

Synthese und Eigenschaften
überbrückter, eindimensionaler polymerisierter
Phthalocyaninatochrom(II)/(III)- und
-mangan(III)-Verbindungen

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

vorgelegt von
Armin R. Datz
aus Sigmaringen

1985

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3	Klassifizierung organischer Leiter	7
1.4	Eindimensionale Leiter auf Phthalocyaninbasis	7
1.5	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	20
1.5.1	Experimentelle Realisierung des Konzepts	25
2.	Phthalocyanine	30
2.1	Darstellung	31
2.2	Struktur	33
2.3	Chemische und physikalische Eigenschaften	35
3.	Aufgabenstellung	37
4.	Ergebnisse	41
4.1.2	Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato- chrom(II)- und -mangan(II)-Addukten mit Pyrazin, Pyridin, Pyridin-D ₅ und Piperidin	48
4.1.2.1	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse der Komplexe <u>16</u> und <u>17</u>	50
4.1.2.2	Massenspektroskopie	54
4.1.2.3	IR- und FIR-Spektroskopie	54
4.1.2.4	UV/VIS-Spektroskopie	62
4.1.3	Versuche zur Darstellung von Polymeren der Zusammensetzung [PcCr(pyz)] _n (<u>18</u>) bzw. [PcCr(pyz)] _n (<u>19</u>)	64
4.2	Cyanidhaltige Chrom- und Manganverbindungen	65
4.2.1	Einleitung	65

4.2.2	Cyanidhaltige Manganverbindungen	66
4.2.2.1	Vorbemerkungen	66
4.2.2.2	Synthese und Eigenschaften von Natrium- und Kalium[dicyano(phthalocyaninato)]-mangan(III) (<u>28a,b</u>)	67
4.2.2.3	Darstellung und Eigenschaften von μ -Cyano(phthalocyaninato)mangan(III) (<u>21</u>)	74
4.2.3	Cyanidhaltige Chromverbindungen	79
4.2.3.1	Vorbemerkungen	79
4.2.3.2	Synthese und Eigenschaften der Komplexe Kalium-[cyano(ethanol)(phthalocyaninato)]chrom(II) (<u>31b</u>) und Natrium- bzw. Kalium[dicyano(phthalocyaninato)]chrom(III) (<u>32a,b</u>)	80
4.2.3.3	Spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen <u>31</u> und <u>32</u>	81
4.2.3.4	Darstellung und Eigenschaften von μ -Cyano-(phthalocyaninato)chrom(II) (<u>33</u>)- und -chrom(III) (<u>20</u>)	86
4.2.4	Dotierungsversuche von $[\text{PcCrCN}]_n$ und $[\text{PcMnCN}]_n$...	92
4.3	Gemischt-metallische Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Pc}(M_1, M_2)\text{CN}]_n$ [$M_1, M_2 = \text{Cr, Mn}$ (<u>22</u>) und Co, Mn (<u>23</u>)]	93
4.3.1	Vorbemerkungen	93
4.3.2	Darstellung und Eigenschaften der Komplexe <u>22</u> und <u>23</u>	94
4.3.3	Untersuchungen an <u>22</u> und <u>23</u>	96
4.4	Rhodanidhaltige Verbindungen	101
4.4.1	Vorbemerkungen.....	101

4.4.2	Umsetzungen von PcMn , PcCr , PcMnCl und PcCrCl_2 mit KSCN	103
4.5	Azidhaltigen Chrom- und Manganverbindungen	106
4.5.1	Vorbemerkungen	106
4.5.2	Darstellung und Eigenschaften von Acetato(phthalocyaninato)chrom(III) und -mangan(III) Essigsäure (<u>35</u> und <u>34</u>)	108
4.5.3	Synthese und Eigenschaften von Azido(phthalocyaninato)chrom(III)- und mangan(III) (<u>24</u> und <u>25</u>)	114
5.	Leitfähigkeitsmessungen	118
5.1	Vorbemerkungen	118
5.2	Meßmethodik	118
5.3	Meßergebnisse	120
6.	Zusammenfassung	126
7.	Experimenteller Teil	129
7.1	Vorbemerkungen.....	129
7.2	Ausgangsverbindungen	131
7.3	Synthesen zum Phthalocyaninatomangan-System	132
7.4	Synthesen zum Phthalocyaninatochrom-System	142
7.5	Gemischt-metallische Komplexe.....	150
8	Literatur und Anmerkungen.....	151