

**1,4-Substituierte Übergangsmetallphthalocyanine:
Synthese, Eigenschaften und
chromatographische Trennung**

Dissertation

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

1995

vorgelegt von
Gabriele Schmid

2

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil	1
1. Einleitung	1
2. Phthalocyanine als Bausteine elektrischer Leiter	1
3. Mechanismus der Phthalocyaninbildung	2
4. Substituierte Phthalocyanine	5
4.1. Konstitutionsisomere tetrasubstituierter Phthalocyanine	5
5. Optisch aktive Phthalocyanine	7
II. Aufgabenstellung	8
III. Ergebnisse	9
1. 1,4-Octa- und tetraalkoxysubstituierte Phthalocyaninatoeisenverbindungen	9
1.1. Synthese von (1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe (7) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe (10)	9
1.2. Struktur von (1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe (7) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe (10)	10
1.3. Synthese von (1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe(<i>t</i> -buNC) ₂ (11) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(<i>t</i> -buNC) ₂ (12)	27
1.4. Charakterisierung von (1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe(<i>t</i> -buNC) ₂ (11) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(<i>t</i> -buNC) ₂ (12)	27
1.5. Synthese von [(1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe(me ₄ dib)] _n (13), [(1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(dido)] _n (14) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(dido) ₂ (15)	36
1.6. Charakterisierung von [(1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe(me ₄ dib)] _n (13), [(1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(dido)] _n (14) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(dido) ₂ (15)	38
2. 1,4-Tetraalkoxysubstituierte Phthalocyaninorutheniumverbindungen	43
2.1. Versuche zur Darstellung von "(1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcRu" (16)	44
2.2. Charakterisierung von "(1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcRu" (16)	44
2.3. Synthese von (1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcRu(3-Clpy) ₂ (17)	48
2.4. Charakterisierung von (1,4)(2- <i>Et</i> -C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcRu(3-Clpy) ₂ (17)	48
3. Chromatographische Trennung isomerer 1,4-tetrasubstituierter Phthalocyanine	52

3.1. Synthese 1,4-tetra(2-ethylhexyloxy)substituierter Phthalocyaninkomplexe (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcH ₂ (19), (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi (20) und (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcCu (21)	53
3.2. Charakterisierung von (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcH ₂ (19), (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi (20) und (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcCu (21)	54
3.3. Chromatographische Trennung der vier Konstitutionsisomere von (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcH ₂ (19), (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi (20) und (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcCu (21)	58
4. Synthese 1,4-tetrasubstituierter Phthalocyanine mit optisch aktiven Substituenten	70
4.1. Synthese und Charakterisierung von (1,4)[(S)-2-Me-C ₄ H ₈ O] ₄ PcNi (22) und (1,4)[(R,S)-2-Me-C ₄ H ₈ O] ₄ PcNi (23)	71
4.2. Synthese und Charakterisierung von (1,4)[(S)-3,7-Me ₂ -C ₈ H ₁₅ O] ₄ PcNi (24) und (1,4)[(R)-2-Me ₂ -C ₁₀ H ₁₅ O] ₄ PcNi (25)	75
IV Zusammenfassung	79
V Experimenteller Teil	81
1. Vorbemerkung	81
2. Ausgangsverbindungen	84
3. Synthese 1,4-tetraalkoxysubstituierter Phthalocyaninatoeisenkomplexe	84
3.1. Synthese von Nitrophthalsäureanhydrid (2)	84
3.2. Synthese von Nitrophthalimid (3)	84
3.3. Synthese von Nitrophthalamid (4)	85
3.4. Synthese von 1,2-Dicyan-3-nitrobenzol (5)	85
3.5. Synthese von 1,2-Dicyan-3-(2-ethylhexyloxy)benzol (6)	86
3.6. Synthese von 1,8,15,22-Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato- eisen (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe (7)	87
3.7. Synthese von Bis(tert.-butylisocyanid)tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatoeisen(II) (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe(<i>t</i> -buNC) ₂ (11)	87

