

**Synthese und Eigenschaften von axial
koordinierten Tetracyanophthalo- und
Naphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1990

vorgelegt von
Ronald Grosshans

pyz	Pyrazin
Q	Kernquadrupolmoment
RT	Raumtemperatur
S	Siemens
s	Singulett
sh	Schulter
SCE	Gesättigte Kalomelelektrode
t	Triplet
taa	Dibenzotetraaza[14]annulen
t-bu	tert.-Butyl
TBP	Tetrabenzoporphyrinato
TCB	1,2,4-Tricyanobenzol
TCN	2,3,6-Tricyanonaphthalin
TCNQ	Tetracyanoquinodimethan
TG	Thermogravimetrie
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TNP	Tetranaphthoporphyrinato
TOSS	Total Suppression of Spinning Side Bands
TPP	Tetraphenylporphyrinato
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	Tetrazin
U	Spannung
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar
δ	Isomerieverschiebung (^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie)
δ	Chemische Verschiebung (Kernresonanzspektroskopie)
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
σ	Spezifische Dunkelleitfähigkeit

INHALTSVERZEICHNIS

I	Theoretischer Teil	1
1	Einleitung	1
1.1	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
1.2	Modelle für organische Leiter	5
1.3	Leitfähige Polymere auf der Basis von Metallmakrocyclen	6
2	Phthalocyanine und verwandte Systeme	14
2.1	Konstitutionsisomere bei Phthalocyaninsystemen	18
II	Aufgabenstellung	22
III	Ergebnisse	23
1	Synthese von tetracyanosubstituierten Phthalocyaninen	23
1.1	Vorbemerkungen	23
1.2	Synthese von 1,2,4-Tricyanobenzol (2)	26
1.2.1	Charakterisierung von 1,2,4-Tricyanobenzol (2)	27
1.3	Synthese von $(\text{CN})_4\text{PcFe}$ (10) und dem metallfreien $(\text{CN})_4\text{PcH}_2$ (11)	28
1.3.1	Charakterisierung des Tetracyanophthalocyaninatoeisen(II) (10) und des metallfreien Makrocyclus $(\text{CN})_4\text{PcH}_2$ (11)	30
1.4	Monomere Komplexe des tetracyanosubstituierten Eisenphthalocyanins $(\text{CN})_4\text{PcFe}$ (10) mit Stickstoffbasen als axialen Liganden	39
1.4.1	Synthese und Eigenschaften	39
1.4.2	IR-Spektroskopie	40
1.4.3	UV/VIS-Spektroskopie	44
1.4.4	Thermische Analyse	45
1.4.5	Massenspektroskopie	47
1.5	Monomere Komplexe des tetracyanosubstituierten Eisenphthalocyanins $(\text{CN})_4\text{PcFe}$ (10) mit Isocyaniden als axialen Liganden	47
1.5.1	Darstellung und Eigenschaften	47
1.5.2	Charakterisierung der Isocyanidkomplexe von $(\text{CN})_4\text{PcFe}$ (10)	50
1.5.2.1	^1H -NMR-Spektroskopie	50
1.5.2.2	^{13}C -NMR-Spektroskopie	59
1.5.2.3	IR-Spektroskopie	62
1.5.2.4	UV/VIS-Spektroskopie	67
1.5.2.5	TG/DTG/DTA-Untersuchungen	70

