr erscheinen die Q-Banden in den Spektren der PcCrL₂-Derivate geringfügig hypsochrom verschoben, wobei ihre Lage vom koordinierten Liganden beeinflusst wird. Die dem axialen Liganden zuzuschreibende Veränderung in den UV/VIS-Spektren ist jedoch zu wenig signifikant, um zusätzliche Strukturinformationen zur Charakterisierung dieser Verbindungen zu liefern.

Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse der Komplexe PcCrL₂ und PcMnL₂

Die hohe Temperaturstabilität des Phthalocyanin-Gerüsts erlaubt es, die Koordinationskomplexe PcCrL₂ und PcMnL₂ in PcCr bzw. PcMn und den Liganden L zu spalten. Zur Bestimmung der Stöchiometrie dieser Verbindungen ist die Thermogravimetrie (TG) daher besonders geeignet. Sämtliche Proben wurden unter gleichen Bedingungen vermessen (Einwaage 50–60 mg, Heizrate 2 K/min, Stickstoffstrom 20 ml/min). Nach der TG-Messung (bis 500°C) konnte der Rückstand aus den Zersetzungen der PcCrL₂- und PcMnL₂-Komplexe IR-spektroskopisch als β -PcCr bzw. β -PcMn identifiziert werden. Wird der Aufheizvorgang direkt nach der Abspaltung des Liganden abgebrochen, so erhält man PcCr und PcMn in der α -Modifikation.

Die Ergebnisse der thermischen Analysen sind in Tab. 5 dargestellt. Die Abspaltung der beiden axialen Liganden aus den Verbindungen PcCrL₂ und PcMnL₂ verläuft in einer Stufe und steht in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Bei der Umsetzung von PcCr mit Piperidin fällt zunächst PcCr(pip)_{3,7} an. Da am Zentralatom Cr nur zwei Koordinationsstellen zur Verfügung stehen, müssen 1,7 Piperidinmoleküle pro PcCr-Einheit als nicht koordiniertes Kristallsolvens vorliegen. Die TG bestätigt diese Annahme. Die Abspaltung der Piperidinmoleküle erfolgt in zwei getrennten Stufen. „1,7 pip“ werden zwischen 80 und 110°C abgegeben, die beiden chemisch gebundenen Moleküle zwischen 150 und 200°C. Beide Abspaltungen sind von einem endothermen DTA-Signal begleitet. Die primär entstehende Verbindung ist demnach als PcCr(pip)₂ · 1,7 pip zu formulieren.

Die TG liefert neben der Bestimmung des Verhältnisses PcCr:pip gleichzeitig einen Weg zur Darstellung von solvatreiem PcCr(pip)₂. Wird die TG-Messung bei einer Temperatur von 115°C abgebrochen oder erhitzt man PcCr(pip)₂ · 1,7 pip 1 h im Hochvakuum auf 110°C, so erhält man reines PcCr(pip)₂.

Tab. 5. Thermoanalytische Daten von PcML_2 -Komplexen

Verbindung	Abspaltung der axial gebundenen Liganden ^{a)}			
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber. gef. [%]		DTA-Signal T_{max} [°C]
$\text{PcCr}(\text{pyz})_2$	170–250	22.1	21.7	245
$\text{PcCr}(\text{py})_2$	180–260	21.9	22.0	250
$\text{PcCr}(\text{pip})_2$	180–250	23.6	23.1	245
$\text{PcMn}(\text{pyz})_2$	130–185	22.0	21.1	180
$\text{PcMn}(\text{py})_2$	120–185	21.9	20.0	180
$\text{PcMn}(\text{pip})_2$	150–200	23.1	22.7	195

^{a)} Alle Abspaltungen in einer Stufe und endotherm.

Ein Vergleich der thermoanalytischen Daten der dargestellten Koordinationsverbindungen PcML_2 (Tab. 5) zeigt eine höhere thermische Beständigkeit der Chrom-Komplexe. So erfolgt die Zersetzung von $\text{PcCr}(\text{py})_2$ um 70 K höher als die von $\text{PcMn}(\text{py})_2$. Eine Korrelation zwischen der thermischen Stabilität der Komplexe und der Basizität ihrer Liganden läßt sich jedoch nicht erkennen. Stark basische Liganden wie pip und py oder das schwach basische Pyrazin bilden PcCrL_2 - bzw. PcMnL_2 -Komplexe mit fast gleicher thermischer Stabilität.