3.8. Synthese von μ -(1,4-Diisocyano-2,3,5,6-tetramethylbenzol)- [tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatoeisen(II)] [(1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcFe(me ₄ dib)] _n (13)	88
4. Synthese octaalkoxysubstituierter Phthalocyaninatoeisenkomplexe	88
4.1. Synthese von 1,2-Dicyan-3,6-bis(octyloxy)benzol (9)	88
4.2. Synthese von 1,4,8,11,15,18,22,25-Octakis(octyloxy)- phthalocyaninatoeisen (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe (10)	89
4.3. Synthese von Bis(tert.-butylisocyanid)octakis(octyloxy)- phthalocyaninatoeisen(II) (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(<i>t</i> -buNC) ₂ (12)	90
4.4. Synthese von μ -(1,12-Diisocyanododecan)[octakis(octyloxy)- phthalocyaninatoeisen(II)] und Bis(1,12-Diisocyanododecan)- octakis(octyloxy)phthalocyaninatoeisen(II), [(1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(dido)] _n (14) und (1,4)(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₈ PcFe(dido) ₂ (15)	90
5. Synthese 1,4-tetrasubstituierter Phthalocyaninorutheniumkomplexe	91
5.1. Synthese von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato- ruthenium, "(1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcRu" (16)	91
5.2. Synthese von Bis(3-chlorpyridin)tetrakis(2-ethylhexyloxy)- phthalocyaninoruthenium(II), (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcRu(3-Clpy) ₂ (17)	92
6. Synthese tetrasubstituierter metallhaltiger und metallfreier Phthalocyanine	93
6.1. Synthese von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyanin (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcH ₂ (19)	93
6.2. Synthese von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato- nickel, (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi (20)	93
6.3. Synthese von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato- kupfer, (1,4)(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcCu (21)	94
6.4. Synthese von 1,2-Dicyan-3-[(S)-2-methylbutyloxy]benzol (22a)	95
6.5. Synthese von Tetrakis[(S)-2-methylbutyloxy]phthalocyaninato- nickel, (1,4)[(S)-2-Me-C ₄ H ₈ O] ₄ PcNi (22)	95
6.6. Synthese von 1,2-Dicyan-3-[(R,S)-2-methylbutyloxy]benzol (23a)	96

6.7. Synthese von Tetrakis[(R,S)-2-methylbutyloxy]phthalocyaninato- nickel, (1,4)[(R,S)-2-Me-C ₄ H ₈ O] ₄ PcNi (23)	97
6.8. Synthese von 1,2-Dicyan-3-[(S)-3,7-dimethyloctyloxy]benzol (24a)	97
6.9. Synthese von Tetrakis[(S)-2-methylbutyloxy]phthalocyaninato- nickel, (1,4)[(S)-3,7-Me ₂ -C ₈ H ₁₅ O] ₄ PcNi (24)	98
6.10. Synthese von 1,2-Dicyan-3-[(R)-3,7-dimethyloctyloxy]benzol (25a)	99
6.11. Synthese von Tetrakis[(R)-3,7-dimethyloctyloxy]phthalocyaninato- nickel, (1,4)[(S)-3,7-Me ₂ -C ₈ H ₁₅ O] ₄ PcNi (23)	99
VI. Literatur	101

Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
ber.	berechnet
bu	butyl
bza	Benzylamin
3-Cl-py	3-Chlorpyridin
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
dido	1,12-Diisocyanodecan
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen
DMF	Dimethylformamid
DMAE	Dimethylaminoethanol
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EA	Elementaranalyse
EE	2-Ethoxyethanol
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
eV	Elektronenvolt
FD	Felddesorption
Fp.	Festpunkt
FT	Fourier-Transformation
g	g-Faktor
gef.	gefunden
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	high pressure liquid chromatography
Im	Imidazol
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Metall
m	Multipllett (NMR)
m	mittel (IR)
Mac	Makrozyklus
me4dib	1,4-Diisocyano-2,3,5,6-tetramethylbenzol