

Synthese und Eigenschaften  
axial koordinierter  
2,3-Naphthalocyaninatoeisen (II/III) –  
und 2,3-Naphthalocyaninatocobalt (II/III) –  
Verbindungen

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

vorgelegt von  
**Sonja Deger**  
aus Ehingen/Donau

1986

## INHALTSVERZEICHNIS

1.	Theoretischer Teil.....	1
1.1.	Einleitung.....	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern.....	2
1.3.	Klassifizierung Organischer Leiter.....	6
1.4.	Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen makrocyclischen Metallkomplexen.....	7
1.5.	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters.....	16
2.	Phthalocyanine und Naphthalocyanine.....	22
2.1.	Darstellung.....	22
2.2.	Struktur.....	27
2.3.	Chemische und physikalische Eigenschaften.....	28
3.	Aufgabenstellung.....	30
4.	Ergebnisse.....	33
4.1.	Synthese und Eigenschaften von 2,3-Naphthalo- cyaninatoeisen(II), 2,3-NcFe (16).....	33
4.2.	Monomere und polymere 2,3-Naphthalocyaninato- eisen(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden.....	41
4.2.1.	Vorbemerkungen und Synthesen.....	41
4.2.2.	Spektroskopische Charakterisierung.....	44
4.2.2.1.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	44
4.2.2.2.	IR-Spektroskopie.....	49
4.2.2.3.	Thermische Analysen.....	53
4.2.2.4.	UV/VIS-Spektroskopie.....	56

4.3.	Monomere und polymere 2,3-Naphthalocyaninato-	
	eisen(II)-Komplexe mit N-Donorliganden.....	59
4.3.1.	Vorbemerkungen.....	59
4.3.2.	Umsetzungen von 2,3-Naphthalocyaninatoeisen(II)	
	mit Pyridin, Pyrazin und 4,4'-Bipyridin.....	59
4.3.2.1.	IR-Spektroskopie.....	61
4.3.2.2.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	65
4.3.2.3.	Thermische Analysen.....	69
4.3.3.	Umsetzungen von 2,3-Naphthalocyaninatoeisen(II)	
	mit s-Tetrazin und Pyridazin.....	74
4.3.4.	Umsetzungen von 2,3-Naphthalocyaninatoeisen(II)	
	mit 1,2-Diazabicyclo[2.2.2.]octan.....	79
4.4.	Synthesen und Untersuchungen von 2,3-Naphthalo-	
	cyaninatoeisen(III)-Verbindungen 2,3-NcFeCl <sub>2</sub> ,	
	2,3-NcFe(Cl <sub>3</sub> CCOO) <sub>2</sub> und 2,3-NcFe(ClH <sub>2</sub> CCOO).....	82
4.5.	<sup>57</sup> Fe-Mößbauerdaten einiger ausgewählter 2,3-NcFe-	
	Verbindungen.....	86
4.6.	Synthese und Eigenschaften von 2,3-Naphthalo-	
	cyaninatocobalt(II), 2,3-NcCo.....	91
4.6.1.	Versuche zur Darstellung von 2,3-Naphthalo-	
	cyaninatocobalt(II)-Addukten mit N-Donorliganden.	94
4.6.2.	Synthese und Eigenschaften von 2,3-Naphthalo-	
	cyaninatocobalt(III)-Verbindungen.....	96
4.6.2.1.	Vorbemerkungen.....	96
4.6.2.2.	Umsetzungen von 2,3-Naphthalocyaninatocobalt(II)	
	mit Trichloressigsäure und Thionylchlorid.....	98
4.6.2.3.	Cyanid- und azidhaltige 2,3-Naphthalocyaninato-	
	cobalt(III)-Komplexe.....	101

5.	Leitfähigkeitsmessungen.....	108
5.1.	Vorbemerkungen.....	108
5.2.	Meßmethodik.....	108
5.3.	Meßergebnisse.....	111
6.	Kristallisierungsversuche und elektronenmikros-	
	kopische Aufnahmen von [PcCoCN] <sub>n</sub> .....	117
7.	Zusammenfassung.....	123
8.	Experimenteller Teil.....	127
8.1.	Vorbemerkungen.....	127
8.2.	Ausgangsverbindungen.....	129
8.3.	Synthesen der 2,3-Naphthalocyaninatometall(II)-	
	Stammkörper.....	130
8.4.	2,3-Naphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit	
	Isocyaniden als axiale Liganden.....	132
8.5.	2,3-Naphthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit	
	N-Donorliganden.....	135
8.6.	2,3-Naphthalocyaninatoeisen(III)-Verbindungen....	140
8.7.	2,3-Naphthalocyaninatocobalt(II) mit N-Donor-	
	Ligand.....	141
8.8.	2,3-Naphthalocyaninatocobalt(III)-Verbindungen...	142
9.	Literatur.....	145