Massenspektren

Wegen ihrer geringen Flüchtigkeit lassen sich massenspektroskopische Untersuchungen an Phthalocyaninen nur bei hohen Temperaturen im Probeneinlaßsystem (200–350 °C) durchführen. Die dabei eintretende Zersetzung der PcML_2 -Komplexe verhindert den massenspektroskopischen Nachweis eines $(\text{PcCrL}_2)^+$ - bzw. $(\text{PcMnL}_2)^+$ -Molekülpeaks. Lediglich die Molekül-Ionen PcCr^+ ($m/z = 564$) bzw. PcMn^+ ($m/z = 567$) und L^+ sind zu beobachten.

Während beim PcFe -System die Bildung des polymeren $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ gegenüber dem monomeren $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ eindeutig begünstigt ist²⁾, gelang die Darstellung der entsprechenden Polymeren $[\text{PcCr}(\text{pyz})]_n$ bzw. $[\text{PcMn}(\text{pyz})]_n$ nicht. Alle Versuche in Anlehnung an die Synthesevorschriften für die analogen Eisen²⁾⁻ und Cobaltpolymeren⁴⁾ ergaben ausschließlich monomere Verbindungen. Sowohl Extraktion als auch Erhitzen von $\text{PcCr}(\text{pyz})_2$ und $\text{PcMn}(\text{pyz})_2$ mit Toluol führte unter Bildung von PcCr bzw. PcMn zu einer Abspaltung des Liganden (IR). Rührt man die Monomeren $\text{PcM}(\text{pyz})_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) dagegen mehrere Tage bei Raumtemperatur in Benzol oder Chlorbenzol, so lassen sich aus der Lösung nur die Ausgangsprodukte isolieren. Auch das Rühren von PcMn mit Pyrazin im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur mit Chlorbenzol und Toluol als Lösungsmitteln führte zu keiner nachweisbaren Umsetzung. Bei höherem Pyrazinüberschuß (1:5 und 1:10) erfolgt eine teilweise Umsetzung zu $\text{PcMn}(\text{pyz})_2$. Die Darstellungsmöglichkeit von Polymeren durch thermische Zersetzung von Monomeren unter Abspaltung eines Ligandenmoleküls pro Monomereinheit (analog der Synthese von $[\text{PcRu}(\text{pyz})]_n$)³⁾ scheidet aus, da beide Liganden gleichzeitig in einer Stufe abgespalten werden.

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

Experimenteller Teil

Alle Synthesen und Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. — Geräte: IR-Spektren: Perkin-Elmer 398. — FIR-Spektren: Bruker IFS 114c. — UV/VIS-Spektren: Beckman Acta M-VII. — TG/DTG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429.

(*β-Phthalocyaninato*)chrom(II), *β-PcCr*⁷): Ein kontinuierlicher Extraktor mit Glasfritte wird mit 1.0 g (4.54 mmol) sublimiertem Hexacarbonylchrom und 20 ml Benzol aufgefüllt. 2.56 g Phthalonitril, gelöst in 150 ml 1-Chlornaphthalin, werden im Reaktionsgefäß zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluß wird die benzolische Lösung von Hexacarbonylchrom so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 235°C sinkt. Unter diesen Bedingungen verdampft das Benzol sofort, kondensiert im Kühler und löst neues Hexacarbonylchrom. Wenn alles Cr(CO)₆ gelöst ist, wird noch weitere 30 min auf 250°C erhitzt (Gesamtzeit ca. 6 h). Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und gründlich mit Benzol, danach mit wenig Aceton und mit Ether gewaschen. Das Produkt wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.07 g (42%) violette Kristalle, luftempfindlich. — MS: *m/z* (rel. Int., %) = 564 (M⁺, 10); 282 (M²⁺, 2); 91 (C₇H₇⁺, 100).

C₃₂H₁₆CrN₈ (564.5) Ber. C 68.08 H 2.86 N 19.85 Gef. C 68.81 H 2.96 N 20.18

(*α-Phthalocyaninato*)chrom(II), *α-PcCr*: PcCr(py)₂ wird 3 h i. Vak. auf 210°C erhitzt. Es entsteht ein blaues, luftstabiles Pulver. — FIR: ν [cm⁻¹] = 570, 506, 432, 325, 290, 154, 138, 120.

