

9,10-Phenanthrocyaninatoeisen(II) (PhcFe) und axial koordinierte Isocyanid-Komplexe

Michael Hanack* und Günter Renz

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

Eingegangen am 31. Oktober 1989

Key Words: 9,10-Phenanthrocyaninatoiron (II) / Isocyanide complexes / Porphyrin derivatives / Semiconductors, organic

9,10-Phenanthrocyaninatoiron(II) (PhcFe) and Axially Coordinated Isocyanide Complexes

9,10-Phenanthrocyaninatoiron(II) (PhcFe) is synthesized from 9,10-dicyanophenanthrene (3) and pentacarbonyliron. PhcFe exhibits similar spectroscopic properties (UV/VIS and Mößbauer spectra) and similar oxidation potentials as 1,2-Naphthalocyaninatoiron(II) (1,2-NcFe) and Phthalocyan-

inatoiron(II) (PcFe). Isocyanides RNC (R = *t*Bu, cHx, Bzl, Me₂Ph) react with PhcFe to form the corresponding bisaxially substituted 9,10-phenanthrocyaninatoiron(II) compounds 4–7. Reaction of PhcFe with 1,4-diisocyanobenzene (dib) yields the bridged complex [PhcFe(dib)]_n.

Unsere Untersuchungen über makrocyclische Übergangsmetallkomplexe (MacM) als organische Halbleiter haben gezeigt, daß den elektronischen Eigenschaften des Makrocyclus für die elektrische Leitfähigkeit der von uns dargestellten Koordinationspolymeren – MacM–L–MacM– eine ausschlaggebende Bedeutung zukommt. So besteht ein charakteristischer Unterschied in den Oxidationspotentialen von Phthalocyaninato-(PcM-) und Tetrabenzoporphyrinato-(TBPM-)Übergangsmetallkomplexen, ebenso von Naphthalocyaninato-(NcM-) und Tetranaphthoporphyrinato-(TNPM-)Übergangsmetallkomplexen. Die strukturisomeren Naphthalocyaninatoeisen-Komplexe unterscheiden sich in ihren Oxidationspotentialen, 2,3-NcFe besitzt im Vergleich zum 1,2-NcFe ein wesentlich niedrigeres Oxidationspotential für den Makrocyclus^{1–4)}.

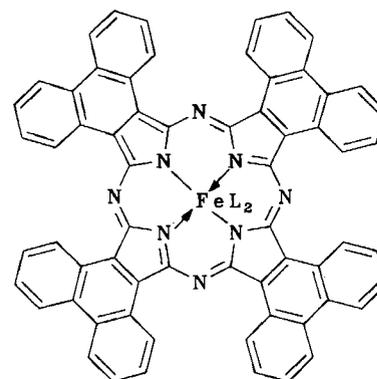
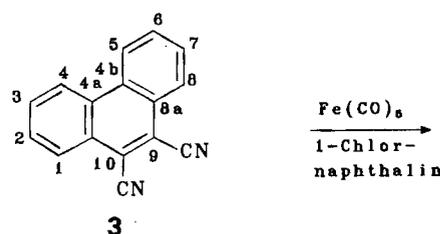
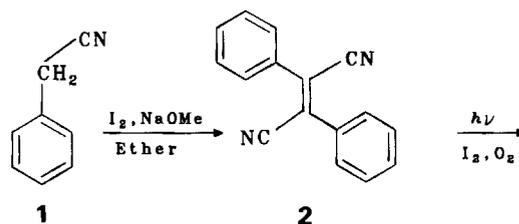
Da 1,2-NcFe und 2,3-NcFe charakteristische Unterschiede in ihren elektronischen Strukturen aufweisen⁴⁾, haben wir ein weiteres angular anelliertes System, das 9,10-Phenanthrocyaninatoeisen(II) (PhcFe), dargestellt und dessen Eigenschaften mit denen von 1,2-NcFe und 2,3-NcFe verglichen. PhcFe ist, wie das 1,2-NcFe⁴⁾, ein angular Benzokondensiertes Derivat des Phthalocyanins. Dies läßt ähnliche elektronische Verhältnisse vermuten. Anders als beim 1,2-NcFe sind für PhcFe jedoch keine Isomeren möglich.

Wir berichten über die Synthese und Charakterisierung von PhcFe sowie über dessen Koordination mit Isocyaniden L = R–NC [R = *tert*-Butyl- (*t*BuNC), Cyclohexyl- (cHxNC), Benzyl- (BzlNC), 2,6-Dimethylphenylisocyanid (Me₂PhNC)] und Diisocyanobenzol (dib). Die Eigenschaften der gewonnenen PhcFeL₂-Komplexe und der überbrückten Verbindung [PhcFe(dib)]_n werden mit denen der entsprechenden 1,2- und 2,3-NcFe-Derivate verglichen.

Synthese von 9,10-Phenanthrocyaninatoeisen(II) (PhcFe)

PhcFe wird bei 220–250°C aus Dicyanophenanthren (3) und Eisenpentacarbonyl in 1-Chlornaphthalin mit kataly-

Schema. Synthese von 45H,47H-Tetraphenanthro[9,10-b:9',10'-g:9'',10''-l:9''',10'''-q]porphyrinatoeisen [(Phenanthrocyaninatoeisen (PhcFe))



L	-	<i>t</i> BuNC	cHxNC	BzlNC	Me ₂ PhNC
	PhcFe	4	5	6	7

tischen Mengen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) dargestellt (Schema). 9,10-Dicyanophenanthren (3) ist literaturbekannt⁵⁾: Ausgehend von Phenylacetonitril (1) wird durch oxidative Kupplung mit Methanolat und Iod zunächst *trans*-Dicyanostilben (2) gewonnen, das photochemisch in Gegenwart von Iod und Sauerstoff zu 9,10-Dicyanophenanthren (3) cyclisiert wird. Das schwarzgrüne PhcFe wird auch durch Umsetzung von Fe(ac)₂ in geschmolzenem 9,10-Dicyanophenanthren (3) erhalten.

