

(Tetracyannaphthalocyaninato)eisen(II) mit Isocyaniden als axialen Liganden[☆]

Michael Hanack* und Ronald Großhans

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

Eingegangen am 30. November 1991

Key Words: (Tetracyanonaphthalocyaninato)iron(II) / Isocyanide complexes / Semiconductors, organic / Iron complexes

(Tetracyanonaphthalocyaninato)iron(II) with Isocyanides as Axial Ligands

(Tetracyanonaphthalocyaninato)iron(II) [(CN)₄-2,3-NcFe; **6**] is obtained by treating 2,3,6-tricyanonaphthalene (**5**) with iron(II) acetate. Compound **5** is synthesized according to the route given in Scheme 1. The mononuclear bisaxial isocyanide complexes (CN)₄-2,3-NcFeL₂ **7–9** with L = *t*BuNC, *c*HxNC and AdNC as well as the bridged complex [(CN)₄-2,3-NcFe(dib)]_n (**10**) are formed as stable compounds by treating **6** with the neat ligands L. The spectroscopic properties of the complexes

are described and compared with the analogous compounds (CN)₄PcFeL₂, 2,3-NcFeL₂, 1,2-NcFeL₂, and with PcFeL₂. The bridged complex [(CN)₄-2,3-NcFe(dib)]_n (**10**) exhibits only poor semiconducting properties as compared to [2,3-NcFe(dib)]_n. The oligomer **10** can be doped with iodine, and the resulting product [(CN)₄-2,3-NcFe(dib)I_{1,4}]_n shows a powder conductivity $\sigma_{RT} = 2 \times 10^{-5}$ S/cm at room temperature.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über verbrückte makrocyclische Übergangsmetallkomplexe MacM–L–MacM–... [Mac = Phthalocyanin, substituiertes Phthalocyanin (Pc), 1,2- oder 2,3-Naphthalocyanin (1,2- oder 2,3-Nc), M = z. B. Fe, Ru, Os, Co; L = z. B. Pyrazin (pyz), *p*-Diisocyanbenzol (dib) oder Tetrazin (tz)] und die Untersuchung ihrer Halbleitereigenschaften^[1] wenden wir uns in dieser Arbeit einem (Naphthalocyaninato)eisen-Derivat zu, das mit stark elektronenziehenden Gruppen substituiert ist.

Wir haben zeigen können^[1,2], daß die elektrischen Eigenschaften der überbrückten makrocyclischen Metallkomplexe von den drei Bauelementen Makrocyclus (Mac), dem zentralen Übergangsmetallatom (M) und dem Brückenliganden (L) bestimmt werden, wobei dem Oxidationspotential des Makrocyclus eine zentrale Bedeutung zukommt. So besteht z. B. ein charakteristischer Unterschied in den Oxidationspotentialen von Phthalocyaninato-(Pc-) und 2,3-Naphthalocyaninato-(2,3-Nc-) Übergangsmetallkomplexen: 2,3-NcFe zeigt niedrigere Oxidationspotentiale als entsprechendes PcFe^[3a]. Stark elektronenziehende Substituenten, z. B. eine Cyan-Gruppe, erhöhen sowohl das Oxidationspotential des Makrocyclus als auch das des zentralen Metallatoms^[4], was wir am Beispiel von (Tetracyanonaphthalocyaninato)eisen [(CN)₄PcFe] gezeigt haben. Höhere Oxidationspotentiale bewirken eine Verringerung der Leitfähigkeiten der entsprechenden überbrückten Phthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexe. Alle überbrückten Systeme [(CN)₄PcFeL]_n zeigen im Vergleich zu den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen [PcFe(L)]_n deutlich schlechtere Halbleitereigenschaften^[4]. Infolge des niedrigen Oxidationspotentials von 2,3-NcFe werden die entsprechenden überbrückten Koordinationspolymere [2,3-NcFe(L)]_n (L = pyz, dib) bereits durch Luftsauerstoff dotiert und bilden vergleichsweise stabile Halbleiter^[3a,6a,b].

Der Einfluß von elektronenziehenden Substituenten in peripheren Positionen von 2,3-Naphthalocyanin auf das Oxidationspotential und damit auf die Halbleitereigenschaften von überbrückten Systemen dieses Makrocyclus sollen in dieser Arbeit untersucht werden.

Wir berichten über die Synthese und Charakterisierung von (Tetracyan-2,3-naphthalocyaninato)eisen [(CN)₄-2,3-NcFe; **6**] sowie über dessen Komplexe mit den Isocyaniden L = RNC [R = *tert*-Butyl- (*t*BuNC), Cyclohexyl- (*c*HxNC), 1-Adamantyl- (AdNC)] und 1,4-Diisocyanbenzol (dib). Die Eigenschaften der dargestellten Verbindungen (CN)₄-2,3-NcFeL₂ und des überbrückten Komplexes [(CN)₄-2,3-NcFe(dib)]_n werden mit denen der entsprechenden (CN)₄PcFe- und 2,3-NcFe-Derivate verglichen.