C₃₂H₁₆CrN₈ (564.5) Ber. C 68.08 H 2.86 N 19.85 Gef. C 66.38 H 2.57 N 18.89

(*β-Phthalocyaninato*)mangan(II), *β-PcMn*¹¹): 51.2 g (0.40 mol) Phthalonitril und 24.5 g (0.10 mol) Mangandiacetat-tetrahydrat werden zusammen in 300 ml 1,2-Propandiol 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit Wasser verdünnt, abzentrifugiert und mit Ethanol mehrmals gewaschen. Anschließend wird in einem Soxhlet 48 h mit Ethanol extrahiert und bei 100°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 23 g (40%). Zur weiteren Reinigung werden jeweils 1.0 g des Rohprodukts in einem Quarzrohr bei 490°C ca. 36 h im Hochvak. sublimiert. Ausb. 0.90 g schwarze Nadeln. — MS: *m/z* (rel. Int., %) = 567 (M⁺, 82); 284 (M²⁺, 22); 128 (C₈H₄N₂⁺, 100).

C₃₂H₁₆MnN₈ (567.5) Ber. C 67.73 H 2.84 N 19.74 Gef. C 67.84 H 2.88 N 19.87

(*α-Phthalocyaninato*)mangan(II), *α-PcMn*: 0.18 g (0.25 mmol) PcMn(py)₂ werden durch Abspaltung von Pyridin i. Vak. bei 170°C innerhalb von 2 h zu *α-PcMn* umgesetzt. Schwarzes, luftempfindliches Pulver.

C₃₂H₁₆MnN₈ (567.5) Ber. C 67.73 H 2.84 N 19.74 Gef. C 66.96 H 2.03 N 19.45

(*Phthalocyaninato*)bis(pyridin)chrom(II), *PcCr(py)₂*: *β-PcCr* wird 5 d bei Raumtemp. in Pyridin gerührt, abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

C₄₂H₂₆CrN₁₀ (643.6) Ber. C 69.80 H 3.62 N 19.46 Gef. C 68.98 H 3.76 N 19.13

(*Phthalocyaninato*)bis(piperidin)chrom(II), *PcCr(pip)₂*: *β-PcCr* wird 10 d bei Raumtemp. in Piperidin gerührt und anschließend abfiltriert. Zum Entfernen des nichtkoordinierten Piperidins wird das Produkt 2 h i. Vak. auf 110°C erhitzt.

C₄₂H₃₈CrN₁₀ (734.8) Ber. C 68.65 H 5.21 N 19.06 Gef. C 67.91 H 5.17 N 18.63

(Phthalocyaninato)bis(pyrazin)chrom(II), $PcCr(py)_2$: 2.4 g (30 mmol) Pyrazin und 0.56 g (1.0 mmol) β -PcCr werden zusammen in einem Schlenkrohr auf 70–80°C erhitzt. Die Schmelze wird 5 d gerührt, abgekühlt und das überschüssige Pyrazin i. Vak. absublimiert. Das schwarze Pulver ist luftstabil.

$C_{40}H_{24}CrN_{12}$ (724.7) Ber. C 66.29 H 3.34 N 23.19 Gef. C 65.76 H 3.20 N 23.11

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (Phthalocyaninato)mangan(II)-Addukten mit Pyridin, [D_5]Pyridin und Piperidin: 0.57 g (1.0 mmol) $PcMn$ werden in 15 ml trockenem Liganden bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgesaugt und mit Petrolether (30–50°C) gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man das Produkt als schwarzes, luftempfindliches Pulver.

(Phthalocyaninato)bis(pyridin)mangan(II), $PcMn(py)_2$

$C_{42}H_{26}MnN_{10}$ (725.7) Ber. C 69.45 H 3.60 N 19.37 Gef. C 69.38 H 2.88 N 19.10

(Phthalocyaninato)bis(piperidin)mangan(II), $PcMn(pip)_2$

$C_{42}H_{38}MnN_{10}$ (737.8) Ber. C 68.37 H 5.19 N 18.98 Gef. C 68.78 H 5.50 N 19.13

(Phthalocyaninato)bis(pyrazin)mangan(II), $PcMn(py)_2$: 2.4 g (30 mmol) Pyrazin werden in einem Schlenkrohr mit 0.57 g (1.0 mmol) β -MnPc auf 80°C erhitzt. Die Schmelze wird 3 d gerührt, abgekühlt und das überschüssige Pyrazin i. Hochvak. absublimiert.

