

(Phthalocyaninato)cobalt(III)-Addukte mit Stickstoffbasen

Josef Metz und Michael Hanack *

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 17. Juli 1987

(Phthalocyaninato)cobaltdichlorid, PcCoCl_2 , reagiert mit den Stickstoffbasen $L = \text{Pyridin (py)}$, Pyrazin (pyz) , $\text{2-Methylpyrazin (mepyz)}$ und $\text{4,4'-Bipyridin (bpy)}$ nicht zu Phthalocyaninato-Komplexen $[\text{PcCoL}_2]^+\text{Cl}^-$ ($1, X = \text{Cl}$) mit Co^{3+} als Zentralatom. Es entstehen ausschließlich die gemischten Komplexe PcCo(L)Cl ($3, X = \text{Cl}$), die durch ihre IR-, FIR- und UV/VIS-Spektren und durch Thermogravimetrie (TG/DTA) charakterisiert werden.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, bildet (Phthalocyaninato)cobalt(II) (PcCo) mit Stickstoffliganden L (L z.B. Pyrazin, Methylpyrazin, Dimethylpyrazin, n -Butylamin) bevorzugt pentakoordinierte Komplexe PcCo(L) . Hexakoordinierte Komplexe PcCoL_2 mit Pyridin, 4-Methylpyrazin, 4,4'-Bipyridin, Pyrazin und Piperidin werden nur bei hoher Ligandenkonzentration erhalten¹⁾. Stabile hexakoordinierte Komplexe und damit auch Polymere des Typs $[\text{PcCoL}]_n$, die wir auf ihre Halbleitereigenschaften untersuchen¹⁾, können auch bei Verwendung axialer Liganden mit starker σ -Donor-Wirkung (z.B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan = dabco) oder durch geeignete periphere Substitution des Makrocyclus in ihrer Bildungstendenz begünstigt werden²⁾. Eine weitere Möglichkeit, das Komplexierungsverhalten makrocyclischer Metallkomplexe zu variieren, besteht in der Änderung der Oxidationsstufe des Zentralatoms.

Monomere, bisaxial substituierte (Phthalocyaninato)cobalt-Komplexe mit Co^{3+} als Zentralatom werden durch die Formel $(\text{PcCoL}_2)^+\text{X}^-$ (1) beschrieben. Koordinationspoly-

(Phthalocyaninato)cobalt(III) Adducts with Nitrogen Bases

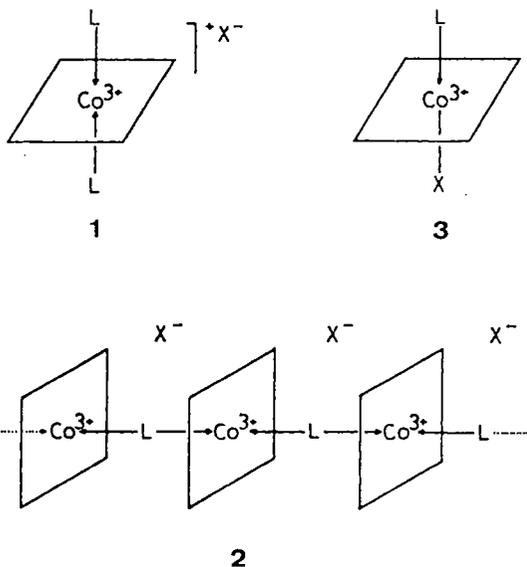
(Phthalocyaninato)cobalt dichloride, PcCoCl_2 , does not react with the nitrogenous bases $L = \text{pyridine (py)}$, pyrazine (pyz) , $\text{2-methylpyrazine (mepyz)}$, and $\text{4,4'-bipyridine (bpy)}$ to form phthalocyaninato complexes $[\text{PcCoL}_2]^+\text{Cl}^-$ ($1, X = \text{Cl}$) containing Co^{3+} as the central metal atom. Instead the mixed complexes PcCo(L)Cl ($3, X = \text{Cl}$) are obtained exclusively, which are characterized by their IR, FIR, and UV/VIS spectra and their thermogravimetric (TG/DTA) data.

merc auf der Basis von PcCo(III) -Einheiten sollten eine geladene Kette, abgesättigt durch externe Anionen, gemäß $[(\text{PcCoL})^+\text{X}^-]_n$ (2) aufweisen.

