

Synthese und Eigenschaften von
bisaxial koordinierten
Phthalocyaninorhodium (II, III)-
Komplexen

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

vorgelegt von
XAVER MÜNZ
aus Allmendingen

1987

INHALTSVERZEICHNIS

1.	THEORETISCHER TEIL.....	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern.....	2
1.3	Klassifizierung eindimensionaler Metalle.....	6
1.4	Realisierung und theoretische Grundlagen eindimensionaler Metalle auf der Basis von Phthalocyaninen.....	7
1.4.1	Makrocyclischen Metallkomplexe mit Stapelstruktur und direkter Metall-Metall-Wechselwirkung.....	8
1.4.2	Axial überbrückte, makrocyclische Metallkomplexe [MacMX] _n X = O, F.....	14
1.4.3	Axial verbrückte, makrocyclische Metallkomplexe mit linearen, zweizähligen π -Elektronen enthaltenden Brückenliganden.....	16
2.	PHTHALOCYANINE.....	23
2.1	Synthese und Struktur.....	23
2.2	Koordinationsverhalten von Phthalocyaninatokobalt..	27
3.	AUFGABENSTELLUNG.....	29
4.	ERGEBNISSE.....	32
4.1	Synthese von Chloro(phthalocyaninato)rhodium(III) und Umsetzung mit Pyridin, 4,4'-Bipyridin, Methyl- pyrazin und Diazabicyclo[2.2.2]oktan.....	32
4.1.1	Vorbemerkungen.....	32
4.1.2	Synthesen.....	35
4.1.3	Spektroskopische Charakterisierung.....	37
4.1.3.1	Untersuchungen an PcRh(py)Clxpy (2).....	37
4.1.3.2	IR- und FIR-spektroskopische Untersuchungen an	

PcRh(bpy)Cl (<u>3</u>), PcRh(dabco)Cl (<u>4</u>), PcRh(mepyz)Cl (<u>5</u>).....	42
4.1.3.3 Thermischen Analysen von <u>3</u> , <u>4</u> und <u>5</u>	46
4.1.3.4 UV/VIS-Spektroskopie.....	47
4.1.4 Schlußbemerkungen.....	48
4.2 Synthese und Charakterisierung von PcRh(c-hxNC)Cl (<u>6</u>).....	49
4.2.1 Vorbemerkungen und Synthese.....	49
4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung.....	51
4.2.2.1 IR- und FIR-Spektroskopie.....	51
4.2.2.2 ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	53
4.2.2.3 Thermische Analyse, UV/VIS- und Massen- spektrometrie.....	56
4.3 Umsetzung von PcRhCl (<u>1</u>) mit Kaliumthiocyanat.....	58
4.3.1 Vorbemerkungen.....	58
4.3.2 Allgemeines über Metall-Thiocyanat-Komplexe.....	58
4.3.3 Synthese und Eigenschaften von K[PcRh(SCN)Cl] (<u>24</u>).....	60
4.3.4 Versuche zur Umsetzung von PcRhCl (<u>1</u>) mit anorga- nischen Liganden wie Azid, Acetat und Hydroxid.....	65
4.3.5 Schlußbemerkungen.....	67
4.4 Umsetzung von [PcRhCN] _n (<u>7</u>) mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin und Pyridin.....	69
4.4.1 Vorbemerkungen.....	69
4.4.2 Synthese und Eigenschaften von PcRh(py)CN (<u>8</u>), PcRh(pyz)CN (<u>9</u>) und PcRh(bpy)CN (<u>10</u>).....	69
4.4.3 IR- und FIR-Spektroskopie.....	70
4.4.4 Thermische Analysen.....	75
4.4.5 UV/VIS-, Massen- und ESR-Spektroskopie.....	78

4.5 Monomere Phthalocyaninorhodium-Komplexe mit N-Donorliganden.....	80
4.5.1 Vorbemerkungen.....	80
4.5.2 Synthese und Eigenschaften von PcRh(ba) ₂ (<u>11</u>), PcRh(py) ₂ (<u>12</u>), PcRh(bpy) ₂ (<u>13</u>), PcRh(pyz) ₂ (<u>14</u>)....	82
4.5.3 IR- und FIR-Spektroskopie.....	84
4.5.4 Thermische Analysen.....	90
4.5.5 UV/VIS-Spektroskopie.....	91
4.5.6 ESR-Spektroskopie.....	92
4.5.7 Versuche zur Darstellung polymerer Rh(II)-Ver- bindungen	95
4.6 Klassifizierung und Eigenschaften gemischtvalenter Verbindungen.....	97
4.7 Versuche zur Darstellung von überbrückten Metall- phthalocyaninen mit unterschiedlichen Metall- atomen und Brückenliganden.....	101
4.7.1 Vorbemerkungen.....	101
4.7.2 Synthesversuche zu gemischten Polymeren.....	102
4.8 Untersuchungen an (PcM) ₂ CN-Verbindungen (M = Co, Rh).....	105
4.8.1 Vorbemerkungen.....	105
4.8.2 Synthese von <u>29</u> und <u>30</u>	106
4.8.3 IR- und FIR-Spektroskopie.....	108
4.8.4 Thermogravimetrie.....	110
4.8.5 ESR-Spektroskopie.....	111
4.8.6 Reaktionen der Komplexe (PcRh) ₂ CN (<u>29</u>) und (PcCo) ₂ CN (<u>30</u>).....	112
4.8.7 Diskussion der Ergebnisse.....	114
5. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN.....	117

5.1	Vorbemerkungen.....	117
5.2	Meßmethodik.....	117
5.3	Meßergebnisse.....	120
6.	ZUSAMMENFASSUNG.....	123
7.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	126
7.1	Vorbemerkungen.....	126
7.2	Ausgangsverbindungen.....	128
7.3	Synthese von Chloro(phthalocyaninato)- rhodium(III)-Komplexen mit Stickstoffbasen als axiale Liganden.....	128
7.4	Umsetzung von Chloro(phthalocyaninato)- rhodium(III) mit Cyclohexylisocyanid.....	131
7.5	Umsetzung von $PcRhCl$ (1) mit anionischen Liganden.....	132
7.6	Synthese von Cyano(phthalocyaninato)rhodium(III)- Komplexen mit bidentalen Stickstoffbasen.....	133
7.7	Darstellung von Phthalocyaninatorhodium(II)- Komplexen mit axialen N-Donorliganden.....	135
7.8	Cyano-bis(phthalocyaninato)rhodium(II,III) (29)....	138
	Cyano-bis(phthalocyaninato)cobalt(II,III) (30)....	138
8.	LITERATUR.....	140

ABKÜRZUNGEN

ba	n-Butylamin
ber.	berechnet
bzNC	Benzylisocyanid
c-hxNC	Cyclohexylisocyanid
COD	1,5-Cyclooctadien
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan
diB	1,4-Diisocyanobenzol
dma	Dimethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differenzialthermogravimetrie
E	Energie
gef.	gefunden
Hp	Hemiporphyrinato
L	Ligand
M	Metall
Mac	Makrocyclus
mepyz	2-Methylpyrazin
NMP ⁺	N-Methylphenazinium
OEP	Oktaethylporphinato
Pa	Pascal
Pc	Phthalocyaninato
PcCo	Phthalocyaninatocobalt
PcRh	Phthalocyaninatorhodium
pip	Piperidin
Porph	Porphyrinato