

**Synthese und Charakterisierung
ungewöhnlicher
Phthalocyaninatometallkomplexe**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1995

vorgelegt von

Ulrich Ziener

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
INHALTSVERZEICHNIS	i
Abkürzungen	v
I. ALLGEMEINER TEIL	1
1. Einleitung	1
1.1. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	1
1.2. Metallmakrocyclen zum Aufbau organischer Leiter	1
1.3. Phthalocyanine	2
1.4. Phthalocyaninorheniumverbindungen	3
1.5. Phthalocyaninatzirkoniumverbindungen	3
1.6. Cyanidüberbrückte Systeme $[\text{PcM}(+\text{III})(\text{CN})_n]$	4
1.7. Mößbauerspektroskopie	5
II. AUFGABENSTELLUNG	7
III. DISKUSSION UND ERGEBNISSE	8
1. Phthalocyaninorheniumverbindungen	8
1.1. Nitridophthalocyaninorheniumkomplexe	8
1.1.0.1. Darstellung und Eigenschaften von Nitridophthalocyaninorhenium(V), PcReN (1)	8
1.1.0.2. Darstellung und Eigenschaften von Nitrido(tert.-butylphthalocyaninato)rhenium, tBu_4PcReN (3)	14
1.1.1. Reaktionen der Nitridokomplexe	19
1.1.1.1. Darstellung und Eigenschaften des Acetonadduktes von tBu_4PcReN (3), $\text{tBu}_4\text{PcRe}(\text{OH})(\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$ (4)	20
1.1.1.2. Darstellung und Eigenschaften des Dimeren $[\text{tBu}_4\text{PcRe}(\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]_2\text{O}$ (5)	26
1.1.1.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von tBu_4PcReN (3) mit tert.-Butanol/HCl	29
1.1.1.4. Reaktionen von unsubstituiertem PcReN (1) mit Aceton	30
1.1.2. Weitere Nitridokomplexe	30

1.1.2.1. Darstellung und Eigenschaften von Nitrido(1,2-naphthalocyaninorhenium(V)), 1,2-NcReN (7)	30
1.1.2.2. Umsetzung von 2,3-Dicyanonaphthalin mit Ammoniumperhenat	32
1.1.2.3. Weitere Darstellungsversuche löslicher Nitrido(phthalocyaninato)rheniumverbindungen	32
1.2. Oxo(phthalocyaninato)rheniumverbindungen	33
1.2.1. Syntheseveruche von chlorosubstituierten Phthalocyaninorheniumkomplexen	33
1.2.1.1. Peripher unsubstituierte PcRe-Verbindungen	33
1.2.1.2. Tert.-butylsubstituierte Systeme	35
1.2.1.2.1. Darstellung und Eigenschaften von Ethoxyoxo(tetra-tert.-butylphthalocyaninato)rhenium(V), tBu ₄ PcReO(OEt) (9)	35
1.2.1.2.2. Darstellung und Eigenschaften des μ -Oxo-Dimers (tBu ₄ PcReO) ₂ O (10)	40
1.2.1.2.3. Reaktivität von (tBu ₄ PcReO) ₂ O (10)	44
1.3. Reaktion von 4-tert.-Butylphthalsäuredinitril (2) mit ReOCl ₃ (PΦ) ₃	44
1.4. Elektrochemische Untersuchungen an den Verbindungen tBu ₄ PcReN (3), tBu ₄ PcReO(OEt) (9) und (tBu ₄ PcReO) ₂ O (10)	50
2. Phthalocyaninatozirkoniumverbindungen	52
2.1. Peripher "unsubstituierte" Komplexe	53
2.1.1. Darstellung und Eigenschaften von Cl _{0,8} PcZr(OH) ₂ ·0,3H ₂ O (12)	53
2.1.2. Darstellung und Eigenschaften von PcZr(OH) ₂ ·2H ₂ O (13)	56
2.1.3. Darstellung und Eigenschaften des schwefelhaltigen Produktes "PcZrSO ₄ (14)"	58
2.2. Versuche zur Wasserabspaltung aus den Dihydroxykomplexen	61
2.3. Lösliche Phthalocyaninatozirkoniumverbindungen	61
2.3.1. Darstellung und Eigenschaften von tBu ₄ PcZr(OH) ₂ (15)	61
2.3.2. Darstellung und Eigenschaften von Chlorobis(tetra-tert.-butylphthalocyaninato)zirkonium, Cl _{0,5} (tBu ₄ Pc) ₂ Zr (16)	62
3. Cyanoverbrückte Systeme	67
3.1. Naphthalocyaninatoeisenkomplexe	67
3.1.1. Darstellung und Eigenschaften von μ -Cyano(1,2-naphthalocyaninato)eisen(III), [1,2-NcFe(CN)] _n (17)	67
3.1.2. Darstellung und Eigenschaften von (1,2-NcFe) ₂ O (18)	72
3.2. Cyanokomplexe mit perfluorierten Makrocyclen	76
3.2.1. Perfluorierte Eisenkomplexe	77

