

Katalyse an Phthalocyaninen. IV¹⁾

Mangan-formiat-phthalocyanin und der Ameisensäuredampfzerfall an Manganphthalocyanin

Von W. HANKE

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung, die Absorptions- und IR-Spektren, magnetische Messungen und die thermische Beständigkeit von Mangan-formiat-phthalocyanin sowie über die Messungen der Dunkelleitfähigkeit im Vakuum und in Sauerstoffatmosphäre, die Bestimmung des Leitungstyps und den katalytischen HCOOH-Dampfzerfall am Manganphthalocyanin berichtet. Die katalytischen Eigenschaften des Manganphthalocyanins werden unter Betrachtung der MO-Schemata und des koordinativen Verhaltens der Metallphthalocyanine diskutiert.

Summary

The preparation, electronic and IR spectra, magnetic moment and thermal behaviour of manganese(III) phthalocyanine formate, $\text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH}$, are communicated, and also results on its electrical (p-) conductivity in vacuo and oxygen. The catalytic activity of Mn phthalocyanine on the decomposition of formic acid vapour is investigated and discussed on the basis of the MO diagrams and coordination behaviour of the metal phthalocyanines.

Einleitung

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Ameisensäuredampfzerfall an Metallphthalocyaninen²⁾ war es interessant, ein Metallphthalocyanin zu prüfen, dessen Metall relativ leicht in eine höhere Wertigkeitsstufe übergeht. Hier wäre die Bildung eines Metall-formiat-phthalocyanins denkbar und die Kenntnis der Eigenschaften einer solchen Verbindung für unsere Untersuchung sehr nützlich. Für den Reaktionsmechanismus des Ameisen-

¹⁾ III. Mitteilung: W. HANKE, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **9**, 323 (1967).

²⁾ W. HANKE, a) Z. anorg. allg. Chem. **343**, 121 (1966); b) Z. anorg. allg. Chem. **347**, 67 (1966).

säuredampfzerfalls an Metallen ist von RIENÄCKER und HANSEN³⁾ vorgeschlagen worden, daß die Reaktion über HCOO⁻-Ionen verläuft. Von FAHRENFORT et al.⁴⁾ konnte dieser Reaktionsweg bei metallischem Nickel auf IR-spektroskopischem Wege nachgewiesen werden. Auf Grund des ähnlichen Ablaufs des HCOOH-Dampfzerfalls an den Metallphthalocyaninen^{2a)} und den reinen Metallen wird der Mechanismus möglicherweise ähnlich sein.

Da die zentralen Metallatome in allen Metallphthalocyaninen zweiwertig in einer quadratisch-planaren Molekel vorliegen, sollte eine zusätzliche Formiatbindung nur an Metallphthalocyaninen möglich sein, wenn eine Wertigkeitserhöhung des Zentralatoms erfolgen kann, also eventuell beim Kobalt- und Eisen-, aber vor allem auch beim Mangan- und Chromphthalocyanin. Die bereits bekannten Chrom-⁵⁾ und Manganphthalocyaninverbindungen⁶⁾⁷⁾ ließen hier die Versuche am aussichtsreichsten erscheinen.

Die Darstellung des Mangan(III)-formiat-phthalocyanins, die Eigenschaften dieser Verbindung sowie das katalytische Verhalten des Manganphthalocyanins beim Ameisensäuredampfzerfall werden beschrieben.

Experimentelles und Ergebnisse

Darstellung des Manganphthalocyanins. Die Darstellung des Manganphthalocyanins erfolgte nach RUTTER et al.⁸⁾ aus wasserfreiem Mangan(II)-acetat und Phthalonitril in Glykol. Die Substanz wurde wie bei TAUBE⁹⁾ aus Benzophenon umkristallisiert und dann mehrmals im Vakuum von 10⁻⁴ Torr sublimiert. Das Vakuum wurde nach der Sublimation mit Argon aufgehoben.

Analysen: MnPc¹⁰⁾.

ber.:	67,73% C;	2,84% H;	19,8% N;	9,68% Mn;
gef.:	67,20, 66,67% C;	2,90, 3,14% H;	20,5, 20,1% N;	9,64, 9,74% Mn.

