

**Synthese und Eigenschaften
tetra- und octaalkylsubstituierter
Phthalocyaninatoübergangsmetallkomplexe**

Dissertation

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1994

vorgelegt von
Siegfried Knecht

Inhaltsverzeichnis

I. ALLGEMEINER TEIL	1
1. Einleitung	1
2. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	1
3. Metallmakrozyklen als Bausteine organischer Leiter.....	4
3.1. Flächenpolymerisierte Metallmakrozyklen.....	4
3.2. Stapelförmig angeordnete Metallmakrozyklen	4
3.3. Axial verbrückte Metallmakrozyklen	7
4. Phthalocyanine.....	10
4.1. Allgemeines	10
4.2. Synthese von Phthalocyaninen.....	12
4.3. Lösliche Phthalocyanine	13
4.3.1. Tetrasubstituierte Phthalocyanine	14
4.3.2. Octasubstituierte Phthalocyanine	16
4.3.3. Phthalocyanine als diskotische Flüssigkristalle	20
II. AUFGABENSTELLUNG	21
III. ERGEBNISSE	23
1. Synthese und Eigenschaften monomerer und axial oligomerisierter Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe	23
1.1. Vorbemerkungen.....	23
1.2. Synthese von Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (t-Bu) ₄ PcRu (2).....	24
1.2.1. Vorversuche zur Darstellung von (t-Bu) ₄ PcRu (2).....	24
1.2.2. Darstellung von (t-Bu) ₄ PcRu(3-Clpy) ₂ (5)	27
1.2.3. Darstellung von Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (t-Bu) ₄ PcRu (2).....	31
1.3. Monomere und oligomere Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit heterozyklischen N-Donor-Liganden	37
1.3.1. Monomere und oligomere Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit Pyrazin, dabco und 4,4'-Bipyridin als axiale Liganden.....	37
1.3.2. Oligomere Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit s-Tetrazin und Diaminotetrazin als Brückenliganden	49
1.3.3. Oligomere Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit 4-Iso-cyano-3,5-dimethylpyridin und 9,10-Diisocyanoanthracen als Brückenliganden ...	52

1.4. Spezifische elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeit oligomerer Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe	58
1.5. Elektrochemische Untersuchungen an (t-Bu) ₄ PcRu(3-Clpy) ₂ (5)	61
1.5.1. Grundlagen der Cyclischen Voltammetrie (CV)	61
1.5.2. Grundlagen der Spektroelektrochemie (SEC)	63
1.5.3. Elektrochemische Untersuchungen an (t-Bu) ₄ PcRu(3-Clpy) ₂ (5)	64
2. Synthese und Eigenschaften monomerer Ammin- und Phosphankomplexe von Phthalocyaninoruthenium(II)	66
2.1. Darstellung und Charakterisierung von PcRu(NH ₃) ₂ (16) und (t-Bu) ₄ PcRu(NH ₃) ₂ (17)	66
2.2. Darstellung und Charakterisierung von PcRu(PEt ₂ Ph) ₂ (18) und PcRu(PPh ₃) ₂ (19)	68
3. Synthese und Eigenschaften von octa-n-alkylsubstituierten Phthalocyaninatonicke(II)-, -eisen(II/III)- und -kobalt(II/III)-Komplexen	73
3.1. Vorbemerkungen und Synthese der Vorstufen	73
3.2. 1,4,8,11,15,18,22,25- und 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-alkylsubstituierte Phthalocyaninatonicke(II)-Komplexe	74
3.3. 1,4,8,11,15,18,22,25- und 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(II/III)-Komplexe	83
3.3.1. μ -Oxo-verbrückte octa-n-heptylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(III)-Komplexe	83
3.3.2. Monomere octa-n-heptylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit t-Butylisocyanid als axiale Liganden	88
3.3.3. Darstellung und Charakterisierung von (μ -1,4-Diisocyanobenzol)-2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylphthalocyaninatoeisen (II) (30)	94
3.4. 1,4,8,11,15,18,22,25- und 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylsubstituierte Phthalocyaninatokobalt(II/III)-Komplexe	97
3.4.1. Darstellung und Charakterisierung der 1,4,8,11,15,18,22,25- und 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylsubstituierten Phthalocyaninatokobalt(II/III)-Komplexe (C ₇ H ₁₅) ₈ PcCo (31, 32), Na[(C ₇ H ₁₅) ₈ PcCo(CN) ₂] (33, 34) und [(C ₇ H ₁₅) ₈ PcCo(CN)] _n (35, 36)	97
3.4.2. Elektrochemische Untersuchungen an 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-n-heptylphthalocyaninatokobalt(II) (31)	103
4. Synthese und Eigenschaften von tetra-n-alkylsubstituierten Phthalocyaninatonicke- und -eisen (II/III)-Komplexen	104
4.1. Vorbemerkungen und Synthese der Vorstufen	104
4.2. 1,8,15,22- und 2,9,16,23-Tetra-n-alkylsubstituierte Phthalocyaninatonicke(II)-Komplexe und ihre Konstitutionsisomere	106