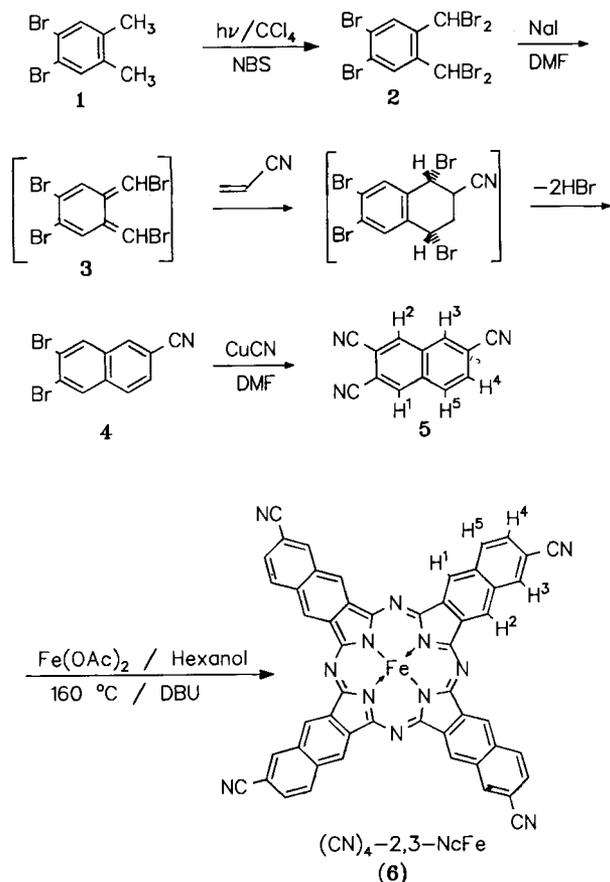
Synthese und Charakterisierung von (CN)₄-2,3-NcFe (**6**)

Zur Synthese von Phthal- und Naphthalocyaninato-Übergangsmetallkomplexen haben sich *o*-Dicyanide bewährt^[5a]. Die Synthese von zur Darstellung von (CN)₄-2,3-NcFe (**6**) notwendigem 2,3,6-Tricyanonaphthalin (**5**) zeigt Schema 1.

Durch Kern-Bromierung von *o*-Xylol leicht zugängliches 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol^[5b] (**1**) wird durch photochemische Seitenkettenbromierung mit NBS in 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (**2**) übergeführt. Die Umsetzung von **2** mit NaI in DMF in Gegenwart von Acrylnitril liefert in situ zunächst das reaktive, Kern-bromierte Dibromchinodimethan **3**, das sofort in einer [4 + 2]-Cycloaddition mit dem Acrylnitril reagiert^[5c]. Nach Abspaltung von zwei Äquivalenten Bromwasserstoff entsteht 2,3-Dibrom-6-cyan-naphthalin (**4**), aus dem durch Rosenmund-von-Braun-Reaktion^[5d] 2,3,6-Tricyanonaphthalin (**5**) erhalten wird. Die Umsetzung zu (CN)₄-2,3-NcFe (**6**) erfolgt mit Eisen(II)-acetat in Hexanol bei 160 °C in Gegenwart katalytischer Mengen Diazabicycloundecen (DBU)^[5e] (Schema 1).

(CN)₄-2,3-NcFe (**6**) ist ein schwarzgrünes, bei Raumtemperatur stabiles Pulver, das in nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Bei der Synthese von **6** können vier Konstitutionsisomere entstehen^[6d].

Schema 1



Eine Trennung der Isomeren erfolgte nicht, es wurde stets das Isomergemisch eingesetzt.

In Pyridin löst sich $(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (**6**) unter Bildung des Bis(pyridin)-Komplexes, so daß ein UV/Vis-Spektrum in Lösung aufgenommen werden kann. Es zeigt das für Phthalo- und Naphthalocyaninato-Metallkomplexe charakteristische Spektrum mit Q- und Soret-Bande (Tab. 1).

Table 1. UV/Vis-Daten von **6** und ähnlichen Eisen-Komplexen in Pyridin

Verbindung	Soret-Bande		λ_{max} [nm]			Q-Bande
	364	386	480	672	751	
$(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (6)	364	386	480	672	751	
2,3-NcFe ^[a]		380		667	745	
1,2-NcFe ^[a]		356		602	664	
$(\text{CN})_4\text{PcFe}$ ^[a]		320	416	609	634	664
PcFe ^[a]		333	415	595	655	

^[a] Daten aus Lit.^[4,6]

Beim Wechsel von der Phthalo- zur Naphthalocyanin-Einheit erwartet man aufgrund der Vergrößerung des π -Elektronensystems eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden. Während dies für linear anelliertes 2,3-NcFe zutrifft – die Q-Bande findet man um 90 nm rotverschoben^[6a] – bleibt der Effekt in angular benzeno-kondensiertem 1,2-NcFe nahezu vollständig aus^[6c]. Die angu-

lare Anellierung hat also nur einen geringen Einfluß auf die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO des Makrocyclus. Theoretische Berechnungen der elektronischen Struktur der metallfreien Makrocyclen (2,3-NcH₂ und 1,2-NcH₂) ergeben gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten^[7]. Vergleichbare Ergebnisse findet man auch für die entsprechenden Tetranaphthoporphyrin-Derivate 1,2-TNP und 2,3-TNP^[7]. In $(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (**6**) bewirken zudem die elektronenziehenden Cyan-Substituenten in der Peripherie des Makrocyclus eine weitere Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO, so daß die Q-Bande in **6** gegenüber PcFe um 96 nm bathochrom verschoben bei $\lambda = 751$ nm erscheint.

