

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN
EINDIMENSIONAL POLYMERISierter
PHTHALOCYANINATOSILICIUM(IV)-,
-ZINN(IV)- UND
-COBALT(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
JOSEF E. METZ
aus Herrenberg

1983

Die vorliegende Arbeit wurde in Auszügen in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

- a) J. Metz, M. Hanack, *Nouv. J. Chim.* 5, 541 (1981).
- b) O. Schneider, J. Metz, M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 81, 991 (1982).
- c) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, *Chem. Ber.* 115, 2836 (1982).
- d) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Spectrochim. Acta* 38A, 000 (1982).
- e) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 000 (1983).
- f) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch.* 38b, 000 (1983).

Inhaltsverzeichnis	Seite	
1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
1.3	Leitfähigkeitsmessungen an realen Festkörpern	10
1.4	Klassifizierung eindimensionaler Leiter	12
1.5	Eindimensionale Leiter auf Phthalocyaninbasis	13
1.6	Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	32
1.6.1	Allgemeine Aspekte	32
1.6.2	EHMO-Rechnungen an $[\text{TAPFeC}_2]_n^{2n-}$ und $[\text{TAPFeN}]_n^{n-}$	36
1.6.3	EHMO-Rechnungen an $[(\text{dmgH})_2\text{Co}(\text{pyz})]_n$	38
1.6.4	EHMO-Rechnungen an $[\text{TAPCoCN}]_n$ und $[\text{PcCoCN}]_n$	41
2	Phthalocyanine	43
2.1	Nomenklatur und Darstellung	43
2.2	Struktur	47
2.3	Chemische und physikalische Eigenschaften	50
3	Aufgabenstellung	54
4	Ergebnisse	60
4.1	Synthese und Eigenschaften von Alkinylderivaten des 2,9,16,23-Tetra-t-butylphthalocyaninatozinn(IV)-Systems	60
4.1.1	Vorbemerkungen	60
4.1.2	Versuche zur Darstellung von $(\text{t-Bu})_4\text{PcSn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (<u>14c</u>)	65
4.1.3	Darstellung von $[(\text{t-Bu})_4\text{PcSnC}\equiv\text{C}]_n$ (<u>15</u>)	67
4.1.4	Schlußbemerkungen	70

	Seite
4.2 Synthese und Eigenschaften weiterer 2,9,16,23-Tetra-t-butylphthalocyaninato-IVB-Derivate	71
4.2.1 Vorbemerkungen	71
4.2.2 Synthese und Eigenschaften von $(t\text{-Bu})_4\text{PcSiCl}_2$ (<u>37</u>), $(t\text{-Bu})_4\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (<u>17a</u>), und $[(t\text{-Bu})_4\text{PcSiO}]_n$ (<u>16b</u>)	72
4.2.3 Synthese und Eigenschaften von $(t\text{-Bu})_4\text{PcSnCl}_2$ (<u>33</u>), $(t\text{-Bu})_4\text{PcSnI}_2$ (<u>38</u>), $(t\text{-Bu})_4\text{PcSn}(\text{OH})_2$ (<u>17b</u>) und $[(t\text{-Bu})_4\text{PcSnO}]_n$ (<u>16d</u>)	86
4.2.4 Synthese und Eigenschaften der ioddotierten Komplexe $(t\text{-Bu})_4\text{PcSi}(\text{OH})_2 \text{I}_x$, $\{[(t\text{-Bu})_4\text{PcSiO}]_n \text{I}_x\}_n$, $[(t\text{-Bu})_4\text{PcSn}(\text{OH})_2] \text{I}_x$, $\{[(t\text{-Bu})_4\text{PcSnO}]_n \text{I}_x\}_n$	94
4.2.5 Elektrische Leitfähigkeiten und ESR-spektroskopische Untersuchungen der undotierten und dotierten Verbindungen $(t\text{-Bu})_4\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (<u>17a</u>), $[(t\text{-Bu})_4\text{PcSiO}]_n$ (<u>16b</u>), $(t\text{-Bu})_4\text{PcSn}(\text{OH})_2$ (<u>17b</u>), $[(t\text{-Bu})_4\text{PcSnO}]_n$ (<u>16d</u>)	98
4.3 Monomere, dimere und polymere Phthalocyaninatocobalt(II)-Komplexe mit Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Pyridin, Pyridin-D ₅ , Piperidin und n-Butylamin	105
4.3.1 Vorbemerkungen	105
4.3.2 Synthese und chemische Eigenschaften von Phthalocyaninatocobalt(II)-Addukten mit Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Pyridin, Pyridin-D ₅ , Piperidin und n-Butylamin	107
4.3.3 Thermische Eigenschaften der Komplexe <u>40-49</u>	113

	Seite
4.3.4 Diskussion der IR-Spektren von <u>40-49</u> ; Unterscheidung penta- und hexakoordinierter Phthalocyaninatocobalt(II)-Komplexe mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin durch IR-Spektroskopie	116
4.3.5 Diskussion der FIR-Spektren von <u>40-49</u> ; Unterscheidung von penta- und hexakoordinierten Phthalocyaninatocobalt(II)-Komplexen mit Pyrazin, substituierten Pyrazinen und 4,4'-Bipyridin durch FIR-Spektroskopie	124
4.3.6 Unterscheidung penta- und hexakoordinierter Pcco-Addukte mit Pyridin, Pyrazin, substituierten Pyrazinen und 4,4'-Bipyridin durch NIR-Spektroskopie	127
4.3.7 Diskussion der ESR-Spektren von <u>39,40a,b,42,44a,b,c,45-49</u> ; Unterscheidung penta- und hexakoordinierter Komplexe durch ESR-Spektroskopie	129
4.3.8 Magnetische Eigenschaften der Komplexe <u>44-46</u>	135
4.3.9 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	138
4.4 Monomere, oligomere und polymere Phthalocyaninatocobalt(II)-Komplexe mit 1,4-Diazabicyclo-2.2.2 octan, 1,6-Naphthyridin und Benzylisocyanid	140
4.4.1 Vorbemerkungen	140
4.4.2 Monomere und polymere Phthalocyaninatocobalt(II)-dabco-Addukte	142
4.4.3 Umsetzungen von Phthalocyaninatocobalt(II) mit Benzylisocyanid und 1,4-Diisocyanobenzol	150

