

Synthese und Eigenschaften von
Phthalocyaninato-Komplexen des Eisens
und des Rutheniums mit Isocyaniden und
N-Heterocyclen als axialen Liganden

Dissertation

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1988

vorgelegt von

Armin Ernst Gerhard Lange

Inhaltsverzeichnis

I Allgemeiner Teil	1
1 Einleitung	1
2 Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
2.1 Leitfähige Polymere auf der Basis von Metallmakrocyclen	3
2.2 1,2,4,5-Tetrazin als Brückenligand	7
2.3 Modelle zum Ladungstransport in axial verbrückten makrocyclischen Metallkomplexen	8
3 Phthalocyanine	9
4 Mößbauerspektroskopie	12
4.1 Grundlagen der Mößbauerspektroskopie	12
4.2 Mößbauerspektroskopie an Phthalocyaninatometall-Komplexen .	16
II Aufgabenstellung	19
III Ergebnisse	20
5 Darstellung der Metallmakrocyclen	20
5.1 Axial koordinierte Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe	21
5.2 Mößbauerspektren der Phthalocyaninatoeisen(II)- Makrocyclen .	22
6 s-Tetrazine als Brückenliganden	26
6.1 Vorbemerkungen	26
6.2 Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe mit 3,6-Dimethyl-s-tetrazin (9) und 3,6-Dimethylpyridazin (13)	28
6.2.1 Vorbemerkungen	28
6.2.2 Darstellung der Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe mit me ₂ pdz (13) und me ₂ tz (9)	29
6.2.3 IR-Spektroskopie	29
6.2.4 Thermische Analyse	30
6.2.5 ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	33
6.2.6 Mößbauerspektrum des PcFe(me ₂ tz) ₂ · 0.5 me ₂ tz (15)	39
6.3 Darstellung und Charakterisierung von [(me) ₃ PcFe(tz)] _n (18)	40
6.4 Mößbauerspektren s-Tetrazin verbrückter Metallmakrocyclen	41

6.5	NIR-Spektroskopie	44
6.6	Umsetzungen mit weiteren s-Tetrazinliganden	47
7	Ambidente Brückenliganden	50
7.1	Vorbemerkungen	50
7.2	Mößbauerspektroskopie an CN ⁻ verbrückten PcFe-Komplexen	51
7.3	Isocyanopyridine als Liganden	58
7.3.1	Vorbemerkungen	58
7.3.2	Synthese von 4-Isocyanopyridin (37)	58
7.3.3	Synthese und Eigenschaften von monomeren und verbrückten Komplexen des PcFe (1) mit 4-Isocyano-3,5-dimethylpyridin (40)	59
7.3.4	IR- und FIR-Spektroskopie	61
7.3.5	¹ H-NMR-Spektroskopie	65
7.3.6	Thermogravimetrie	66
7.3.7	Mößbauerspektroskopie	67
8	Phthalocyaninatometallkomplexe mit dreizähligen Liganden	69
8.1	Vorbemerkungen	69
8.2	1,3,5-Triazin (43) als Ligand	69
8.3	Monomere und polymere Komplexe von β-PcFe mit Isocyaniden des Mesitylens	70
8.3.1	Vorbemerkungen	70
8.3.2	Darstellung der Isocyanide	70
8.3.3	Darstellung der Komplexe des β-PcFe mit den Isocyaniden des Mesitylens	71
8.3.4	¹ H-NMR Spektren der Komplexe PcFe(mesNC) ₂ (51), PcFe(dim) ₂ (52) und PcFe(tim) ₂ (53)	72
8.3.5	Thermische Analyse	74
8.3.6	IR- und FIR-Spektroskopie	79
8.3.7	Mößbauerspektroskopie an den Komplexen von β-PcFe mit den Isocyaniden des Mesitylens	86
9	1,5-Diisocyanonaphthalin als Brückenligand	89
9.1	Vorbemerkungen	89
9.2	Darstellung und Charakterisierung des [PcFe(din)] _n (57)	90
10	Darstellung eines Polymers mit alternierender Metallanordnung	91
11	Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkel-leitfähigkeit	94
11.1	Vorbemerkungen	94