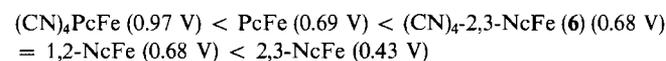
Die mittels Cyclovoltammetrie ermittelten Redox-Potentiale (CV-Daten) von $(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (**6**) werden in Tab. 2 mit denen anderer makrocyclischer Eisen-Komplexe verglichen. Während eine lineare Anellierung an PcFe (PcFe \rightarrow 2,3-NcFe) zu einer drastischen Erniedrigung der Oxidationspotentiale um ca. 300 mV führt, beeinflußt die angulare Anellierung (PcFe \rightarrow 1,2-NcFe) die Oxidationspotentiale nur wenig^[6].

Tab. 2. CV-Daten von **6** und ähnlichen Eisen-Komplexen in Pyridin (Meßbereich: +1.2 V bis -1.8 V vs. SCE [V]; Mc: Makrocyclus)

Verbindung	Oxidation ^[a]		Reduktion ^[a]		Lit.
	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^3$	$E_{1/2}^4$	
$(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (6) ^[c]	- ^[e]	0.68q	-0.85q	-1.13q	-1.62 ^[b]
2,3-NcFe ^[d]	0.81q	0.43r	-1.09r	-1.32q	-1.86r ^[3,6]
1,2-NcFe ^[d]	1.01q	0.68r	-0.95r	-1.21q	-1.80r ^[3,6]
$(\text{CN})_4\text{PcFe}$ ^[d]	- ^[e]	0.97q	-0.22r	-1.00q	-1.57q ^[3,4]
PcFe ^[d]	1.10q	0.69r	-1.09r	-1.39q	-1.93r ^[3,8]
Zuordnung	Mc(-2)/ Mc(-1)	Fe(II)/ Fe(III)	Fe(I)/ Fe(II)	Mc(-3)/ Mc(-2)	Mc(-4)/ Mc(-3)

^[a] q: „quasireversibler“ Elektronentransfer; r: reversibler Elektronentransfer. – ^[b] Wert aufgrund geringer Löslichkeit von **6** und Lage des Signals am Rande des Meßbereichs unsicher. – ^[c] Leitsalz: Bu₄NPF₆. – ^[d] Leitsalz: Bu₄CIO₄. – ^[e] Wert liegt außerhalb des Meßbereichs.

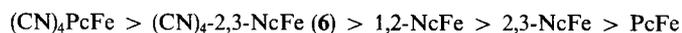
Der Einfluß der peripheren Cyan-Substituenten in $(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (**6**) zeigt sich in einer gegenüber 2,3-NcFe erhöhten Oxidationsstabilität^[4]. Das erste Oxidationspotential $E_{1/2}^2$ (Fe^{II} nach Fe^{III}) verschiebt sich um 250 mV zu positiverem Wert, ein zweites Oxidationspotential $E_{1/2}^1$, das der Oxidation des Makrocyclus zugeordnet wird, kann nicht mehr gefunden werden, da es bereits außerhalb des Meßbereiches liegt. Einen vergleichbaren Einfluß peripherer Cyan-Gruppen findet man beim Vergleich von PcFe mit $(\text{CN})_4\text{PcFe}$ ^[4]. Zusammenfassend kann man für die Oxidationsempfindlichkeit des Eisen-Zentralatoms folgende Reihe aufstellen ($E_{1/2}^2$)^[3]:



Im Reduktionsbereich zeigen alle in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen drei Reduktionsschritte. Im Vergleich mit den unsubstituierten Eisen-Makrocyclen sind die Reduktions-

(Tetracyannaphthalocyaninato)eisen(II) mit Isocyaniden als axialen Liganden

potentiale von $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}$ (**6**) bis zu 260 mV zu positiveren Potentialen verschoben. Die Cyan-Substituenten erleichtern also sowohl die Reduktion des Zentralmetalls, als auch den 2. und 3. Reduktionsschritt, die der Reduktion des Makrocyclus zugeordnet werden. Geordnet entsprechend ihrer Reduktionspotentiale ergibt sich für die in Tab. 2 aufgeführten Makrocyclen folgende Reihe^[3]:



Darstellung und Charakterisierung monomerer Isocyanid-Komplexe $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{RNC})_2$ (**7–9**)

