

Synthese und Eigenschaften

von

2,3-Anthracenocyaninen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1993

vorgelegt von

Reinhold Dieing

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Allgemeiner Teil	1
1. Einleitung	1
2. Phthalocyanine	1
2.1. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	1
2.2. Phthalocyanine als Bausteine elektrischer Leiter	2
2.3. Homologe Phthalocyanin-Systeme	3
2.3.1. Naphthalocyanine und Phenanthrenocyanine	3
2.3.2. Anthracenocyanine	4
2.3.3. Vergleich linear und angular anellierter Phthalocyanine	5
2.3.4. Berechnungen zu anellierten Phthalocyaninen	5
3. Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie	6
II. Aufgabenstellung	8
III. Ergebnisse	9
1. Mößbauer-Untersuchungen an Phthalocyaninatoeisen-Komplexen	9
1.1. Hexakoordinierte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	9
1.1.1. Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit N-Donor-Liganden	9
1.1.2. Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Isocyanid-Liganden	12
1.1.2.1. Bis(isocyanid)phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	13
1.1.2.2. Isocyanid-N-Donor-Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	13
1.2. Phthalocyaninatoeisen(III)-Verbindungen	15
1.2.1. μ -Oxo-bis[phthalocyaninatoeisen(III)]-Komplexe	15
1.2.2. Phthalocyaninatoeisen(III)chlor-Komplexe	23
2. Synthese von Tetra(2,2-dimethyl-3-phenylpropoxy)phthalocyaninen	25
2.1. STM Untersuchungen an Phthalocyaninen	25
2.2. Überblick über die Synthesen	26
2.3. Charakterisierung von $(\text{PPO})_4\text{PcH}_2$ (44), $(\text{PPO})_4\text{PcNi}$ (45), $(\text{PPO})_4\text{PcCo}$ (46) und $(\text{PPO})_4\text{PcCu}$ (47)	28
2.4. Charakterisierung der $(\text{PPO})_4\text{PcFe}$ -Komplexe	32
2.4.1. Charakterisierung von $[(\text{PPO})_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (34), $[\text{iBu}_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (12) und $[\text{Et}_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (23)	32

