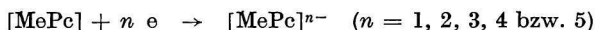


Phthalocyanine der Übergangsmetalle mit ungewöhnlich niedrigen Oxydationsstufen des Zentralatoms*

R. TAUBE

Institut für Anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, DDR

Die Phthalocyanine der 3d-Elemente Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan konnten mit den Alkalimetallen Lithium und Natrium sowie mit deren Naphthalin- bzw. Benzophenonaddukten in Tetrahydrofuran entsprechend dem Schema



mehrstufig reduziert werden. Über Darstellung und Konstitution der ersten Reduktionsstufen mit der allgemeinen Formel $\text{Li}_n[\text{MePc}] \cdot x\text{THF}$ ($\text{Me} = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$ und $n = 1, 2 \text{ bzw. } 3$) wird berichtet.

Komplexverbindungen, bei denen ohne Strukturänderung das Zentralatom und die Gesamtladung möglichst weitgehend variiert werden können, sind theoretisch besonders interessant, da sie das Studium der Eigenschaften des betreffenden Komplextyps in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Zentralatoms, seiner Oxydationsstufe und der Gesamtelektronenzahl des Komplexes ermöglichen. Uns erschienen in dieser Hinsicht die Phthalocyanine als besonders untersuchenswert. Wie bereits Linstead und Mitarbeiter gezeigt haben, vermag das Phthalocyanin PcH_2 ($\text{Pc} = \text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$) mit zahlreichen Metallen und auch Halbmetallen zum Teil sehr stabile Komplexverbindungen zu bilden [1]. 1960 berichteten Watt und Dawes über die Reduktion des Kupferphthalocyanins mit Kalium in flüssigem Ammoniak. Sie beschrieben die Verbindung $\text{K}_2[\text{CuPc}] \cdot 4\text{NH}_3$, in der das Kupfer die Oxydationsstufe 0 besitzt und mit der Elektronenkonfiguration $3d^{10}4p^1$ vorliegen soll [2]. Eigene Versuche ergaben, daß sich u. a. die Phthalocyanine der Elemente Titan bis Zink in Tetrahydrofuran mit Lithium oder Natrium sowie deren Addukten Dilithiumnaphthalin (Li_2Naph), Natriumnaphthalin (NaNaph), Dilithiumbenzophenon (Li_2Bzph) und Lithiumbenzophenon (LiBzph) ein- bis mehrstufig reduzieren lassen [3—7].

Tabelle 1 zeigt die Kristall- und Lösungsfarben der beim Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Manganphthalocyanin erhaltenen Reduktionsstufen.

Entsprechend den Abstufungen im Reduktionspotential



wurde mit den verschiedenen Reduktionsmitteln in deutlicher Abhängigkeit

* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.

Tabelle 1

Reduktionsstufe	Lösungsfarbe	Kristallfarbe	Reduktionsmittel
[NiPe]	—	rotbraun	—
1	blau	gelbbraun	LiBzph
2	violett	gelbgrün	LiBzph
3	blau	braun	Li ₂ Bzph
4	grün	rot	Li, Li ₂ Naph
[CoPe]	blau	braun	—
1	olivgelb	grün	LiBzph
2	rot	olivschwarz	Li ₂ Bzph
3	violett	hellgrün	Li, Li ₂ Naph
4	grünblau	braun	Li, Li ₂ Naph
5	rot	schwarz	Na
[FePe]	grün	rotbraun	—
1	rot	grüngelb	LiBzph
2	blauviolett	grün	LiBzph
3	violett	grün	Li ₂ Bzph
4	grünblau	braun	Li, Li ₂ Naph
[MnPe]	dunkelviolet	schwarz	—
1	blauviolett	gelbgrün	LiBzph
2	violett	graugrün	Li ₂ Bzph
3	violettblau	gelbbraun	Li ₂ Bzph
4	grünblau	braun	Li, Li ₂ Naph

Lösungs- und Kristallfarben der mit den verschiedenen Reduktionsmitteln erhaltenen Reduktionsstufen in Tetrahydrofuran.