Wie $\text{PcFe}^{[1]}$, $(\text{CN})_4\text{PcFe}^{[4]}$ und $2,3\text{-NcFe}^{[6a,b]}$ reagiert auch $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}$ leicht mit Isocyaniden zu bisaxialen Isocyanid-Komplexen $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{RNC})_2$. Die Umsetzung erfolgt in einem Überschuß des freien Liganden. Liganden, die bei Raumtemperatur fest sind, können in der Schmelze oder in einem geeigneten Lösungsmittel koordiniert werden. Zur Komplexbildung wurden die Isocyanide *t*BuNC, *c*HxNC und AdNC verwendet. Man erhält luftstabile, in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe, die als dunkelgrüne mikrokristalline Pulver anfallen. Die dargestellten Verbindungen $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{tBuNC})_2$ (**7**), $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{cHxNC})_2$ (**8**) und $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{AdNC})_2$ (**9**) wurden durch IR-, UV/Vis-, **8** und **9** auch durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

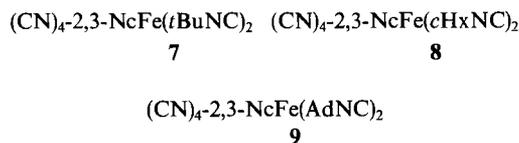


Tabelle 3 zeigt die IR-Daten der N–C-Valenzschwingungen der dargestellten Komplexe **7–9**, sowie einiger entsprechender Verbindungen anderer Makrocyclen.

Tab. 3. Wellenzahlen [cm^{-1}] der N–C-Valenzschwingung der Isocyanid-Komplexe $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFeL}_2$, $2,3\text{-NcFeL}_2$ und $1,2\text{-NcFeL}_2$

L =	$(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFeL}_2$	$2,3\text{-NcFeL}_2$ ^[a]	$1,2\text{-NcFeL}_2$ ^[b]	freier Ligand
<i>t</i> BuNC	2151 (7) ^[d]	2147 ^[c]	2140 ^[c]	2138
<i>c</i> HxNC	2166 (8) ^[d]	2164 ^[c]	2155 ^[c]	2144
AdNC	2143 (9) ^[d]	-	-	2124

^[a] Daten aus Lit.^[6a]. – ^[b] Daten aus Lit.^[6c]. – ^[c] Nujol. – ^[d] KBr.

Ein Vergleich dieser Werte erlaubt Rückschlüsse auf die jeweiligen π -Rückbindungsanteile in der Fe→CNR-Bindung und damit indirekt auf die π -Akzeptorfähigkeit des Makrocyclus.

Im Vergleich mit entsprechenden Isocyanid-Komplexen von $1,2\text{-NcFe}$ und $2,3\text{-NcFe}^{[5,6]}$ beobachtet man für **7** und **8** höhere N–C-Valenzfrequenzen. Die π -Rückbindung in der Fe–CNR-Bindung ist demnach in den Komplexen **7–9** schwächer als in den vergleichbaren (Naphthalocyaninato)-eisen-Verbindungen von Tab. 3. Folglich muß Tetracyan-

substituiertes Naphthalocyanin ein besserer π -Akzeptor als die unsubstituierten Naphthalocyanine 1,2- und 2,3-Nc sein. Die Verschiebung der N–C-Valenzfrequenz zu höheren Wellenzahlen durch die Einführung von Cyan-Substituenten fällt für das $2,3\text{-NcFe}$ -System jedoch geringer aus, als dies bereits für das PcFe-System beobachtet wurde^[4,8].

Die UV/Vis-Spektren der Isocyanid-Addukte **7–9** sind im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom axialen Liganden (s. Exp. Teil). Im Vergleich zu den $2,3\text{-NcFe}(\text{CNR})_2$ -Komplexen [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 359 \text{ nm}, 750^{[6a]}$] verschiebt sich die Soret-Bande um 15 nm zu höheren Wellenlängen, die Q-Bande erscheint unverändert bei $\lambda = 751 \text{ nm}$. Eine zusätzliche Absorption in **7–9** bei $\lambda \approx 437 \text{ nm}$ sowie in $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{py})_2$ (**6**) bei $\lambda = 480 \text{ nm}$ wird einem CT-Übergang vom axialen Liganden zum Metall-Atom zugeschrieben.

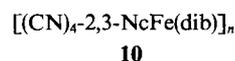
Die Löslichkeit der Isocyanid-Komplexe **7–9** ist geringer als die entsprechender Komplexe von $(\text{CN})_4\text{PcFe}$. Lösliche Verunreinigungen sowie vor allem die geringe Stabilität der Komplexe in Lösung, die teilweise zur Abspaltung axialer Liganden führt, erschweren die Aufnahme der NMR-Spektren. Von $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{tBuNC})_2$ (**7**) konnte daher kein ¹H-NMR-Spektrum erhalten werden, $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{cHxNC})_2$ (**8**) und $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{AdNC})_2$ (**9**) liefern aufgrund ihrer besseren Löslichkeit und höheren Stabilität interpretierbare ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 4).