PhcFe ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Das UV-Spektrum muß daher in Pyridin aufgenommen werden. Durch Koordination des Pyridins erhält man den löslichen Bis(pyridin)-Komplex PhcFepy₂. Der Kurvenverlauf des UV-Spektrums mit intensiver Soret- und Q-Bande entspricht den charakteristischen Absorptionen von Metallphthalocyaninen und -naphthalocyaninen in Pyridin. Die Bandenmaxima von PhcFepy₂ stimmen bis auf eine kleine bathochrome Verschiebung der Soret-Bande fast genau mit den Absorptionsmaxima von 1,2-NcFepy₂ überein (Tab. 1). Dies läßt auf eine ähnliche elektronische Struktur beider Verbindungen schließen.

Tab. 1. UV/VIS-Daten von PhcFe, 1,2-NcFe und 2,3-NcFe (in Pyridin)

Verbindung	λ_{\max} [nm]			
PhcFe	335	365	602	664
2,3-NcFe ²⁾		380	667	745
1,2-NcFe ⁴⁾		356	602	664

Das IR-Spektrum von PhcFe zeigt eine gute Übereinstimmung mit anderen PhcM-Komplexen⁶⁾. Charakteristische Banden, die z. T. auch in den axial koordinierten Komplexen wiedergefunden werden, erscheinen bei $\tilde{\nu} = 1429, 1227, 1156, 1111, 995, 762$ und 738 cm^{-1} .

Im FD-Massenspektrum (in Pyridin, M⁺-Peak bei $m/z = 968$) wird keine Fragmentierung registriert. Die hohe thermische Stabilität des PhcFe wird durch die thermische Analyse (TA) bestätigt. Bis 600°C werden keine Veränderungen beobachtet. PhcFe ist damit thermisch stabiler als PcFe⁷⁾.

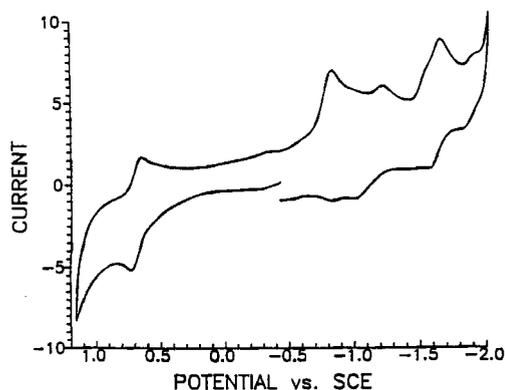


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von PhcFe (in Pyridin)

Tab. 2. CV-Daten von PhcFe und ähnlichen makrocyclischen Eisen-Komplexen (in Pyridin/Bu₄NClO₄ vs. SCE [V])

Verbindung	Oxidation		Reduktion		
	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^3$	$E_{1/2}^4$	$E_{1/2}^5$
PhcFe	— ^{*)}	0,68 ^{†)}	-0,94 ^{‡)}	-1,14 ^{‡)}	-1,63 ^{‡)}
1,2-NcFe ^{4, 8)}	1,01 ^{‡)}	0,68 ^{†)}	-0,95 ^{‡)}	-1,21 ^{‡)}	-1,80 ^{‡)}
2,3-NcFe ⁸⁾	0,81 ^{‡)}	0,43 ^{†)}	-1,09 ^{‡)}	-1,32 ^{‡)}	-1,86 ^{‡)}
PcFe ⁸⁾	1,10 ^{‡)}	0,69 ^{†)}	-1,09 ^{‡)}	-1,39 ^{‡)}	-1,93 ^{‡)}
TBPFe ⁸⁾	0,82 ^{‡)}	0,34 ^{†)}	-0,90 ^{‡)}	-1,59 ^{‡)}	-1,87 ^{‡)}
2,3-TNPF ⁸⁾	0,61 ^{‡)}	0,15 ^{†)}	-0,90 ^{‡)}	-1,49 ^{‡)}	-1,87 ^{‡)}
Zuordnung	Mc(-2)/ Mc(-1)	Fe(II)/ Fe(III)	Fe(I)/ Fe(II)	Mc(-3)/ Mc(-2)	Mc(-4)/ Mc(-3)

^{*)} Außerhalb des Meßbereichs. — ^{‡)} Quasireversibler Elektronentransfer. — ^{†)} Reversibler Elektronentransfer.

Das Cyclovoltammogramm von PhcFe ist in Abb. 1 gezeigt, die CV-Daten von PhcFe werden mit denen anderer makrocyclischer Eisen-Komplexe in Tab. 2 verglichen.

Im Reduktionsbereich zeigen alle aufgeführten Makrocyclen drei Reduktionspeaks. Für die Reduktionspotentiale ergibt sich die Reihenfolge PhcFe > 1,2-NcFe > 2,3-NcFe > PcFe. PhcFe ist von diesen Verbindungen am leichtesten zu reduzieren. Das zweite und dritte Reduktionspotential, die dem Makrocyclen zugeschrieben werden, haben den niedrigsten Wert. Für das erste Oxidationspotential, $E_{1/2}^2$, der Oxidation von Fe^{+II} zu Fe^{+III}, weisen PhcFe, 1,2-NcFe und PcFe annähernd den gleichen Wert auf. Dagegen ist 2,3-NcFe leichter oxidierbar ($E_{1/2}^2$ ist um 250 mV kleiner). Das zweite Oxidationspotential, $E_{1/2}^1$, wird dem Makrocyclen zugeordnet und zeigt ebenfalls den niedrigsten Wert. Die enge Orbitalwechselwirkung von Makrocyclen und Zentralmetall läßt ein entsprechendes Verhalten erwarten.