Die bekannten (Tetraphenylporphinato)cobalt(III)-Komplexe $[(\text{TPP})\text{Co}^{3+}(\text{im})_2]\text{OAc}$ ($\text{im} = \text{Imidazol}$), $[(\text{TPP})\text{Co}^{3+}(\text{pip})_2]\text{NO}_3$ ($\text{pip} = \text{Piperidin}$) und $[(\text{TPP})\text{Co}^{3+}(\text{pea})_2]\text{Br}^3$ ($\text{pea} = \text{1-Phenylethylamin}$) bestätigen die Existenz monomerer Verbindungen mit einem dem Phthalocyaninatostem verwandten Makrocyclus. Mit $(\text{TPP})\text{Co}^{3+}(\text{py})\text{Cl}$, $(\text{TPP})\text{Co}^{3+}(\text{py})\text{OCH}_3$ und $(\text{TPP})\text{Co}^{3+}(3,5\text{-lut})\text{NO}_2$ ⁴⁾ sind andererseits Verbindungen mit einem direkt an das Zentralatom gebundenen Anion bekannt. Auch der überwiegende Teil entsprechender (Phthalocyaninato)cobalt(II)-Verbindungen kann Strukturtyp 3 zugeordnet werden⁵⁾, wobei X^- einem Organoliganden, z.B. H_3C_3^- , $\text{H}_3\text{C}_6\text{C}\equiv\text{C}^-$, entspricht und L ein Solvensmolekül, häufig THF, ist. Die Darstellung erfolgt entweder durch „oxidative Addition“ von Organohalogeniden RX an das (Phthalocyaninato)cobalt(I)-Anion⁶⁾ $[\text{Pc}^2-\text{Co}^{1+}]^-$ oder durch „in situ“-Oxidation von PcCo mit Sauerstoff in Anwesenheit starker σ -Donorliganden wie Cyanid oder Imidazol⁷⁾. Die erste Methode ist zur Darstellung von PcCo(III) -Derivaten mit neutralen axialen Liganden nicht geeignet, da der Ligand kein Redoxpartner ist. Eine Oxidation von PcCo in Gegenwart zweizähliger Stickstoffbasen wie z.B. Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin erscheint wenig aussichtsreich, da Versuche mit einzähligen Liganden vergleichbarer Ligandstärke zu Addukten vom Typ PcCo(L)O_2 führten, die nur in Lösung (bzw. in der Matrix) nachgewiesen werden konnten⁸⁾.

Zur Darstellung von PcCo(III) -Verbindungen mit neutralen axialen Liganden erscheint es daher zweckmäßig, das Zentralatom bereits in der dreiwertigen Stufe in die Reaktion einzubringen. Hierfür wäre eine koordinativ ungesättigte Verbindung vom Typ $\text{Pc}^2-\text{Co}^{3+}\text{X}^{1-}$ geeignet, wobei X^{1-} einem nicht komplexierenden Anion entspricht.

Die Existenz solcher Verbindungen ist umstritten und wird in der Literatur nur an zwei Beispielen beschrieben. So soll PcCoCl bei der Umsetzung von CoCl_2 mit der vierfachen Menge Phthalodinitril in der Schmelze entstehen⁹⁾. Andere Autoren beschreiben die Bildung der ringchlorierten Verbindung ClPcCo unter identischen Bedingungen¹⁰⁾. Die Oxidation von PcCo mit überschüssigem Iod in Benzol führt^{11a)} zu $\text{Pc}^2-\text{Co}^{3+}\text{I}^-$. Einkristalle von PcCoI bilden eindimensionale Stapel von partiell ($1/3$ am Metall) oxidiertem PcCo , die von I_3^- -Ketten umgeben sind^{11b)}.



