

**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

A	Einleitung	1
B	Allgemeiner Teil	3
1	Synthese von Phthalocyaninen	3
1.1	Synthesewege	3
1.2	Reaktionsmechanismus	4
1.3	Nebenprodukte	6
2	Die Koordinationszahl sieben	7
C	Ergebnisse und Diskussion	11
1	Phthalocyaninatokomplexe des Molybdäns und Wolframs	11
1.1	Oxo-phthalocyaninatomolybdän(IV), PcMoO	12
1.2	Chloro-oxo-phthalocyaninatomolybdän(V), PcMoOCl (1)	13
1.2.1	Strukturbestimmung von PcMoOCl	13
1.2.2	Diskussion der Struktur	14
1.3	Chloro-oxo-phthalocyaninatowolfram(V), PcWOCl (2)	20
1.3.1	Strukturbestimmung von 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 PcMoOCl und PcWOCl	25
2	Phthalocyaninatokomplexe des Niobs und Tantal	29
2.1	Trichloro-phthalocyaninatotal(V), PcTaCl_3 (3)	30
2.1.1	Strukturbestimmung von PcTaCl_3	30

2.1.2	Diskussion der Struktur	33
2.2	Reaktion von Nioboxidtrichlorid mit Phthalodinitril	37
2.2.1	Trichloro-phthalocyaninatoniob(V), 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	μ -Bromo- μ -dioxo-bis(phthalocyaninatoniob(V))tribromid, $[(\text{PcNb})_2\text{O}_2\text{Br}]^+[\text{Br}_3]^-$ (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
D	Experimenteller Teil	75
1	Ausgangsverbindungen	75
1.1	Molybdän- und Wolframverbindungen	75
1.2	Niob- und Tantalverbindungen	75
1.2.1	TaCl_5	76
1.2.2	NbOCl_3	76
1.2.3	NbOBr_3	77
2	Phthalocyaninatokomplexe	77
2.1	Phthalocyaninatokomplexe des Molybdäns und Wolframs	77
2.1.1	Darstellung von PcMoO	77
2.1.2	Darstellung von PcMoOCl (1)	78

2.1.3	Darstellung von PcWOCl (2)	78
2.2	Phthalocyaninatokomplexe des Niobs und Tantals	79
2.2.1	Darstellung von PcTaCl_3 (3)	79
2.2.2	Reaktion von 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
E	Zusammenfassung	87
F	Literatur	91