

**Synthesen und Strukturen  
von Phthalocyaninatokomplexen mit  
Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram**

**DISSERTATION**

**der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen**

**zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften**

**1990**

**vorgelegt von  
Franz Gingl**

## Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>A</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>B</b> | <b>Allgemeiner Teil</b>  | <b>3</b>  |
| 1        | Synthese von Phthalocyaninen . . . . .                                 | 3         |
| 1.1      | Synthesewege . . . . .   | 3         |
| 1.2      | Reaktionsmechanismus . . . . .   | 4         |
| 1.3      | Nebenprodukte . . . . .  | 6         |
| 2        | Die Koordinationszahl sieben . . . . .                                 | 7         |
| <b>C</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                       | <b>11</b> |
| 1        | Phthalocyaninatokomplexe des Molybdäns und Wolframs . . . . .          | 11        |
| 1.1      | Oxo-phthalocyaninatomolybdän(IV), $\text{PcMoO}$ . . . . .             | 12        |
| 1.2      | Chloro-oxo-phthalocyaninatomolybdän(V), $\text{PcMoOCl}$ (1) . . . . . | 13        |
| 1.2.1    | Strukturbestimmung von $\text{PcMoOCl}$ . . . . .                      | 13        |
| 1.2.2    | Diskussion der Struktur . . . . .                                      | 14        |
| 1.3      | Chloro-oxo-phthalocyaninatowolfram(V), $\text{PcWOCl}$ (2) . . . . .   | 20        |
| 1.3.1    | Strukturbestimmung von $\text{PcWOCl}$ . . . . .                       | 20        |
| 1.3.2    | Diskussion der Struktur . . . . .                                      | 22        |
| 1.4      | Schwingungsspektren . . . . .  | 22        |
| 1.4.1    | Allgemeine Bemerkungen . . . . .                                       | 22        |
| 1.4.2    | Schwingungsspektren der Molybdän- und Wolfram-Phthalocyanine . . . . . | 23        |
| 1.5      | Magnetismus von $\text{PcMoOCl}$ und $\text{PcWOCl}$ . . . . .         | 25        |
| 2        | Phthalocyaninatokomplexe des Niobs und Tantal . . . . .                | 29        |
| 2.1      | Trichloro-phthalocyaninatotal(V), $\text{PcTaCl}_3$ (3) . . . . .      | 30        |
| 2.1.1    | Strukturbestimmung von $\text{PcTaCl}_3$ . . . . .                     | 30        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.1.2    | Diskussion der Struktur . . . . .  | 33        |
| 2.2      | Reaktion von Nioboxidtrichlorid mit Phthalodinitril . . . . .  | 37        |
| 2.2.1    | Trichloro-phthalocyaninatoniob(V), $\text{PcNbCl}_3$ (4) . . . . .   | 38        |
| 2.2.1.1  | Strukturbestimmung . . . . .   | 38        |
| 2.2.1.2  | Diskussion der Struktur . . . . .  | 40        |
| 2.2.2    | Bicyclophthalocyaninato-chloroniob(IV) (5) . . . . .   | 41        |
| 2.2.2.1  | Strukturbestimmung . . . . .   | 41        |
| 2.2.2.2  | Diskussion der Struktur . . . . .  | 42        |
| 2.2.3    | 2,4,6-Tris(2-cyanophenyl)-1,3,5-triazin (6) . . . . .  | 49        |
| 2.2.3.1  | Strukturbestimmung . . . . .   | 49        |
| 2.2.3.2  | Diskussion der Struktur . . . . .  | 50        |
| 2.3      | $\mu$ -Bromo- $\mu$ -dioxo-bis(phthalocyaninatoniob(V))tribromid,<br>$[(\text{PcNb})_2\text{O}_2\text{Br}]^+[\text{Br}_3]^-$ (7) . . . . . | 54        |
| 2.3.1    | Strukturbestimmung von $7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ . . . . .   | 54        |
| 2.3.2    | Strukturbestimmung von $7 \cdot \text{ClC}_{10}\text{H}_7$ . . . . .   | 59        |
| 2.3.3    | Diskussion der Struktur von $7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ und $7 \cdot \text{ClC}_{10}\text{H}_7$ . . . . .                  | 63        |
| 2.4      | Schwingungsspektren der Niob- und Tantal-Phthalocyanine . . . . .  | 70        |
| 3        | Diskussion des Koordinationsverhaltens von Niob(V) und Molybdän(V) . . . . .   | 72        |
| <b>D</b> | <b>Experimenteller Teil</b> . . . . .  | <b>75</b> |
| 1        | Ausgangsverbindungen . . . . .   | 75        |
| 1.1      | Molybdän- und Wolframverbindungen . . . . .  | 75        |
| 1.2      | Niob- und Tantalverbindungen . . . . .   | 75        |
| 1.2.1    | $\text{TaCl}_5$ . . . . .  | 76        |
| 1.2.2    | $\text{NbOCl}_3$ . . . . .   | 76        |
| 1.2.3    | $\text{NbOBr}_3$ . . . . .   | 77        |
| 2        | Phthalocyaninatokomplexe . . . . .   | 77        |
| 2.1      | Phthalocyaninatokomplexe des Molybdäns und Wolframs . . . . .  | 77        |
| 2.1.1    | Darstellung von $\text{PcMoO}$ . . . . .   | 77        |
| 2.1.2    | Darstellung von $\text{PcMoOCl}$ (1) . . . . .   | 78        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.1.3    | Darstellung von $\text{PcWOCl}$ (2) . . . . .                                      | 78        |
| 2.2      | Phthalocyaninatokomplexe des Niobs und Tantals . . . . .                           | 79        |
| 2.2.1    | Darstellung von $\text{PcTaCl}_3$ (3) . . . . .                                    | 79        |
| 2.2.2    | Reaktion von $\text{NbOCl}_3$ mit Phthalodinitril . . . . .                        | 80        |
| 2.2.3    | Darstellung von $[(\text{PcNb})_2\text{O}_2\text{Br}]\text{Br}_3$ (7) . . . . .    | 80        |
| 2.2.3.1  | $7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ . . . . .                              | 80        |
| 2.2.3.2  | $7 \cdot \text{ClC}_{10}\text{H}_7$ . . . . .                                      | 81        |
| 3        | Analysenmethoden . . . . .   | 82        |
| 3.1      | Halogenanalysen . . . . .  | 82        |
| 3.2      | Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen . . . . .                        | 82        |
| 4        | Physikalisch-Chemische Untersuchungen . . . . .                                    | 82        |
| 4.1      | Schwingungsspektren . . . . .  | 82        |
| 4.2      | Messung der magnetischen Eigenschaften . . . . .                                   | 82        |
| 4.3      | Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen . . . . .                       | 83        |
| 5        | Verwendete Rechenprogramme und Rechenanlagen . . . . .                             | 84        |
| 6        | Hinterlegungsadressen für die $F_o$ - $F_c$ -Listen und weitere Tabellen . . . . . | 85        |
| 7        | Publikationsliste . . . . .  | 86        |
| <b>E</b> | <b>Zusammenfassung</b> . . . . .   | <b>87</b> |
| <b>F</b> | <b>Literatur</b> . . . . .   | <b>91</b> |