Es wurde zunächst überprüft, ob PcCoCl nach der beschriebenen Methode synthetisiert werden kann: Die Umsetzung von Phthalodinitril mit CoCl_2 im molaren Verhältnis 4:1 in der Schmelze führt zu einem braunen, kristallinen Produkt, das als $\text{Pc}^{1-}\text{Co}^{3+}\text{Cl}_2$ identifiziert wurde und mit geringen Mengen PcCo verunreinigt ist. Es entsteht also weder das ringchlorierte Produkt ClPcCo noch die angestrebte Verbindung mit axialem Chlor, PcCoCl . Zur vollständigen Charakterisierung des Reaktionsproduktes wurde ein Vergleichspräparat nach der literaturbekannten Methode ($\text{PcCo} + \text{SOCl}_2$) dargestellt¹²⁾. Die Überprüfung der zur Synthese von PcCoCl angegebenen Vorschrift⁹⁾ führte damit weder zum gewünschten metallhalogenierten Produkt PcCoCl noch zu dem von anderen Autoren beschriebenen ringchlorierten ClPcCo . Stattdessen konnte in guten Ausbeuten PcCoCl_2 isoliert werden. Die thermische Zersetzung dieser Verbindung verläuft über ClPcCo als Zwischenprodukt. Damit steht PcCoCl als Ausgangsprodukt für PcCo(III) -Koordinationskomplexe nicht zur Verfügung. Strukturell kommt PcCoCl_2 diesem Typ am nächsten, so daß versucht wurde, die axialen Halogenidliganden durch Stickstoffbasen zu verdrängen.

Umsetzung von PcCoCl_2 mit Pyridin (py)

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von $\text{Pc}^{1-}\text{Co}^{3+}\text{Cl}_2$ gegenüber Stickstoffbasen wurde die Umsetzung mit Pyridin als Modellreaktion gewählt. Extrahiert man PcCoCl_2 mit py unter Feuchtigkeitsausschluß, so entsteht eine grüne Lösung, aus der beim Konzentrieren ein grün-schwarzes Pulver ausfällt. Dieses ist diamagnetisch (von -160°C bis zu seiner thermischen Zersetzung bei 120°C) und weist die analytische Zusammensetzung $\text{PcCo}:\text{py}:\text{Cl} = 1:2:1$ auf. Die ermittelte Stöchiometrie ist mit dem gewünschten $[\text{PcCo}^{3+}(\text{py})_2]^+$ -Kation ebenso vereinbar wie mit der Formulierung einer gemischt koordinierten Spezies $\text{PcCo}^{3+}(\text{py})\text{Cl}$, die ein zweites Molekül Pyridin als Solvens enthält. Die vergleichbare Donorstärke von py und Cl^- läßt ebenfalls beide Möglichkeiten offen¹³⁾.

Die Liste der formal möglichen Produkte muß außerdem um das pentakoordinierte $\text{PcCo}^{3+}\text{Cl}$ mit zwei Molekülen Pyridin im Gitter erweitert werden. Die Formulierung des Phthalocyaninatoliganden als Radikalkation Pc^{1-} kann aufgrund des beobachteten magnetischen Verhaltens ausgeschlossen werden. Das Thermogramm des Reaktionsproduktes entspricht mit einem Gewichtsverlust von 20,7% ($120-250^\circ\text{C}$, endotherm) der Abspaltung von zwei Pyridinmolekülen (ber. 20,7%, -2 py); der Rückstand (480°C) enthält 4,6% Cl. Dieses Ergebnis legt die Formulierung als $\text{PcCo}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$ (4) nahe, da die Abspaltung der beiden Pyridinliganden nicht in einer Stufe, sondern in zwei, jedoch ineinander übergehenden Stufen erfolgt. Die erwartete Abspaltung des schwächer gebundenen Pyridins mit wäßriger Weinsäure war jedoch nicht möglich.

Weitere Hinweise auf das Vorliegen unterschiedlich gebundener Pyridinmoleküle liefert die IR-Spektroskopie. Das IR-Spektrum von 4 ist dem von $\text{PcCo}^{2+}(\text{py})_2$ sehr ähnlich¹⁾, zeigt jedoch im Gegensatz zu diesem alle Absorp-

tionen, die auf den Liganden zurückzuführen sind, in zwei Banden aufgespalten (1218, 1224; 1439, 1447; 1482, 1490 sh; 1580, 1592). Die längerwellige Absorption ist dabei im Rahmen der Gerätegenauigkeit dem freien Liganden¹⁴⁾ zuzuordnen, während die zweite Bande jeweils um ca. $7 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben auftritt.