4.3. 1,8,15,22- und 2,9,16,23-Tetra-n-alkylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(II/III)-Komplexe und ihre Konstitutionsisomere	108
4.3.1. μ -Oxo-verbrückte tetra-n-alkylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(III)-Komplexe	108
4.3.2. Monomere tetra-n-alkylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit t-Butylisocyanid als axiale Liganden	110
4.3.3. Oligomere tetra-n-alkylsubstituierte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit 1,4-Diisocyanobenzol als axiale Liganden	114
5. Synthese und Eigenschaften alkylsubstituierter Phthalocyaninatomangan(III)-Komplexe	117
6. Phthalocyanine als Sensormaterialien für umweltrelevante Lösungsmittel	123
6.1. Einleitung	123
6.2. Grundlagen	124
6.3. Phthalocyanine als sensitive Beschichtungen für chemische Gassensoren	126
IV. ZUSAMMENFASSUNG	132
V. EXPERIMENTELLER TEIL	135
1. Vorbemerkungen	135
2. Ausgangsverbindungen	137
3. Synthesen	138
3.1. Synthese von Vorstufen	138
3.1.1. 1,2-Dicyano-3,6-diheptylbenzol (20)	138
3.1.2. 1,2-Dicyano-3,6-ditetradecylbenzol (21)	140
3.1.3. 1,2-Dicyano-4,5-diheptylbenzol (22)	141
3.1.4. 1,2-Dicyano-3-heptylbenzol (37)	143
3.1.5. 1,2-Dicyano-4-pentylbenzol (38)	144
3.2. Synthese von monomeren Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexen	145
3.2.1. Bis(3-Chlorpyridin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (5)	145
3.2.2. Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (2)	146
3.2.3. Bis(Pyrazin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (7)	146
3.2.4. Bis(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (8)	147
3.2.5. Bis(4,4'-Bipyridin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (9)	147
3.2.6. Bis(Ammin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (17)	148
3.3. Synthese von axial oligomerisierten Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexen	149