Tabelle 2

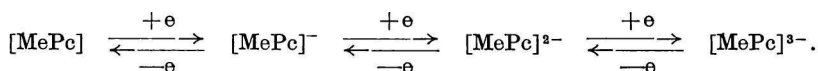
			Li	Me	N	C	H	THF
Li[NiPc]	4,5THF	ber.	0,77	6,50	12,41	66,53	5,81	35,9
		gef.	0,77	6,46	12,26	66,49	6,10	35,6
Li ₂ [NiPc]	6THF	ber.	1,36	5,77	11,01	66,09	6,35	42,5
		gef.	1,37	5,75	10,94	66,16	6,95	41,2
Li[CoPc]	4,5THF	ber.	0,77	6,53	12,41	66,51	5,81	35,9
		gef.	0,73	6,47	12,21	66,56	6,77	36,5
Li ₂ [CoPc]	6THF	ber.	1,36	5,79	11,01	66,07	6,34	42,5
		gef.	1,37	5,77	10,88	66,53	6,76	41,7
Li[FePc]	4,5THF	ber.	0,77	6,21	12,45	66,74	5,83	36,1
		gef.	0,74	6,28	12,35	67,31	6,01	36,8
Li ₂ [FePc]	5,5THF	ber.	1,42	5,71	11,45	66,26	6,18	40,5
		gef.	1,39	5,67	11,23	66,52	6,50	39,5
Li[MnPc]	6THF	ber.	0,69	5,46	11,13	66,79	6,41	43,0
		gef.	0,69	5,48	11,13	66,60	6,72	42,9
Li ₂ [MnPc]	6THF	ber.	1,37	5,42	11,05	66,33	6,36	42,7
		gef.	1,36	5,40	10,98	66,40	6,48	42,4
Li ₃ [MnPc]	9THF	ber.	1,68	4,44	9,06	66,01	7,17	52,5
		gef.	1,66	4,39	8,91	66,33	7,02	51,0

Analysenergebnisse und formelmäßige Zusammensetzung der bis jetzt näher untersuchten Reduktionsprodukte.

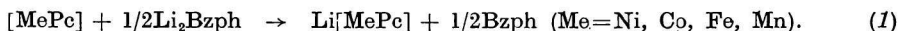
vom Zentralatom eine unterschiedliche Anzahl von Reduktionsstufen erhalten. Die Lithiumverbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Natriumverbindungen nur in der Löslichkeit, nicht aber in der Kristall- und Lösungsfarbe. Alle Reduktionsstufen sind stark luftempfindlich, die des Nickel-, Kobalt- und Eisenphthalocyanins werden durch Luftsauerstoff wieder zu den Ausgangsphthalocyaninen zurückoxydiert.

Analysenergebnisse und formelmäßige Zusammensetzung sind für die bis jetzt rein dargestellten und näher untersuchten Lithiumverbindungen in Tabelle 2 angegeben. Nach Zerstörung des Phthalocyanins mit Salpetersäure—Schwefelsäure wurde Lithium flammenphotometrisch und das Zentralatom gravimetrisch oder komplexometrisch bestimmt. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach Kjeldahl, die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einem für luftempfindliche Substanzen modifizierten Verfahren nach Liebig. Der Tetrahydrofuran Gehalt ergab sich aus dem Gewichtsverlust beim thermischen Abbau der Verbindungen im Ölpumpenvakuum unter Luftausschluß. Die Verbindungen lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dimethylformamid und Pyridin mit intensiver Farbe. Der Elektrolytcharakter konnte durch Überführungsversuche in Acetonitril bzw. Dimethylformamid bewiesen werden.

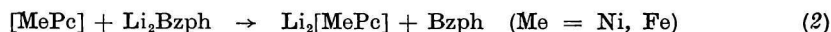
Tabelle 3 zeigt die für die Bildung der einzelnen Verbindungen erforderliche Anzahl von Reduktionsäquivalenten Dilithiumbenzophenon sowie die bei der anaeroben Jodierung verbrauchten Jodäquivalente. Die Ergebnisse stehen in voller Übereinstimmung mit der Annahme einer stufenweisen Elektronenbeladung der verschiedenen Phthalocyaninkomplexe gemäß dem folgenden Schema



