

Ein neuer Typ eines organischen Leiters:
Eindimensional über konjugationsfähige
Brückenliganden polymerisierte
Phthalocyaninatoeisen-Verbindungen

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

vorgelegt von
Otto Schneider
aus Bietigheim

1983

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht in:

1. O. Schneider und M. Hanack, *Angew. Chem.*, 92, 391 (1980).

2. M. Hanack, K. Mitulla und O. Schneider, *Chem. Scripta*, 17, 139 (1981).

3. O. Schneider und M. Hanack, *Angew. Chem.*, 94, 68 (1982);
Angew. Chem. Suppl., 1982, 41.

4. O. Schneider, J. Metz und M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 81, 273 (1982).

5. O. Schneider, J. Moll, M. Hanack und D. Krug in *Thermal Analysis, Proc. 7th ICTA*, B. Miller (Hrsg.), Bd. 2, S. 836, J. Wiley, Chichester 1982.

6. J. Metz, O. Schneider und M. Hanack, *Spectrochim. Acta*, 38A, 1265 (1982).

7. O. Schneider und M. Hanack, *Chem. Ber.* 116, 000 (1983).

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit	2
1.3.	Klassifizierung und Beispiele synthetischer Leiter	6
1.4.	Struktur und Leitfähigkeit von Phthalocyaninen	8
1.5.	Konzeption eines neuen eindimensionalen Leiters	21
2.	Phthalocyanine	27
2.1.	Struktur und Darstellung	27
2.2.	Eigenschaften und Anwendung	31
3.	Aufgabenstellung	32
4.	Ergebnisse	36
4.1.	Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninatoeisen(II)-Systemen	36
4.1.1.	Vorbemerkungen	36
4.1.2.	Synthese und Eigenschaften der Monomere PcFeL ₂ <u>10</u>	42
4.1.3.	Diskussion der Untersuchungsmethoden	46
4.1.3.1.	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	47
4.1.3.2.	Massenspektroskopie	52
4.1.3.3.	Kernresonanzspektroskopie	53
4.1.3.4.	IR- und FIR-Spektroskopie	65
4.1.3.5.	UV/VIS-Spektroskopie	72
4.1.4.	Synthese und Eigenschaften der Polymere [PcFeL] _n <u>9</u>	76

	Seite
4.1.4.1. Synthese und thermische Analyse von <u>9</u>	76
4.1.4.2. IR- und FIR-Spektroskopie	84
4.1.4.3. Bestimmung des Polymerisationsgrades von [PcFe(py _z)] _n (<u>9a</u>)	88
4.1.4.4. UV/VIS-Spektroskopie	91
4.1.4.5. Mößbauer-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Pulvern	95
4.2. Das Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Problem in PcFe-Verbindungen	99
4.2.1. Vorbemerkungen	99
4.2.2. Synthese von sauerstoff- und chlorhaltigen PcFe-Derivaten	101
4.2.3. Untersuchungen an <u>12</u> , <u>18</u> und <u>19</u>	104
4.2.3.1. TG/DTG/DTA	104
4.2.3.2. Einsatz der EGA-Methode	107
4.2.3.3. Gaschromatographische Untersuchungen	112
4.2.3.4. UV/VIS-Spektroskopie	115
4.2.4. Synthese und Eigenschaften von (PcFe) ₂ S (<u>20</u>)	118
4.2.5. Cyanidhaltige PcFe-Verbindungen	121
4.2.5.1. Vorbemerkungen	121
4.2.5.2. Synthese und Charakterisierung neuer cyanid- haltiger PcFe-Verbindungen	122
4.2.6. Schlußbemerkungen	129
4.3. Synthesen und Eigenschaften von Derivaten des peripher substituierten PcFe-Systems	132
4.3.1. Vorbemerkungen	132
4.3.2. Synthese und Eigenschaften von Me ₈ PcFe (<u>33</u>), (MeO) ₈ PcFe (<u>34</u>) und Cl ₁₆ PcFe (<u>35</u>)	133

	Seite
4.3.3. Synthese und Eigenschaften der Monomere Me ₈ PcFeL ₂ <u>36</u> , (MeO) ₈ PcFeL ₂ <u>37</u> und Cl ₁₆ PcFeL ₂ <u>38</u> mit L = Pyridin oder Pyrazin	139
4.3.4. Synthese und Eigenschaften der Polymere [Me ₈ PcFeL] _n <u>39</u> , [(MeO) ₈ PcFeL] _n <u>40</u> und [Cl ₁₆ PcFeL] _n <u>41</u> mit L = Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol	148
4.4. Anhang: Synthese und Eigenschaften von PcFe-Tetrazin-Verbindungen	155
4.4.1. Vorbemerkung	155
4.4.2. Einleitung	155
4.4.3. Synthese und Eigenschaften von PcFe(tz) ₂ (<u>43</u>) und [PcFe(tz)] _n (<u>44</u>)	156
5. Leitfähigkeitsmessungen	160
5.1. Einleitung	160
5.2. Meßprinzip und Meßapparatur	161
5.2.1. Vorbemerkungen	161
5.2.2. 4-Kontakt-Leitfähigkeitsmeßapparatur; Meßprinzip nach VAN DER PAUW	163
5.2.3. Durchführung der Messung	165
5.2.4. Meßergebnisse der undotierten Proben und Diskussion	167
5.2.5. Schlußbemerkungen	179
5.3. Elektrische Leitfähigkeiten von Iod-dotiertem [PcFe(py _z)] _n (<u>9a</u>)	181
6. Zusammenfassung	189

	Seite
7. Experimenteller Teil	193
7.1. Vorbemerkungen	193
7.2. Synthesen bekannter Verbindungen	196
7.3. Synthesen zum Phthalocyaninatoeisen-System	196
7.4. Synthese von 1,4-Diisocyanobenzol	210
7.5. Synthese von 1,2,4,5-Tetrazin (42)	212
7.6. Synthesen peripher substituierter Phthalocyaninatoeisen(II)-Derivate	214
7.7. Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese der Monomere R_mPcFeL_2 <u>36-38</u> mit L = Pyridin oder Pyrazin	219
7.8. Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese der Polymere $[R_mPcFeL]_n$ <u>39-41</u> mit L = Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol	221
8. Literaturverzeichnis	223

Abkürzungen:

bpy	4,4'-Bipyridin
bzNC	Benzylisocyanid
Clpyz	2-Chlorpyrazin
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
dmgH ⁻	Dimethylglyoximato
dpgH ⁻	Diphenylglyoximato
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
E _a	Aktivierungsenergie
EGA	Evolved Gas Analysis
etpyz	2-Ethylpyrazin
Hp ²⁻	Hemiporphyrinato
L	Ligand
Δm	Massenverlust
Me	Methyl
MeO	Methoxy
mepyz	2-Methylpyrazin
me ₂ pyz	2,6-Dimethylpyrazin
NMP ⁺	N-Methylphenazinium
NPS	Natriumnitroprussid
paz	Piperazin
Pc	Allgemeine Abkürzung für Phthalocyanin oder Pc ²⁻