

Synthese und Eigenschaften
peripher tetrasubstituierter
Phthalocyanine

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1990

vorgelegt von
Anton Beck

Inhaltsverzeichnis

I Theoretischer Teil	1
1. Einleitung	1
2. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
3. Phthalocyanine als Bausteine organischer Leiter	3
3.1 Elektronische Struktur von Phthalocyaninatometallkomplexen	
3.2 Partiiell oxidierte Phthalocyaninatometallkomplexe	9
3.3 Axial einatomig überbrückte Phthalocyanine	11
3.4 Verbrückte Phthalocyanine mit π -elektronen tragenden zweizähligen Brückenliganden	13
3.5 Flächenpolymerisierte Phthalocyanine	15
II Aufgabenstellung	16
III Ergebnisse	17
1. Synthese tetraalkylsubstituierter Phthalocyanine	17
1.1 Vorbemerkungen	17
1.2 Synthese von 4-Alkyl-1,2-dicyanobenzolen (7)	20
1.2.1 Charakterisierung der 4-alkylsubstituierten Phthalodinitrile 7	21
1.3 Synthese und Charakterisierung tetraalkylsubstituierter Phthalocyanine Et_4PcH_2 (9), Et_4PcCo (10), Et_4PcFe (11)	27
1.3.1 Charakterisierung von 1,3-Diimino-5-ethyl-1,3-dihydroisindol (8)	28
1.3.2 Charakterisierung der Tetraethylphthalocyanine Et_4PcH_2 (9), Et_4PcCo (10), Et_4PcFe (11)	30
1.4 Synthese und Charakterisierung von μ -Cyano(tetraethylphthalocyaninato)-cobalt(III), $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (13)	41
1.4.1 Vorbemerkungen	41
1.4.2 Charakterisierung von Natrium[dicyano(tetraethylphthalocyaninato)cobalt(III)] (12)	42
1.4.3 Charakterisierung von μ -Cyano(tetraethylphthalocyaninato)-cobalt(III), $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (13)	49
1.4.4 Elektrochemische Untersuchungen an $\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{II})$ (10), $\text{Na}[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (12) und $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (13)	54
1.4.4.1 $\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{II})$ (10)	54
1.4.4.2 $\text{Na}[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (12)	59
1.4.4.3 $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (13)	63

1.5	Monomere und oligomere Tetraethylphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	66
1.5.1	Vorbemerkungen	66
1.5.2	Synthese und Charakterisierung von Bis(tert.-butylisocyanid)-tetraethylphthalocyaninatoeisen(II), $\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{t-BuNC})_2$ (14)	67
1.5.3	Oligomere Tetraethylphthalocyaninatoeisen(II)Komplexe mit 1,4-Diisocyanobenzol (dib) und 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (me_4dib) als verbrückende Liganden	74
1.5.3.1	Charakterisierung der Oligomeren $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (15) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (16)	74
1.6	Synthese und Charakterisierung von Tetrahexylphthalocyaninatometall-Komplexen	84
1.6.1	Vorbemerkungen	84
1.6.2	Charakterisierung der tetrahexylsubstituierten Phthalocyanine Hex_4PcCu (17) und Hex_4PcNi (18)	87
2.	Tetraaminosubstituierte Phthalocyanine	93
2.1	Vorbemerkungen	93
2.2	Synthese und Charakterisierung tetraaminosubstituierter Phthalocyanine $(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}$ (19), $(\text{NH}_2)_4\text{PcNi}$ (20), $(\text{NH}_2)_4\text{PcZn}$ (21)	94
2.2.1	Charakterisierung der tetraaminosubstituierten Phthalocyanine $(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}$ (19), $(\text{NH}_2)_4\text{PcNi}$ (20), $(\text{NH}_2)_4\text{PcZn}$ (21)	95
2.3	Synthese und Charakterisierung von μ -Cyano(tetraaminophthalocyaninato)-cobalt(III) (23)	100
2.3.1	Charakterisierung von $\text{Na}[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (22) und $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (23)	101
2.4	Elektrochemische Untersuchungen an $(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}$ (19), $\text{Na}[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (22) und $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (23)	106
3.	Tetravinylphthalocyanin	108
3.1	Vorbemerkungen	108
3.2	Synthese und Charakterisierung von TVPcH_2 (27)	108
3.2.1	Charakterisierung von 3,4-Dicyanostyrol (25) und 1,3-Diimino-5-vinyl-1,3-dihydroisindol (26)	110
3.2.2	Charakterisierung von Tetravinylphthalocyanin, TVPcH_2 (27)	113
4.	Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit	116
4.1	Leitfähigkeitsuntersuchungen dotierter Verbindungen	118
IV	Zusammenfassung	119