Darstellung von Mangan(III)-formiat-phthalocyanin. 1,5 g sublimiertes Mangan(II)-phthalocyanin werden mit 15 ml wasserfreier Ameisensäure etwa 20 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt. Die Farbe des olivschwarzen Manganphthalocyanins wechselt hierbei in grünblau, und die Kristalle zerfallen schnell. Es werden dann etwa 25 ml Diäthyläther zugefügt und die Substanz auf einer Fritte abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und über P₂O₅ und KOH im Vakuumexsikkator getrocknet. Auf Grund

³⁾ G. RIENÄCKER u. N. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 283 (1956).

⁴⁾ J. FAHRENFORT u. H. F. HAZEBROEK, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **20**, 105 (1959); J. FAHRENFORT, L. L. VAN REIJEN u. W. M. H. SACHTLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsengesellschaft physik. Chem. **64**, 216 (1960).

⁵⁾ J. A. ELVIDGE u. A. B. P. LEVER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1257.

⁶⁾ G. ENGELSMA, A. YAMAMOTO, E. MARKHAM u. M. CALVIN, J. physik. Chem. **66**, 2517 (1962).

⁷⁾ R. TAUBE, Z. Chem. **6**, 8 (1966).

⁸⁾ H. A. RUTTER u. J. D. McQUEEN, J. inorg. nuclear Chem. **12**, 362 (1960).

⁹⁾ R. TAUBE, Habilitationsschrift, Greifswald 1965.

¹⁰⁾ Pc = Phthalocyanin C₃₂H₁₆N₈.

der aus der Literatur⁶⁾ bekannten Manganphthalocyaninverbindungen war eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH}$ zu erwarten.

Analysen: $\text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH}$

ber.: 62,02% C; 2,91% H; 17,02% N; 8,34% Mn;

gef.: 61,30, 62,07, 61,95% C; 3,17% H; 16,30% N; 8,55, 8,35% Mn.

Bestimmung des koordinativ angelagerten HCOOH durch Titration: Die Substanz wurde bei Raumtemperatur mit $\text{N}/100$ NaOH versetzt und mit $\text{N}/100$ H_2SO_4 zurücktitriert. Die bestimmte HCOOH -Menge lag immer etwas über dem theoretischen Wert, der der Verbindung $\text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH}$ entsprechen würde.

Einwaage	theoret. Gehalt mg HCOOH	theoret. Verbrauch ml $\text{N}/100$ NaOH	gef. Verbrauch ml $\text{N}/100$ NaOH	HCOOH mg	HCOOH %
29,2 mg	2,01	4,37	4,64	2,09	104
33,8	2,36	5,14	5,48	2,52	107
25,44	1,78	3,87	4,12	1,89	106

Wird die Substanz mit $\text{N}/100$ NaOH zum Sieden erhitzt, so steigen die gefundenen Werte um etwa 50% an.

Wird bei der Darstellung des $\text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH}$ das MnPc nur wenige Minuten am Rückfluß mit HCOOH gekocht, so treten noch keine Veränderungen in den analytischen Werten ein. Bei längerem Kochen, vor allem beim Extrahieren im Soxhlet, wird zunehmend mehr metallfreies Phthalocyanin gebildet, was aus der Abnahme des Mangangehalts und aus dem IR-Spektrum zu schließen ist.

Absorptionsspektrum¹¹⁾: Die Absorptionsspektren, siehe Abb. 1, wurden mit dem Beckman-DK-2A-Spektralphotometer in Pyridinlösung aufgenommen. Die Konzentra-

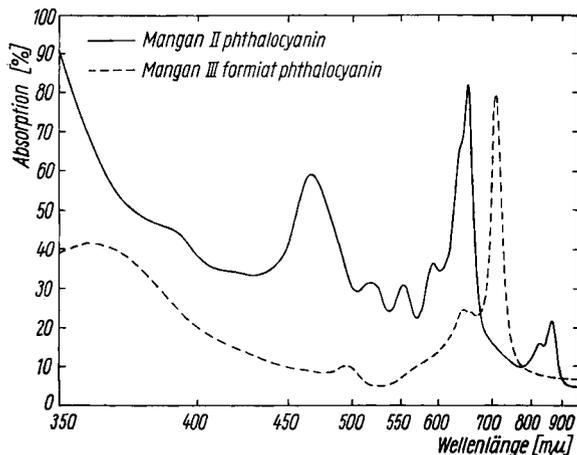


Abb. 1. Absorptionsspektren von Mangan(II)-phthalocyanin und Mangan(III)-formiat-phthalocyanin in Pyridinlösung