	Seite
4.4.4 Umsetzungen von Phthalocyaninatocobalt(II) mit Naphthyridin	153
4.4.5 Schlußbemerkungen	156
4.5 Addukte peripher substituierter Phthalocyaninatocobalt(II)-Derivate mit Pyridin, substituierten Pyridinen und Pyrazin	157
4.5.1 Vorbemerkungen	157
4.5.2 Darstellung und Eigenschaften von (t-Bu) ₄ PcCo (22), (H ₃ CO) ₈ PcCo (21), (O ₂ N) ₄ PcCo (24) und ClPcCo (23)	159
4.5.3 Addukte der peripher substituierten Phthalocyaninatocobalt(II)-Derivate 21-24 mit Pyridin und substituierten Pyridinen	170
4.5.4 Darstellung und Eigenschaften von 2,9,16,23-Tetra-t-butylphthalocyaninatocobalt(II)-Addukten mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin	183
4.5.5 Darstellung und Eigenschaften von [(O ₂ N) ₄ PcCo(py _z)] _n (69)	186
4.6 Phthalocyaninatocobalt(III)-Addukte mit Pyridin, Pyrazin, 2-Methylpyrazin und 4,4'-Bipyridin	189
4.6.1 Vorbemerkungen	189
4.6.2 Untersuchungen zum PcCoCl-System	192
4.6.3 Umsetzungen von PcCoCl ₂ mit Pyridin	198
4.6.4 Umsetzungen von PcCoCl ₂ mit pyz und mepyz	202
4.6.5 Umsetzung von PcCoCl ₂ mit 4,4'-Bipyridin	208
4.6.6 Schlußbemerkungen	209
4.7 μ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III)	214

	Seite
4.7.1 Vorbemerkungen	214
4.7.2 Synthese und Eigenschaften von Natrium- und Kaliumdicyano(phthalocyaninato)cobalt(III) (84a,b)	216
4.7.3 Darstellung und Eigenschaften von μ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III) und seinen Umsetzungsprodukten mit Pyridin, Methylpyrazin, n-Butylamin und Piperidin	221
4.7.4 Schlußbemerkungen	232
5 Leitfähigkeitsmessungen	234
5.1 Meßmethodik	234
5.2 Interpretation der Meßwerte	236
5.2.1 Si-, Sn- Verbindungen	236
5.2.2 Co - Verbindungen	236
6 Zusammenfassung	247
7 Experimenteller Teil	252
7.1 Vorbemerkungen	252
7.2 Ausgangsverbindungen	255
7.3 Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninatocobalt(IV)-System	256
7.4 Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninatocobalt(IV)-System	262
7.5 Dotierungsversuche	265
7.6 Synthesen von Phthalocyaninatocobalt(II)-Addukten mit Pyridin, Pyridin-D ₅ , Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Piperidin und n-Butylamin	266
7.7 Synthesen von Phthalocyaninatocobalt(II)-Ad-	

	Seite
dukten mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 2,6-Naphthyridin und Benzylisocyanid	268
7.8 Synthesen peripher substituierter Phthalocya- ninatocobalt(II)-Derivate	271
7.9 Synthesen von Stickstoffbasenaddukten der peri- pher substituierten Phthalocyaninatocobalt(II)- Derivate <u>21-24</u>	276
7.10 Umstzungen von $PcCoCl_2$ mit Pyridin, Pyrazin, Methylpyrazin und 4,4'-Bipyridin	281
7.11 Synthesen zum Phthalocyaninatocobalt(III)-Cyano- System	283
8 Literaturverzeichnis	287

bzNC	Benzylisocyanid
1-ClN	1-Chlornaphthalin
Clpyz	2-Chlorpyrazin
CT	Charge-Transfer
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon-1,4
DHB	2,5-Dihydroxybenzochinon-1,4
dib	1,4-Diisocyanobenzol
dmgH ⁻	Dimethylglyoximato
Et ₈ P ⁻	Oktaethylporphinato
im, im ⁻	Imidazol, Imidazolot
mepyz	2-Methylpyrazin
me ₂ pyz	2,6-Dimethylpyrazin
m,n-me ₂ pyz	m,n-Dimethylpyrazin
M-PolyPc	Metall-Polyphthalocyanin
naph	2,6-Naphthyridin
pea	1-Phenylethylamin
py	Pyridin
pyz	Pyrazin
TBP ²⁻	Tetrabenzporphinato
t-bupyz	2-t-Butylpyrazin
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TMP ²⁻	Tetramethylporphinato
TPyP ²⁻	Tetrapyridinporphyrazinato
TPyzP ²⁻	Tetrapyrazinporphyrazinato
TTF	Tetrathiafulvalen
VSC	Voltage-Shorted-Compaction