

SYNTHESE, STRUKTUR UND LEITFÄHIGKEIT VON
KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

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

vorgelegt von
Volker Börschel
aus Freudenstadt

1985

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Polymere Metallkomplexe	2
1.3.	Konzept eines neuen metallorganischen Leiters	4
2.	Allgemeiner Teil	7
2.1.	Monomere Metallkomplexe	7
2.1.1.	trans-Dichloro-tetrapyrazol-molybdän(III)-chlorid, trans-[MoCl ₂ (Hpyz) ₄]Cl	7
2.1.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	7
2.1.1.2.	Kristalldaten und Strukturbestimmung	7
2.1.1.3.	Diskussion der Struktur	14
2.1.2.	cis-Trichloro-trispyrazol-molybdän(III), cis-MoCl ₃ (Hpyz) ₃	16
2.1.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	16
2.1.3.	Vergleichende Betrachtung der IR- und FIR-Spektren von trans-[MoCl ₂ (Hpyz) ₄]Cl, cis-MoCl ₃ (Hpyz) ₃ und cis-Mo(CO) ₃ (Hpyz) ₃	17

2.1.4.	Tris(diphenylammonium)-nonachloro-				
	dimolybdat(III), $(\text{H}_2\text{NPh}_2)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$	24			
2.1.4.1.	Darstellung und Eigenschaften	24			
2.1.4.2.	Kristalldaten und Strukturbestimmung	25			
2.1.4.3.	Diskussion der Struktur	32			
2.1.4.4.	Diskussion des FIR-Spektrums	38			
2.2.	Polymere Metallkomplexe mit Brückenliganden	40			
2.2.1.	Polymere Pyrazolatokomplexe	40			
2.2.2.	Tris- $(\mu_2$ -pyrazolato)-molybdän(III), $[\text{Mo}(\text{pyz})_3]_\infty$	41			
2.2.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	41			
2.2.2.2.	Diskussion des IR-Spektrums und Struktur-				
	vorschlag	42			
2.2.2.3.	Leitfähigkeitsuntersuchungen	45			
2.2.2.4.	Diskussion der magnetischen Eigenschaften	46			
2.3.	Eindimensional gestapelte Metallkomplexe				
	ohne Brückenliganden	50			
2.3.1.	Vorbemerkungen	50			
2.3.2.	Phthalocyaninatokomplexe von Metallen der				
	VI.-Nebengruppe	50			
2.3.3.	Kristallaufbau von metallhaltigen Phthalocyaninen	52			
2.3.4.	Oxo-phthalocyaninato-molybdän(IV), PcMoO	55			
2.3.4.1.	Synthese und Eigenschaften	55			
2.3.4.2.	Kristalldaten und Strukturbestimmung	56			
2.3.4.3.	Diskussion der Struktur	62			
2.3.4.4.	Leitfähigkeitsuntersuchungen	65			
2.3.5.	Phthalocyaninato-molybdän(II), PcMo	69			
2.3.5.1.	Synthese und Eigenschaften	69			
2.3.6.	Phthalocyaninato-wolfram(II), PcW	70			
2.3.6.1.	Synthese und Eigenschaften	70			
2.3.7.	Diskussion der IR- und FIR-Spektren von				
	PcMoO , PcMo und PcW				72
2.3.8.	Diskussion der Massenspektren von PcMoO ,				
	PcMo und PcW				75
3.	Experimenteller Teil				78
3.1.	Vorbemerkungen				78
3.2.	Ausgangsverbindungen				78
3.3.	Darstellungsmethoden				79
3.3.1.	Darstellung von $\text{cis-MoCl}_3(\text{Hpyz})_3$				79
3.3.2.	Darstellung von $\text{cis-Mo}(\text{CO})_3(\text{Hpyz})_3$				80
3.3.3.	Darstellung von $\text{trans}[\text{MoCl}_2(\text{Hpyz})_4]\text{Cl}$				80
3.3.4.	Darstellung von $(\text{H}_2\text{NPh}_2)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$				81
3.3.5.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{pyz})_3]_\infty$ aus $\text{Mo}(\text{acac})_3$				82
3.3.6.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{pyz})_3]_\infty$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$				82

3.3.7.	Darstellung von $[\text{Mo}(\text{pyz})_3]_\infty$ aus MoCl_3	83
3.3.8.	Darstellung von PcMoO	83
3.3.9.	Darstellung von PcMo	84
3.3.10.	Darstellung von PcW	84
3.4.	Analysenmethoden	85
3.4.1.	Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen	85
3.5.	Physikalisch-chemische Untersuchungen	86
3.5.1.	IR- und FIR-Spektren	86
3.5.3.	Leitfähigkeitsmessungen	86
3.5.4.	Magnetische Messungen	87
3.5.5.	Röntgenographische Untersuchungen	87
3.6.	$F_o - F_c$ -Tabellen	88
3.7.	Verwendete Rechenprogramme	88
4.	Zusammenfassung	90
5.	Literaturverzeichnis	94

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Obwohl organische Polymere in der Regel als Isolatoren Verwendung finden, hat die Beobachtung, daß bestimmte organische Verbindungen im festen Zustand elektrische Eigenschaften eines Metalls aufweisen können, bei Chemikern und Physikern großes Interesse gefunden, wie die zahlreichen Übersichtsartikel [1-5] dokumentieren.

Diese Tatsache läßt eine ungewöhnliche Struktur der organischen Polymere erwarten. Die Beziehung zwischen der Struktur eines Polymeren und seiner Fähigkeit, elektrische Ladung zu transportieren, wird der Schlüssel für den Fortschritt auf diesem Gebiet sein, auch wenn bisher noch keine völlig befriedigende Theorie für die elektrische Leitfähigkeit organischer Stoffe entwickelt wurde.

Es gibt bereits eine Reihe von organischen Verbindungen mit ausgezeichneten Leitfähigkeitswerten, wobei der aus 7.7.8.8. Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Tetrathiafulvalen (TTF) gebildete Charge-Transfer-Komplex mit einer Leitfähigkeit von $650 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur den Spitzenreiter darstellt [6].

In jüngster Zeit gelang die Synthese der ersten organischen Supraleiter [7]. Supraleitende Schaltelemente sind extrem schnell und können mit den besten Transistorelementen konkurrieren. Beispielsweise verwendet man supraleitende Magnetfeldmesser in der Medizin zur Erforschung des Gehirns und zur Diagnostizierung von Gehirnkrankheiten.