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) von **8** und **9** in CDCl_3

	H ^a	H ^b	H ^c	H ^{dd'}	H ^{b'}	H ^{c'}	H ^{1/2}	H ³	H ⁴	H ⁵
8	1.49	0.16	0.23	0.37	-0.28	-0.47	9.84	8.92	7.91	8.61
9	0.20	1.20	0.67	-	-	0.94	9.89	8.97	7.97	8.66

Darstellung und Charakterisierung von μ -(1,4-Diisocyanbenzol)(tetracyan-2,3-naphthalocyaninato)eisen(II) $\{[(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{dib})]_n\}$ (**10**)

Der überbrückte Komplex $\{[(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{dib})]_n\}$ läßt sich wie ähnliche von uns beschriebene überbrückte makrocyclische Metallkomplexe^[1] durch mehrstündiges Erhitzen von $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}$ (**6**) mit 1,4-Diisocyanbenzol in Aceton herstellen. $\{[(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{dib})]_n\}$ ist ein schwarzgrünes, luftstabiles und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliches Pulver. Ein monomerer Komplex der Zusammensetzung $(\text{CN})_4\text{-}2,3\text{-NcFe}(\text{dib})_2$ konnte bisher nicht erhalten werden.



Im IR-Spektrum von **10** erscheint bei $\tilde{\nu} = 2119 \text{ cm}^{-1}$ die charakteristische Bande der Streckschwingung ν_{NC} der Iso-

cyanid-Gruppe. Im Vergleich zum freien Liganden ($\tilde{\nu} = 2130 \text{ cm}^{-1}$) ist die Frequenz nur um 11 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese, verglichen mit den Werten dib-überbrückter Komplexe anderer Makrocyclen geringe Verschiebung {z.B. $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$: $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ^[8]; $[\text{2,3-NcFe}(\text{dib})]_n$: $\tilde{\nu} = 2110 \text{ cm}^{-1}$ ^[6b]} deutet wie im Fall der monomeren Isocyanid-Komplexe auf eine schwache π -Rückbindung vom Metall-Atom zum Isocyanid-Liganden hin. Ähnlich schwache Rückbindungen sind bereits in $[(\text{CN})_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ ($\tilde{\nu} = 2122 \text{ cm}^{-1}$) gefunden worden^[4].

Von den Verbindungen **6** und **10** wurden ohne zusätzliche Dotierung die spezifische, elektrischen Gleichstromleitfähigkeiten gemessen und in Tab. 5 mit denen der aufgeführten freien und überbrückten Metallmakrocyclen verglichen.

Tab. 5. Elektrische Pulverleitfähigkeiten σ_{RT} [S/cm] ausgewählter freier und dib-überbrückter Eisen-Komplexe bei Raumtemperatur (RT)

Verbindung	σ_{RT} [S/cm]
$(\text{CN})_4\text{PcFe}^{[4]}$	$< 10^{-12}$
$(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (6)	6×10^{-8}
$2,3\text{-NcFe}^{[6a]}$	4×10^{-5}
$[(\text{CN})_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n^{[4]}$	5×10^{-12}
$[(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}(\text{dib})]_n$ (10)	1×10^{-8}
$[\text{PcFe}(\text{dib})]_n^{[3]}$	2×10^{-5}
$[\text{2,3-NcFe}(\text{dib})]_n^{[6b]}$	2×10^{-3}
$[(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}(\text{dib})]_n\text{I}_{1,4}^{[4]}$	2×10^{-5}

Der Tetracyan-substituierte Komplex **6** weist eine geringere Leitfähigkeit auf als entsprechendes unsubstituiertes 2,3-NcFe. Noch deutlicher zeigt sich der Effekt der Cyan-Substituenten auf die Leitfähigkeit beim Vergleich der überbrückten Systeme $[\text{2,3-NcFe}(\text{dib})]_n$ und $[(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}(\text{dib})]_n$. Wie die elektrochemischen Messungen (Tab. 2) zeigen, bewirken die elektronenziehenden Cyan-Gruppen einen deutlichen Anstieg der Oxidationspotentiale, sowohl für die Oxidation des zentralen Eisen-Atoms ($E_{1/2}^2$), als auch des Makrocyclen ($E_{1/2}^1$). Im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen zeigen überbrückte Verbindungen leicht oxidierbarer Makrocyclen eine erhöhte Leitfähigkeit. Eine Erklärung hierfür bietet die Dotierung mit Sauerstoff, die für die 2,3-NcFe-Verbindungen wahrscheinlich^[5] und für die 2,3-TNP-Derivate (2,3-TNP = 2,3-Tetranaphthoporphyrin) bewiesen ist^[10]. Aufgrund dieser Dotierung zeigt 2,3-NcFe eine signifikant um mehrere Größenordnungen höhere Leitfähigkeit als vergleichbare, aber oxidationsstabilere, überbrückte Systeme {z.B. $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ und $[\text{1,2-NcFe}(\text{dib})]_n^{[1,4,6]}$ }. Bei einem Oxidationspotential von 970 mV ($E_{1/2}^2$, $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$) für $(\text{CN})_4\text{PcFe}$ [als Bis(pyridin)-Komplex gemessen] kann eine Sauerstoff-Dotierung ausgeschlossen werden^[4]. Auch in $(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}$ (**6**) liegt das Oxidationspotential so hoch [$E_{1/2}^2 = 682 \text{ mV}$ für den Bis(pyridin)-Komplex], daß eine Sauerstoff-Dotierung unwahrscheinlich ist, wodurch die vergleichsweise geringe Leitfähigkeit von $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ für die überbrückte Verbindung **10** erklärt werden kann.

