

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 Realisierung eindimensionaler Leiter auf der 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 linearen, zweizähligen, π -Elektronen ent- 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)- cyanid-Komplexen	32
4.1.1.	Vorbemerkungen	32
4.1.2.	Synthese und Eigenschaften von $H[TBPCo(CN)_2]$ 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)- thiocyanat- und -isothiocyanat-Komplexen	49
4.3.1.	Vorbemerkungen	49
4.3.2.	Synthese und Eigenschaften von $K[PcCo(NCS)_2]$, $[PcCoSCN]_n$, $PcCo(py)SCN$ 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 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- cobalt(III)azid-Komplexen	70
4.5.1.	Vorbemerkungen	70
4.5.2.	Synthese und Eigenschaften von $Na[PcCo(N_3)_2]$ 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- phyrinatocobalt(III)-Komplexen mit Thiocyanat, 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 $TBPCoNCO$	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 $TBPCoNCS$	88
4.6.7.	Thermogravimetrische Messungen	90
4.6.8.	UV/Vis-Spektroskopie	90
4.7.	Klassifizierung und Eigenschaften gemischt- valenter Verbindungen	93
4.8.	Versuche zur Darstellung überbrückter gemischt- valenter Metallphthalocyanine mit Cyanid und Pyrazin als Brückenliganden	97
4.8.1.	Vorbemerkungen	99
4.8.2.	Synthese von Ausgangsverbindungen: Umsetzung von $[PcCoCN]_n$, $[PcFeCN]_n$ und $[PcFe(im)]_n$ mit Pyrazin	100
4.8.3.	Synthesversuche zu gemischt-valenten Polymeren	104
5.	STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN $[PcCoCN]_n$	113
6.	MESSUNG DER SPEZIFISCHEN ELEKTRISCHEN GLEICH- 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)- Komplexen mit anionischen Liganden	131
8.4.	Synthese von Phthalocyaninatocobalt(III)- 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 _a	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 ₄ dib	2,3,5,6-Tetramethyldiisicyanobenzol
Nc	Naphthalocyaninato
OEP	Oktaethylporphyrinato
OMTBP	Oktamethyltetrabenzoporphyrinato