

2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II)  
und verwandte Verbindungen

Dissertation

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

1995

vorgelegt von  
Rainer Polley

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1	Allgemeines	1
1.1	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern . . . . .	1
2	Phthalocyanine	2
3	Metallmakrocyclen als elektrische Leiter	2
4	1,2- und 2,3-Naphthalocyanine	6
5	Lösliche Phthalocyanine	8
5.1	Tetrasubstituierte Phthalocyanine . . . . .	9
5.2	Oktasubstituierte Phthalocyanine . . . . .	9
5.3	Substituierte 2,3-Naphthalocyanine . . . . .	9
<b>II</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>12</b>
<b>III</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>13</b>
6	Ruthenium-2,3-naphthalocyanine	13
6.1	Vorbemerkungen . . . . .	13
6.2	Darstellung von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1) . . . . .	13
6.3	Charakterisierung von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1) . . . . .	15
6.4	Bisaxial koordinierte 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II)-Verbindungen . . . . .	19
6.4.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	19
6.4.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	19
6.4.3	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie . . . . .	21
6.4.4	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	22
6.4.5	Cyclische Voltammetrie . . . . .	23
6.4.6	IR-Spektroskopie . . . . .	26
6.4.7	Massenspektrometrie . . . . .	28
6.5	Verbrückte 2,3-Naphthalocyaninoruthenium-Oligomere . . . . .	28
6.5.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	28
6.6	Oligomere des 2,3-Naphthalocyaninorutheniums mit Isocyano-Brückenliganden . . . . .	29
6.6.1	IR-Spektroskopie . . . . .	30

6.6.2	<sup>13</sup> C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie . . . . .	31
6.7	Oligomere des 2,3-Naphthalocyaninorutheniums mit Stickstoff-Brückenliganden . . . . .	34
6.7.1	IR-Spektroskopie . . . . .	34
6.7.2	<sup>13</sup> C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie . . . . .	36
6.7.3	UV/Vis/NIR-Spektroskopie . . . . .	36
<b>7</b>	<b>Substituiertes 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II)</b>	<b>38</b>
7.1	3,12,21,30-Tetra- <i>t</i> -butyl-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (20) . . . . .	38
7.1.1	Vorbemerkungen und Synthese . . . . .	38
7.2	Charakterisierung der bisaxial koordinierten Komplexe . . . . .	41
7.2.1	Vorbemerkungen . . . . .	41
7.2.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	41
7.2.3	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	42
7.2.4	IR-Spektroskopie . . . . .	42
7.3	Oligomerer ( <i>t</i> -Bu) <sub>4</sub> -2,3-NcRu-Komplex mit 4,4'-Bipyridyl als Brückenligand . . . . .	45
7.3.1	Vorbemerkungen . . . . .	45
7.3.2	IR-Spektroskopie . . . . .	45
7.3.3	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	45
7.4	Tetra-3,12,21,30-hexyloxy-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) . . . . .	45
7.4.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	45
7.4.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	46
7.4.3	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	47
7.4.4	IR-Spektroskopie . . . . .	47
<b>8</b>	<b>Leitfähigkeiten der Verbindungen</b>	<b>48</b>
8.1	Vorbemerkungen und Meßmethodik . . . . .	48
<b>9</b>	<b>2,3-Naphthalocyaninatocobalt</b>	<b>53</b>
9.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	53
9.2	Darstellung und Charakterisierung von [( <i>t</i> -Bu) <sub>4</sub> -2,3-NcCo(CN)] <sub>n</sub> (71) . . . . .	54
9.2.1	IR-Spektroskopie . . . . .	55
9.2.2	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	57
9.2.3	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	57
9.2.4	Massenspektrometrie . . . . .	59
9.3	Darstellung und Charakterisierung von [2,3-NcCo(CN)] <sub>n</sub> 73 . . . . .	60
9.3.1	IR-Spektroskopie . . . . .	60
9.3.2	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	61
9.3.3	<sup>13</sup> C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie . . . . .	61