$[(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}(\text{dib})]_n$ läßt sich nach dem von uns beschriebenen Verfahren mit Iod oxidativ dotieren^[11]. Die dotierte Verbindung $[(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}(\text{dib})\text{I}_{1,4}]_n$ zeigt eine Leitfähigkeit von $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ und damit einen Leitfähig-

keitsanstieg gegenüber der nicht dotierten Verbindung um drei Zehnerpotenzen. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, bleibt die Leitfähigkeit von $[(\text{CN})_4\text{-2,3-NcFe}(\text{dib})\text{I}_{1,4}]_n$ infolge des höheren Oxidationspotentials des Cyan-substituierten Makrocyclen aber deutlich unter den Leitfähigkeiten von $[\text{2,3-NcFe}(\text{dib})\text{I}_{0,6}]_n$ oder $[\text{PcFe}(\text{dib})\text{I}_3]_n$.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen werden, soweit nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff ausgeführt; das nicht kommerziell erhältliche AdNC wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert^[12]. – FT-IR: Bruker IFS 48. – UV/Vis: Perkin-Elmer Lambda 5. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WH 90 (90 MHz, ¹H; 22.6 MHz, ¹³C), Bruker AC 250 (250 MHz, ¹H; 62.5 MHz, ¹³C), Bruker WM 400 (400 MHz, ¹H; 100 MHz, ¹³C). – MS: Varian MAT 711 (70 eV). – Elementaranalysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyser 1104, 1106. – Cyclische Voltmetrie: PAR 273 (EG & G). Pt-Scheibenelektrode (Arbeitslektrode), Pt-Draht (Gegenelektrode) und Ag-Draht (Bezugselektrode). Die Verbindungen wurden als gesättigte Lösungen in Pyridin bei Raumtemperatur unter N₂ vermessen. – Elektrische Gleichstromleitfähigkeiten: Die Messungen wurden an gepreßten Pulvern nach der Zwei-Kontakt- ($\sigma > 10^{-6} \text{ S/cm}$, 2 kbar) oder Vier-Kontakt-Methode ($\sigma > 10^{-6} \text{ S/cm}$, 4 kbar) nach van der Pauw^[9] durchgeführt.

1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (**2**): 120 g (0.45 mol) **1**, 404 g (2.30 mol) *N*-Bromsuccinimid und 1.2 l trockenes CCl₄ werden in ein mit einer Photolampe versehenes Reaktionsgefäß gegeben. Beim Erwärmen unter Bestrahlung oder durch Zugabe von Azobis(isobutyronitril) springt die Reaktion an. Man rührt 16 h bei Siedetemperatur, läßt abkühlen und trennt das unlösliche Succinimid ab. Das entstandene Br₂ wird mit NaHSO₃-Lösung entfernt. Nach mehrfachem Waschen mit H₂O wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert; Ausb. 203 g (77%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$, 3067, 3044, 3010 (CH), 1578, 1542 (C=C), 1132 (Aryl-Br), 666 (CH-Br₂). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.92$ (s, 2H, Aryl-H), 6.97 (s, 2H, CHBr₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): $\delta = 33.98$ (CHBr₂), 126.93 (C-1, -2), 134.24 (C-3, -6), 137.98 (C-4, -5). – MS (70 eV): m/z (%) = 580 (1.5) [M^+], 499 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$] {Isotopenhäufigkeit (gef.) [ber.]: 495 (10.9) [10.4], 497 (51.1) [51.1], 501 (98.4) [97.9], 503 (44.5) [47.9], 505 (8.4) [9.4]}, 420 (38) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Br}$], 339 (67) [$\text{M}^+ - 3 \text{ Br}$], 260 (53) [$\text{M}^+ - 4 \text{ Br}$], 181 (17) [$\text{M}^+ - 5 \text{ Br}$].