3.3.1. (μ -Pyrazin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (10).....	149
3.3.2. (μ -4,4'-Bipyridin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (12).....	149
3.3.3. (μ -1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)phthalocyaninoruthenium(II) (11).....	150
3.3.4. (μ -Tetrazin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (6).....	150
3.3.5. (μ -Diaminotetrazin)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (13).....	151
3.3.6. (μ -4-Isocyano-3,5-dimethylpyridin)phthalocyaninoruthenium(II) (14).....	151
3.3.7. (μ -9,10-Diisocyanoanthracen)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II) (15)....	152
3.4. Synthese von Phthalocyaninoruthenium(II)-Ammin- und -Phosphan-Komplexen	153
3.4.1. Bis(Ammin)phthalocyaninoruthenium(II) (16).....	153
3.4.2. Bis(Diethylphenylphosphan)phthalocyaninoruthenium(II) (18).....	153
3.4.3. Bis(Triphenylphosphan)phthalocyaninoruthenium(II) (19).....	154
3.5. Synthese von octa-n-alkylsubstituierten Phthalocyaninatonicke(II)-, -eisen(II/III)- und -kobalt(II/III)-Komplexen	154
3.5.1. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-n-heptylphthalocyaninatonicke(II) (23).....	154
3.5.2. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-n-tetradecylphthalocyaninatonicke(II) (24).....	155
3.5.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-n-heptylphthalocyaninatonicke(II) (25).....	155
3.5.4. Bis(t-butylisocyanid)-1,4,8,11,15,18,22,25-octa-n-heptylphthalocyaninatoeisen(II) (28).....	156
3.5.5. (μ -Oxo)bis[2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-n-heptylphthalocyaninatoeisen(III)] (27).....	156
3.5.6. Bis(t-butylisocyanid)-2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-n-heptylphthalocyaninatoeisen(II) (29).....	157
3.5.7. (μ -1,4-Diisocyanobenzol)-2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylphthalocyaninatoeisen(II) (30).....	158
3.5.8. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-n-heptylphthalocyaninatokobalt(II) (31).....	158
3.5.9. Natrium[dicyano(1,4,8,11,15,18,22,25-octa-n-heptyl)phthalocyaninatokobalt(III)] (33).....	159
3.5.10. (μ -Cyano)-1,4,8,11,15,18,22,25-octa-n-heptylphthalocyaninatokobalt(III) (36)....	159
3.5.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-n-heptylphthalocyaninatokobalt(II) (32).....	160
3.5.12. Natrium[dicyano(2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptyl)phthalocyaninatokobalt(III)] (34).....	160
3.5.13. (μ -Cyano)-2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylphthalocyaninatokobalt(III) (35)....	160
3.6. Synthese von tetra-n-alkylsubstituierten Phthalocyaninatonicke(II)- und eisen(II/III)-Komplexen	161
3.6.1. 1,8,15,22-Tetra-n-heptylphthalocyaninatonicke(II) (+ Isomere) (39).....	161
3.6.2. 2,9,16,23-Tetra-n-pentylphthalocyaninatonicke(II) (+ Isomere) (40).....	162
3.6.3. (μ -Oxo)bis[1,8,15,22-Tetra-n-heptylphthalocyaninatoeisen(III)] (+ Isomere) (41).....	162

3.6.4. Bis(t-butylisocyanid)-1,8,15,22-tetra-n-heptylphthalocyaninatoeisen(II) (+ Isomere) (43).....	163
3.6.5. (μ -1,4-Diisocyanobenzol)-1,8,15,22-tetra-n-heptylphthalocyaninatoeisen(II) (+ Isomere) (45).....	163
3.6.6. (μ -Oxo)bis[2,9,16,23-Tetra-n-pentylphthalocyaninatoeisen(III)] (+ Isomere) (42).....	163
3.6.7. Bis(t-butylisocyanid)-2,9,16,23-tetra-n-pentylphthalocyaninatoeisen(II) (+Isomere) (44).....	164
3.6.8. (μ -1,4-Diisocyanobenzol)-2,9,16,23-tetra-n-pentylphthalocyaninatoeisen(II) (46).....	164
3.7. Synthese von tetra- und octa-alkylsubstituierten Phthalocyaninatomangan(III)-Komplexen	165
3.7.1. (Chloro)-tetra-t-butylphthalocyaninatomangan(III) (47).....	165
3.7.2. (Acetato)-1,8,15,22-tetra-n-heptylphthalocyaninatomangan(III) (48).....	166
3.7.3. (Acetato)-1,4,8,11,15,18,22,25-octa-n-heptylphthalocyaninatomangan(III) (49).....	166
3.7.4. (Acetato)-2,3,9,10,16,17,23,24-octa-n-heptylphthalocyaninatomangan(III) (50).....	166

VI. LITERATUR