

**Synthese und Charakterisierung von  
band- und flächenpolymerisierbaren Phthalocyaninen**

**DISSERTATION**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

1993

vorgelegt von  
**Carola Feucht**

	<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	Seite
<b>I</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	1
1.	Einleitung	1
2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	1
3.	Phthalocyanine und verwandte Systeme	2
4.	Phthalocyanine als synthetische elektrische Leiter	4
4.1.	Stapelförmig angeordnete Metallmakrocyclen	4
4.2.	Axial überbrückte Metallmakrocyclen	5
4.3.	Band- und flächenpolymerisierte Phthalocyanine	6
4.4.	Unsymmetrisch substituierte Phthalocyanine	12
<b>II</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	19
<b>III</b>	<b>Ergebnisse</b>	20
1.	Synthese von Octamethylidentetrahydronaphthalocyaninen	20
1.1.	Vorbemerkung	20
1.2.	Synthese von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>25</b>	22
1.2.1.	Charakterisierung von 2,3-Bis(tosylmethyl)-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>24</b>	22
1.3.	Synthese von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>21</b>	24
1.3.1.	Charakterisierung von 6,7-Dicyano-2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>21</b>	26
1.4.	Synthese und Charakterisierung von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyanin $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcH}_2$ <b>33</b> und $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcNi}$ <b>34</b>	29
1.4.1.	Charakterisierung von 1,3-Diimino-(2,3-dimethyliden-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-benz[f])-1,3-dihydroisindol <b>32</b>	30
1.4.2.	Charakterisierung von $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcH}_2$ <b>33</b> und $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcNi}$ <b>34</b>	33
1.5.	Monomere Komplexe von $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcFe}$ <b>35</b> mit t-BuNC und $\text{me}_2\text{phNC}$ als axiale Liganden	36

1.5.1.	Synthese und Eigenschaften	36	(EtOOC) <sub>8</sub> NcFe <b>64</b> und (EtOOC) <sub>8</sub> NcNi <b>65</b>	87	
1.5.2.	Charakterisierung von (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (1,4-epoxy)THNcFe(t-buNC) <sub>2</sub> <b>36</b> und (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (1,4-epoxy)THNcFe(me <sub>2</sub> phNC) <sub>2</sub> <b>37</b>	37	3.2.5.	Charakterisierung von (EtOOC) <sub>8</sub> NcCu <b>63</b> , (EtOOC) <sub>8</sub> NcFe <b>64</b> und (EtOOC) <sub>8</sub> NcNi <b>65</b>	88
1.6.	Versuche zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Phthalocyanine	42	3.3.	Monomerer Komplex von (EtOOC) <sub>8</sub> NcFe <b>64</b> mit me <sub>2</sub> phNC als axialem Liganden	94
2.	Synthese von octacarbethoxysubstituierten Tetrahydro- naphthalocyaninen	43	3.3.1.	Synthese und Eigenschaften	94
2.1.	Vorbemerkung	43	3.3.2.	Charakterisierung von (EtOOC) <sub>8</sub> NcFe(me <sub>2</sub> phNC) <sub>2</sub> <b>66</b>	95
2.2.	Synthese und Charakterisierung von octacarbethoxysubstituierten Tetrahydronaphthalocyaninen	44	3.4.	Oligomerer Komplex von (EtOOC) <sub>8</sub> NcFe <b>64</b> mit dib als Brückenliganden	99
2.2.1.	Charakterisierung von (EtOOC) <sub>8</sub> THNcH <sub>2</sub> <b>39</b> , (EtOOC) <sub>8</sub> THNcCu <b>40</b> , (EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe <b>41</b> und (EtOOC) <sub>8</sub> THNcNi <b>42</b>	45	3.4.1.	Synthese und Eigenschaften	99
2.3.	Synthese von Octacarbmethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen <b>50</b>	56	3.4.2.	Charakterisierung von [(EtOOC) <sub>8</sub> NcFe(dib)] <sub>n</sub> <b>67</b>	99
2.3.1.	Synthese von 2,3-Dicarbmethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin <b>49</b>	56	4.	Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkel- leitfähigkeit	102
2.3.2.	Charakterisierung von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbmethoxy-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin <b>48</b>	56	IV	Zusammenfassung	104
2.3.3.	Charakterisierung von 2,3-Dicarbmethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin <b>49</b>	59	V	Experimenteller Teil	106
2.3.4.	Synthese und Charakterisierung von (MeOOC) <sub>8</sub> THNcFe <b>50</b>	62	1.	Vorbemerkung	106
2.3.5.	Charakterisierung von (MeOOC) <sub>8</sub> THNcFe <b>50</b>	62	2.	Ausgangsverbindungen	108
2.4.	Monomere Komplexe von (EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe <b>41</b> und (MeOOC) <sub>8</sub> THNcFe <b>50</b> mit t-buNC und me <sub>2</sub> phNC als axiale Liganden	65	3.	Darstellung von Bismethylidendinitrilen	108
2.4.1.	Synthese und Eigenschaften	65	3.1.	Synthese von 2,3-Bis(tosylmethyl)-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin <b>24</b>	108
2.4.2.	Charakterisierung von (EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe(t-buNC) <sub>2</sub> <b>51</b> , (EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe(me <sub>2</sub> phNC) <sub>2</sub> <b>52</b> und (MeOOC) <sub>8</sub> THNcFe(me <sub>2</sub> phNC) <sub>2</sub> <b>53</b>	66	3.2.	Synthese von 6,7-Dicyano-2,3-dimethylen-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin <b>21</b>	109
2.5.	Oligomere Komplexe von (EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe <b>41</b> mit dib und me <sub>4</sub> dib als Brückenliganden	75	4.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalo- cyaninen	110
2.5.1.	Synthese und Eigenschaften	75	4.1.	Synthese von 1,3-Diimino-(2,3-dimethylen-1,4-epoxy-1,2,3,4-tetra- hydro-benz[ff])-1,3-dihydroisindol <b>32</b>	110
2.5.2.	Charakterisierung von [(EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe(dib)] <sub>n</sub> <b>56</b> und [(EtOOC) <sub>8</sub> THNcFe(me <sub>4</sub> dib)] <sub>n</sub> <b>57</b>	76	4.2.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyanin, (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (1,4-epoxy)THNcH <sub>2</sub> <b>33</b>	110
3.	Synthese von octacarbethoxysubstituierten Naphthalocyaninen	81	4.3.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninato- nickel, (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (1,4-epoxy)THNcNi <b>34</b>	111
3.1.	Vorbemerkung	81	4.4.	Synthese von Octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninato- eisen, (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (1,4-epoxy)THNcFe <b>35</b>	111
3.2.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatometallkomplexen	82			
3.2.1.	Synthese von 2,3-Dicarbethoxy-6,7-dicyanonaphthalin <b>62</b>	82			
3.2.2.	Charakterisierung von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbethoxynaphthalin <b>61</b>	83			
3.2.3.	Charakterisierung von 2,3-Dicarbethoxy-6,7-dicyanonaphthalin <b>62</b>	84			
3.2.4.	Synthese und Charakterisierung von (EtOOC) <sub>8</sub> NcCu <b>63</b> ,				