C₈H₄Br₆ (579.5) Ber. C 16.6 H 0.7 Br 82.7
Gef. C 16.0 H 0.9 Br 83.1

2,3-Dibrom-6-cyannaphthalin (**4**): 150 g (0.26 mol) **2** werden mit 150 g (2.8 mol) frisch destilliertem Acrylnitril, 450 g (3.00 mol) Natriumiodid und 800 ml DMF versetzt und unter Rühren bei 65–80°C 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte rot-braune Reaktionsmischung wird in NaHSO₃-haltiges eiskaltes Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Man wäscht den Rückstand mit H₂O, trocknet i. Vak. und kristallisiert aus CHCl₃ um; Ausb. 38.7 g (48%), Schmp. 154°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$, 3027 (CH), 2227 (CN), 1591, 1577 (C=C), 1098 (C-Br). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 250 MHz): $\delta = 8.44$ („s“, $J_{4\text{-H}/3\text{-H}}$ ist nicht aufgelöst, 1H, 3-H), 8.42 („s“, 2H, 1-H, 2-H), 8.07 (d, $J_{4\text{-H}/5\text{-H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.81 (dd, $J_{4\text{-H}/5\text{-H}} = 8.6 \text{ Hz}$, $J_{4\text{-H}/3\text{-H}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, 4-H). – MS (70 eV): m/z (%) = 311 (100) [M^+] {Isotopenhäufigkeit (gef.) [ber.]: (50.6) [51.1] [$\text{M}^+ + 2$], (50.4) [48.9] [$\text{M}^+ - 2$]},

(Tetracyannaphthalocyaninato)eisen(II) mit Isocyaniden als axialen Liganden

230/232 (18) $[M^+ - Br]$, 151 (60) $[M^+ - 2 Br]$, 124 (9) $[M^+ - 2 Br - HCN]$.

$C_{11}H_5Br_2N$ (310.9) Ber. C 42.5 H 1.6 N 4.2 Br 51.4
Gef. C 41.8 H 1.9 N 4.4 Br 51.1

2,3,6-Tricyannaphthalin (5): 35 g (0.11 mol) **4**, 30.0 g (0.33 mol) CuCN und 400 ml DMF werden 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in 1 l halbkonz. Ammoniak-Lösung gegeben und unter Rühren 3 h Luft durch die Lösung geleitet. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird 48 h mit EtOAc extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Toluol umkristallisiert und das Produkt anschließend bei 100–120°C/10⁻² Torr sublimiert; Ausb. 20 g (89%; Rohprodukt). Reinstes **5** gewinnt man durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Toluol/EtOAc (5:1) als Fließmittel; Schmp. 252°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3034 (CH), 2234 (CN), 1626, 1595 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 8.86$ („s“, 1H, 2-H), 8.85 („s“, 1H, 1-H), 8.73 („s“, 1H, 3-H), 8.41 („d“, $J_{5-H/4-H} = 8.5\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 8.13 (dd, $J_{4-H/5-H} = 8.5\text{ Hz}$, $J_{4-H/3-H} = 1.8\text{ Hz}$, 1H, 4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): $\delta = 137.3$ (C-1), 113.4 (C-2), 112.4 (C-3), 137.6 (C-4), 135.6 (C-5), 114.9 (C-6), 132.0 (C-7), 131.3 (C-8), 135.5 (C-9), 133.3 (C-10). – MS (70 eV): m/z (%) = 203 (100) $[M^+]$, 176 (21) $[M^+ - HCN]$, 149 (5) $[M^+ - 2 HCN]$, 123 (3) $[M^+ - 2 HCN - CN]$.

$C_{13}H_5N_3$ (203.2) Ber. C 76.8 H 2.5 N 20.7
Gef. C 76.6 H 2.7 N 20.7

(Tetracyannaphthalocyaninato)eisen(II) $[(CN)_4-2,3-NcFe]$; **6**]: 1.50 g (7.4 mmol) **5** werden mit 0.65 g (3.3 mmol) Fe(OAc)₂ und 3 Tropfen DBU in 30 ml Hexanol unter N₂ auf 170°C erhitzt. Nach 4 h kühlt man ab und gibt MeOH zu. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit EtOH gewaschen. Das Rohprodukt wird mit 1 N HCl zum Sieden erhitzt, mit H₂O neutral gewaschen und mit Aceton extrahiert. Das Produkt wird i. Vak. bei 100°C getrocknet; Ausb. 1.20 g (78%) schwarzgrünes Pulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2229\text{ cm}^{-1}$ (CN), 1633, 1611, 1596 (C=C). – UV/Vis (Pyridin): s. Tab. 1. – MS (FD, 70 eV; Pyridin): m/z (%) = 868 (100) $[M^+]$, 842 (26) $[M^+ - CN]$. – CV: s. Tab. 2.

$C_{52}H_{20}FeN_{12}$ (868.7) Ber. C 71.9 H 2.3 N 19.4
Gef. C 72.1 H 2.5 N 18.8

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Isocyanid-Komplexe **7–9**: 100–200 mg **6** werden in einem Septumfläschchen in einem 20fachen Überschuß des flüssigen Liganden bei 60–80°C gerührt. Nach 24–48 h wird die Reaktionsmischung in 30 ml MeOH aufgenommen, der Niederschlag abzentrifugiert und anschließend mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen. (Der überschüssige Ligand kann aus der Waschlösung zurückgewonnen werden.) Die Darstellung von **9** erfolgt unter Zusatz von CHCl₃. Nach dem Trocknen i. Vak. werden **7–9** als schwarzgrünes Pulver erhalten; Ausb. 60–70%. – IR (KBr): s. Tab. 3. – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 4.