¹¹⁾ Herrn Dr. LEUPOLD vom Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin danke ich sehr herzlich für die Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

tion der Lösung betrug etwa $1 \cdot 10^{-7}$ Mol/l, die Schichtdicke 1 mm. Die Spektren wurden unter Luftausschluß aufgenommen; das Pyridin war zuvor unter Argon frisch destilliert worden. Von ENGELSMA et al.⁶⁾ werden Angaben über die Absorptionsmaxima für die Mn^{II} -, Mn^{III} - und Mn^{IV} Pc-Komplexe angegeben. Unsere Spektren zeigen große Übereinstimmung mit den dort angegebenen. Es ist auf Grund des Absorptionsmaximums bei etwa 710 m μ eindeutig zu ersehen, daß das Mangan im $Mn(HCOO)Pc \cdot HCOOH$ dreiwertig vorliegt. Auch beim kurzen Kochen in Ameisensäure wird kein Mn^{IV} -Komplex gebildet, etwa der Form $Mn(HCOO)_2Pc$.

Die magnetischen Messungen bestätigen diese Ergebnisse. In Übereinstimmung mit Literaturangaben⁶⁾ finden wir für $Mn^{II}Pc$ 4,15 BM und für $Mn^{III}(HCOO)Pc \cdot HCOOH$ 5,0 BM¹²⁾.

Thermische Zersetzung des $Mn(HCOO)Pc \cdot HCOOH$

In der Abb. 2 wird der Verlauf der thermischen Zersetzung des $Mn(HCOO)Pc \cdot HCOOH$ gezeigt. Es wurde der Druckanstieg bei kontinuierlicher Temperatursteigerung von 1 °C pro Minute gemessen. Der Zerfall erfolgt in zwei Stufen.

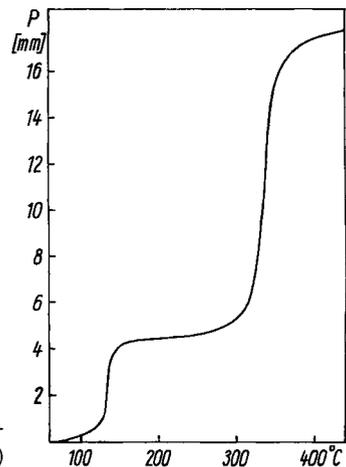


Abb. 2. Verlauf der thermischen Zersetzung von Manganformiat-phthalocyanin an einem Beispiel (75 mg Substanz)

In der ersten Stufe im Temperaturgebiet von 110 bis etwa 150 °C erfolgt die Abspaltung des koordinativ gebundenen HCOOH. In der zweiten Stufe ab etwa 300 °C erfolgt die Zersetzung des Formiatanions und der Zerfall des in der Gasatmosphäre vorhandenen HCOOH.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden, wie in einer früheren Arbeit²⁾ angegeben, mit einer TÖPLER-Pumpe abgepumpt und durch fraktioniertes Ausfrieren mit flüssiger

¹²⁾ Die magnetischen Messungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. P. WALTER aus diesem Institut ausgeführt. Ihm sei an dieser Stelle gedankt. Über die Einzelheiten der magnetischen Messungen, die θ -Werte, Berechnungen usw. wird an anderer Stelle berichtet.

Luft und CO_2 /Methanol getrennt. Das Verhältnis von Fraktion I ($\text{H}_2 + \text{CO}$) zu Fraktion II (CO_2) betrug etwa 10 zu 6--7.

Die Analyse des „getemperten Rückstandes“ zeigt, daß sich wieder Mangan(II)-phthalocyanin gebildet hat: gef.: 67,61% C; 3,3% H; 9,5% Mn.

IR-spektroskopische Untersuchung¹³⁾

Aus den IR-Spektren ist die Umsetzung $\text{MnPc} \rightarrow \text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH} \rightarrow \text{MnPc}$ deutlich zu erkennen. Die in der Literatur¹⁴⁾¹⁵⁾ als besonders charakteristisch angegebene asymmetrische O—C—O-Schwingungsbande $\bar{\nu}$ 1580 cm^{-1} des Formations ist auch bei unserer Substanz sehr gut ausgeprägt. Sie ist im thermisch zersetzten Produkt nicht mehr vorhanden.

