

2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II)
und verwandte Verbindungen

Dissertation

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

1995

vorgelegt von
Rainer Polley

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Allgemeines	1
1.1	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	1
2	Phthalocyanine	2
3	Metallmakrocyclen als elektrische Leiter	2
4	1,2- und 2,3-Naphthalocyanine	6
5	Lösliche Phthalocyanine	8
5.1	Tetrasubstituierte Phthalocyanine	9
5.2	Oktasubstituierte Phthalocyanine	9
5.3	Substituierte 2,3-Naphthalocyanine	9
II	Aufgabenstellung	12
III	Ergebnisse	13
6	Ruthenium-2,3-naphthalocyanine	13
6.1	Vorbemerkungen	13
6.2	Darstellung von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1)	13
6.3	Charakterisierung von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1)	15
6.4	Bisaxial koordinierte 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II)-Verbindungen	19
6.4.1	Vorbemerkungen und Synthesen	19
6.4.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	19
6.4.3	¹³ C-NMR-Spektroskopie	21
6.4.4	UV/Vis-Spektroskopie	22
6.4.5	Cyclische Voltammetrie	23
6.4.6	IR-Spektroskopie	26
6.4.7	Massenspektrometrie	28
6.5	Verbrückte 2,3-Naphthalocyaninoruthenium-Oligomere	28
6.5.1	Vorbemerkungen und Synthesen	28
6.6	Oligomere des 2,3-Naphthalocyaninorutheniums mit Isocyano-Brückenliganden	29
6.6.1	IR-Spektroskopie	30

6.6.2	¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie	31
6.7	Oligomere des 2,3-Naphthalocyaninorutheniums mit Stickstoff-Brückenliganden	34
6.7.1	IR-Spektroskopie	34
6.7.2	¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie	36
6.7.3	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	36
7	Substituiertes 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II)	38
7.1	3,12,21,30-Tetra- <i>t</i> -butyl-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (20)	38
7.1.1	Vorbemerkungen und Synthese	38
7.2	Charakterisierung der bisaxial koordinierten Komplexe	41
7.2.1	Vorbemerkungen	41
7.2.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	41
7.2.3	UV/Vis-Spektroskopie	42
7.2.4	IR-Spektroskopie	42
7.3	Oligomerer (<i>t</i> -Bu) ₄ -2,3-NcRu-Komplex mit 4,4'-Bipyridyl als Brückenligand	45
7.3.1	Vorbemerkungen	45
7.3.2	IR-Spektroskopie	45
7.3.3	UV/Vis-Spektroskopie	45
7.4	Tetra-3,12,21,30-hexyloxy-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II)	45
7.4.1	Vorbemerkungen und Synthesen	45
7.4.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	46
7.4.3	UV/Vis-Spektroskopie	47
7.4.4	IR-Spektroskopie	47
8	Leitfähigkeiten der Verbindungen	48
8.1	Vorbemerkungen und Meßmethodik	48
9	2,3-Naphthalocyaninatocobalt	53
9.1	Vorbemerkungen und Synthesen	53
9.2	Darstellung und Charakterisierung von [(<i>t</i> -Bu) ₄ -2,3-NcCo(CN)] _n (71)	54
9.2.1	IR-Spektroskopie	55
9.2.2	UV/Vis-Spektroskopie	57
9.2.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	57
9.2.4	Massenspektrometrie	59
9.3	Darstellung und Charakterisierung von [2,3-NcCo(CN)] _n 73	60
9.3.1	IR-Spektroskopie	60
9.3.2	UV/Vis-Spektroskopie	61
9.3.3	¹³ C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie	61

10	Leitfähigkeiten von μ-cyanoverbrückten Phthalocyaninen	63
11	Umsetzung von Eisen-Phthalocyaninen mit Dicyan	64
11.1	Vorbemerkungen und Synthesen	64
11.1.1	IR-Spektroskopie	64
11.1.2	UV/Vis-Spektroskopie	65
11.1.3	Mößbauerspektroskopie	65
12	Substituierte 2,3-Naphthalocyanine	67
12.1	Vorbemerkungen	67
13	Synthese der Dinitrile	67
13.1	Vorbemerkungen	67
13.2	Synthese von 1,4-Dihexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (30)	68
13.3	Synthese von 6-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (35)	68
13.4	Synthese von 5-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (41)	69
13.5	Synthese von 6,7-Dihexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (48)	71
13.6	Synthese von 1,4-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (53)	73
13.7	Synthese von 5,8-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (58)	74
14	Substituierte Nickel-2,3-naphthalocyanine	74
14.1	Vorbemerkungen und Synthesen	74
14.1.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	75
14.1.2	IR-Spektroskopie	76
14.1.3	UV/Vis-Spektroskopie	76
15	Substituierte Eisen-2,3-naphthalocyanine	78
15.1	Vorbemerkungen und Synthesen	78
15.2	Substituierte Eisen-2,3-naphthalocyanine mit <i>t</i> -Butylisocyanidliganden	78
15.2.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	78
15.2.2	IR-Spektroskopie	82
15.2.3	UV/Vis-Spektroskopie	83
15.2.4	Mößbauerspektroskopie	83
15.3	1,4-Diisocyanobenzolverbrückte substituierte Eisen-2,3-naphthalocyanine	86
15.3.1	IR-Spektroskopie	88
15.3.2	UV/Vis-Spektroskopie	88
15.3.3	¹³ C/CP-MAS-Spektroskopie	88
15.3.4	Mößbauerspektroskopie	89
16	Leitfähigkeiten der Diisocyanobenzol-Oligomere	90