Bis(tert-butylisocyanid)(tetracyannaphthalocyanato)eisen(II) $[(CN)_4-2,3-NcFe(tBuNC)_2]$; **7**]: UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 374\text{ nm}$, 437, 670, 751.

$C_{62}H_{38}FeN_{14}$ (1035.0) Ber. C 71.9 H 3.7 N 18.9
Gef. C 71.1 H 4.2 N 17.8

Bis(cyclohexylisocyanid)(tetracyannaphthalocyanato)eisen(II) $[(CN)_4-2,3-NcFe(cHxNC)_2]$; **8**]: UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 374\text{ nm}$, 437, 670, 751.

$C_{66}H_{42}FeN_{14}$ (1087.0) Ber. C 72.9 H 3.9 N 18.0
Gef. C 72.8 H 4.1 N 17.9

Bis(adamantylisocyanid)(tetracyannaphthalocyanato)eisen(II) $[(CN)_4-2,3-NcFe(AdNC)_2]$; **9**]: UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 376\text{ nm}$, 439, 670, 751.

$C_{74}H_{50}FeN_{14}$ (1191.1) Ber. C 74.6 H 4.2 N 16.5
Gef. C 74.8 H 4.3 N 16.3

μ -(1,4-Diisocyanbenzol)(tetracyannaphthalocyanato)eisen(II) $\{[(CN)_4-2,3-NcFe(dib)]_n\}$; **10**}: 100–200 mg **6** werden mit einem 1.1fachen molaren Überschuß von 1,4-Diisocyanbenzol in einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. Aceton mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abfiltriert, mit MeOH und Aceton extrahiert und i. Vak. bei 100°C getrocknet. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute ein schwarzgrünes Pulver. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2119\text{ cm}^{-1}$ (N≡C). – Wegen schlechter Verbrennbarkeit kann keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

$C_{60}H_{24}FeN_{14}$ (996.8) Ber. C 72.3 H 2.4 N 19.7
Gef. C 69.8 H 3.7 N 17.8

Dotierung von **10** mit Iod: 1 Äquiv. **10** 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 Dotierung führt zu $[(CN)_4-2,3-NcFe(dib)]_{1.4}_n$ (bestimmt durch Elementaranalyse).

* Herrn Professor Dr. Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [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*, Marcel Dekker, New York, **1986**, Bd. 1 (Hrsg.: T. A. Skotheim). – [1b] M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 115. – [1c] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding (Berlin)* **1990**, *74*, 41.
- [2] [2a] M. Hanack, W. Kobel, J. Metz, O. Schneider und H.-J. Schulze, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *96*, 263. – [2b] M. Hanack, *Chimia* **1983**, *37*, 238.
- [3] [3a] M. Hanack, A. Lange, M. Rein, R. Behnisch, G. Renz, A. Leverenz, *Synth. Met.* **1989**, *29*, F1–F8. – [3b] R. Behnisch, Dissertation, Universität Tübingen, **1989**.
- [4] [4a] M. Hanack, R. Grosshans, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1665. – [4b] R. Grosshans, Dissertation, Universität Tübingen, **1990**.
- [5] [5a] J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1065. – [5b] E. Klingsberg, *Synthesis* **1972**, *29*. – [5c] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1992; J. F. W. McOmie, D. H. Perry, *Synthesis*, **1973**, 416. – [5d] G. P. Ellis, T. M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 779. – [5e] H. Tomeda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, 1277; H. Tomoda, S. Saito, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1983**, 313.
- [6] [6a] S. Deger, M. Hanack, *Isr. J. Chem.* **1986**, *27*, 347. – [6b] S. Deger, M. Hanack, *Synth. Met.* **1986**, *13*, 319. – [6c] M. Hanack, G. Renz, J. Strähle, S. Schmid, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1479. – [6d] M. Hanack, G. Renz, J. Strähle, S. Schmid, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3501.
- [7] [7a] V. N. Kopranenkov, A. M. Vorotnikov, S. N. Dashkevich, E. A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 900; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1985**, *55*, 803; *Chem. Abstr.* **1985**, *103*, 47233p. – [7b] V. A. Kuzmitskii, K. N. Solov'ev, V. N. Knyuksho, I. K. Shushekevich, V. N. Kopranenkov, A. M. Vorotnikov, *Theor. Eksp. Khim.* **1983**, *19*, 655; *Theor. Exp. Chem. (Engl. Transl.)* **1983**, *19*, 604; *Chem. Abstr.* **1983**, *100*, 156109m. – [7c] E. Ortí, M. C. Piqueras, R. Crespe, D. L. Brédas, *Chem. Mat.* **1990**, *2*, 110.
- [8] [8a] U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2095. – [8b] M. Hanack, O. Schneider, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2088.
- [9] L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rundsch.* **1958**, *20*, 230.
- [10] R. Rein, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1225.
- [11] [11a] M. Hanack, U. Keppeler, H.-J. Schulze, *Synth. Met.* **1987**, *20*, 347. – [11b] U. Keppeler, O. Schneider, W. Stöfler, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3679.
- [12] T. Sasaki, A. Nakanishi, M. Ohno, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5445.

[457/91]