Aus dem IR-Spektrum des $\text{Mn}(\text{HCOO})\text{Pc} \cdot \text{HCOOH}$ ist das Vorliegen von undissoziierter HCOOH nicht zu erkennen, woraus geschlossen werden muß, daß auch die adsorbierte HCOOH bereits in HCOO^- und H^+ aufgespalten sein muß. Hierüber und über IR-spektroskopische Untersuchungen an anderen Metall-Phthalocyaninen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Leitfähigkeitsuntersuchungen am Manganphthalocyanin

DAY et al.¹⁶⁾ berichten über Leitfähigkeitsmessungen am MnPc-Einkristall, geben aber keine Angaben über die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. Sie finden als spezifischen Widerstand $4 \cdot 10^6 \Omega/\text{cm}^3$, womit Manganphthalocyanin eine um 10^3 bis 10^4 mal bessere Leitfähigkeit besitzt als die Phthalocyanine des Eisens, Kobalts und Nickels. Der von uns gemessene Widerstandswert an polykristallinem MnPc stimmt überraschend gut mit dem Wert von DAY et al. überein.

Die Durchführung unserer Messungen ist in einer vorhergehenden Arbeit beschrieben^{2b)}. Es wurden mehrere Chargen von im Vakuum sublimiertem Manganphthalocyanin gemessen. Die Messungen sind gut reproduzierbar. Die polykristallinen Proben waren zu Tabletten von 1 cm^2 und etwa 2 mm Stärke gepreßt. Sie wurden vor Beginn der Messungen in der

Zusammenfassung der Meßergebnisse der Dunkelleitfähigkeit

Substanz	Vakuum (100 °C) $\rho[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$E_{\sigma \text{ Vakuum}}$ [eV]	$E_{\sigma \text{ H}_2}$ [eV]	$E_{\sigma \text{ O}_2}$ [eV]
MnPc	$2 \cdot 10^6$	0,86	0,92	0,43

¹³⁾ Herrn Dr. MALEWSKI vom Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin danke ich sehr herzlich für die Aufnahme der IR-Spektren.

¹⁴⁾ J. D. DONALDSON, J. F. KNIFTON u. S. D. ROSS, Spectrochim. Acta [London] **20**, 847 (1964).

¹⁵⁾ C. J. SCHUTTE u. K. BUIJS, Spectrochim. Acta [London] **20**, 187 (1964).

¹⁶⁾ P. DAY, G. SCREGG u. R. J. P. WILLIAMS, Nature [London] **197**, 589 (1963).

Apparatur drei Tage im Vakuum von $1-3 \cdot 10^{-6}$ Torr bei etwa 270°C ausgeheizt. Die Leitfähigkeit gehorcht streng der Beziehung

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E}{2kT}}$$

In Abb. 3 sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt. Die plötzliche Änderung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei etwa 110°C in Sauerstoff deutet auf eine chemische Reaktion, vor allem dadurch, daß Widerstand und Aktivierungsenergie erheblich ansteigen, während bei ande-

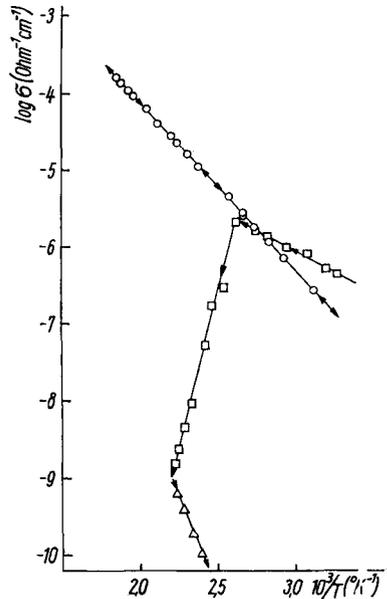


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Vakuum \circ und in Sauerstoff (\square bei steigender Temperatur, \triangle bei fallender Temperatur)

ren monomeren Phthalocyaninen in Sauerstoff immer eine gegenüber Vakuum niedrigere Aktivierungsenergie gefunden wird, was auch beim Manganphthalocyanin bis 110°C zutrifft. Qualitative Thermo-EMK-Messung im Vakuum ergab p-Leitung, womit sich MnPc analog wie Cu- und NiPc verhält.