IV Zusammenfassung	93
V Experimenteller Teil	95
17 Vorbemerkungen	95
18 Ausgangsverbindungen	97
19 Synthesen	98
19.1 Darstellung von 5- und 6-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (41) und (35) . .	98
19.1.1 Synthese von 1-Benzoyloxy-2-(brommethyl)-3-(dibrommethyl)benzol (37)	98
19.1.2 Synthese von 8-Benzoyloxy-2,3-dicyano-1,2-dihydronaphthalin (38) und von 5-Benzoyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (39)	98
19.1.3 Synthese von 5-Hydroxy-2,3-dicyanonaphthalin (40)	99
19.1.4 Synthese von 5- und 6-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (41), (35) . .	100
19.2 Darstellung von 1,4-Dihexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (30)	101
19.3 Darstellung von 2,3-Dihexyloxy-6,7-dicyanonaphthalin (48)	102
19.3.1 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-5,6-epoxy-5,6-dihydronaphthalin (45) .	102
19.3.2 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-5,10-epoxy-6,9-carboxy-6,7,8,9-tetraphen- yl-5,5a,6,9,9a,10-hexahydroanthracen (46)	103
19.3.3 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-5,8-epoxy-6,7-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro- naphthalin (47)	103
19.3.4 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-6,7-dicyanonaphthalin (48)	104
19.4 Darstellung von 1,4-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (53)	105
19.4.1 Synthese von 1,4-Diheptyl-2,3-dibromnaphthalin (52)	105
19.4.2 Synthese von 1,4-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (53)	106
19.5 Darstellung von 2,3-Dicyano-5,8-diheptylnaphthalin (58)	106
19.5.1 Synthese von 2,3-Dibrom-5,8-diheptylnaphthalin (57)	106
19.5.2 Synthese von 2,3-Dicyano-5,8-diheptylnaphthalin (58)	107
19.6 Synthese von 8- <i>t</i> -Butyl-1-imino-1H-benz[<i>f</i>]-isoindol-3-amin (74)	108
19.7 Darstellung von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1)	108
19.7.1 Synthese von Bis(3-chlorpyridin)-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (5)	108
19.7.2 Synthese von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1)	109
19.8 Darstellung der bisaxial koordinierten Verbindungen 2,3-NcRu(L) ₂	110
19.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese	110
19.9 Darstellung der axial verbrückten [2,3-NcRu(L)] _n -Verbindungen	113
19.9.1 Synthese von (μ -Pyrazin)-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (12)	113
19.9.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von	113

19.10 Darstellung von Tetra(<i>t</i> -butyl)-2,3-naphthalocyaninoruthenium (II) (20) .	116
19.10.1 Synthese von Bis(3-chlorpyridin)-tetra(<i>t</i> -butyl)-2,3-naphthalocyanin- atoruthenium (23)	116
19.10.2 Synthese von Tetra(<i>t</i> -butyl)-2,3-naphthalocyaninoruthenium (II) (20)	117
19.11 Darstellung der bisaxial koordinierten Verbindungen (<i>t</i> -Bu) ₄ -2,3-NcRu(L) ₂ .	118
19.12 Synthese von (μ -4,4'-Bipyridyl)-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (26) .	120
19.13 Synthese von 3,12,21,29-(OC ₆ H ₁₃) ₄ -2,3-NcRu(L) ₂	120
19.14 Darstellung von peripher substituierten 2,3-NcFe(II) Verbindungen	122
19.15 Darstellung von verbrückten peripher substituierten 2,3-NcFe(II) Verbindungen	124
19.16 Darstellung der peripher substituierten 2,3-NcNi(II) Verbindungen	125
19.16.1 Synthese von 1,6,10,15,19,24,28,33-Oktahexyloxy- und 1,6,10,15,19,- 24,28,33-Oktaheptyl-2,3-naphthalocyaninatonicke(II) (59), (60) . . .	125
19.17 Darstellung von μ -Cyano(tetra- <i>t</i> -butyl-2,3-naphthalocyaninato)cobalt(III) (71)	127
19.17.1 Synthese von (Tetra- <i>t</i> -butylnaphthalocyaninato)cobalt(II) (70)	127
19.17.2 Synthese von Kalium [dicyano(tetra- <i>t</i> -butylnaphthalocyaninato)cobalt- (III)] (72)	127
19.17.3 Synthese von μ -Cyano(tetra- <i>t</i> -butylnaphthalocyaninato)cobalt(III) (71)	128
19.17.4 Cyano-pyridin(tetra- <i>t</i> -butyl-2,3-naphthalocyaninato)cobalt(III) (75) .	129
19.18 Synthese von μ -Cyano(2,3-naphthalocyaninato)cobalt(III) (73)	129
19.19 Synthese von Cyano-pyridin(tetra- <i>t</i> -butylphthalocyaninato)eisen(III) (77) . .	130