3.2.1.1. Darstellung und Eigenschaften des Hexadecafluorophthalocyaninatoeisen, F ₁₆ PcFe (19)	77
3.2.1.2. Darstellung und Eigenschaften des Biscyanoadduktes Na[F ₁₆ PcFe(CN) ₂] (20)	82
3.2.1.3. Darstellung und Eigenschaften von [F ₁₆ PcFe(CN)] _n (21)	84
3.2.2. Phthalocyaninatocobaltkomplexe	87
3.2.2.1. Perfluorierte Cobaltkomplexe	87
3.2.2.1.1. Darstellung und Eigenschaften von Hexadecafluorophthalocyaninatocobalt, F ₁₆ PcCo (22)	87
3.2.2.1.2. Darstellung und Eigenschaften des Biscyanoadduktes Na[F ₁₆ PcCo(CN) ₂]·H ₂ O (23)	87
3.2.2.1.3. Polymerisationsversuch von Na[F ₁₆ PcCo(CN) ₂]·H ₂ O (23)	89
3.2.2.2. Versuche zur Synthese gemischt koordinierter Phthalocyaninatocobaltkomplexe	92

IV. ZUSAMMENFASSUNG

94

V. EXPERIMENTELLER TEIL

96

1. Phthalocyaninorheniumverbindungen	99
1.1. Nitridokomplexe	99
1.1.1. Nitrido(phthalocyaninato)rhenium(V), PcReN (1)	99
1.1.2. Tetra(tert.-butylphthalocyaninato)rhenium(V), tBu ₄ PcReN (3)	99
1.1.3. Acetonaddukt tBu ₄ PcRe(OH)(NC(CH ₃) ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) (4)	100
1.1.4. Dimeres des Acetonadduktes 4, [tBu ₄ PcRe(NC(CH ₃) ₂ CH ₂ C(O)CH ₃) ₂ O] (5)	101
1.1.5. Nitrido(1,2-Naphthalocyaninato)rhenium, 1,2-NcReN (7)	101
1.2. Oxokomplexe	102
1.2.1. Peripher "unsubstituierte" Komplexe	102
1.2.1.1. Chlorohydroxyoxo(phthalocyaninato)rhenium, Cl _x PcReO(Cl) _y (OH) _{1-y} (8), x = 1,2, y = 0,1	102
1.2.1.2. Hydroxyoxo(phthalocyaninato)rhenium, Cl _x PcReO(OH) (8a), x = 1,2	102
1.2.2. Tert.-butylsubstituierte Phthalocyaninorheniumverbindungen	103
1.2.2.1. Ethoxyoxo(tetra-tert.-butylphthalocyaninato)rhenium, tBu ₄ PcReO(OEt) (9)	103