Die Absenkung des Oxidationspotentials durch Erweiterung des π -Elektronensystems bei Anellierung zusätzlicher Benzol-Ringe an das Phthalocyanin wird damit nur beim 2,3-NcFe gefunden, während sich 1,2-NcFe und PhcFe wie PcFe verhalten. Ähnliche Eigenschaften werden auch in der Reihe der Porphyrine gefunden (Tab. 2). Tetrabenzoporphyrine (TBP) sind leichter oxidierbar als Phthalocyanine. Beim 2,3-Tetranaphthoporphyrin (2,3-TNP) ist das Oxidationspotential noch geringer^{3a)}.

Die Isomerieverschiebung im Mößbauer-Spektrum (Abb. 2) von PhcFe hat einen ähnlichen Wert wie bei anderen makrocyclischen Eisen-Verbindungen (Tab. 3). Aus

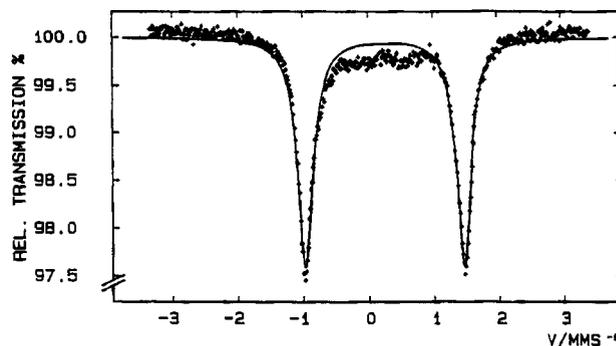


Abb. 2. Mößbauer-Spektrum von PhcFe

Tab. 3. Mößbauer-Daten von PhcFe, 1,2-NcFe, 2,3-NcFe und PcFe

Verbindung	δ [mm/s] ^{a)}	dE_Q [mm/s]
PhcFe	0.36	2.43
1,2-NcFe ⁴⁾	0.35	2.59
2,3-NcFe ^{9, 10)}	0.36	2.21
PcFe ¹¹⁾	0.38	2.58

^{a)} δ bezogen auf Eisen.

dem Vergleich der Quadrupolaufspaltung dE_Q geht hervor, daß nur das 2,3-NcFe einen deutlich kleineren Wert aufweist. Beim 2,3-NcFe unterscheidet sich damit die Ladungsdichteverteilung um das Eisen-Atom charakteristisch.

Die spektroskopischen Untersuchungen lassen deutlich erkennen, daß das HOMO-LUMO-System des Pc bei angularer Kondensation von einem (1,2-NcFe) oder zwei (PhcFe) Benzol-Ringen kaum, bei linearer Kondensation (2,3-NcFe) dagegen stark beeinflusst wird.

Darstellung und Charakterisierung monomerer Isocyanid-Komplexe PhcFe(RNC)₂

Ebenso wie PcFe, 1,2- und 2,3-NcFe reagiert auch PhcFe leicht mit Isocyaniden zu bisaxialen Isocyanid-Komplexen PhcFe(RNC)₂. Die Umsetzung von PhcFe zu den Isocyanid-Komplexen erfolgt im Überschuß des freien Liganden. Liganden, die bei Raumtemperatur fest sind, können in der Schmelze oder in einem geeigneten Lösungsmittel koordiniert werden. Nach der Aufarbeitung werden luftstabile Komplexe erhalten, die als mikrokristalline, schwarzgrüne Pulver anfallen. PhcFe wurde in die Verbindungen PhcFe(*t*BuNC)₂ (4), PhcFe(*c*HxNC)₂ (5), PhcFe(BzINC)₂ (6) und PhcFe(Me₂PhNC)₂ (7) übergeführt. 4–7 wurden durch NMR-, IR-, UV-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Elementaranalyse charakterisiert.

Charakterisierung der Komplexe 4–7

¹H-NMR-Spektren

Obwohl die Koordination mit Isocyaniden die Löslichkeit des PhcFe verbessert, ist sie im Vergleich mit PcFe- oder 1,2-NcFe-Isocyanid-Komplexen wegen des größeren Makrocyclus (Phc) geringer. Aus diesem Grund können von PhcFe(*t*BuNC)₂ (4) und PhcFe(*c*HxNC)₂ (5) nur schlechte, von PhcFe(BzINC)₂ (6) gar keine Spektren erhalten werden.

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten (δ) der Isocyanid-Komplexe PhcFeL₂ 4, 5 und 7 (in CDCl₃)

PhcFeL ₂ L =	Ligand	Mac ^{a)}			
		1-H	2-H	3-H	4-H
<i>t</i> BuNC (4)	–0.4 (d, 18H, CH ₃)	11.49	7.99	8.29	9.11
<i>c</i> HxNC (5)	–0.5 bis +1.5 (m, 22H)	11.48	7.99	8.28	9.11
Me ₂ PhNC (7)	0.34 (s, 12H, CH ₃) 5.99 (d, 4H, H _b) 6.27 (t, 2H, H _c)	11.48	8.00	8.28	9.11

^{a)} Die Numerierung der Atome erfolgt analog zu 9,10-Dicyanophenanthren (3) (s. Schema).