Das FIR-Spektrum von 4 ist zur Klärung der Strukturfrage wenig geeignet. Es zeigt jedoch deutlicher als das IR-Spektrum die Unterschiede des PcCo(II) - und PcCo(III) -Systems. Ein Vergleich der FIR-Spektren von $\text{Pc}^{2-}\text{Co}^{2+}(\text{py})_2$ ¹⁾, $\text{Pc}^{1-}\text{Co}^{3+}\text{Cl}_2$ und von 4 zeigt, daß sich die Gerüstschwingungen des Phthalocyaninatoliganden unabhängig von der Änderung der Oxidationsstufe des Zentralatoms $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ oder der Oxidation des Makrocyclus $\text{Pc}^{2-} \rightarrow \text{Pc}^{1-}$ in ihrer Lage nur wenig unterscheiden (Tab. 1).

Tab. 1. FIR-Daten [cm^{-1}] der PcCo^{3+} -Komplexe 4–7

PcCoCl_2	291s	328vs	406s	430w	514m
$\text{PcCo}(\text{py})\text{Clpy}$ (4)	300s	338vs	406/412m	439s	517m
$\text{PcCo}(\text{pyz})\text{Cl}$ (5)	300s	333vs	406/413s	346s	478s/517s
$\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}$ (6)	298s	334vs	407s	436s	516s
$\text{PcCo}(\text{bpy})\text{Cl}$ (7)	300s	332vs	411s	436s	518m

Lediglich die in Pc^{2-} -Komplexen bei 300 cm^{-1} auftretende Bande fehlt im Spektrum von $\text{Pc}^{1-}\text{Co}^{3+}\text{Cl}_2$. Starke Abweichungen treten in den Spektren der Komplexe mit zwei- und dreiwertigem Zentralatom zwischen 250 und 350 cm^{-1} auf. Die Lage der $\text{Co}^{3+}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung in PcCoCl_2 (328 cm^{-1}) ist bekannt und wurde mittels $\text{Cl}^{35/37}$ -Markierungsexperimenten zugeordnet¹⁵⁾. Eine weitere charakteristische Absorption des PcCoCl_2 -Systems, möglicherweise des Pc^{1-} -Liganden, liegt bei 291 cm^{-1} . Beide Banden treten nach der Umsetzung mit Pyridin um etwa 10 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben auf. Während die Verschiebung der Absorption bei 291 cm^{-1} dem Wechsel der Oxidationsstufe des Makrocyclus zuzuschreiben ist¹⁶⁾, ist die Zuordnung der Bande bei 338 cm^{-1} unsicher. Unterhalb von 250 cm^{-1} , insbesondere im Bereich von $\delta(\text{N}_{\text{pc}}-\text{Co}^{2+}-\text{N}_{\text{pc}})$ der PcCo(II) -Derivate, treten im Spektrum von 4 im Gegensatz zu $\text{PcCo}(\text{py})_2$ oder $\text{PcCo}(\text{py})$ ¹⁾ keine Banden vergleichbarer Intensität auf.

Das UV/VIS-Spektrum von 4 in Pyridin zeigt mit Banden bei 669, 640, 604, 569, 429 und 352 nm das für ein Pc^{2-} -System charakteristische Spektrum. Gegenüber $\text{PcCo}(\text{py})_2$ ¹⁾ sind Q- und Soretbande um ca. 10 nm bathochrom verschoben (Tab. 2).

Tab. 2. UV/VIS-Daten ([nm], CHCl_3) der PcCo^{3+} -Komplexe 5, 6 und 7

$\text{PcCo}(\text{pyz})\text{Cl}$ (5)	667	637	602	565	429	350	327	277
	268	262	254					
$\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}$ (6)	669	642	605	564	427	350	330	280
$\text{PcCo}(\text{bpy})\text{Cl}$ (7)	667	642	603	564	427	349	330	

Das Ergebnis der Modellreaktion spricht eindeutig gegen die Bildung eines $[\text{PcCo}^{3+}(\text{py})_2]^+$ -Kations und stellt daher die Existenz von überbrückten Verbindungen des Typs $[(\text{PcCoL})\text{X}]_n$ (2) in Frage.