<b>10</b>	<b>Leitfähigkeiten von <math>\mu</math>-cyanoverbrückten Phthalocyaninen</b>	<b>63</b>
<b>11</b>	<b>Umsetzung von Eisen-Phthalocyaninen mit Dicyan</b>	<b>64</b>
11.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	64
11.1.1	IR-Spektroskopie . . . . .	64
11.1.2	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	65
11.1.3	Mößbauerspektroskopie . . . . .	65
<b>12</b>	<b>Substituierte 2,3-Naphthalocyanine</b>	<b>67</b>
12.1	Vorbemerkungen . . . . .	67
<b>13</b>	<b>Synthese der Dinitrile</b>	<b>67</b>
13.1	Vorbemerkungen . . . . .	67
13.2	Synthese von 1,4-Dihexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (30) . . . . .	68
13.3	Synthese von 6-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (35) . . . . .	68
13.4	Synthese von 5-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (41) . . . . .	69
13.5	Synthese von 6,7-Dihexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (48) . . . . .	71
13.6	Synthese von 1,4-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (53) . . . . .	73
13.7	Synthese von 5,8-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (58) . . . . .	74
<b>14</b>	<b>Substituierte Nickel-2,3-naphthalocyanine</b>	<b>74</b>
14.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	74
14.1.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	75
14.1.2	IR-Spektroskopie . . . . .	76
14.1.3	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	76
<b>15</b>	<b>Substituierte Eisen-2,3-naphthalocyanine</b>	<b>78</b>
15.1	Vorbemerkungen und Synthesen . . . . .	78
15.2	Substituierte Eisen-2,3-naphthalocyanine mit <i>t</i> -Butylisocyanidliganden . . . . .	78
15.2.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	78
15.2.2	IR-Spektroskopie . . . . .	82
15.2.3	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	83
15.2.4	Mößbauerspektroskopie . . . . .	83
15.3	1,4-Diisocyanobenzolverbrückte substituierte Eisen-2,3-naphthalocyanine . . . . .	86
15.3.1	IR-Spektroskopie . . . . .	88
15.3.2	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	88
15.3.3	<sup>13</sup> C/CP-MAS-Spektroskopie . . . . .	88
15.3.4	Mößbauerspektroskopie . . . . .	89
<b>16</b>	<b>Leitfähigkeiten der Diisocyanobenzol-Oligomere</b>	<b>90</b>

<b>IV Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>V Experimenteller Teil</b>	<b>95</b>
<b>17 Vorbemerkungen</b>	<b>95</b>
<b>18 Ausgangsverbindungen</b>	<b>97</b>
<b>19 Synthesen</b>	<b>98</b>
19.1 Darstellung von 5- und 6-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (41) und (35) . . .	98
19.1.1 Synthese von 1-Benzoyloxy-2-(brommethyl)-3-(dibrommethyl)benzol (37)	98
19.1.2 Synthese von 8-Benzoyloxy-2,3-dicyano-1,2-dihydronaphthalin (38) und von 5-Benzoyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (39) . . . . .	98
19.1.3 Synthese von 5-Hydroxy-2,3-dicyanonaphthalin (40) . . . . .	99
19.1.4 Synthese von 5- und 6-Hexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (41), (35) . .	100
19.2 Darstellung von 1,4-Dihexyloxy-2,3-dicyanonaphthalin (30) . . . . .	101
19.3 Darstellung von 2,3-Dihexyloxy-6,7-dicyanonaphthalin (48) . . . . .	102
19.3.1 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-5,6-epoxy-5,6-dihydronaphthalin (45) .	102
19.3.2 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-5,10-epoxy-6,9-carboxy-6,7,8,9-tetraphen- yl-5,5a,6,9,9a,10-hexahydroanthracen (46) . . . . .	103
19.3.3 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-5,8-epoxy-6,7-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro- naphthalin (47) . . . . .	103
19.3.4 Synthese von 2,3-Dihexyloxy-6,7-dicyanonaphthalin (48) . . . . .	104
19.4 Darstellung von 1,4-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (53) . . . . .	105
19.4.1 Synthese von 1,4-Diheptyl-2,3-dibromnaphthalin (52) . . . . .	105
19.4.2 Synthese von 1,4-Diheptyl-2,3-dicyanonaphthalin (53) . . . . .	106
19.5 Darstellung von 2,3-Dicyano-5,8-diheptylnaphthalin (58) . . . . .	106
19.5.1 Synthese von 2,3-Dibrom-5,8-diheptylnaphthalin (57) . . . . .	106
19.5.2 Synthese von 2,3-Dicyano-5,8-diheptylnaphthalin (58) . . . . .	107
19.6 Synthese von 8- <i>t</i> -Butyl-1-imino-1H-benz[ <i>f</i> ]-isoindol-3-amin (74) . . . . .	108
19.7 Darstellung von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1) . . . . .	108
19.7.1 Synthese von Bis(3-chlorpyridin)-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (5) . . . . .	108
19.7.2 Synthese von 2,3-Naphthalocyaninoruthenium(II) (1) . . . . .	109
19.8 Darstellung der bisaxial koordinierten Verbindungen 2,3-NcRu(L) <sub>2</sub> . . . . .	110
19.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese . . . . .	110
19.9 Darstellung der axial verbrückten [2,3-NcRu(L)] <sub>n</sub> -Verbindungen . . . . .	113
19.9.1 Synthese von ( $\mu$ -Pyrazin)-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (12)	113
19.9.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von . . . . .	113