PhcFe(Me₂PhNC)₂ (7) weist die größte Stabilität und Löslichkeit auf. Die Lagen der Banden der ¹H-NMR-Spektren von 4, 5 und 7 sind, soweit sie erkennbar waren, in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die Zuordnung der Protonen der Isocyanid-Liganden erfolgt analog zu früher beschriebenen PcFe-Derivaten¹²⁾. Für die Protonen des Makrocyclus wird die Zuordnung exemplarisch an PhcFe(Me₂PhNC)₂ (7) vorgenommen¹³⁾.

¹³C-NMR-Spektren

Nur PhcFe(Me₂PhNC)₂ (7) ist stabil und löslich genug, um ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht zu werden. Die Zuordnung der Signale ist erschwert, da die vier tertiären und vier quartären Signale des Makrocyclus mit denen des Liganden vermischt sind. Die aromatischen C-Atome des Liganden können jedoch durch Vergleich mit den entsprechenden PcFe-¹²⁾ und NcFe-Isocyanid-Komplexen^{2b)} lokalisiert werden (Tab. 5).

Tab. 5. ¹³C-NMR-Daten (δ) von Me₂PhNC in Komplexen mit verschiedenen Eisen-Makrocyclen (in CDCl₃)

Verbindung	C-Atome von Me ₂ PhNC (=L)					
	CH ₃	C–N \equiv C	C(<i>m</i>)	C(<i>p</i>)	C–CH ₃	C \equiv N–C
Me ₄ -1,2-NcFeL ₂ ⁴⁾	16.5	–	126.4	127.6	133.2	–
<i>t</i> Bu ₄ -1,2-NcFeL ₂ ⁴⁾	16.5	124.3	126.4	127.5	133.3	156.2
Ph ₄ -1,2-NcFeL ₂ ⁴⁾	16.5	–	126.5	127.7	133.3	155.8
PhcFeL ₂	16.5	124.2	126.5	127.7	133.3	154.6
PcFeL ₂ ¹²⁾	16.3	123.6	126.5	127.7	133.3	158.0

Für die Zuordnung der C-Atome des Makrocyclus kann teilweise auf Werte beim *t*Bu₄-1,2-NcFe(*t*BuNC)₂ zurückgegriffen werden⁴⁾. So entsprechen die Signale bei $\delta = 149.1$ (C=N) und 137.0 (C-10) nahezu den Werten, die man für *t*Bu₄-1,2-NcFe(*t*BuNC)₂ erhält⁴⁾ (Bezeichnung der C-Atome s. Schema). Auf Grund der Symmetrie von PhcFe liegen in den Pyrrol-Ringen nur zwei unterschiedliche quartäre C-Atome vor. Die Signale bei $\delta = 128.6$ (C-10a) und 131.5 (C-4a) stimmen ebenfalls gut mit entsprechenden Werten in der genannten Vergleichsverbindung überein. Größere Probleme bereitet die Zuordnung der tertiären C-Atome, da die Signallagen mit denen im Spektrum von *t*Bu₄-1,2-NcFe(*t*BuNC)₂⁴⁾ nicht mehr übereinstimmen. Deren Zuordnung, basierend auf dem Vergleich mit *t*Bu₄-1,2-NcFe(*t*BuNC)₂, ist nicht gesichert. Insbesondere die Signallagen um $\delta = 128$ (C-2, C-3, C-4) können vertauscht sein.

Festkörper-NMR-Spektren (CP/MAS)

Für Phthalocyaninatometall- und verwandte Verbindungen liegen bisher nur wenige CP/MAS-Spektren vor, so daß nur wenige Vergleichsdaten zur Verfügung stehen. Das CP/MAS-Spektrum von PhcFe(*t*BuNC)₂ (4) zeigt vier breite Signale, von denen drei zugeordnet werden können: Das Signal bei $\delta = 28$ für die *tert*-Butyl-Gruppe des Liganden ist in guter Übereinstimmung mit dem von PcFe(*t*BuNC)₂, dessen ¹³C-NMR-Spektrum in Lösung aufgenommen wer-

den kann^{8, 14}). Die restlichen Signale stammen vom Makrocyclen und lassen sich durch einen Vergleich mit dem Spektrum von $\text{PhcFe}(\text{Me}_2\text{PhNC})_2$ (7) zuordnen (das Signal bei $\delta = 155$ stammt von C-1, das Signal bei $\delta = 136$ von C-2). Ein weiterer starker Peak bei $\delta = 128$ enthält die Signale der anderen makrocyclischen C-Atome.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Isocyanid-Komplexe PhcFeL_2 weisen neben den starken Absorptionen der NC-Gruppe die charakteristischen Banden des PhcFe auf (s. Exp. Teil). Aus der Verschiebung der NC-Valenzschwingung gegenüber der des freien Liganden können Rückschlüsse auf die π -Akzeptoranteile der Fe-C-Bindung gezogen werden. In Tab. 6 sind die Daten der NC-Valenzschwingungen mit den vergleichbaren Daten der Isocyanid-Komplexe von 1,2-NcFe, 2,3-NcFe und PcFe zusammengestellt.