Umsetzung von PcCoCl_2 mit Pyrazin (pyz) und 2-Methylpyrazin (mepyz)

Die Umsetzung von PcCoCl_2 mit überschüssigem pyz in einer Naphthalinschmelze bei 100°C führt zu einem Addukt der Zusammensetzung $\text{PcCo}^{3+}(\text{pyz})\text{Cl}$ (**5**).

Entsprechende Versuche ohne Naphthalinzusatz führten zu Produktgemischen bestehend aus unumgesetztem $\text{Pc}^{1-}\text{Co}^{3+}\text{Cl}_2$, $\text{PcCo}^{3+}(\text{pyz})\text{Cl}$, $\text{PcCo}^{2+}(\text{pyz})$ und Zersetzungsprodukten. Rührt man PcCoCl_2 in mepyz bei Raumtemperatur, so entsteht neben $\text{Pc}^{2-}\text{Co}^{3+}(\text{mepyz})\text{Cl}$ (**6**) die stöchiometrische Menge $\text{mepyzH}^+\text{Cl}^-$, das durch Waschen mit Wasser abgetrennt werden kann. Zersetzung wurde nicht beobachtet. Sowohl die Umsetzung von PcCoCl_2 mit pyz als auch die Reaktion mit mepyz führen bei höheren Temperaturen zu PcCo .

Die Thermoanalyse von **5** zeigt zwei eng aufeinander folgende Stufen (endotherm) zwischen 130 und, je nach Endpunktsbestimmung, 235 bis 300°C . Die Gesamtspaltung beträgt 15.1% (235°C) – 18.1% (300°C) (ber. 16.8%, – Cl – pyz).

Die im Vergleich zu reinen Koordinationskomplexen deutliche Differenz zwischen gefundenem Massenverlust und dem für die Abspaltung der Liganden berechneten Wert sowie das schleppende Ende der Abspaltung sind darauf zurückzuführen, daß die Bindungsverhältnisse in Verbindungen des Typs $\text{PcCo}(\text{L})\text{X}$ stark von reinen Koordinationskomplexen, deren thermogravimetrische Analyse mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden kann, abweichen. Eine thermische Zersetzung gemäß $\text{Pc}^{2-}\text{Co}^{3+}(\text{L})\text{Cl} \rightarrow \text{Pc}^{2-}\text{Co}^{2+} + \text{L} + \text{Cl}$ setzt einen intramolekularen Redoxprozeß oder bei der Formulierung einer $\text{Co}-\text{Cl}$ -Kovalenz eine homolytische Bindungstrennung voraus. Während die Abspaltung des Neutralliganden unproblematisch ist, können über die Folgereaktionen des Cl -Radikals lediglich Vermutungen angestellt werden. Eine Ringchlorierung des Phthalocyaninatosystems, wie sie bei der thermischen Zersetzung von PcCoCl_2 beobachtet wurde, kann ausgeschlossen werden, da als Rückstand der Thermoanalyse (480°C) β - PcCo identifiziert wurde (IR-Spektrum). Ein oxidativer Abbau von Teilen des Probenrückstands ist möglich, wodurch niedermolekulare Bruchstücke entstehen können, die bei höheren Temperaturen ebenfalls flüchtig sind.

Das IR-Spektrum von **5** zeigt starke Ähnlichkeit mit dem Spektrum von $\text{PcCo}^{2+}(\text{pyz})_2$ ¹⁾. Die im Co^{2+} -System zwischen 790 und 800 cm^{-1} auftretende $\text{C}-\text{H}$ -Out-of-plane-Schwingung des Pyrazins tritt im Co^{3+} -System um etwa 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben auf.

Die Lage dieser Absorption ist von der Stärke der $\text{M}-\text{N}_{\text{pyz}}$ -Bindung abhängig, wobei eine Verkürzung des Bindungsabstands zu einer Verschiebung nach höherer Energie führt¹⁷⁾. Der beobachtete Effekt ist daher auf die im Vergleich zum $\text{PcCo}(\text{II})$ -System stärkere $\text{Co}^{3+}-\text{N}_{\text{pyz}}$ -Bindung zurückzuführen. Absorptionen bei 1230 und 1585 cm^{-1} sprechen für terminal gebundenes Pyrazin¹⁾.

