

**BISAXIAL KOORDINIERTE
PHTHALOCYANINATO-
RUTHENIUM(II)-KOMPLEXE**

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

vorgelegt von
Wolfram K. Kobel
aus Hornberg

1983

INHALTSVERZEICHNIS

1.	THEORETISCHER TEIL	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3.	Klassifizierung organischer Leiter	8
1.4.	Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und substituierten Porphinen	9
1.5.	Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	24
1.5.1.	Allgemeine Aspekte	24
1.5.2.	EHMO-Rechnungen an $[\text{TAPFeC}_2]_n^{2n-}$ und $[\text{PcCoCN}]_n$	27
1.5.3.	Präparative Realisierung am Beispiel von Phthalocyaninatoeisen- und -cobaltderivaten	30
2.	PHTHALOCYANINE	36
2.1.	Darstellung	37
2.2.	Struktur	40
2.3.	Chemische und physikalische Eigenschaften	42
3.	AUFGABENSTELLUNG	45
4.	ERGEBNISSE	48
4.1.	Vorbemerkungen	48
4.2.	Darstellung von Phthalocyaninoruthenium(II)	51
4.3.	Monomere und polymere Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit N-Donorliganden	60

4.3.1.	Darstellung monomerer Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe $PcRuL_2$ mit L = Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Pyridazin und Pyrimidin	60
4.3.2.	Spektroskopische Untersuchungen	64
4.3.2.1.	1H -NMR-Spektroskopie	64
4.3.2.2.	(F)IR-Spektroskopie	79
4.3.2.3.	UV/VIS-Spektroskopie	83
4.3.2.4.	Massenspektroskopie	85
4.3.3.	Thermische Analyse	86
4.3.4.	Polymere Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin	88
4.4.	Monomere und polymere Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axialen Liganden	98
4.4.1.	Darstellung monomerer Phthalocyaninoruthenium(II)-Derivate $PcRu(RNC)_2$ mit t-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Benzylisocyanid und Phenylisocyanid	99
4.4.2.	Spektroskopische Charakterisierung	101
4.4.2.1.	1H -NMR-Spektroskopie	101
4.4.2.2.	^{13}C -NMR-Spektroskopie	106
4.4.2.3.	IR-Spektroskopie	111
4.4.2.4.	UV/VIS-Spektroskopie	115
4.4.2.5.	Massenspektroskopie	116
4.4.3.	Monomere und polymere Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Diisocyanobenzol und 1,3-Diisocyanobenzol	117

4.5.	Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dithian und Thianthren	130
4.6.	Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-System	140
5.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	157
5.1.	Meßmethodik	158
5.2.	Meßergebnisse	162
5.3.	Dotierungsversuche	165
5.4.	Temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit	168
5.4.1.	Entwicklung einer Meßzelle zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an polykristallinen Proben unter konstantem Druck	169
5.4.2.	Beschreibung des Meßvorgangs	178
5.4.3.	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an $[PcRu(p-dib)I_{1.5}]_n$	179
6.	ZUSAMMENFASSUNG	182
7.	EXPERIMENTELLER TEIL	185
7.1.	Vorbemerkungen	185
7.2.	Ausgangsverbindungen	188
7.3.	Synthese von Phthalocyaninoruthenium(II)	188
7.4.	Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit N-Donorliganden	192
7.5.	Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axialen Liganden	198

7.6.	Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dithian und Thianthren	204
7.7.	Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninato- ruthenium(II)-System	207
8.	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	210

ABKÜRZUNGEN:

Ac ₂ O	Acetanhydrid
bpy	4,4'-Bipyridin
bzNC	Benzylisocyanid
c-hxNC	Cyclohexylisocyanid
Clpyz	2-Chlorpyrazin
CT	Charge-Transfer
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon-1,4
DHB	2,5-Dihydroxybenzochinon-1,4
DMSO	Dimethylsulfoxid
dib	Diisocyanobenzol
dt	1,4-Dithian
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EtOH	Ethanol
etpyz	2-Ethylpyrazin
FD	Felddesorption
FT	Fourier-Transform
HOAc	Essigsäure
L	Ligand
M	Metall
Δ m	Masseverlust
me ₂ bpy	3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin
MeOH	Methanol