V	Experimenteller Teil	121
1.	Vorbemerkungen	121
2.	Darstellung der 4-Alkyl-phthalodinitrile 7	123
2.1	Ausgangsverbindungen	123
2.2 a)	Synthese von 1-(3,4-Dibromphenyl)-ethanol (4a)	123
2.2 b)	Synthese von 1-(3,4-Dibromphenyl)-hexanol (4b)	124
2.3 a)	Synthese von 1-(3,4-Dibromphenyl)-1-brom-ethan (5a)	125
2.3 b)	Synthese von 1-(3,4-Dibromphenyl)-1-brom-hexan (5b)	126
2.4 a)	Synthese von 1,2-Dibrom-4-ethylbenzol (6a)	126
2.4 b)	Synthese von 1,2-Dibrom-4-hexylbenzol (6b)	127
2.5 a)	Synthese von 1,2-Dicyano-4-ethylbenzol (7a)	128
2.5 b)	Synthese von 1,2-Dicyano-4-hexylbenzol (7b)	129
3.	Darstellung von Tetraethylphthalocyanin Et_4PcH_2 (9)	129
3.1	Synthese von 1,3-Diimino-5-ethyl-1,3-dihydroisindol (8)	129
3.2	Synthese von Tetraethylphthalocyanin Et_4PcH_2 (9)	130
4.	Darstellung von μ -Cyano(tetraethylphthalocyaninato)cobalt(III), $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (13)	131
4.1	Synthese von Tetraethylphthalocyaninatocobalt(II), Et_4PcCo (10)	131
4.2	Synthese von Natrium[dicyano(tetraethylphthalocyaninato)cobalt(III)], $\text{Na}[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (12)	132
4.3	Synthese von μ -Cyano(tetraethylphthalocyaninato)cobalt(III), $[\text{Et}_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (13)	132
5.	Darstellung von monomeren und oligomeren Komplexverbindungen ausgehend von Tetraethylphthalocyaninatoeisen(II) (11)	133
5.1	Synthese von Tetraethylphthalocyaninatoeisen(II) (11)	133
5.2	Synthese von Bis(tert.-butylisocyanid)tetraethylphthalocyaninatoeisen(II), $\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{t-BuNC})_2$ (14)	134
5.3	Synthese von (μ -1,4-Diisocyanobenzol)tetraethylphthalocyaninatoeisen(II), $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ (15)	135
5.4	Synthese von (μ -2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol)-tetraethylphthalocyaninatoeisen(II), $[\text{Et}_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (16)	135
6.	Darstellung von Tetrahexylphthalocyaninatometall-Komplexen	136
6.1	Synthese von Tetrahexylphthalocyaninatokupfer(II), Hex_4PcCu (17)	136
6.2	Synthese von Tetrahexylphthalocyaninatonickel(II), Hex_4PcNi (18)	137
7.	Darstellung von tetraaminosubstituierten Phthalocyaninen	137
7.1	Ausgangsverbindungen	137
7.2	Synthese von μ -Cyano(tetraaminophthalocyaninato)cobalt(III), $[(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (23)	138

7.2.1	Synthese von Natrium[dicyano(tetraaminophthalocyaninato)-cobalt(III)], $\text{Na}[(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ (22)	138
7.2.2	Synthese von μ -Cyano(tetraaminophthalocyaninato)cobalt(III), $[(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ (23)	138
8.	Darstellung von Tetravinylphthalocyanin, TVPcH_2 (27)	139
8.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	139
8.1.1	Synthese von 3,4-Dibromstyrol (24)	139
8.1.2	Synthese von 3,4-Dicyanostyrol (25)	140
8.1.3	Synthese von 1,3-Diimino-5-vinyl-1,3-dihydroisoindol (26)	140
8.2	Synthese von Tetravinylphthalocyanin, TVPcH_2 (27)	141
VI	Literatur	142

Abkürzungen

Γ, X, M	Bereiche in der Brillouin-Zone mit speziellen Werten von k : $\Gamma = (0,0)$, $X = (\pi/a,0) = (0,\pi/a)$, $M = (\pi/a,\pi/a)$
CP/MAS	Cross Polarization/Magic Angle Spinning
CV	Cyclische Voltammetrie
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DMAE	Dimethylaminoethanol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
δ_{ip}	Deformationsschwingung in plane
δ_{oop}	Deformationsschwingung out of plane
DTA	Differenzthermoanalyse
ESR	Elektronenspinresonanz(-spektroskopie)
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Felddesorption
FIR	fernes Infrarot
Fp	Festpunkt
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarot
Kp	Kochpunkt
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Metall
Mc	Makrocyclus
me_4dib	2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol
MO	Molekülorbital
Nc	Naphthalocyaninato
NIR	nahes Infrarot
NQS	Non Quaternary Suppression
OAA	1,3,5,7,9,11,13,15-Octaaza[16]annulen
OTTLE	Optically Transparent Thin Layer Electrode
P	Porphinato
Pc	Phthalocyaninato
PE	Polyethylen
py	Pyridin
SCE	Standard Calomel Elektrode
SPc	Superphthalocyaninato