19.10 Darstellung von Tetra( <i>t</i> -butyl)-2,3-naphthalocyaninoruthenium (II) (20) .	116
19.10.1 Synthese von Bis(3-chlorpyridin)-tetra( <i>t</i> -butyl)-2,3-naphthalocyanin- atoruthenium (23) . . . . .	116
19.10.2 Synthese von Tetra( <i>t</i> -butyl)-2,3-naphthalocyaninoruthenium (II) (20)	117
19.11 Darstellung der bisaxial koordinierten Verbindungen ( <i>t</i> -Bu) <sub>4</sub> -2,3-NcRu(L) <sub>2</sub> .	118
19.12 Synthese von ( $\mu$ -4,4'-Bipyridyl)-2,3-naphthalocyaninoruthenium(II) (26) .	120
19.13 Synthese von 3,12,21,29-(OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> -2,3-NcRu(L) <sub>2</sub> . . . . .	120
19.14 Darstellung von peripher substituierten 2,3-NcFe(II) Verbindungen . . . . .	122
19.15 Darstellung von verbrückten peripher substituierten 2,3-NcFe(II) Verbindungen	124
19.16 Darstellung der peripher substituierten 2,3-NcNi(II) Verbindungen . . . . .	125
19.16.1 Synthese von 1,6,10,15,19,24,28,33-Oktahexyloxy- und 1,6,10,15,19,- 24,28,33-Oktaheptyl-2,3-naphthalocyaninatonicke(II) (59), (60) . . .	125
19.17 Darstellung von $\mu$ -Cyano(tetra- <i>t</i> -butyl-2,3-naphthalocyaninato)cobalt(III) (71)	127
19.17.1 Synthese von (Tetra- <i>t</i> -butylnaphthalocyaninato)cobalt(II) (70) . . . .	127
19.17.2 Synthese von Kalium [dicyano(tetra- <i>t</i> -butylnaphthalocyaninato)cobalt- (III)] (72) . . . . .	127
19.17.3 Synthese von $\mu$ -Cyano(tetra- <i>t</i> -butylnaphthalocyaninato)cobalt(III) (71)	128
19.17.4 Cyano-pyridin(tetra- <i>t</i> -butyl-2,3-naphthalocyaninato)cobalt(III) (75) .	129
19.18 Synthese von $\mu$ -Cyano(2,3-naphthalocyaninato)cobalt(III) (73) . . . . .	129
19.19 Synthese von Cyano-pyridin(tetra- <i>t</i> -butylphthalocyaninato)eisen(III) (77) . .	130