2.4.2.	Charakterisierung der Isocyanid-Komplexe $(\text{PPO})_4\text{PcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ (48), $(\text{PPO})_4\text{PcFe}(t\text{BuNC})_2$ (49) und $[(\text{PPO})_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (50)	47	3.3.1.	$[t\text{Bu}_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (12)	100
3.	Synthese von 2,3-Anthracenocyaninen	56	3.3.2.	$[\text{Et}_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (23)	101
3.1.	Vorbemerkungen	56	3.4.	Synthese von Chloro(phthalocyaninato)eisen(III)-Komplexen	101
3.2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	57	3.4.1.	$t\text{Bu}_4\text{PcFeCl}$ (38)	101
3.3.	Synthese von Tetra(<i>tert.</i> butyl)-2,3-anthracenocyanin-Verbindungen	61	3.4.2.	Et_4PcFeCl (39)	101
3.3.1.	Überblick über die Synthesen von Tetra(<i>tert.</i> butyl)-2,3-anthracenocyaninatoeisen(II)-Komplexen	61	3.5.	Synthese von Tetra(2,2-dimethyl-3-phenylpropoxy)phthalocyaninen	102
3.3.2.	Charakterisierung von $t\text{Bu}_4$ -2,3-AncFe(me_2phNC) ₂ (74) und $t\text{Bu}_4$ -2,3-AncFe(py) ₂ (75)	63	3.5.1.	1,2-Dicyano-4-(2,2-dimethyl-3-phenylpropoxy)benzol (42)	102
3.3.2.	Charakterisierung von $[t\text{Bu}_4$ -2,3-AncFe(me_4dib)] _n (76)	77	3.5.2.	5-(2,2-Dimethyl-3-phenylpropoxy)-1,3-dihydro-1,3-diiminoisindol (43)	103
3.4.	Synthese von 9,10-Oktaphenyl-2,3-anthracenocyaninen	82	3.5.3.	$[(\text{PPO})_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (34)	103
3.4.1.	Überblick über die Synthesen	82	3.5.4.	$(\text{PPO})_4\text{PcH}_2$ (44)	104
3.4.2.	Charakterisierung von Ph_8 -2,3-AncNi (79), Ph_8 -2,3-AncCo (80), Ph_8 -2,3-AncFe(me_2phNC) ₂ (82) und Ph_8 -2,3-AncH ₂ (83)	84	3.5.5.	$(\text{PPO})_4\text{PcNi}$ (45)	105
IV.	Zusammenfassung	89	3.5.6.	$(\text{PPO})_4\text{PcCo}$ (46)	105
V.	Experimenteller Teil	92	3.5.7.	$(\text{PPO})_4\text{PcCu}$ (47)	105
1.	Vorbemerkungen	92	3.5.8.	$(\text{PPO})_4\text{PcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ (48)	106
2.	Ausgangsverbindungen	94	3.5.9.	$(\text{PPO})_4\text{PcFe}(t\text{BuNC})_2$ (49)	106
3.	Synthesen	95	3.5.10.	$[(\text{PPO})_4\text{PcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ (50)	107
3.1.	Synthese von Bis(amin)phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen	95	3.6.	Synthese von 2,3-Dicyanoanthracenen	107
3.1.1.	$\text{PcFe}(\text{Ph-NH}_2)$ (5)	95	3.6.1.	Synthese von 2,3-Dicyanoanthracen (56)	107
3.1.2.	$\text{PcFe}(\text{anis})_2$ (6)	95	3.6.1.1.	6,7-Dibrom-1,4-dihydroanthracen (61)	107
3.1.3.	$\text{PcFe}(\text{bza})_2$ (7)	95	3.6.1.2.	2,3-Dibromanthracen (62)	108
3.1.4.	$\text{PcFe}(\text{Mbza})_2$ (8)	96	3.6.1.3.	2,3-Dicyanoanthracen (56)	108
3.2.	Synthese von Bis(isocyanid)phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen	96	3.6.2.	Synthese von 6- <i>Tert.</i> butyl-2,3-dicyanoanthracen (57)	109
3.2.1.	4- <i>Tert.</i> butyl-2,6-dimethylphenylisocyanid, $(t\text{Bu})\text{me}_2\text{phNC}$ (10)	96	3.6.2.1.	2,3-Trimethylpent-4-en-3-ol	109
3.2.2.	$\text{PcFe}((t\text{Bu})\text{me}_2\text{phNC})_2$ (16)	97	3.6.2.2.	2- <i>Tert.</i> butylbutadien(1,3) (63)	109
3.2.3.	$\text{PcFe}(t\text{Bu}_3\text{phNC})_2$ (13)	97	3.6.2.3.	6,7-Dibrom-2- <i>tert.</i> butyl-9,10-epoxy-1,4,4a,9,9a,10-hexahydroanthracen (64)	110
3.2.4.	$t\text{Bu}_4\text{PcFe}(t\text{Bu}_3\text{phNC})_2$ (14)	98	3.6.2.4.	6,7-Dibrom-3- <i>tert.</i> butyl-1,2-dihydroanthracen (65a)	111
3.2.5.	2,3-NcFe(me_2phNC) ₂ (17)	99	3.6.2.5.	6- <i>Tert.</i> butyl-2,3-dibromanthracen (66)	111
3.2.6.	$t\text{Bu}_4\text{PcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ (51)	99	3.6.2.6.	6- <i>Tert.</i> butyl-2,3-dicyanoanthracen (57)	112
3.2.7.	$\text{PcFe}(\text{me}_2\text{phNC})(\text{py})$ (18)	100	3.6.2.7.	7- <i>Tert.</i> butyl-1,3-dihydro-1,3-diiminonaphtho[2,3- <i>f</i>]isindol (67)	113
3.3.	Synthese von μ -Oxo-bis[tetra(<i>tert.</i> butyl)phthalocyaninatoeisen(III)] (12) und μ -Oxo-bis[tetra(ethyl)phthalocyaninatoeisen(III)] (23)	100	3.6.3.	Synthese von 2,3-Dicyano-9,10-diphenylanthracen (58)	113
			3.6.3.1.	2,3-Dibrom-9,10-epoxy-9,10-dihydro-9,10-diphenylanthracen (70)	113
			3.6.3.2.	2,3-Dibrom-9,10-diphenylanthracen (71)	114
			3.6.3.3.	2,3-Dicyano-9,10-diphenylanthracen (58)	115
			3.6.3.4.	1,3-Dihydro-1,3-diimino-5,10-diphenylnaphtho[2,3- <i>f</i>]isindol (72)	115
			3.7.	Synthese von Tetra(<i>tert.</i> butyl)-2,3-anthracenocyaninen	116
			3.7.1.	$t\text{Bu}_4$ -2,3-AncFe(me_2phNC) ₂ (74)	116
			3.7.2.	$t\text{Bu}_4$ -2,3-AncFe(py) ₂ (75)	116
			3.7.3.	$[t\text{Bu}_4$ -2,3-AncFe(me_4dib)] _n (76)	117

3.8.	Synthese von Oktaphenyl-2,3-anthracenocyaninen	117
3.8.1.	Ph ₈ -2,3-AncNi (79)	117
3.8.2.	Ph ₈ -2,3-AncCo (80)	118
3.8.3.	Ph ₈ -2,3-AncFe(me ₂ phNC) ₂ (82)	118
3.8.4.	Ph ₈ -2,3-AncH ₂ (83)	119

V. Literatur

120

Abkürzungen

Anc	Anthracenocyaninato
anis	4-Methoxyanilin (Anisidin)
abco	1-Azabicyclo[2.2.2]octan
ber.	berechnet
br	breit
bza	Benzylamin
c	Konzentration
chx	Cyclohexyl
COSY	Correlation Spectroscopy
CP/MAS	Cross Polarization/Magic Angle Spinning
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie, Cyclovoltammogramm
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]octan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon
DMAE	N,N-Dimethylaminoethanol
E _{1/2}	Halbstufenpotential
ΔE _p	Potentialdifferenz zusammengehöriger Peakpotentiale
E _O	Oxidationspotential
E _R	Reduktionspotential
EFG	Elektrischer Feldgradient
EHO	2-Ethylhexyloxy
FD	Felddesorption
Fp.	Festpunkt
gef.	gefunden
H	Feldstärke
ITO	Indium-Zinn-Oxid
J	Kopplungskonstante
Kp.	Kochpunkt
KW	Kohlenwasserstoff
L	Ligand
LF	Leitfähigkeit
M	Metall
Mac	Makrocyclus
Mbza	4-Methoxybenzylamin
me ₂ phNC	2,6-Dimethylphenylisocyanid
me ₄ dib	Tetramethyl-1,4-diisocyanobenzol
mes	Mesityl
Nc	Napthalocyaninato
NPO	Neopentoxy
OTTLE	Optical Transparent Thin Layer Electrode
Pc	Phthalocyaninato