Tab. 6. NC-Valenzfrequenzen [cm^{-1}] der Isocyanid-Komplexe von PhcFeL_2 , 1,2-NcFeL₂, 2,3-NcFeL₂ und PcFeL₂

L	PhcFeL_2	1,2-NcFeL ₂ ⁴⁾	2,3-NcFeL ₂ ²⁾	PcFeL ₂ ¹²⁾	freier
cHxNC	2157 ^{K)}	2155 ^{N)}	2164 ^{N)}	2157 ^{N)}	2138 ^{F)}
tBuNC	2148 ^{K)}	2140 ^{N)}	2147 ^{N)}	2150 ^{N)}	2138 ^{F)}
BzINC	2156 ^{K)}	2153 ^{N)}	2166 ^{N)}	2165 ^{N)}	2146 ^{F)}
Me ₂ PhNC	2130 ^{K)}	2129 ^{N)}	—	2122 ^{N)}	2122 ^{N)}

F) Film. — K) KBr. — N) Nujol.

In allen Fällen wird ein Anstieg der NC-Valenzfrequenz bei Koordination des Liganden an das Eisen-Atom beobachtet. Ein starker π -Rückbindungsanteil der M-C-Bindung kann bei den Komplexen der verwendeten Isocyanide ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der Makrocyclen untereinander ist wegen der z. T. im Fehlerbereich liegenden Verschiebungsdifferenz und wegen der unterschiedlichen Probenpräparation nicht möglich. Die verschiedenen Isocyanid-Liganden üben bei den untersuchten Makrocyclen jeweils einen ähnlichen Einfluß auf das Zentralmetall und damit auf die π -Akzeptorbindung vom Metall zum Isocyanid-Liganden aus.

UV/VIS-Spektren

Durch die Vergrößerung des π -Elektronensystems beim Übergang von Pc zu Nc bzw. zu Phc ist eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zu erwarten. Dies läßt sich aber nicht immer beobachten (Tab. 7).

Während die Soret-Bande bei allen Isocyanid-Komplexen der Benzo-kondensierten Phthalocyanine gegenüber den unsubstituierten PcFeL₂ bathochrom um ungefähr 30 nm verschoben ist, verhält sich die Q-Bande sehr unterschiedlich. Das Q-Bandenmaximum der angular Benzo-kondensierten Verbindungen (PhcFeL_2 und 1,2-NcFeL₂) ist mit dem von PcFeL₂ nahezu identisch. Dagegen wird bei linearer Anellierung (2,3-NcFeL₂) eine bathochrome Verschiebung der Q-Bande um 100 nm gefunden¹⁵⁾. Eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen wird nicht nur von Pc bzw. 1,2-Nc

Tab. 7. UV/VIS-Daten (λ_{max} [nm]) der Isocyanid-Komplexe PhcFeL_2 im Vergleich mit 1,2-NcFeL₂, 2,3-NcFeL₂ und PcFeL₂ (in CHCl_3)

MacFeL ₂	L	Soret-Bande	Q-Bande
PhcFeL_2	tBuNC	363	598
	cHxNC	364	599
	BzINC	362	598
	Me ₂ PhNC	360	599
1,2-NcFeL ₂ ⁴⁾	tBuNC	353	594
	cHxNC	355	595
	BzINC	354	595
	Me ₂ PhNC	356	602
2,3-NcFeL ₂ ²⁾	tBuNC	359	670
	cHxNC	359	670
	BzINC	355	670
PcFeL_2 ¹²⁾	tBuNC	326	598
	cHxNC	325	598
	Me ₂ PhNC	325	595

zu 2,3-Nc gefunden, sondern auch bei den entsprechenden Porphyrin-Derivaten: von TBP bzw. 1,2-TNP zu 2,3-TNP¹⁶⁾. Eine angular Kondensation hat offensichtlich nur geringen Einfluß auf das HOMO/LUMO-System des inneren 18- π -Elektronenaromaten, während bei linearer Kondensation die Erweiterung des π -Elektronensystems durch die Rotverschiebung der Q-Bande deutlich erkennbar ist.

Thermische Analysen

Bei der thermischen Analyse der Isocyanid-Komplexe liegt der gefundene Massenverlust infolge ihrer nur geringen thermischen Stabilität meist unter dem berechneten Wert (Tab. 8). Der tBuNC-Ligand läßt sich am leichtesten abspalten.

Tab. 8. TG-Daten der Isocyanid-Komplexe PhcFeL_2 4–7

PhcFeL_2	L	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust Ber./Gef. (%)	DTA-Signal T_{max} [°C]
4	tBuNC	140–240	14.6/13.5	207 ^{a)}
5	cHxNC	140–260	18.4/17.3	200 ^{a)} 233 ^{a)}
6	BzINC	190–270	19.5/18.3	251 ^{a)}
7	Me ₂ PhNC	160–270	21.3/20.2	213 ^{a)}

a) Endotherm.

Darstellung von (μ -1,4-Diisocyanobenzol)phenanthrenocyaninatoeisen(II) [$\text{PhcFe}(\text{dib})_n$]

Die leichte Koordinierbarkeit von Isocyaniden an PhcFe legt die Verwendung von zweizähligen Isocyaniden, z. B. von 1,4-Diisocyanobenzol (dib), nahe. Die Umsetzung zum überbrückten Komplex [$\text{PhcFe}(\text{dib})_n$] erfolgt analog zu anderen, von uns beschriebenen überbrückten makrocyclischen Metallkomplexen¹⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von PhcFe mit dib in Chloroform · [$\text{PhcFe}(\text{dib})_n$] fällt als

schwarzgrünes, luftstabiles und in organischen Solvenzien unlösliches Pulver an.

