

Synthese und Eigenschaften  
von Tetrabenzoporphyrinato- und  
Phthalocyaninatocobalt(III)-Komplexen mit  
Cyanid, Thiocyanat, Azid und Cyanat  
als axialen Liganden

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

vorgelegt von  
**CAROLA HEDTMANN-REIN**  
aus Schwelm

1986

## INHALTSVERZEICHNIS

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.     | THEORETISCHER TEIL .....  | 1  |
| 1.1.   | Einleitung .....  | 1  |
| 1.2.   | Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern .....  | 2  |
| 1.3.   | Klassifizierung eindimensionaler Leiter .....   | 5  |
| 1.4.   | Theoretische Grundlagen und präparative<br>Realisierung eindimensionaler Leiter auf der<br>Basis von Metallmakrocyclen .....      | 6  |
| 1.4.1. | Monoklines Bleiphthalocyanin .....  | 7  |
| 1.4.2. | Dotierte Metallmakrocyclen .....  | 8  |
| 1.4.3. | Verbrückte Hauptgruppenmetallphthalocyanine .....   | 11 |
| 1.4.4. | Verbrückte Übergangsmetallphthalocyanine mit<br>linearen, zweizähligen, $\pi$ -Elektronen ent-<br>haltenden Brückenliganden ..... | 14 |
| 2.     | PHTHALOCYANINE UND TETRABENZOPORPHYRINE .....   | 22 |
| 2.1.   | Synthese und Struktur .....   | 23 |
| 2.2.   | Chemische und physikalische Eigenschaften .....   | 26 |
| 3.     | AUFGABENSTELLUNG .....  | 28 |
| 4.     | ERGEBNISSE .....  | 32 |
| 4.1.   | Synthese von Tetrabenzoporphyrinatocobalt(III)-<br>cyanid-Komplexen .....   | 32 |
| 4.1.1. | Vorbemerkungen .....  | 32 |
| 4.1.2. | Synthese und Eigenschaften von $H[TBPCo(CN)_2]$<br>und $TBA[TBPCo(CN)_2]$ .....   | 33 |
| 4.1.3. | Synthese und Eigenschaften von $[TBPCoCN]_n$ .....  | 39 |
| 4.2.   | Eigenschaften von Metall-Thiocyanat-Komplexen ...   | 45 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.3.   | Synthese von Phthalocyaninatocobalt(III)-<br>thiocyanat- und -isothiocyanat-Komplexen .....   | 49 |
| 4.3.1. | Vorbemerkungen .....  | 49 |
| 4.3.2. | Synthese und Eigenschaften von $K[PcCo(NCS)_2]$ ,<br>$[PcCoSCN]_n$ , $PcCo(py)SCN$ und $PcCo(py)z)SCN$ .....                                  | 49 |
| 4.3.3. | $^1H$ -NMR-Spektroskopie .....  | 51 |
| 4.3.4. | Infrarotspektroskopie .....   | 55 |
| 4.3.5. | FIR-Spektroskopie .....   | 60 |
| 4.3.6. | Thermogravimetrische Messungen .....  | 63 |
| 4.3.7. | UV/Vis-Spektroskopie .....  | 64 |
| 4.3.8. | Röntgenbeugungsaufnahme, ESR-Spektrum und<br>magnetische Messung von $[PcCoSCN]_n$ .....  | 64 |
| 4.3.9. | Röntgenstrukturanalyse von $PcCo(py)SCN \cdot CHCl_3$ ....  | 66 |
| 4.4.   | Eigenschaften von Metall-Azid-Komplexen .....   | 69 |
| 4.5.   | Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato-<br>cobalt(III)azid-Komplexen .....   | 70 |
| 4.5.1. | Vorbemerkungen .....  | 70 |
| 4.5.2. | Synthese und Eigenschaften von $Na[PcCo(N_3)_2]$<br>und $PcCo(py)N_3$ .....   | 71 |
| 4.5.3. | IR- und FIR-Spektroskopie .....   | 73 |
| 4.5.4. | $^1H$ -NMR-Spektrum von $Na[PcCo(N_3)_2]$ .....   | 76 |
| 4.5.5. | Thermogravimetrische Messungen .....  | 77 |
| 4.6.   | Synthese und Eigenschaften von Tetrabenzopor-<br>phyrinatocobalt(III)-Komplexen mit Thiocyanat,<br>Azid und Cyanat als axialen Liganden ..... | 78 |
| 4.6.1. | Vorbemerkungen .....  | 78 |
| 4.6.2. | Synthese und Eigenschaften von $TBPCoCl_2$ .....  | 78 |
| 4.6.3. | Synthese und Eigenschaften von $TBA[TBPCo(NCS)_2]$ ,  |    |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
|        | $TBPCoNCS$ , $PNP[TBPCo(N_3)_2]$ , $TBPCoN_3$ und<br>$TBPCoNCO$ .....  | 80  |
| 4.6.4. | IR-Spektroskopie .....   | 82  |
| 4.6.5. | FIR-Spektroskopie .....  | 86  |
| 4.6.6. | $^1H$ -NMR-Spektren von $TBA[TBPCo(NCS)_2]$ und<br>$TBPCoNCS$ .....  | 88  |
| 4.6.7. | Thermogravimetrische Messungen .....   | 90  |
| 4.6.8. | UV/Vis-Spektroskopie .....   | 90  |
| 4.7.   | Klassifizierung und Eigenschaften gemischt-<br>valenter Verbindungen .....   | 93  |
| 4.8.   | Versuche zur Darstellung überbrückter gemischt-<br>valenter Metallphthalocyanine mit Cyanid und<br>Pyrazin als Brückenliganden ..... | 97  |
| 4.8.1. | Vorbemerkungen .....   | 99  |
| 4.8.2. | Synthese von Ausgangsverbindungen: Umsetzung<br>von $[PcCoCN]_n$ , $[PcFeCN]_n$ und $[PcFe(im)]_n$ mit<br>Pyrazin .....              | 100 |
| 4.8.3. | Synthesversuche zu gemischt-valenten<br>Polymeren .....  | 104 |
| 5.     | STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN $[PcCoCN]_n$ .....   | 113 |
| 6.     | MESSUNG DER SPEZIFISCHEN ELEKTRISCHEN GLEICH-<br>STROMPULVERLEITFÄHIGKEIT .....  | 117 |
| 6.1.   | Vorbemerkungen .....   | 117 |
| 6.2.   | Meßmethoden .....  | 117 |
| 6.3.   | Meßergebnisse .....  | 120 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 7.   | ZUSAMMENFASSUNG .....  | 124 |
| 8.   | EXPERIMENTELLER TEIL .....   | 127 |
| 8.1. | Vorbemerkungen .....   | 127 |
| 8.2. | Ausgangsverbindungen .....   | 130 |
| 8.3. | Synthesen von Tetrabenzoporphyrinatocobalt(III)-<br>Komplexen mit anionischen Liganden ..... | 131 |
| 8.4. | Synthese von Phthalocyaninatocobalt(III)-<br>Komplexen mit anionischen Liganden .....        | 137 |
| 9.   | LITERATUR .....  | 143 |