Katalytische Messungen

Die Einzelheiten der Durchführung und Auswertung des katalytischen HCOOH-Dampferfalls sind in einer vorhergehenden Arbeit ausführlich beschrieben worden²⁾.

Es wurden mehrere Chargen von sublimiertem MnPc untersucht. Die Oberflächengröße war nach der BET-Methode durch Adsorption von Stickstoff bei -196°C bestimmt worden; sie betrug etwa $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Der Ameisensäuredampfzerfall verläuft auf Grund des geradlinigen Anstiegs im Druck-Zeit-Diagramm und der Proportionalität der Halbwertzeit mit dem Anfangsdruck nach nullter Ordnung.

Der HCOOH-Anfangsdruck betrug etwa 28 mm Hg. Nach etwa 5–8 Messungen wurden konstante Werte erhalten und die dann gemessenen $\log k$ -Werte ergaben, gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, die ARRHENIUS-Gerade (siehe Abb. 4). Die entstandenen gasför-

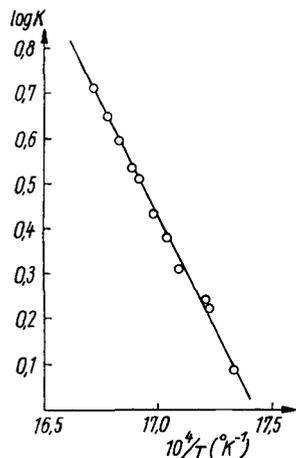


Abb. 4. ARRHENIUS-Diagramm des HCOOH-Zerfalls an Manganphthalocyanin

migen Reaktionsprodukte wurden durch fraktioniertes Ausfrieren und Abpumpen mittels einer TOEPLER-Pumpe analysiert. Dabei sollte in der Fraktion I die in flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gase $H_2 + CO$ und der Fraktion II CO_2 enthalten sein.

Ergebnisse der katalytischen Messungen

Charge	Substanz	Aktivität bei $K = 5$ [$^{\circ}C$]	E_{HCOOH} [kcal/Mol]	Fraktion I/II [%]
1	MnPc	292	46,0	} 70–80/30–20
2	MnPc	320	45,0	
3	MnPc	315	45,7	

Diskussion

Ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist, daß die Aktivierungsenergie des HCOOH-Dampfzerfalls an Manganphthalocyanin etwa 45,5 kcal/Mol beträgt und sich dadurch deutlich von der am Fe-, Co-, Ni- und CuPc unterscheidet. Während sich die Aktivierungsenergien bei diesen Metallphthalocyaninen nur wenig unterscheiden und zwischen etwa 22 und 25 kcal/Mol liegen^{2a}), ist der Wert der Aktivierungsenergie beim

Manganphthalocyanin erheblich größer¹⁷⁾, was eventuell einen anderen Aktivierungsvorgang andeutet. Ob die Tatsache, daß Manganphthalocyanin ein relativ stabiles Manganformiat-phthalocyanin bilden kann, hierbei von Bedeutung ist, ist fraglich. Manganphthalocyanin setzt sich allerdings auch, wie Versuche ergeben haben, unter Luftausschluß im Vakuum mit Ameisensäure um, es wird aber kein Mangan(III)-formiat-phthalocyanin gebildet, wie aus dem Absorptionsspektrum zu ersehen ist. Zwei Mechanismen können für den Verlauf des HCOOH-Zerfalls an den Metallphthalocyaninen nach der Adsorption von Bedeutung sein, — einmal ein Redoxmechanismus und zum anderen eine Aktivierung durch Bildung einer Koordinationsverbindung.

In Abb. 5 sind die Molekularorbital(MO)-Schemata dargestellt, wie sie von TAUBE⁷⁾ für die Phthalocyanine des Mangans, Eisens, Kobalts und

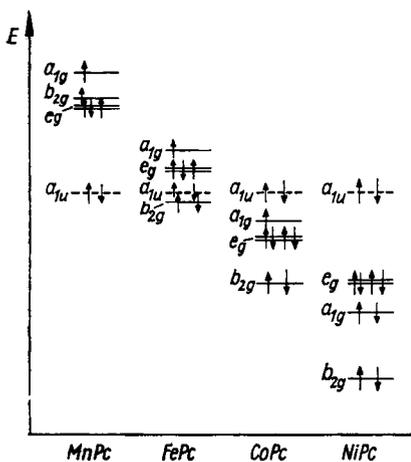


Abb. 5. MO-Schema von Mn-, Fe-, Co- und NiPc (a_{1g} , b_{2g} , e_g = höchste, besetzte Zentralatomorbitale; a_{1u} = höchstes besetztes Phthalocyanin-orbital)