5.	Darstellung der Isonitrilkomplexe von Octamethyliden(1,4-epoxy)-tetrahydronaphthalocyaninatoeisen <b>35</b>	112	10.	Darstellung der Oligomere von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen <b>41</b>	120
5.1.	Synthese von Bis(t-butylisocyanid)octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcFe}(\text{t-buNC})_2$ <b>36</b>	112	10.1.	Synthese von $(\mu\text{-}1,4\text{-Diisocyanobenzol})\text{octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen}$ , $[(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{dib})]_n$ <b>56</b>	120
5.2.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octamethyliden(1,4-epoxy)tetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{CH}_2)_8(1,4\text{-epoxy})\text{THNcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ <b>37</b>	112	10.2.	Synthese von $(\mu\text{-}2,3,5,6\text{-Tetramethyl-}1,4\text{-diisocyanobenzol})\text{octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen}$ , $[(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{me}_4\text{dib})]_n$ <b>57</b>	121
6.	Darstellung der Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyanine	113	11.	Darstellung von 2,3-Dicarbethoxy-6,7-dicyanonaphthalin <b>62</b>	121
6.1.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyanin $(\text{EtOOC})_8\text{THNcH}_2$ <b>39</b>	113	11.1.	Synthese von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbethoxynaphthalin <b>61</b>	121
6.2.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatokupfer $(\text{EtOOC})_8\text{THNcCu}$ <b>40</b>	114	11.2.	Synthese von 2,3-Dicarbethoxy-6,7-dicyanonaphthalin <b>62</b>	122
6.3.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen $(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}$ <b>41</b>	114	12.	Darstellung von Octacarbethoxynaphthalocyaninen	122
6.4.	Synthese von Octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatonickeel $(\text{EtOOC})_8\text{THNcNi}$ <b>42</b>	115	12.1.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatokupfer, $(\text{EtOOC})_8\text{NcCu}$ <b>63</b>	122
7.	Darstellung von 2,3-Dicarbmethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>49</b>	116	12.2.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{NcFe}$ <b>64</b>	123
7.1.	Synthese von 6,7-Dibrom-2,3-dicarbmethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>48</b>	116	12.3.	Synthese von Octacarbethoxynaphthalocyaninatonickeel, $(\text{EtOOC})_8\text{NcNi}$ <b>65</b>	124
7.2.	Synthese von 2,3-Dicarbmethoxy-6,7-dicyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin <b>49</b>	116	13.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octacarbethoxynaphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{NcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ <b>66</b>	124
8.	Synthese von Octacarbmethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen $(\text{MeOOC})_8\text{THNcFe}$ <b>50</b>	117	14.	Synthese von $(\mu\text{-}1,4\text{-Diisocyanobenzol})\text{octacarbethoxynaphthalocyaninatoeisen}$ , $[(\text{EtOOC})_8\text{NcFe}(\text{dib})]_n$ <b>67</b>	125
9.	Darstellung der Isonitrilkomplexe von Octacarbalkoxytetrahydronaphthalocyanin <b>41</b> und <b>50</b>	118	VI	Literatur	126
9.1.	Synthese von Bis(t-butylisocyanid)octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{t-buNC})_2$ <b>51</b>	118			
9.2.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{EtOOC})_8\text{THNcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ <b>52</b>	119			
9.3.	Synthese von Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)octacarbethoxytetrahydronaphthalocyaninatoeisen, $(\text{MeOOC})_8\text{THNcFe}(\text{me}_2\text{phNC})_2$ <b>53</b>	119			