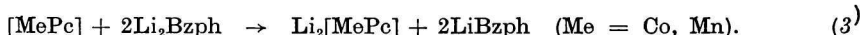
Für die Darstellung der 1. Reaktionsstufe wird in jedem Fall entsprechend Gleichung (1) ein halbes Mol Dilithiumbenzophenon (= 1 Reduktionsäquivalent) benötigt:



Die Bildung der 2. Reduktionsstufe erfolgt beim Nickel- und Eisenphthalocyanin mit einem Mol Dilithiumbenzophenon nach Gleichung (2):



beim Kobalt- und Manganphthalocyanin jedoch mit 2 Mol nach Gleichung (3):



Bei diesen Phthalocyaninen reicht das Reduktionspotential des Monolithiumbenzophenons nicht aus, um die zweite Reduktionsstufe zu bilden. Die 3. Re-

duktionsstufe des Manganphthalocyanins wurde mit 3 Mol Li_2Bzph gemäß Gleichung (4) erhalten:



Die anaerobe Jodierung in Tetrahydrofuran führt bei den Nickel-, Kobalt- und Eisenverbindungen ebenso wie die Luftoxydation zu den Ausgangsphthalocyaninen. Die ersten Reduktionsstufen verbrauchen dabei ein, die zweiten zwei Äquivalente Jod. Das Manganphthalocyanin zeigte unter den

Tabelle 3

Ox.-Stufe	Verbindung	Red. Äq. Li_2Bzph ($\pm 10-15\%$)	Ox. Äq. Jod ($\pm 1-5\%$)
I	$\text{Li}[\text{NiPc}] \cdot 4,5\text{THF}$	1	1
	$\text{Li}[\text{CoPc}] \cdot 4,5\text{THF}$	1	1
	$\text{Li}[\text{FePc}] \cdot 4,5\text{THF}$	1	1
	$\text{Li}[\text{MnPc}] \cdot 6\text{THF}$	1	2
II	$[\text{MnPc}]$	—	1
0	$\text{Li}_2[\text{NiPc}] \cdot 6\text{THF}$	2	2
	$\text{Li}_2[\text{CoPc}] \cdot 6\text{THF}$	4	2
	$\text{Li}_2[\text{FePc}] \cdot 5,5\text{THF}$	2	2
	$\text{Li}_2[\text{MnPc}] \cdot 6\text{THF}$	4	3
—I	$\text{Li}_3[\text{MnPc}] \cdot 9\text{THF}$	6	4

Zur Darstellung der einzelnen Reduktionsstufen erforderliche Anzahl an Reduktionsäquivalenten Dilithiumbenzophenon und Verbrauch an Oxydationsäquivalenten bei der anaeroben Jodierung.

Tabelle 4

Verbindung	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{eff.}}$	n
NiPc [9]	—0,4	0,72	0
$\text{Li}[\text{NiPc}] \cdot 4,5\text{THF}$	+1,21	2,05	1
$\text{Li}_2[\text{NiPc}] \cdot 6\text{THF}$	—0,09	1,27	0
CoPc [9—11]	+(2,9—4,9)	2,2—2,7	1
$\text{Li}[\text{CoPc}] \cdot 4,5\text{THF}$	—0,54	0,68	0
$\text{Li}_2[\text{CoPc}] \cdot 6\text{THF}$	+0,81	1,94	1
FePc [9, 11]	+(10,5—14,7)	3,8—4,6	2
$\text{Li}[\text{FePc}] \cdot 4,5\text{THF}$	+1,33	2,11	1
$\text{Li}_2[\text{FePc}] \cdot 5,5\text{THF}$	—0,72	0,31	0
MnPc [9, 12, 13]	+(13,1—14,7)	4,3—4,6	3
$\text{Li}[\text{MnPc}] \cdot 6\text{THF}$	+2,53	2,80	2
$\text{Li}_2[\text{MnPc}] \cdot 6\text{THF}$	+6,35	4,13	3
$\text{Li}_3[\text{MnPc}] \cdot 9\text{THF}$	+7,51	4,92	4
Magnetische Momente ($T = 293^\circ\text{K}$)			