¹⁷⁾ Von H. ROSSWURM u. A. DOIWA, *Naturwissenschaften* **52**, 159 (1965) wird für den Ameisensäuredampfzerfall an MnPc eine Aktivierungsenergie von 20,9 kcal/Mol angegeben. Da sich in ihrer zweiten Publikation H. ROSSWURM, R. HAEBECKER u. A. DOIWA, *Z. anorg. allg. Chem.* **350**, 1 (1967) ihre sämtlichen Angaben betreffs der Aktivierungsenergien gegenüber ihrer ersten Mitteilung ändern, wird sicher auch der von ihnen angegebene Wert für MnPc nicht zutreffen, der in der zweiten Mitteilung nicht mehr angegeben wird. Überraschend ist, daß in beiden Publikationen die CREMER-CONSTABLE-Beziehung gelten soll. Leider versäumten es die Autoren, in ihrer Nachschrift zur zweiten Mitteilung Angaben zur Klärung unserer teilweise nicht übereinstimmenden Ergebnisse betreffs einiger Aktivierungsenergien des HCOOH-Zerfalls an Phthalocyaninen zu geben. Die Unterschiede in den erhaltenen Aktivierungsenergien beruhen nach unserer Auffassung auf einer unterschiedlichen experimentellen Durchführung der katalytischen Messungen, wobei die Meßanordnung von ROSSWURM und DOIWA, auf Grund ihres ungünstigen Verhältnisses vom Reaktions- zum Totvolumen, nach unserer Auffassung erhebliche Nachteile hat. Betreffs der katalytischen Aktivität von metallfreiem Phthalocyanin können wir nach erneuter Überprüfung nur unsere früheren Ergebnisse^{2a)} bestätigen. Metallfreies Phthalocyanin zeigt eine äußerst geringe, nicht reproduzierbare Aktivität, die schon bedenklich im Temperaturbereich der Wandkatalyse liegt.

Nickels angegeben werden. Die nicht aufgeführten Zentralatomorbitale des Kupfer- und Zinkphthalocyanins liegen energetisch zunehmend tiefer und sind damit zunehmend stabiler. Auf Grund der energetisch höheren Lage der besetzten Manganatomorbitale gegenüber den Atomorbitalen der anderen Metallatome (Fe bis Zn) im Phthalocyaninkomplex und auch der energetischen Lage dieser höchsten besetzten Zentralatomorbitale zum höchsten besetzten Phthalocyaninorbital a_{1u} — beim Manganphthalocyanin liegen die Zentralatomorbitale über dem Phthalocyaninorbital, beim Eisenphthalocyanin etwa in gleicher Höhe, und vom Kobaltphthalocyanin ab liegt das höchste besetzte π -Orbital des Phthalocyanins energetisch über den Metallorbitalen — ergeben sich hier möglicherweise wesentliche Unterschiede. Bei Redoxreaktionen sind die höchsten besetzten bzw. tiefsten unbesetzten Niveaus von Interesse, da aus ihnen bzw. von ihnen Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen werden können. In Übereinstimmung damit haben CAHILL und TAUBE¹⁸⁾ z. B. nachgewiesen, daß Kobalt(II)-phthalocyanintetrasulfonsäure unter Abspaltung eines Elektrons aus dem π -Orbital des Phthalocyanins und nicht durch Wertigkeitserhöhung des Zentralatoms oxydiert wird. Obwohl der Ameisensäuredampfzerfall zu den Redoxreaktionen gerechnet werden kann, werden bei der katalytischen Reaktion die Metallphthalocyanine natürlich hierbei nicht oxydiert bzw. reduziert. Eine elektronische Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator erfolgt aber ganz sicher, und durch die schon früher^{2b)} beobachtete Änderung des elektrischen Widerstandes bei Adsorption von HCOOH an Phthalocyaninen kann man einen Übergang von Elektronen vom Phthalocyanin zum Substrat und die Bildung von HCOO⁻-Ionen annehmen. Die vom Katalysator zur Verfügung gestellten Elektronen können auf Grund der oben geschilderten unterschiedlichen energetischen Lage der Zentralatom- und Phthalocyaninorbitale beim Manganphthalocyanin leichter vom Zentralatom und bei den Metallen Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und eventuell Eisen leichter vom Phthalocyaninring abgegeben werden. Aus diesem Grunde könnte sich nach unserer Ansicht die Aktivierungsenergie des katalytischen Ameisensäuredampfzerfalls am Manganphthalocyanin von der bei der Reaktion am Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zinkphthalocyanin so auffallend unterscheiden. Die leichte präparative Darstellung des Manganformiatphthalocyanins unterstreicht zumindestens diese Möglichkeit.