1.5.2.6	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	71
1.5.2.7	¹³ C-Festkörperkernresonanzspektroskopie	72
1.5.2.8	Massenspektroskopie	73
1.6	Oligomere Tetracyanophthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Pyrazin, s-Tetrazin, 1,4-Diisocyanobenzol, 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol und 9,10-Diisocyananthracen als verbrückenden Liganden.	73
1.6.1	Vorbemerkungen	73
1.6.2	Darstellung der überbrückten Komplexe [(CN) ₄ PcFe(py ₂) _n] (25), [(CN) ₄ PcFe(tz) _n] (26), [(CN) ₄ PcFe(dib) _n] (27), [(CN) ₄ PcFe(me ₄ dib) _n] (28) und [(CN) ₄ PcFe(9,10-anthrNC) _n] (29)	74
1.6.2.1	IR-Spektroskopie	74
1.6.2.2	UV/VIS-Spektroskopie	78
1.6.2.3	Thermische Analyse	78
1.6.2.4	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	79
1.6.2.5	¹³ C-NMR-Festkörperspektroskopie	79
2	Synthese von tetracyanosubstituiertem 2,3-Naphthalocyanin	81
2.1	Vorbemerkung	81
2.2	Synthese und Charakterisierung von 2,3,6-Tricyanonaphthalin (30)	82
2.3	Synthese und Charakterisierung von tetracyanosubstituiertem Eisennaphthalocyanin ((CN) ₄ -2,3-NcFe) (31)	90
2.3.1	Charakterisierung von Tetracyanonaphthalocyaninatoeisen(II) ((CN) ₄ -2,3-NcFe) (31)	91
2.4	Synthese axial koordinierter Isocyanidkomplexe von (CN) ₄ -2,3-NcFe (31)	96
2.4.1	Charakterisierung der Isocyanidkomplexe von (CN) ₄ -2,3-NcFe (31)	96
2.5	Darstellung und Charakterisierung von (μ-1,4-Diisocyanobenzol)tetra- cyano-2,3-naphthalocyaninatoeisen(II), [(CN) ₄ NcFe(dib) _n] (41)	100
3	Versuche zur Synthese von [(NC) ₄ PcFe] _n (42)	101
3.1	Vorbemerkungen	101
3.2	Synthese von 4-Isocyanophthalodinitril (43)	102
3.2.1	Charakterisierung von 4-(N-Formylamino)phthalodinitril (44)	103
3.3	Synthese von 4-Isocyanophthalodinitril (43)	106
3.3.1	Charakterisierung von 4-Isocyanophthalodinitril (43)	106
3.4	Syntheseversuche von [(NC) ₄ PcFe] _n ausgehend von geeigneten Phthalo- cyaninsystemen.	108
3.4.1	Vorbemerkungen	108
3.4.2	Synthese und Charakterisierung von (OHCHN) ₄ PcFe (45)	108

3.4.3	Monomere Komplexe des Tetra-(N-formylamino)substituierten Eisen- phthalocyanins mit t-buNC und chxNC als axialen Liganden.	110
3.4.3.1	Darstellung und Charakterisierung	110
3.4.4	Entwässerungsversuch von (OHCHN) ₄ PcFe (45)	113
4	Leitfähigkeitsuntersuchungen der dargestellten Eisenmakrocyclen	114
4.1	Dotierungsversuche	117
5	Synthese und Charakterisierung von Tetracyanophthalocyaninatozink (II)	118
5.1	Ligandierungsversuche von (CN) ₄ PcZn (48) mit Donorliganden	122
5.2	Sublimationsversuche mit (CN) ₄ PcZn (48)	123
IV	Zusammenfassung	126
V	Experimenteller Teil	129
1	Vorbemerkungen	129
2	Ausgangsverbindungen	131
3	Darstellung substituierter o-Dicyanobenzole- und naphthaline	131
3.1	Synthese von 1,2,4-Tricyanobenzol (2)	131
3.2	Synthese von 2,3,6-Tricyanonaphthalin (30)	132
3.2.1	Darstellung von 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (36)	132
3.2.2	Synthese von 2,3-Dibrom-6-cyanonaphthalin (37)	133
3.2.3	Synthese von 2,3,6-Tricyanonaphthalin (30)	134
3.2.4	Synthese von 1,2-Dicyano-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (34)	134
3.2.5	Synthese von 2,3,6-Tricyanonaphthalin (30)	135
3.3	Synthese von 4-Isocyanophthalodinitril (43)	135
3.3.1	Darstellung von 4-(N-Formylamino)phthalodinitril (44)	135
3.3.2	4-Isocyanophthalodinitril (43)	136
4	Synthese von tetracyanosubstituierten Makrocyclen	136
4.1	Synthese von Tetracyanophthalocyaninatoeisen(II) ((CN) ₄ PcFe) (10)	136
4.2	Synthese von (CN) ₄ PcH ₂ (11)	137
4.3	Synthese von Tetracyanophthalocyaninatozink(II) ((CN) ₄ PcZn) (48)	138
4.4	Synthese von Tetracyanonaphthalocyaninatoeisen(II) ((CN) ₄ -2,3-NcFe) (31)	138
5	Synthese von Tetra-(N-formylamino)phthalocyaninatoeisen(II) ((OHCHN) ₄ PcFe) (45)	139
6	Tetracyanophthalocyaninatoeisen(II) (10) mit Stickstoffbasen als axialen Liganden	140

