

Synthese und Eigenschaften
monomerer und axial polymerisierter
Phthalocyaninatoeisen(II/III)- und
Phthalocyaninoruthenium(II)-
Verbindungen

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

vorgelegt von
Uwe S. Keppeler
aus Lichtenstein

1985

INHALTSVERZEICHNIS

1.	THEORETISCHER TEIL	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit	3
1.3.	Klassifizierung Organischer Leiter	6
1.4.	Metallorganische Polymere auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen makrocyclischen Metallkomplexen	7
1.5.	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	16
2.	PHTHALOCYANINE	24
2.1.	Synthese	24
2.2.	Struktur	27
2.3.	Chemische und physikalische Eigenschaften, Anwendungen	29
3.	AUFGABENSTELLUNG	31
4.	ERGEBNISSE	34
4.1.	Synthese und Eigenschaften von Phthalo- cyaninatoeisen(II) (<u>10</u>) und Phthalocyaninato- ruthenium(II) (<u>11</u>)	34
4.2.	Axial koordinierte Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe	43
4.3.	Monomere und polymere Phthalocyaninatometall(II)- Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden	45
4.3.1.	Vorbemerkungen	45
4.3.2.	Synthese der Isocyanidliganden <u>20a-20d</u>	46
4.3.3.	Synthese von 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid (<u>22</u>)..	48

4.3.4.	Mit den einzähnigen Isocyaniden t-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Phenylisocyanid, 2,6-Dimethylphenylisocyanid und 2,3,5,6-Tetraphenylisocyanid bisaxial koordinierte Phthalocyaninato-	
	metall(II)-Komplexe $PcM(RNC)_2$	49
4.3.4.1.	Synthese	49
4.3.4.2.	1H -NMR-Spektroskopie	50
4.3.4.3.	^{13}C -NMR-Spektroskopie	58
4.3.4.4.	IR- und FIR-Spektroskopie	65
4.3.4.5.	UV/VIS-Spektroskopie	73
4.3.4.6.	Thermische Analyse	75
4.3.4.7.	Massenspektroskopie	78
4.3.4.8.	^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie	79
4.3.5.	Bemerkungen zur Pentakoordination an PcM -Verbindungen	83
4.3.6.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II) und -ruthenium(II)-Komplexe mit 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (Me_4dib) und 2,3,5,6-Tetrachlor-diisocyanobenzol (Cl_4dib) als axiale Liganden	88
4.3.6.1.	Synthese und 1H -NMR-Spektroskopie	88
4.3.6.2.	Thermische Analyse	99
4.3.6.3.	IR-Spektroskopie	101
4.3.6.4.	UV/VIS-Spektroskopie	106
4.3.6.5.	Röntgenbeugung und ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie	107
4.3.7.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit 4,4'-Diisocyanobiphenyl ($dibph$) als axialer Ligand	110
4.3.7.1.	Vorbemerkungen	110
4.3.7.2.	Synthese und Charakterisierung	111

4.4.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit neutralen Cyaniden	115
4.4.1.	Vorbemerkungen	115
4.4.2.	Synthese und Charakterisierung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe $PcRu(RCN)_2$ mit Acetonitril und Benzonitril	115
4.4.3.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dicyanobenzol (dcb) als axialer Ligand	120
4.5.	Synthese und Charakterisierung von Bis(4-Cyanoisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (40)	127
4.6.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden	129
4.6.1.	Vorbemerkungen	129
4.6.2.	Synthese und 1H -NMR-Spektroskopie	129
4.4.3.	IR-Spektroskopie und thermische Analyse	134
4.7.	Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Schwefelliganden	139
4.8.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Ethylendiamin (en) als axialer Ligand	144
4.8.1.	Vorbemerkungen	144
4.8.2.	Synthese und Charakterisierung	145
4.9.	Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit anionischen Liganden	148
4.10.	Thiocyanathaltige Phthalocyaninatoeisen(III)-Komplexe	151
5.	DOTIERUNGSVERSUCHE	157
5.1.	Vorbemerkungen	157

5.2.	Chemische Dotierung	158
5.3.	Elektrochemische Dotierung	171
6.	GLEICHSTROMDUNKELLEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	173
6.1.	Vorbemerkungen	173
6.2.	Meßmethodik	174
6.3.	Meßergebnisse der undotierten Verbindungen und Diskussion	177
6.4.	Meßergebnisse der dotierten Verbindungen und Diskussion	181
6.5.	Schlußbemerkungen	193
7.	ZUSAMMENFASSUNG	195
8.	EXPERIMENTELLER TEIL	199
8.1.	Vorbemerkungen	199
8.2.	Ausgangsverbindungen	203
8.3.	Synthese der Phthalocyaninatometall(II)-Stammkörper	203
8.4.	Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden	205
8.5.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Cyaniden als axiale Liganden	224
8.6.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden	227
8.7.	Bis(1,4-dithian)phthalocyaninatoeisen(II) (45)	230
8.8.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Ethylendiamin (en) als axialer Ligand	231
8.9.	Bis(bis-triphenylphosphiniminium)[bis-cyano- (phthalocyaninato)ruthenium(II)] (48b) und Bis(bis- triphenylphosphiniminium)[phthalocyaninato(bis-	

	thiocyaninato)ruthenium(II)] (49)	232
8.10.	Phthalocyaninato(μ -thiocyaninato)eisen(III) (52) ...	233
8.11.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Iod-Dotierung der Polymeren 30a, 31a, 32, 35a, 39, 43, 44, 53 und 54 .	234
9.	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	236