

**Synthese und Charakterisierung von
band- und flächenpolymerisierbaren Phthalocyaninen**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1993

vorgelegt von
Carola Feucht

INHALTSVERZEICHNIS		Seite
I	Allgemeiner Teil	1
1.	Einleitung	1
2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	1
3.	Phthalocyanine und verwandte Systeme	2
4.	Phthalocyanine als synthetische elektrische Leiter	4
4.1.	Stapelförmig angeordnete Metallmakrocyclen	4
4.2.	Axial überbrückte Metallmakrocyclen	5
4.3.	Band- und flächenpolymerisierte Phthalocyanine	6
4.4.	Unsymmetrisch substituierte Phthalocyanine	12
II	Aufgabenstellung	19
III	Ergebnisse	20
1.	Synthese von Octamethylidentetrahydronaphthalocyaninen	20
1.1.	Vorbemerkung	20
1.2.	Synthese von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 25	22
1.2.1.	Charakterisierung von 2,3-Bis(tosylmethyl)-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 24	22
1.3.	Synthese von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 21	24
1.3.1.	Charakterisierung von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 21	26
1.4.	Synthese und Charakterisierung von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyanin $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcH}_2$ 33 und $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcNi}$ 34	29
1.4.1.	Charakterisierung von 1,3-Diimino-(2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-benz[f])-1,3-dihydroisindol 32	30
1.4.2.	Charakterisierung von $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcH}_2$ 33 und $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcNi}$ 34	33
1.5.	Monomere Komplexe von $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcFe}$ 35 mit t-BuNC und me_2phNC als axiale Liganden	36

1.5.1.	Synthese und Eigenschaften	36	(EtOOC) ₈ NcFe 64 und (EtOOC) ₈ NcNi 65	87	
1.5.2.	Charakterisierung von (CH ₂) ₈ (1,4-epoxy)THNcFe(t-buNC) ₂ 36 und (CH ₂) ₈ (1,4-epoxy)THNcFe(me ₂ phNC) ₂ 37	37	3.2.5.	Charakterisierung von (EtOOC) ₈ NcCu 63 , (EtOOC) ₈ NcFe 64 und (EtOOC) ₈ NcNi 65	88
1.6.	Versuche zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Phthalocyanine	42	3.3.	Monomerer Komplex von (EtOOC) ₈ NcFe 64 mit me ₂ phNC als axialem Liganden	94
2.	Synthese von octacarbethoxysubstituierten Tetrahydro- naphthalocyaninen	43	3.3.1.	Synthese und Eigenschaften	94
2.1.	Vorbemerkung	43	3.3.2.	Charakterisierung von (EtOOC) ₈ NcFe(me ₂ phNC) ₂ 66	95
2.2.	Synthese und Charakterisierung von octacarbethoxysubstituierten Tetrahydronaphthalocyaninen	44	3.4.	Oligomerer Komplex von (EtOOC) ₈ NcFe 64 mit dib als Brückenliganden	99
2.2.1.	Charakterisierung von (EtOOC) ₈ THNcH ₂ 39 , (EtOOC) ₈ THNcCu 40 , (EtOOC) ₈ THNcFe 41 und (EtOOC) ₈ THNcNi 42	45	3.4.1.	Synthese und Eigenschaften	99
2.3.	Synthese von Octacarbomethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen 50	56	3.4.2.	Charakterisierung von [(EtOOC) ₈ NcFe(dib)] _n 67	99
2.3.1.	Synthese von 2,3-Dicarbomethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin 49	56	4.	Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkel- leitfähigkeit	102
2.3.2.	Charakterisierung von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbomethoxy-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin 48	56	IV	Zusammenfassung	104
2.3.3.	Charakterisierung von 2,3-Dicarbomethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin 49	59	V	Experimenteller Teil	106
2.3.4.	Synthese und Charakterisierung von (MeOOC) ₈ THNcFe 50	62	1.	Vorbemerkung	106
2.3.5.	Charakterisierung von (MeOOC) ₈ THNcFe 50	62	2.	Ausgangsverbindungen	108
2.4.	Monomere Komplexe von (EtOOC) ₈ THNcFe 41 und (MeOOC) ₈ THNcFe 50 mit t-buNC und me ₂ phNC als axiale Liganden	65	3.	Darstellung von Bismethylidendinitrilen	108
2.4.1.	Synthese und Eigenschaften	65	3.1.	Synthese von 2,3-Bis(tosylmethyl)-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin 24	108
2.4.2.	Charakterisierung von (EtOOC) ₈ THNcFe(t-buNC) ₂ 51 , (EtOOC) ₈ THNcFe(me ₂ phNC) ₂ 52 und (MeOOC) ₈ THNcFe(me ₂ phNC) ₂ 53	66	3.2.	Synthese von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin 21	109
2.5.	Oligomere Komplexe von (EtOOC) ₈ THNcFe 41 mit dib und me ₄ dib als Brückenliganden	75	4.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalo- cyaninen	110
2.5.1.	Synthese und Eigenschaften	75	4.1.	Synthese von 1,3-Diimino-(2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetra- hydro-benz[ff])-1,3-dihydroisindol 32	110
2.5.2.	Charakterisierung von [(EtOOC) ₈ THNcFe(dib)] _n 56 und [(EtOOC) ₈ THNcFe(me ₄ dib)] _n 57	76	4.2.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyanin, (CH ₂) ₈ (1,4-epoxy)THNcH ₂ 33	110
3.	Synthese von octacarbethoxysubstituierten Naphthalocyaninen	81	4.3.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninato- nickel, (CH ₂) ₈ (1,4-epoxy)THNcNi 34	111
3.1.	Vorbemerkung	81	4.4.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninato- eisen, (CH ₂) ₈ (1,4-epoxy)THNcFe 35	111
3.2.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatometallkomplexen	82			
3.2.1.	Synthese von 2,3-Dicarbomethoxy-6,7-dicyanonaphthalin 62	82			
3.2.2.	Charakterisierung von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbomethoxynaphthalin 61	83			
3.2.3.	Charakterisierung von 2,3-Dicarbomethoxy-6,7-dicyanonaphthalin 62	84			
3.2.4.	Synthese und Charakterisierung von (EtOOC) ₈ NcCu 63 ,				