11.2	Meßmethodik	94
11.3	Dotierung von [PcFe(din)] _n (57)	95
11.4	Meßergebnisse	96

IV Zusammenfassung 98

V Experimenteller Teil 101

12 Vorbemerkungen 101

13 Ausgangsverbindungen 103

14 Metallmakrocyclen mit Tetrazinen als axiale Liganden 104

14.1	Darstellung des 1,2,4,5-Tetrazins (10)	104
14.2	Darstellung von [(me) ₈ PcFe(tz)] _n (18)	105
14.3	Darstellung der monomeren Komplexe PcRu(me ₂ pdz) ₂ (14), PcFe(me ₂ tz) ₂ (15) und PcRu(me ₂ tz) ₂ (16)	106
14.4	Darstellung des [PcRu(me ₂ tz)] _n (17)	107

15 Ambidente Brückenliganden 108

15.1	μ-Cyano-(phthalocyaninato)-eisen(II) (35b)	108
15.2	Isocyanopyridin-Komplexe	108
15.2.1	4-Isocyanopyridin (37)	108
15.2.2	4-Isocyano-3,5-dimethylpyridin (40)	110
15.2.3	Bis(4-Isocyano-3,5-dimethylpyridin)phthalocyaninato-eisen(II) (42)	111
15.2.4	Phthalocyaninato-(μ-4-Isocyano-3,5-dimethylpyridin)-eisen(II) (41)	111

16 Dreizählige Brückenliganden 112

16.1	Darstellung von PcFe(taz) ₂ (44) und PcRu(taz) ₂ (45)	112
16.2	Phthalocyaninatoeisen(II) - Komplexe der Isocyanomesitylene	114
16.2.1	Darstellung der Formamide	114
16.2.2	Darstellung der Isocyanomesitylene mesNC (48), dim (47) und tim (46)	115
16.2.3	Darstellung der monomeren Komplexe PcFe(mesNC) ₂ (51), PcFe(dim) ₂ (52) und PcFe(tim) ₂ (53)	118
16.2.4	Darstellung der verbrückten Komplexe [PcFe(dim)] _n (54) und [PcFe(tim)] _n (55)	120

17 1,5-Diisocyanonaphthalin (56) als Brückenligand	121
17.1 Darstellung des 1,5-Diisocyanonaphthalins (56)	121
17.2 Darstellung des verbrückten [PcFe(din)] _n (57)	121
18 Darstellung von [PcFeRu(cib)]_n (60)	122
19 Darstellung von 1,4-Dicyano-benzo[f]-phthalazin (62)	123
VI Literatur	125

Abkürzungen

Ber.	Berechnet
bpy	Bipyridin
bzlNC	Benzylisocyanid
cHxNC	Cyclohexylisocyanid
cib	4-Cyanoisocyanobenzol
CP/MAS	cross polarization/magic angle spinning
d	Dublett
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dib	1,4-Diisocyanobenzol
dim	Diisocyanomesitylen
din	1,5-Diisocyanonaphthalin
dmgH	Dimethylglyoximato
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermoanalyse
EFG	Elektrischer Feldgradient
Gef.	Gefunden
Hp	Hemiporphyrinato
L	Ligand
M	Metall
m	Multipllett
Mac	Makrocyclus
me ₄ dib	2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol
me ₂ pdz	3,6-Dimethylpyridazin
me ₂ phNC	2,6-Dimethylphenylisocyanid
me ₂ pyNC	4-Isocyano-2,5-dimethylpyridin
mesNC	Isocyanomesitylen
Nc	Naphthalocyaninato
NQS	Non Quarternary Suppression
OEP	Octaethylporphyrinato
OMTBP	Octamethyltetrabenzoporphyrinato
pdz	Pyridazin
Pc	Phthalocyaninato
py	Pyridin
pym	Pyrimidin
pyz	Pyrazin
Q	Kernquadrupolmoment
S	Siemens
s	Singulett