Das Thermogramm von $\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}$ (**6**) zeigt eine dem pyz-Addukt **5** entsprechende Linienform. Die endotherme Abspaltung von mepyz erfolgt zwischen 90 und 160°C und überlappt mit der Trennung der $\text{Co}-\text{Cl}$ -Bindung. Der Gesamtmassenverlust über beide Stufen beträgt je nach Endpunktbestimmung 16.1% (200°C) – 20.1% (300°C) [ber. 18.6% (– mepyz – Cl)]. Das IR-Spektrum von $\text{PcCo}^{3+}(\text{mepyz})\text{Cl}$ unterscheidet sich im Vergleich zum Py-

ridin- und Pyrazinaddukt deutlicher vom Spektrum des pentakoordinierten $\text{PcCo}^{2+}(\text{mepyz})$ ¹⁾. Charakteristisch in den FIR-Spektren von $\text{PcCo}(\text{pyz})\text{Cl}$ (**5**) und $\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}$ (**6**) scheinen erneut die bereits diskutierten Änderungen zwischen 250 und 350 cm^{-1} zu sein (Tab. 1). Während die Verschiebung der Bande bei 291 cm^{-1} des Pc^{1-} -Liganden nach 300 cm^{-1} im pyz- und nach 298 cm^{-1} im mepyz-Derivat mit dem Pyridinaddukt übereinstimmt, tritt die zweite Bande bei 332 (pyz) bzw. 334 cm^{-1} (mepyz) auf.

Mit Ausnahme von $\text{PcCo}(\text{py})\text{Cl} \cdot \text{py}$ (**4**) können alle Verbindungen dem Strukturtyp **3** zugeordnet werden, so daß eine Korrelation der Absorptionen um 332 cm^{-1} mit der $\text{Co}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung sinnvoll erscheint. Die Sonderstellung von **4** wird in der starken hypsochromen Verschiebung dieser Banden deutlich.

Die UV/VIS-Spektren von $\text{PcCo}(\text{pyz})\text{Cl}$ und $\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}$ zeigen die schon bei der Pyridinverbindung erwähnte bathochrome Verschiebung aller Absorptionen gegenüber $\text{PcCo}(\text{II})$ -Derivaten (Tab. 2). Charakteristisch für das Pyrazinderivat sind die kurzwelligen „Fingerprintabsorptionen“.

Umsetzung von PcCoCl_2 mit 4,4'-Bipyridin (bpy)

Wird PcCoCl_2 mit überschüssigem bpy in einer Naphthalinschmelze bei 120°C umgesetzt, so erhält man $\text{PcCo}^{3+}(\text{bpy})\text{Cl}$ (**7**). Das Thermogramm zeigt die Abspaltung der axialen Liganden in einer Stufe, beginnend bei 150°C . Der Gesamtmassenverlust liegt bei 27.1% (ber. 25.1%, – bpy – Cl). Der zu hohe Massenverlust erklärt sich wie oben bei **5** ausgeführt.

Das IR-Spektrum von **7** weist die für eine terminale Koordination des bpy-Systems charakteristischen Banden bei 1215 und 1590 cm^{-1} auf¹⁾. Die gegenüber $\text{PcCo}^{2+}(\text{bpy})_2$ ¹⁾ zu höherer Energie verschobene $\text{C}-\text{H}$ -Out-of-plane-Schwingung (815 cm^{-1}) ist auf die größere Bindungsstärke der $\text{Co}^{3+}-\text{N}_{\text{L}}$ -Bindung zurückzuführen.

Das FIR-Spektrum von **7** zeigt die bereits bei den Addukten **4**, **5** und **6** diskutierten Verschiebungen im Bereich von 250 bis 350 cm^{-1} . Das UV/VIS-Spektrum von **7** stimmt mit den Daten der Komplexe **5** und **6** überein (Tab. 2).