Das ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von $[\text{PhcFe}(\text{dib})]_n$ ähnelt dem von $\text{PhcFe}(\text{tBuNC})_2$ (4). Man beobachtet drei Signale im aromatischen Bereich, für die die für 4 getroffene Zuordnung übernommen wird. Die gegenüber 4 leicht hochfeldverschobenen Signale deuten auf eine Wechselwirkung zwischen den verbrückten cofacialen Makrocyclen hin¹⁷. Für die C-Atome des Liganden werden keine Signale beobachtet. Wahrscheinlich werden sie durch die breiten Peaks der makrocyclischen C-Atome überdeckt.

Das IR-Spektrum zeigt eine intensive NC-Absorption bei $\tilde{\nu} = 2090\text{ cm}^{-1}$. Diese ebenfalls bei $[\text{1,2-NcFe}(\text{dib})]_n$ gefundene starke Verschiebung der NC-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen⁴ weist auf eine starke π -Rückbindung vom Metall zum Liganden hin, verursacht durch dessen zweifache Koordination. Neben der NC-Valenzschwingung erkennt man im Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1226, 1156, 1123$ und 992 cm^{-1} die charakteristischen Schwingungen des PhcFe .

Obwohl das UV-Spektrum von $[\text{PhcFe}(\text{dib})]_n$ (Nujol-Verreibung) relativ breite Banden zeigt, lassen sich die Bandenlagen der Soret- ($\lambda_{\text{max}} = 392\text{ nm}$) und der Q-Bande ($\lambda_{\text{max}} = 683\text{ nm}$) bestimmen. Im Vergleich zu den monomeren Isocyanid-Komplexen von PhcFe erfährt also sowohl die Soret- als auch die Q-Bande einen bathochromen Shift um ca. 30 nm. Eine solche Verschiebung wird auch bei $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ gefunden¹⁸.

Die thermische Analyse zeigt mit einem Maximum bei 279°C eine scharfe Abspaltung des Liganden. Danach wird ein weiterer Massenverlust registriert, der auf den Zerfall nicht absublimerter Ligandenmoleküle zurückzuführen ist. Der Makrocyclus ist bei dieser Temperatur noch stabil. Der Abspaltungsbereich erstreckt sich von 245 bis ca. 450°C . Mit 9.5% liegt der gefundene Massenverlust unter dem berechneten Wert (11.7%) für eine 1:1-Verbindung. Damit ist das Vorliegen einer 1:2-Verbindung, d. h. eines monomeren $\text{PhcFe}(\text{dib})_2$ -Komplexes unwahrscheinlich.

Die elektrische Pulverleitfähigkeit von $[\text{PhcFe}(\text{dib})]_n$ liegt mit $4 \times 10^{-12}\text{ S/cm}$ im untersten Halbleiterbereich. Im Gegensatz dazu zeigt sowohl $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ mit 2×10^{-5} , besonders aber $[\text{2,3-NcFe}(\text{dib})]_n$ mit $2 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ eine höhere Leitfähigkeit. Das gegenüber 2,3-NcFe vergleichsweise hohe Oxidationspotential von PhcFe verhindert eine Dotierung mit Luftsauerstoff auch in der entsprechenden überbrückten Verbindung, so daß $[\text{PhcFe}(\text{dib})]_n$ praktisch kein Halbleiterverhalten zeigt.

$[\text{PhcFe}(\text{dib})]_n$ läßt sich mit Iod oxidativ dotieren, wobei die maximale Dotierung zu $[\text{PhcFe}(\text{dib})\text{I}_{3,0}]_n$ führt. Diese Verbindung zeigt eine Leitfähigkeit von $3 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ und damit einen Leitfähigkeitsanstieg gegenüber der nicht dotierten Verbindung um neun Zehnerpotenzen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 398, Bruker IFS 48. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WH 90 (90 MHz für ^1H , 22.6 für ^{13}C), Bruker AC 250 (250 MHz für ^1H , 62.5 MHz für ^{13}C), Bruker WM 400 (400 MHz für ^1H , 100 MHz für ^{13}C). — MS: Varian MAT 711 (70 eV). — UV/VIS:

Perkin-Elmer Lambda 5. — TG/DTG/DTA: Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429. — Cyclische Voltammetrie: PAR 273 (EG & G); Pt-Scheibenelektrode (Arbeitselektrode), Pt-Draht (Gegenelektrode) und Ag-Draht (Bezugselektrode); die Verbindungen wurden als ges. Lösungen in Pyridin/0.1 N Tetrabutylammoniumperchlorat bei Raumtemp. unter Stickstoff vermessen. — ^{57}Fe -Mößbauer: Elscint AME-30, CMTE MCD 301/8k. — Elementaranalysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyzer 1104, 1106. — Alle Umsetzungen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff ausgeführt.

trans-Dicyanostilben (2): 18.4 g (800 mmol) Natrium werden in 300 ml absol. Methanol gelöst. Die Lösung wird auf -15°C abgekühlt und innerhalb von 45 min zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von 101.6 g (800 mmol) Iod und 46.8 g (400 mmol) Benzylcyanid (1) in 1.5 l absol. Ether getropft. Während der Zugabe der Methanolat-Lösung wird die Lösung zunächst gelb, später grün. Man rührt noch 0.5 h bei Raumtemp., versetzt anschließend mit Wasser und saugt das ausgefallene Produkt ab. Das Filtrat wird zunächst mit wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) wird der Ether i. Vak. entfernt, der Rückstand mit dem vorher abgetrennten Produkt vereinigt und aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 18.0 g (20%) 2 als schwachgelbe Kristalle, Schmp. 155°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$ (CH), 2220 (CN), 1596, 1579, 1495, 1447, 1250, 1022, 1005, 920, 755, 693. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.45\text{--}7.61$ (m, 6H), 7.72–7.89 (m, 4H). — MS: m/z (%) = 230 (100) [M^+], 215 (30), 203 (30) [$\text{M}^+ - \text{HCN}$], 202 (26), 175 (11), 127 (4), 114 (5), 101 (10), 88 (15), 51 (10).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (230.3) Ber. C 83.5 H 4.4 N 12.2
Gef. C 84.2 H 4.4 N 12.0