1.2.2.2. μ -Oxo(oxotetra-tert.-butylphthalocyaninato)rhenium, (tBu ₄ PcReO) ₂ O (10).....	104
1.3. 29-Oxa(tetra-tert.-butylphthalocyaninato)rhenium(I), tBu ₄ Pc(O)Re (11)(?)	104
2. Phthalocyaninatozirkoniumverbindungen	105
2.1. Peripher "unsubstituierte" Komplexe	105
2.1.1. Bishydroxy(phthalocyaninato)zirkonium, Cl _{0,8} PcZr(OH) ₂ ·0.3H ₂ O (12).....	105
2.1.2. Bishydroxy(phthalocyaninato)zirkonium, PcZr(OH) ₂ ·2H ₂ O (13)	106
2.1.3. Schwefelhaltiges Produkt, "PcZrSO ₄ (14)"	106
2.2. Tert.-butylsubstituierte Phthalocyaninatozirkoniumverbindungen.....	107
2.2.1. An Kieselgel gebundenes Bishydroxy(tetra-tert.-butylphthalocyaninato)zirkonium, tBu ₄ PcZr(OH)O[SiO ₂] _n (15)	107
2.2.2. Bis(tetra-tert.-butylphthalocyaninato)zirkonium, Cl _{0,5} (tBu ₄ Pc) ₂ Zr (16)	107
3. Cyanüberbrückte Systeme	108
3.1. Naphthalocyaninatoeisenverbindungen	108
3.1.1. μ -Cyano(1,2-naphthalocyaninato)eisen(III), [1,2-NcFe(CN)] _n (17)	108
3.1.2. μ -Oxo(1,2-naphthalocyaninato)eisen(III), (1,2-NcFe) ₂ O (18)	108
3.2. Perfluorierte Phthalocyaninatokomplexe	109
3.2.1. Phthalocyaninatoeisenverbindungen.....	109
3.2.1.1. Hexadecafluorophthalocyaninatoeisen, F ₁₆ PcFe (19)	109
3.2.1.2. Natriumbiscyano(hexadecafluorophthalocyaninato)eisen(III), Na[F ₁₆ PcFe(CN) ₂] (20)	109
3.2.1.3. μ -Cyano(hexadecafluorophthalocyaninato)eisen(III), [F ₁₆ PcFe(CN)] _n (21)	110
3.2.2. Phthalocyaninatocobaltkomplexe	110
3.2.2.1. Hexadecafluorophthalocyaninatocobalt, F ₁₆ PcCo (22)	110
3.2.2.2. Natriumbiscyano(hexadecafluorophthalocyaninato)cobalt(III), Na[F ₁₆ PcCo(CN) ₂]·H ₂ O (23)	111
VI. LITERATUR	112

Abkürzungen

br	breit
X	Suszeptibilität
c	Konzentration
CHO	Cyclohexyloxy
COSY	Correlation Spectroscopy
CP/MAS	Cross Polarisation/ Magic Angle Spinning
CT	Charge Transfer
δ	Isomeriewerschiebung, chemische Verschiebung
d	Gitterkonstante, Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
dib	1,4-Diisocyanobenzol
E	Elektrische Feldstärke
eQ	elektrisches Kernquadrupolmoment
ϵ	Extinktionskoeffizient
E _{1/2}	Halbstufenpotential
E _{O/R} ⁿ (O/R)	Potential des Oxidations/Reduktionspeaks im oxidativen/reduktiven Bereich
EFG	Elektrischer Feldgradient
EHO	2-Ethylhexyloxy
EI	Elektronenstoßionisation
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
ΔE_p	Potentialdifferenz zusammengehöriger Peakpotentiale
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Felddesorption
g	g-Faktor
η	Asymmetrieparameter
h	Stunde(n)
I	Kernspin
ITO	Indium-Zinn-Oxid
J	Kopplungskonstante
j	Stromdichte
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
$\lambda_{(max)}$	Wellenlänge Lambda (am Maximum)
M, M'	Metall
m/z	Masse bezogen auf die Ladung
Mac	Makrocyclus