6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (CN) ₄ PcFe(py) ₂ (12), (CN) ₄ PcFe(γ-pic) ₂ (13), (CN) ₄ PcFe(3,5-lut) ₂ (14), (CN) ₄ PcFe(n-bu) ₂ (15)	140
7	Umsetzung der substituierten Phthalocyaninato- und Naphthalocyaninato- eisen(II) mit Isocyaniden zu axial koordinierten Komplexen	140
7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von MacFe(t-buNC) ₂ (16a, 38, 46), MacFe(chxNC) ₂ (17a, 39, 47), (CN) ₄ PcFe(me ₂ phNC) ₂ (18a), (CN) ₄ PcFe(o-mephNC) ₂ (19a), (CN) ₄ PcFe(p-mephNC) ₂ (20a), (CN) ₄ PcFe(i-prphNC) ₂ (21a), MacFe(adNC) ₂ (22a, 40), (CN) ₄ PcFe- (α-anthrNC) ₂ (23a); mit Mac = (CN) ₄ Pc, (CN) ₄ -2,3-Nc und (OHCHN) ₄ Pc	140
7.2	Synthese von (CN) ₄ PcFe(me ₄ dib) ₂ (24)	143
8	Umsetzung der tetracyanosubstituierten Phthalocyaninato- und Naphthalocyaninatoeisen(II) mit zweizähligen Isocyaniden zu verbrückten Komplexen	143
8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von: [(CN) ₄ PcFe(pyz)] _n (25), [(CN) ₄ PcFe(tz)] _n (26), [(CN) ₄ PcFe(dib)] _n (27), [(CN) ₄ PcFe(me ₄ dib)] _n (28), [(CN) ₄ PcFe(9,10-anthrNC)] _n (29), [(CN) ₄ NcFe(dib)] _n (41) . . .	143
9	Allgemeines Verfahren zur Dotierung der Metallmakrocyclen	145
VI	Literaturverzeichnis	146

I Theoretischer Teil

1 Einleitung

Polymere Werkstoffe nehmen in unserem täglichen Leben immer mehr Raum ein. Aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften und relativ niedrigen Herstellungskosten verdrängen sie dabei mehr und mehr die konventionellen Materialien wie Holz, Glas, und Metall. Durch die gezielte Entwicklung neuer Kunststoffe gelang es, eine fast unübersehbare Anzahl von Materialien zu entwickeln, die in ihren Eigenschaften nahezu jedem Anwendungsproblem angepaßt werden können.

Obwohl die Kunststoffe den konventionellen Werkstoffen in mancherlei Hinsicht überlegen sind, gibt es dennoch Bereiche, in die Kunststoffe aufgrund fehlender bzw. nur spärlich vorhandener Eigenschaften noch nicht vorgedrungen sind. Solche Eigenschaften sind z.B. extreme Härte, hohe Wärme- oder Hitzebeständigkeit und die elektrische Leitfähigkeit.

Die meisten synthetischen Polymere sind normalerweise gute Isolatoren und finden oft auch als solche Verwendung¹⁾. Um elektrisch leitende Materialien zu erhalten, werden bisher den Polymeren hochleitende Substanzen wie Graphit, Leitruß oder Metallpulver²⁾ zugesetzt, welche sich jedoch negativ auf die mechanischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften auswirken.

Es ist daher verständlich, daß seit den siebziger Jahren große Anstrengungen unternommen werden, Synthesen zu entwickeln, welche zu organischen oder metallorganischen Verbindungen führen, die ohne Fremdzusatz in der Lage sind, den elektrischen Strom zu leiten. Solchen Materialien mit hoher Eigenleitfähigkeit stehen eine ganze Reihe neuer Anwendungsbereiche offen: von Solarzellen, antistatischen Textilien und Verpackungsmaterialien³⁾ über Batterien⁴⁾, bis hin zur molekularen Elektronik (Biocomputer)^{5, 6)}. So sind zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Verbindungsklasse schon zum Teil technisch realisierbar und haben einen beachtlichen Absatzmarkt gefunden⁶⁾. Von einer großtechnischen Nutzung solcher neuartiger Substanzen ist man jedoch noch weit entfernt. Dies trifft in noch stärkerem Maße auf die Entwicklung organischer Supraleiter zu, deren Verwirklichung LITTLE⁷⁾ schon 1964 proklamierte. Initiiert durch die theoretischen Arbeiten von LITTLE beschäftigten sich sowohl Chemiker als auch Physiker mit der Entwicklung neuer Modellverbindungen. Eine Verbindung, die auf der Theorie des organischen Supraleiters von LITTLE beruht, konnte allerdings bis heute noch nicht realisiert werden.

Als Ergebnis dieser intensiven Forschung gelang es SHIRAKAWA mit dem dotierten Polyacetylen den ersten Kunststoff mit hoher Leitfähigkeit darzustellen⁸⁾. Die Klasse der sogenannten leitfähigen Kunststoffe breitete sich mit Polypyrrol⁹⁾, Polyanilin¹⁰⁾ und dem Polythiophen¹¹⁾ schlagartig aus.