## ABKÜRZUNGEN

|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| acac                | Acetonylacetato                     |
| Ar                  | Aromat                              |
| ba                  | n-Butylamin                         |
| ber.                | berechnet                           |
| dmgH                | Dimethylglyoximato                  |
| DMSO                | Dimethylsulfoxid                    |
| DTA                 | Differenzthermoanalyse              |
| DTG                 | Differenzialthermogravimetrie       |
| E <sub>a</sub>      | Aktivierungsenergie                 |
| en                  | Ethylendiamin                       |
| EtOH                | Ethanol                             |
| ΔEQ                 | Quadrupolaufspaltung                |
| FT                  | Fourier-Transform                   |
| gef.                | gefunden                            |
| im                  | Imidazol                            |
| k                   | Boltzmann-Konstante                 |
| Hp                  | Hemiporphyrazinato                  |
| L                   | Ligand                              |
| M                   | Metall                              |
| Mac                 | Makrocyclus                         |
| m-dib               | 1,3-Diisocyanobenzol                |
| Δm                  | Massenverlust                       |
| me <sub>4</sub> dib | 2,3,5,6-Tetramethyldiisicyanobenzol |
| Nc                  | Naphthalocyaninato                  |
| OEP                 | Oktaethylporphyrinato               |
| OMTBP               | Oktamethyltetrabenzoporphyrinato    |