

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. Elektrokrystallisation zur Synthese von Porphyrinato-radikalkation-Co(III)- und -Rh(III)-Komplexen	48
5.2.1. Vorbemerkungen .....	48
5.2.2. Problematik der Elektrokrystallisation .....	49
5.2.3. Mechanismus der Elektrokrystallisation 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 Elektrokrystallisation .....	56
5.2.4.3. Synthese von Chloro-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)-cyanid durch Elektrokrystallisation ..	65
5.2.4.4. Synthese von Bisisothiocyanato-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III) und Chloro-phthalocyaninato(-1)-cobalt(III)-thiocyanat durch Elektrokrystallisation	68
5.2.5. Spektroskopische Charakterisierung der Pc(-1)Co(III)X <sub>2</sub> -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 Elektrokrystallisation .....	80
5.2.6.1. Vorbemerkungen .....	80
5.2.6.2. Elektrosynthese und Eigenschaften von Pc(-1)Rh(CN) <sub>2</sub> .....	80

5.2.7. Synthese von Biscyano-tetrabenzoporphyrinato(-1)-cobalt(III) durch Elektrokrystallisation .....	85
5.2.7.1. Vorbemerkungen .....	85
5.2.7.2. Elektrosynthese und Eigenschaften von TBP(-1)Co(III)(CN) <sub>2</sub> .....	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) <sub>2</sub> -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) <sub>2</sub> -Komplexen .....	114
5.5.3. Interpretation und Vergleich der Redoxpotentiale von PcM(II)(py) <sub>2</sub> -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
$\alpha$	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)
$E^\circ$	Standard-Redoxpotential, Formalpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential ("midpoint")
$E_i$	Startpotential ("initial")
$\delta E_p$	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