Zusammenfassend ergibt sich, daß auf dem geschilderten Weg die Synthese einer $\text{Pc}^{2-}\text{Co}^{3+}$ -Spezies, deren axiale Positionen mit Stickstoffbasen besetzt sind, nicht möglich war; es entstanden ausschließlich gemischte Derivate $\text{Pc}^{2-}\text{Co}^{3+}(\text{L})\text{X}$ (**3**). Der komplexe Reaktionsablauf und die geringen Variationsmöglichkeiten der Reaktionsbedingungen schränken die Anwendung dieser Methode für eine Synthese überbrückter Komplexe **2** stark ein. Offen bleibt, ob durch Variation der Eigenschaften des Liganden L ein geeignetes System zu finden ist, das ein Verdrängen des Cl^- in die äußere Koordinationssphäre ermöglicht.

Wie erwartet, sind die $\text{PcCo}(\text{III})$ -Derivate aufgrund ihrer stärkeren $\text{M}-\text{N}_{\text{L}}$ -Bindung thermisch stabiler als die entsprechenden $\text{PcCo}(\text{II})$ -Derivate. Versuche, durch Thermolyse von $\text{PcCo}(\text{pyz})\text{Cl}$ und $\text{PcCo}(\text{mepyz})\text{Cl}$ die präparativ interessante Verbindung PcCoCl zu erhalten, gelangen nicht, da die Abspaltung des Halogens gekoppelt mit dem Stickstoffliganden erfolgt.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 281 B. — FIR: Brucker IFS 114c. — UV/VIS: Beckmann Acta MV II. — TG/DTG/DTA: Netzsch-Simultan-Thermoanalysegerät STA 429.

Chloro(phthalocyaninato)(pyridin)cobalt(III) · Pyridin (4): $\text{PcCoCl}_2^{12)}$ wird in einer Soxhletapparatur unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluss mit Pyridin extrahiert. 4 fällt beim Einengen des Extraktes und Absaugen des ausfallenden Niederschlages als schwarzgrünes Pulver an. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ -Pyridin): $\delta = 8.25$ (m, 4H), 9.6 (m, 8H). — TG/DTA: Gesamtmasseverlust = 20.7%, ber. 20.7% (– 2 py), 120–250°C, endotherm. μ_{eff} : diamagnetisch. — IR (Nujol): 1620 cm^{-1} , 1592, 1580, 1530, 1490, 1482, 1447, 1439, 1345, 1300, 1224, 1218, 1175, 1132, 1105, 1085, 920, 795, 760, 740, 710. — FIR (Polyethylen): 640 cm^{-1} , 570, 519, 440, 412, 340, 300, 122.

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{ClCoN}_{10}$ (765.1) Ber. C 65.92 H 3.41 Cl 4.63 N 18.37
Gef. C 65.42 H 3.35 Cl 5.60 N 18.32

Chloro(phthalocyaninato)(pyrazin)cobalt(III) (5) und *(4,4'-Bipyridin)chloro(phthalocyaninato)cobalt(III)* (7): *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Pyrazin bzw. 4,4'-Bipyridin, PcCoCl_2 und Naphthalin werden im Gewichtsverhältnis 10:5:1 unter Schutzgas in eine Ampulle gefüllt. Die Mischung wird geschmolzen, kurzfristig Vakuum angelegt und die Ampulle abgeschmolzen. Anschließend wird 3 d bei 100°C (pyz) bzw. 120°C (bpy) gerührt. Nach Öffnen der Ampulle wird der Schmelzkuchen in eine Sublimationsapparatur übergeführt und das Naphthalin absublimiert. Der Rückstand wird zur Entfernung des überschüssigen Liganden mit Methanol (pyz) bzw. Ethanol (bpy) extrahiert und getrocknet. Beide Produkte enthalten kleine Mengen PcCoCl_2 . — 5: IR (Nujol): 1615 cm^{-1} , 1585, 1525, 1430, 1410, 1340, 1295, 1170, 1125, 995, 980, 918, 735. — FIR: Tab. 1. — UV/VIS: Tab. 2. — TG/DTA: Zersetzung bei 130°C.

$\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{ClCoN}_{10}$ (687.0) Ber. C 62.94 H 2.93 Cl 5.16 N 20.38
Gef. C 62.36 H 2.87 Cl 6.35 N 19.78

7: IR (Nujol): 1610 cm^{-1} , 1590, 1520, 1425, 1400, 1335, 1290, 1165, 1120, 1075, 1100, 1090, 910, 728. — FIR: Tab. 1. — UV/VIS: Tab. 2. — TG/DTA: Zersetzung bei 150°C.