Tabelle 5
Elektronenkonfigurationen

Verbindung		$[b_{2g}(d_{xy})$	$e_g(d_{xz}, d_{yz})$	$a_{1g}(d_{z^2})$	$[e_g(\pi)]$	n
[NiPc]	d^8	2	2,2	2	—	0
Li[NiPc] · 4,5THF	$d^8 + \pi^1$	2	2,2	2	1	1
Li ₂ [NiPc] · 6THF	$d^8 + \pi^2$	2	2,2	2	2	2
[CoPc]	d^7	2	2,2	1	—	1
Li[CoPc] · 4,5THF	d^8	2	2,2	2	—	0
Li ₂ [CoPc] · 6THF	$d^8 + \pi^1$	2	2,2	2	1	1
[FePc]	d^6	2	2,1	1	—	2
Li[FePc] · 4,5THF	d^7	2	2,2	1	—	1
Li ₂ [FePc] · 5,5THF	d^8	2	2,2	2	—	0
[MnPc]	d^5	2,1	1	1	—	3
Li[MnPc] · 6THF	d^6	$[e_g(d_{xz}, d_{yz})]^*$	$[b_{2g}(d_{xy})$	$a_{1g}(d_{z^2})$	$e_g(\pi)]$	2
Li ₂ [MnPc] · 6THF	$d^6 + \pi^1$	2,2	1	1	1	3
Li ₃ [MnPc] · 9THF	$d^6 + \pi^2$	2,2	1	1	1,1	4

* Wechsel in der energetischen Reihenfolge der Molekülorbitale durch energetische Annäherung der d -Orbitale an die tiefsten antibindenden $e_g(\pi)$ -Orbitale des Phthalocyanins bedingt. *

angewandten Bedingungen selbst einen Jodverbrauch von einem Äquivalent. Dementsprechend verbrauchen die 1., 2. und 3. Reduktionsstufe bei diesem Phthalocyanin zwei, drei und vier Äquivalente Jod.

Die stufenweise Elektronenbeladung der einzelnen Phthalocyaninkomplexe konnte schließlich auch durch magnetische Messungen nachgewiesen werden. In Tabelle 4 sind die bei 293 °K gemessenen Grammsuszeptibilitäten und die berechneten magnetischen Momente μ_{eff} zusammengestellt. Die daraus abgeleitete Anzahl ungepaarter Elektronen n steht mit der in den vier Komplexreihen angenommenen stufenweisen Änderung der Gesamtelektronenzahl in voller Übereinstimmung. Um die magnetischen Eigenschaften zu verstehen und eine erste Vorstellung über den Elektronenaufbau der reduzierten Phthalocyanine zu erhalten, wurden halbempirische MO-Berechnungen nach der Methode von Hückel durchgeführt [8]. Die für die Multiplizität des Grundzustandes entscheidenden Elektronenkonfigurationen sind in Tabelle 5 angegeben. Sie stehen, außer bei der Nickelverbindung $\text{Li}_2[\text{NiPc}] \cdot 6\text{THF}$, mit den gemessenen magnetischen Momenten in Einklang. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Herrn Dipl. Chem. W. Kalies danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen, den im Literaturverzeichnis als Mitautoren genannten Herren für ihre Mitarbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Herzog für die Überlassung der Institutsmittel und das gezeigte Interesse.

LITERATUR

1. Linstead R. P., *Ber.*, **72**, 1, 93 (1939).
2. Watt G. W., Dawes J. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 32 (1960).
3. Taube R., *Z. Chem.*, **3**, 194 (1963).
4. Taube R., Zach M., Stauske K. A., Heidrich S., *Z. Chem.*, **3**, 392 (1963).
5. Taube R., Munke H., *Angew. Chem.*, **75**, 639 (1963); *Angew. Chem.*, internat. Edit., **2**, 477 (1963).
6. Taube R., Petersen J. (unveröffentlicht).
7. Taube R., Lunkenheim K., *Z. Naturforsch.*, **19b**, 653 (1964).
8. Taube R. (unveröffentlicht).
9. Senff H., Klemm W., *J. prakt. Chem.*, **154**, 73 (1939).
10. Figgis B. N., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 338.
11. Havemann R., Haberditzl W., Mader K. H., *Z. physik. Chem.*, **218**, 71 (1962).
12. Engelsma G., Akio Yamamoto, Markham E., Calvin M., *J. Phys. Chem.*, **66**, 2517 (1962).
13. Elvidge J. A., Lever A. B. P., *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 123.