Die andere Möglichkeit, die Wechselwirkung zwischen den Phthalocyaninen und der Ameisensäure zu diskutieren, beruht auf dem koordinativen Verhalten der Metallphthalocyanine. Die Metallphthalocyanine zeigen ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Bestreben, durch Anlagerung von weite-

¹⁸⁾ A. E. CAHILL u. H. TAUBE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2847 (1951).

ren Liganden vom koordinativ vierwertigen Zustand in den koordinativ fünf- oder sechswertigen Zustand überzugehen. Die geringste Tendenz zur Anlagerung weiterer Liganden haben Nickel- und Kupferphthalocyanin, aber sowohl in Richtung zum Kobalt, Eisen, Mangan usw. wie auch zum Zink wird zunehmend die Tendenz des Zentralatoms beobachtet, Liganden in Richtung der z-Achse anzulagern. Bekannt sind z. B. die Pyridinkomplexe $\text{ZnPc} \cdot \text{Py}$, $\text{CoPc} \cdot \text{Py}$, $\text{FePc} \cdot 2 \text{Py}$, $\text{MnPc} \cdot 2 \text{Py}$, $\text{CrPc} \cdot 2 \text{Py}$. Diese Tendenz des Zentralatoms, weitere Liganden in Richtung der z-Achse anzulagern, wird bei den Metallen, die im Periodensystem links vom Nickel stehen, durch die Besetzung des a_{1g} -Orbitals bestimmt. Ist dieses Orbital wie beim Nickelphthalocyanin mit 2 Elektronen voll besetzt, so sind die Abstoßungskräfte in Richtung der z-Achse so groß, daß es nicht zur Anlagerung weiterer Liganden kommt. Ist dieses Orbital aber nur halb besetzt, wie z. B. beim Kobaltphthalocyanin, oder kann es wie beim Eisen- und Manganphthalocyanin überhaupt völlig frei gemacht werden, durch den Übergang des einzelnen Elektrons im a_{1g} -Orbital in das e_g -Orbital, wo noch ein freier Platz ist, so können ein bis zwei Liganden in Richtung der z-Achse angelagert werden. Beim Zinkphthalocyanin wird durch die zunehmende effektive Kernladung des Zinkatoms das d_{z^2} -Orbital zunehmend stärker kontrahiert, wodurch auch die abstoßende Wirkung in Richtung der z-Achse abnimmt und somit können auch hier Liganden angelagert werden. Nimmt man nach diesen Überlegungen eine zunehmend festere koordinative Bindung eines Liganden — in unserem Falle von HCOOH oder HCOO^\ominus — vom Nickel in Richtung zum Zink wie auch in Richtung zum Mangan an, dann könnte man hiermit den Anstieg der Aktivierungsenergie des HCOOH -Dampfzerfalls von etwa 22—24 kcal/Mol bei den Phthalocyaninen der Metalle Kupfer, Nickel und Kobalt auf etwa 28 kcal/Mol beim Zinkphthalocyanin und auf 45,5 kcal/Mol beim Manganphthalocyanin durch zunehmend stabilere koordinative Bindung erklären.

Herrn Professor Dr. RIENÄCKER danke ich sehr herzlich für die Förderung und das Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dr. habil. RUDOLF TAUBE, Greifswald, danke ich sehr für anregende Diskussionen und meinen Mitarbeiterinnen Frau CHRISTA LUNKENHEIMER und Fräulein BÄRBEL POEWE für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Berlin-Adlershof, Institut für anorganische Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1967.