

Elektrochemische Untersuchungen
an Porphyrinato-
Übergangsmetallkomplexen

DISSERTATION
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1989

vorgelegt von
Richard Behnisch

INHALTSVERZEICHNIS

1.	THEORETISCHER TEIL	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3.	Klassifizierung eindimensional leitfähiger Verbindungen	6
1.4.	Eindimensionale Leiter auf der Basis von Übergangsmetallporphyrinkomplexen	7
1.4.1.	Dotierte Übergangsmetallporphyrinkomplexe	8
1.4.2.	Axial verbrückte Übergangsmetallporphyrinkomplexe	12
2.	EINFÜHRUNG IN DIE ELEKTROCHEMISCHEN METHODEN	16
2.1.	Cyclische Voltammetrie (CV).....	16
2.1.1.	Theoretische Grundlagen	17
2.1.2.	Experimentelle Grundlagen	22
2.1.3.	Anwendung der CV in der Porphyrinchemie	25
2.2.	Elektrokristallisation (EK)	27
2.2.1.	Galvanostatische Elektrolyse	28
2.2.2.	Potentiostatische Elektrolyse	30
2.2.3.	Anwendung der EK in der Porphyrinchemie	31
3.	SYNTHESE DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	33
3.1.	Synthese der Metallporphyrinsysteme	33
3.2.	Synthese von Biscyano-Übergangsmetallkomplexen (Monomeren)	34
4.	AUFGABENSTELLUNG	36
5.	ERGEBNISSE	37
5.1.	Cyclische Voltammetrie an Biscyano- und Bisthiocyanato-porphyrinato-Übergangsmetallkomplexen	37
5.1.1.	Vorbemerkungen	37
5.1.2.	Vergleich der Redoxpotentiale von Monomerkomplexen	38

5.1.2.1. Variation des Gegenkations sowie des axialen Liganden	39
5.1.2.2. Variation des Metallatoms	43
5.1.2.3. Variation des Makrocyclus	45
5.2. Elektrokristallisation zur Synthese von Porphyrinato-radikalkation-Co(III)- und -Rh(III)-Komplexen	48
5.2.1. Vorbemerkungen	48
5.2.2. Problematik der Elektrokristallisation	49
5.2.3. Mechanismus der Elektrokristallisation von Monomeren	52
5.2.4. Elektrosynthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato-radikalkation-cobalt(III)-Verbindungen .	55
5.2.4.1. Vorbemerkungen	55
5.2.4.2. Synthese von Biscyano-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III) durch Elektrokristallisation	56
5.2.4.3. Synthese von Chloro-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)-cyanid durch Elektrokristallisation ..	65
5.2.4.4. Synthese von Bisisothiocyanato-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III) und Chloro-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)-thiocyanat durch Elektrokristallisation	68
5.2.5. Spektroskopische Charakterisierung der Pc(-1)Co(III)X ₂ -Verbindungen im Überblick	72
5.2.5.1. IR- und FIR-Spektroskopie	72
5.2.5.2. UV/Vis-Spektroskopie	77
5.2.6. Synthese von Biscyano-phthalocyaninato(-1)-rhodium(III) durch Elektrokristallisation	80
5.2.6.1. Vorbemerkungen	80
5.2.6.2. Elektrosynthese und Eigenschaften von Pc(-1)Rh(CN) ₂	80

5.2.7. Synthese von Biscyano-tetrabenzoporphyrinato(-1)-cobalt(III) durch Elektrokristallisation	85
5.2.7.1. Vorbemerkungen	85
5.2.7.2. Elektrosynthese und Eigenschaften von TBP(-1)Co(III)(CN) ₂	85
5.2.8. Schlußfolgerungen	88
5.3. Cyclische Voltammetrie von TBPM- und PcM-Komplexen in 1-Chlornaphthalin	90
5.3.1. Vorbemerkungen	90
5.3.2. Interpretation und Diskussion der Redoxpotentiale von PcM/TBPM-Komplexen	91
5.3.3. Beziehung zur HOMO-LUMO-Energiedifferenz	102
5.4. Cyclische Voltammetrie von Porphyrinato-cobalt(+II) und -rhodium(+II)-Komplexen in Pyridin	106
5.4.1. Vorbemerkungen	106
5.4.2. Interpretation und Vergleich der Redoxpotentiale von McM(II)(py) ₂ -Komplexen (M=Co,Rh)	107
5.5. Cyclische Voltammetrie von Porphyrinato-eisen(+II)-, -ruthenium(II)- und -osmium(+II)-Komplexen in Pyridin	113
5.5.1. Vorbemerkungen	113
5.5.2. Interpretation und Vergleich der Redoxpotentiale von McFe(II)(py) ₂ -Komplexen	114
5.5.3. Interpretation und Vergleich der Redoxpotentiale von PcM(II)(py) ₂ -Komplexen (M = Fe, Ru, Os)	119
6. MESSUNG DER SPEZIFISCHEN ELEKTRISCHEN GLEICHSTROMLEITFAHIGKEIT	124
6.1. Vorbemerkungen	124
6.2. Meßmethodik	125

6.3.	Meßergebnisse	126
7.	ZUSAMMENFASSUNG	129
8.	EXPERIMENTELLER TEIL	132
8.1.	Vorbemerkungen	132
8.2.	Ausgangsverbindungen	135
8.3.	Beschreibung der CV-Messungen	136
8.4.	Elektrosynthese von Porphyrinato(-1)-cobalt(III)- und -rhodium(III)-Verbindungen durch EK-Methoden .	139
8.4.1.	Biscyano-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)	139
8.4.2.	Chloro-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)-cyanid ...	140
8.4.3.	Bisithiocyanato-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)	142
8.4.4.	Chloro-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)-thiocyanat	143
8.4.5.	Biscyano-phthalocyaninato(-1)-rhodium(III)	144
8.4.6.	Biscyano-tetrabenzoporphyrinato(-1)-cobalt(III) ..	145
9.	LITERATUR	147

ABKÜRZUNGEN

A	Elektroaktive Oberfläche, Adsorption
α	Durchtrittsfaktor
AE	Arbeitselektrode
BEDT-TTF	Bis(ethyldithio)tetrathiofulvalen
Ber.	berechnet
t-Bu	tert.-Butyl
c_i	Konzentration einer Spezies i
1-CN	1-Chlornaphthalin
CV	Cyclische Voltammetrie
D	Diffusionskoeffizient
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DK	Dielektrizitätskonstante
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Potential (CV), Extinktion (UV/Vis)
E°	Standard-Redoxpotential, Formalpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential ("midpoint")
E_i	Startpotential ("initial")
δE_p	Abstand der Peakpotentiale
E_p	Peakpotential
$E_{p a}, E_{p c}$	anodisches und kathodisches Peakpotential
E_v	Umkehrpotential ("vertex")
E_f	Endpotential ("final")
$E_{c v}$	elektrochemische HOMO-LUMO-Potentialdifferenz
E_a	Aktivierungsenergie
EK	Elektrokristallisation
ESR	Elektronenspinresonanz
FIR	Fernes Infrarot