9,10-Dicyanophenanthren (3): 3.2 g (13.2 mmol) *trans*-Dicyanostilben (2) wird mit wenig Iod in 500 ml Chloroform suspendiert. Es wird 5–7 h mit einer Hg-Tauchlampe (150 Watt) belichtet und gleichzeitig Luft eingeleitet. Man saugt die ausgefallenen Kristalle ab, engt das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und kristallisiert den Rückstand in Aceton um; Ausb. 1.7 g (53%) 3 als gelbliche Kristalladeln, Schmp. 275°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3091\text{ cm}^{-1}$, 3066 (CH), 2227 (CN), 1609, 1522, 1448, 1377, 1354, 1233, 1166, 764, 721. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 306\text{ nm}$, 318, 359. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.90$ (m, 2H, 2-, 3-H), 8.38, 8.75 („d“, $2 \times 1\text{H}$, 1-, 4-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 115.0$ (C-10), 116.8 (CN), 123.3 (C-4), 127.3 (C-1), 127.7 (C-10a), 129.2 (C-2), 131.1 (C-3), 131.3 (C-4a). — MS: m/z (%) = 228 (100) [M^+], 201 (18) [$\text{M}^+ - \text{HCN}$], 174 (7) [$\text{M} - 2\text{HCN}$], 100 (10).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2$ (228.3) Ber. C 84.2 H 3.5 N 12.3
Gef. C 84.2 H 3.5 N 12.1

45 H, 47 H-Tetraphenanthro[9,10-b:9',10'-g:9'',10''-l:9''',10'''-q]-porphyrazinatoeisen [(Phenanthrenocyaninato)eisen, PhcFe]

a) Aus 9,10-Dicyanophenanthren (3) und Eisenpentacarbonyl: 1.50 g (6.57 mmol) 9,10-Dicyanophenanthren (3), werden in 15 ml 1-Chlornaphthalin suspendiert und mit 5 Tropfen DBU versetzt. Man heizt auf 180°C und tropft langsam 0.75 g (0.50 ml, 3.80 mmol) Eisenpentacarbonyl, gelöst in 5 ml 1-Chlornaphthalin, hinzu. Es wird 4 h bei 230°C umgesetzt, nach dem Abkühlen Toluol zugeben und der ausgefallene Niederschlag abzentrifugiert. Nach dem Waschen mit Ether, Aceton und Ethanol wird das Rohprodukt erst in 1 N HCl, dann in 1 N NaOH-Lösung zum Sieden erhitzt, anschließend nochmals gewaschen (nacheinander mit Wasser, Ethanol, Ether und Toluol) und im Soxhlet-Extraktor so lange mit Chloroform extrahiert, bis das Extraktionsmittel farblos abläuft. Nach dem Trocknen des Rückstands i. Vak. bei 130°C erhält man 1.22 g (77%) PhcFe als schwarzes Pulver. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3081\text{ cm}^{-1}$,

1612, 1577, 1492, 1445, 1429, 1341, 1315, 1290, 1227, 1156, 1111, 1042, 995, 887, 762, 738, 718, 692. — UV: s. Tab. 1. — MS: m/z (%) = 968 [M⁺]. — CV: s. Tab. 2. — ⁵⁷Fe-MöBbauer: s. Tab. 3.

C₆₄H₃₂FeN₈ (968.9) Ber. C 79.3 H 3.3 N 11.6
Gef. C 78.2 H 3.4 N 10.8

b) Aus 9,10-Dicyanophenanthren (3) und Eisen(II)-acetat: 1.00 g (4.38 mmol) 9,10-Dicyanophenanthren (3) werden mit 0.50 g (2.90 mmol) Eisen(II)-acetat innig vermischt, mit 5 Tropfen DBU versetzt und unter N₂ in einer Ampulle abgeschmolzen. Nachdem 5 h auf 320°C erhitzt worden ist, wird abgekühlt, geöffnet und das Rohprodukt mit Aceton gewaschen. Nach der weiteren Aufarbeitung (s. o.) erhält man 0.82 g (77%) PhcFe.

Bis(tert-butylisocyanid)(phenanthrenocyaninato)eisen [PhcFe-(tBuNC)₂, 4], Bis(cyclohexylisocyanid)(phenanthrenocyaninato)eisen [PhcFe(cHxNC)₂, 5] und Bis(benzylisocyanid)(phenanthrenocyaninato)eisen [PhcFe(BzINC)₂, 6]: 970 mg (1 mmol) Phenanthrenocyaninatoeisen (PhcFe) werden mit dem 20fachen molaren Überschuss des flüssigen Liganden bei 60°C gerührt. Nach 24–28 h wird die Reaktionsmischung in 30 ml Methanol aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol und Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. werden 4, 5 und 6 als schwarzgrüne Pulver erhalten; Ausb. 70–85%. — UV (CHCl₃): s. Tab. 7. — ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 4. — TG: s. Tab. 8.

4: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3081 cm⁻¹, 2978, 2148, 1653, 1611, 1578, 1491, 1445, 1428, 1289, 1269, 1226, 1156, 1124, 1110, 992, 885, 835, 768, 746, 690, 624.

