

**Synthese und Eigenschaften von axial verbrückten,
gemischt-valenten und löslichen oligomeren
Phthalocyaninatoübergangsmetall-Komplexen**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1990

vorgelegt von
Andreas Hirsch

Meinen Eltern und Almut

INHALTSVERZEICHNIS

I	ALLGEMEINER TEIL	1
1	Einleitung	1
2	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
2.1	Leitfähige Polymere auf der Basis von koordinativ verbrückten Metallmakrocyclen	3
2.2	Leitfähigkeitseigenschaften von makrocyclischen Metallkomplexen	4
3	Gemischt-valente Verbindungen	7
4	Mößbauerspektroskopie	14
4.1	Grundlagen der Mößbauerspektroskopie	14
4.2	Mößbauerspektroskopie an hexakoordinierten Phthalocyaninato-eisen(II)- und -eisen(III)-Komplexen	18
II	AUFGABENSTELLUNG	19
III	ERGEBNISSE	21
5	Verbrückte gemischt-valente Phthalocyaninatoeisen(II)/(III)-Komplexe	21
5.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{PcFe}(\text{tbupy})\text{CN}$ (4) und $\text{PcFe}(\text{pyz})\text{CN}$ (5)	22
5.1.1	Darstellung	22
5.1.2	IR-Spektroskopie	24
5.1.3	Thermische Analyse	26
5.1.4	UV/VIS-Spektroskopie und cyclische Voltammetrie	28
5.1.5	^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie	30
5.2	Verbrückte gemischt-valente Trimere $\text{PcFe}[\text{PcFe}(\text{py})\text{CN}]_2$ (12) und $\text{PcFe}[\text{PcFe}(\text{tbupy})\text{CN}]_2$ (13)	32
5.2.1	Darstellung	32
5.2.2	IR-Spektroskopie	33
5.2.3	Thermische Analyse	35

5.2.4	UV/VIS/NIR-Spektroskopie	36	9.2	Tetrasulfophthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit dib, me ₄ dib und me ₂ pyNC als axialen Liganden	92
5.2.5	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	40	9.2.1	Darstellung	92
5.2.6	ESR-Spektroskopie und Magnetische Messung	42	9.2.2	IR-Spektroskopie	92
5.3	Pyrazin und cyanidverbrückte Phthalocyaninato-eisen(II)/(III)- Komplexe	45	9.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	96
6	Verbrückte gemischt-valente Phthalocyaninatoeisen(II)/-cobalt(III)- Komplexe	52	9.2.4	¹ H-NMR-Spektroskopie	96
6.1	Trimere verbrückte gemischt-valente Phthalocyaninatoeisen(II)/- cobalt(III)-Komplexe	52	9.2.5	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	101
6.1.1	Darstellung	52	9.2.6	Thermische Analyse	102
6.1.2	IR-Spektroskopie	53	9.3	Bemerkungen zur Koordination von N-Donorliganden an TsPcFe	103
6.1.3	UV/VIS/NIR- und ¹ H-NMR-Spektroskopie	55	9.4	(μ -Pyrazin)tetrasulfophthalocyaninatoeisen(II) (37)	104
6.1.4	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	56	10	Untersuchungen an [(tBu) ₄ PcFe(dib)] _n und [(tBu) ₄ PcFe(me ₂ pyNC)] _n mit dem Rastertunnelmikroskop	106
6.1.5	Thermische Analyse	57	11	Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit	109
6.2	(μ -Cyano, μ -pyrazin)phthalocyaninatocobalt(III)/eisen(II) (21)	58	11.1	Meßmethodik	109
6.2.1	Darstellung	58	11.2	Leitfähigkeitsuntersuchungen an verbrückten gemischt-valenten Phthalocyaninatometall-Komplexen	110
6.2.2	Charakterisierung	58	11.3	Leitfähigkeitsuntersuchungen und Dotierung von verbrückten (tBu) ₄ PcFe- und TsPcFe-Komplexen	111
7	Lösliche Polymere	60	IV	ZUSAMMENFASSUNG	113
8	Tetra-t-butylphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	62	V	EXPERIMENTELLER TEIL	115
8.1	Bemerkungen zum Tetra-t-butylphthalocyaninatoeisen-System	62	12	Vorbemerkungen	115
8.2	Bis(t-butylisocyanid)tetra-t-butylphthalocyaninatoeisen(II) (24)	63	13	Gemischt-valente Phthalocyaninatometall-Komplexe und deren Vorstufen	117
8.2.1	Darstellung	63	14	Bis(t-butylpyridin)phthalocyaninatoeisen(II) (10)	123
8.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	63			
8.3	Oligomere Terta-t-butylphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit dib, me ₄ dib und me ₂ pyNC als verbrückende Liganden	69			
8.3.1	Darstellung	70			
8.3.2	IR-Spektroskopie	71			
8.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	74			
8.3.4	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	75			
8.3.5	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	81			
8.3.6	Thermische Analyse	83			
8.4	(μ -Pyrazin)tetra-t-butylphthalocyaninatoeisen(II) (29)	84			
9	Tetrasulfophthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	89			
9.1	Bis(t-butylisocyanid)tetrasulfophthalocyaninatoeisen(II) (31)	89			

15	Bisaxial koordinierte Tetra-t-butylphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	124
16	Bisaxial koordinierte Tetra-sulfophthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe	127
VI	LITERATURVERZEICHNIS	132

Abkürzungen

ba	n-Butylamin
Ber.	Berechnet
bipy	Bipyridin
B.M.	Bohrsches Magneton
cib	4-Cyanoisocyanobenzol
d	Dublett
dib	1,4-Diisocyanobenzol
dmgH	Dimethylglyoximato
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermoanalyse
EFG	Elektrischer Feldgradient
FD	Felddesorption
Gef.	Gefunden
HOPG	Hochorientierter pyrolytischer Graphit
IT	Intervallenz Transfer
L	Ligand
M	Metall
m	Multipllett
Mac	Makrocyclus
me ₄ dib	2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol
me ₂ pyNC	4-Isocyano-2,5-dimethylpyridin
Nc	Naphthalocyaninato
oa	Octylamin
OEP	Octaethylporphyrinato
Pc	Phthalocyaninato
pip	Piperidin
PNP	Bis-triphenylphosphiniminium
py	Pyridin
pyz	Pyrazin
Q	Kernquadrupolmoment
RT	Raumtemperatur
S	Siemens
s	Singulett
sh	Schulter
tBu	tert.-Butyl
tbuNC	tert.-Butylisonitril
tbupy	4-tert.-Butylpyridin