$C_{40}H_{24}MnN_{12}$ (727.7) Ber. C 66.02 H 3.32 N 23.10 Gef. C 65.60 H 2.81 N 23.15

CAS-Registry-Nummern

$PcCr$: 14285-60-0 / $PcCr(py)_2$: 100019-70-3 / $PcCr(pip)_2$: 100019-71-4 / $PcCr(pip)_2$: 100019-72-5 / $PcMn$: 14325-24-7 / $PcMn(py)_2$: 100019-73-6 / $PcMn(pip)_2$: 77648-32-9 / $PcMn(pip)_2$: 100019-74-7 / D_2 : 7782-39-0

- ¹⁾ C. Hedtmann-Rein, U. Keppeler, X. Münz und M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **118**, 361 (1985); U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöffler und M. Hanack, Tetrahedron Lett. **1984**, 3679; J. Metz und M. Hanack, J. Am. Chem. Soc. **105**, 828 (1983); M. Hanack, Chimia **37**, 238 (1983).
- ²⁾ O. Schneider und M. Hanack, Chem. Ber. **116**, 2088 (1983).
- ³⁾ W. Kobel und M. Hanack, Inorg. Chem. **25**, 103 (1986).
- ⁴⁾ J. Metz, Dissertation, Univ. Tübingen 1981.
- ⁵⁾ J. A. Elvidge und A. B. P. Lever, Proc. Chem. Soc., London **1959**, 123.
- ⁶⁾ A. Yamamoto, L. K. Phillips und M. Calvin, Inorg. Chem. **7**, 847 (1968).
- ⁷⁾ E. G. Meloni, L. R. Ocone und B. P. Block, Inorg. Chem. **6**, 424 (1967).
- ⁸⁾ K. H. Nill, F. Wasgestan und A. Pfeil, Inorg. Chem. **18**, 546 (1979).
- ⁹⁾ C. Ercolani, C. Neri und P. Porta, Inorg. Chim. Acta **1967**, 415.
- ¹⁰⁾ R. P. Linstead, P. A. Barrett und C. E. Dent, J. Chem. Soc., London **1936**, 1719.
- ¹¹⁾ H. A. Rutter und J. D. McQueen, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 362 (1960).
- ¹²⁾ A. B. P. Lever, Adv. Inorg. Radiochem. **7**, 27 (1965).
- ¹³⁾ G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham und M. Calvin, J. Phys. Chem. **66**, 2517 (1962).
- ¹⁴⁾ H. Vogt, A. Zalkin und D. H. Templeton, Inorg. Chem. **6**, 1725 (1967).
- ¹⁵⁾ A. Datz, Dissertation, Univ. Tübingen 1985.
- ¹⁶⁾ F. X. Sauvage und M. G. DeBaker, Spectrochim. Acta, Part A **38**, 281 (1982).
- ¹⁷⁾ J. A. Elvidge und A. B. P. Lever, J. Chem. Soc. **1961**, 1257.
- ¹⁸⁾ L. Corrsin, B. J. Fax und R. C. Lord, J. Chem. Phys. **21**, 1170 (1953).
- ¹⁹⁾ J. Metz, O. Schneider und M. Hanack, Spectrochim. Acta, Part A **38**, 1265 (1982).
- ²⁰⁾ M. Goldstein und W. D. Unsworth, Spectrochim. Acta, Part A **27**, 1055 (1971).
- ²¹⁾ S. A. Adeyemi, E. C. Johnson, F. J. Miller und T. S. Meyer, Inorg. Chem. **12**, 2371 (1973).
- ²²⁾ J. Zarembowitch und L. Sebahg, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 4133 (1973).
- ²³⁾ J. Zarembowitch und L. Bobobza-Sebahg, Spectrochim. Acta **32**, 605 (1976).
- ²⁴⁾ O. Schneider, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.

- ²⁵⁾ *F. Cariati, F. Morazzoni und M. Zocchi*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1018.
²⁶⁾ *T. Kobayashi*, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 1313 (1970).
²⁷⁾ *L. Corrsin, B. J. Fax und R. C. Lord*, J. Chem. Phys. **21**, 1170 (1953).
²⁸⁾ *A. B. P. Lever*, Adv. Inorg. Radiochem. **7**, 27 (1965).
²⁹⁾ *L. J. Boucher* in *G. A. Melson* (Hrsg.), Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York 1979.
³⁰⁾ *A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licoccia, B. S. Ramaswamy und K. Magnell*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6800 (1981).
³¹⁾ *B. W. Dale*, Trans. Faraday Soc. **65**, 331 (1969).
³²⁾ *G. V. Quedrago, C. More, Y. Richard und D. Benlian*, Inorg. Chem. **20**, 4387 (1981).
³³⁾ *M. J. Stillman und A. J. Thomson*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **70**, 790 (1974).

[225/85]