C₇₄H₅₀FeN₁₀ (1135.1) Ber. C 78.3 H 4.4 N 12.3
Gef. C 76.9 H 4.4 N 11.7

5: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 2934, 2854, 2157, 1611, 1492, 1447, 1428, 1322, 1226, 1156, 1124, 1111, 992, 884, 835, 767, 746, 722, 690.

C₇₈H₅₄FeN₁₀ (1187.2) Ber. C 78.9 H 4.6 N 11.8
Gef. C 77.5 H 4.9 N 10.5

6: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2159, 1612, 1579, 1492, 1444, 1428, 1289, 1227, 1156, 1123, 1111, 992, 884, 835, 795, 767, 747, 721, 691.

C₃₀H₄₆FeN₁₀ (1203.2) Ber. C 79.9 H 3.9 N 11.6
Gef. C 80.0 H 4.1 N 11.2

Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)(phenanthrenocyaninato)eisen [PhcFe(Me₂PhNC)₂, 7]: 97 mg (0.1 mmol) Phenanthrenocyaninatoeisen (PhcFe) werden mit 105–131 mg (0.8–1.0 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid in 5 ml Chloroform suspendiert und bei 60°C 48 h gerührt. Anschließend wird das Chloroform i. Vak. entfernt und das überschüssige 2,6-Dimethylphenylisocyanid i. Hochvak. absublimiert. Das Rohprodukt wird mit Methanol ausgewaschen und chromatographisch (Kieselgel; Chloroform) gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Trocknen i. Vak. bei 60°C erhält man 7 als schwarzgrünes Pulver; Ausb. 68–90 mg (60–80%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3081 cm⁻¹, 2921, 2130, 1493, 1428, 1227, 1156, 1124, 1111, 992, 884, 835, 767, 746, 723, 690. — UV (CHCl₃): s. Tab. 7. — ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 4. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 123.6 (C-1), 127.2 (C-3), 127.6 (C-2), 128.3 (C-4), 128.6 (C-10a), 131.5 (C-4a),

137.0 (C-10), 149.1 (CN); ¹³C-NMR-Daten von Me₂PhNC: s. Tab. 5. — TG: s. Tab. 8.

C₈₂H₅₀FeN₁₀ (1231.2) Ber. C 80.0 H 4.1 N 11.4
Gef. C 81.1 H 4.3 N 10.6

(μ -1,4-Diisocyanobenzol)(phenanthrenocyaninato)eisen(II), [PhcFe(dib)]_n: 97 mg (0.1 mmol) Phenanthrenocyaninatoeisen (PhcFe) und 80–100 mg (0.6–0.8 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol werden 48 h in 15 ml Chloroform zum Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol, Aceton, Ether und Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. (bei 50°C) erhält man 82–99 mg (75–90%) schwarzgrünes Pulver.

C₇₂H₃₆FeN₁₀ (1097.0) Ber. C 78.8 H 3.3 N 12.8
Gef. C 77.5 H 3.5 N 11.9

Dotierung von (μ -1,4-Diisocyanobenzol)(phenanthrenocyaninato)eisen(II) mit Iod: 1 Äquiv. [PhcFe(dib)]_n wird mit 1–5 Äquiv. Iod unter Zusatz weniger Tropfen Benzol in einem Mörser so lange verrieben bis das Benzol verdampft ist. Man wiederholt den Vorgang noch zweimal und sublimiert überschüssiges Iod i. Vak. ab. Die maximale Dotierung führt zu [PhcFe(dib)I_{3.0}]_n.

CAS-Registry-Nummern

1: 613-90-1 / 2: 2450-55-7 / 3: 2510-54-5 / 4: 125451-78-7 / 5: 125451-79-8 / 6: 125451-80-1 / 7: 125454-81-2 / [PhcFe(dib)]_n: 125454-82-3 / PhcFe: 125454-83-4 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / [PhcFe(dib)I_{3.0}]_n: 125451-85-6 / PhcFe[⊕]: 125451-86-7 / PhcFe[⊖]: 125451-87-8

- 1) ^{1a)} M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Metzger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers* (T. Skotheim, Ed.), Marcel Dekker, New York 1986. — ^{1b)} M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115.
- 2) ^{2a)} S. Deger, M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **27** (1986) 347. — ^{2b)} S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* **13** (1986) 319.
- 3) ^{3a)} M. Rein, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1601. — ^{3b)} M. Hanack, G. Renz, J. Strähle, S. Schmid, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1479.
- 4) M. Hanack, G. Renz, J. Strähle, S. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 5) M. V. Sargent, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2222.
- 6) E. V. Blackburn, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 176.
- 7) S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* **13** (1986) 319.
- 8) M. Hanack, A. Lange, M. Rein, R. Behnisch, G. Renz, A. Leverenz, *Synth. Met.* **29** (1989) F1.
- 9) S. Deger, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1986.
- 10) L. A. Schechtmann, *Dissertation*, Case Western Univ., Evanston, 1983.
- 11) A. Lange, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1988.
- 12) U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2095.
- 13) G. Renz, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1989.
- 14) U. Keppeler, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1985.
- 15) Vgl. auch S. A. Mikhailenko, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **39** (1969) 2554; *J. Gen. Chem. USSR* **39** (1969) 2495; *Chem. Abstr.* **72** (1970) 112780x.
- 16) V. N. Kopranenkov, A. M. Vorotnikov, S. N. Dashkevich, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **55** (1985) 900; *J. Gen. Chem. USSR* **55** (1985) 803; *Chem. Abstr.* **103** (1985) 47233p.
- 17) U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363.
- 18) O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.

[359/89]