5.	Darstellung der Isonitrilkomplexe von Octamethyliden(1,4-epoxy)-tetrahydronaphthalocyaninatoeisen 35	112	10.	Darstellung der Oligomere von Octacarbethoxytetrahydro-naphthalocyaninatoeisen 41	120
5.1.	Synthese von Bis(t-butylisocyanid)octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydro-naphthalocyaninatoeisen, $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcFe}(\text{t-buNC})_2$ 36	112	10.1.	Synthese von $(\mu\text{-}1,4\text{-Diisocyanobenzol})\text{octacarbethoxytetrahydro-naphthalocyaninatoeisen}$, $[(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{dib})]_n$ 56	120
5.2.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octamethyliden-(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ 37	112	10.2.	Synthese von $(\mu\text{-}2,3,5,6\text{-Tetramethyl-}1,4\text{-diisocyanobenzol})\text{octacarbethoxy-tetrahydronaphthalocyaninatoeisen}$, $[(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ 57	121
6.	Darstellung der Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyanine	113	11.	Darstellung von 2,3-Dicarbethoxy-6,7-dicyanonaphthalin 62	121
6.1.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyanin $(\text{EtOOC})_8\text{THNcH}_2$ 39	113	11.1.	Synthese von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbethoxynaphthalin 61	121
6.2.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatokupfer $(\text{EtOOC})_8\text{THNcCu}$ 40	114	11.2.	Synthese von 2,3-Dicarbethoxy-6,7-dicyanonaphthalin 62	122
6.3.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen $(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}$ 41	114	12.	Darstellung von Octacarbethoxynaphthalocyaninen	122
6.4.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatonickeel $(\text{EtOOC})_8\text{THNcNi}$ 42	115	12.1.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatokupfer, $(\text{EtOOC})_8\text{NcCu}$ 63	122
7.	Darstellung von 2,3-Dicarbmethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin 49	116	12.2.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{NcFe}$ 64	123
7.1.	Synthese von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbmethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin 48	116	12.3.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatonickeel, $(\text{EtOOC})_8\text{NcNi}$ 65	124
7.2.	Synthese von 2,3-Dicarbmethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin 49	116	13.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octacarbethoxy-naphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{NcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ 66	124
8.	Synthese von Octacarbmethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen $(\text{MeOOC})_8\text{THNcFe}$ 50	117	14.	Synthese von $(\mu\text{-}1,4\text{-Diisocyanobenzol})\text{octacarbethoxynaphthalocyaninatoeisen}$, $[(\text{EtOOC})_8\text{NcFe}(\text{dib})]_n$ 67	125
9.	Darstellung der Isonitrilkomplexe von Octacarbalkoxy-tetrahydronaphthalocyanin 41 und 50	118	VI	Literatur	126
9.1.	Synthese von Bis(t-butylisocyanid)octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{t-buNC})_2$ 51	118			
9.2.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octacarbethoxytetrahydro-naphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ 52	119			
9.3.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octacarbethoxytetrahydro-naphthalocyaninatoeisen, $(\text{MeOOC})_8\text{THNcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ 53	119			