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{ClCoN}_{10}$ (763.1) Ber. C 66.11 H 3.17 Cl 4.65 N 18.36
Gef. C 65.41 H 3.03 Cl 4.70 N 18.13

Chloro(2-methylpyrazin)(phthalocyaninato)cobalt(III) (6): Die Suspension von 0.32 g (0.50 mmol) PcCoCl_2 in 8 ml mepyz wird 16 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgesaugt, mit

Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. — IR (Nujol): 1610 cm^{-1} , 1590, 1520, 1425, 1335, 1285, 1170, 1125, 990, 980, 910, 780, 750, 735. — FIR: Tab. 1. — UV/VIS: Tab. 2. — TG/DTA: Zersetzung bei 90°C.

$\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{ClCoN}_{10}$ (701.0) Ber. C 63.40 H 3.16 Cl 5.06 N 20.00
Gef. C 62.78 H 2.80 Cl 5.00 N 20.76

CAS-Registry-Nummern

4: 110550-41-9 / 5: 110527-93-0 / 6: 110527-94-1 / 7: 110527-95-2 / PcCoCl_2 : 35141-17-4

¹⁾ J. Metz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1307.

²⁾ M. Hanack, R. Fay, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **105** (1986) 427.

³⁾ J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 448.

^{3a)} W. R. Scheidt, J. A. Cunningham, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8289.

⁴⁾ T. Sakurai, K. Yamamoto, N. Seino, M. Katsuta, *Acta Cryst.*

Sect. B, **31** (1975) 2514. — ^{4b)} C. Riche, A. Chiraroni, M. Perrée-

Fauvet, A. Gaudemer, *Acta Cryst., Sect. B*, **34** (1978) 1868. —

^{4c)} J. A. Kaduk, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1875.

⁵⁾ R. Taube, H. Drews, T. One-Hiep, *Z. Chem.* **9** (1969) 115. —

^{5b)} H. Eckert, I. Lagerlund, I. Ugi, *Tetrahedron* **33** (1977) 2243. —

^{5c)} P. Day, H. A. O. Hill, M. G. Price, *J. Chem. Soc. A* **1968**,

90. — ^{5d)} M. F. Volpin, R. Taube, H. Drews, L. G. Volkers, Y.

Am. Levctin, T. M. Usuakova, *J. Organomet. Chem.* **39** (1972)

C79. — ^{5e)} H. Eckert, A. Schier, *Angew. Chem.* **91** (1979) 841;

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18** (1979) 794. — ^{5f)} R. Taube, H.

Drews, G. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436** (1977) 5.

⁶⁾ R. Taube, *Pure Appl. Chem.* **38** (1974) 427.

⁷⁾ J. H. Weber, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 472. — ^{7b)} Vgl.

auch J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.

⁸⁾ C. Busetto, F. Cariati, D. Galizzioli, F. Morazzoni, *Gaz. Chim.*

Ital. **104** (1974) 161.

⁹⁾ F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Rein-

hold Publ. Corp., New York 1963.

¹⁰⁾ P. A. Barrett, C. E. Dart, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**,

1719.

¹¹⁾ R. Taube, *Pure Appl. Chem.* **38** (1974) 427. — ^{11b)} J. Martinsen,

J. L. Stanton, R. L. Greene, J. Tanaka, B. M. Hoffmann, J. A.

Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6915.

¹²⁾ A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7** (1965) 27.

¹³⁾ *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions* (V. Gut-

mann, Ed.), Plenum Press, New York 1978.

¹⁴⁾ L. Corrsin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1170.

¹⁵⁾ J. F. Myers, G. W. R. Comham, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **14**

(1975) 461.

¹⁶⁾ $\text{Pc}^{1-}\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_2$ und $\text{Pc}^{1-}\text{Cr}^{3+}\text{Cl}_2$ weisen an dieser Stelle ebenfalls

eine Bande auf.

¹⁷⁾ F. Kubel, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 441.

[204/87]