

**Synthese und Eigenschaften
axial koordinierter Tetra-2, 3-naphthoporphinato-
cobalt(II/III)- und -eisen(II)-Verbindungen**

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

vorgelegt von
Manfred Rein
aus Neidlingen

1988

INHALTSVERZEICHNIS

1.	THEORETISCHER TEIL	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3.	Leitfähige Polymere auf der Basis von Metallmakrocyclen	5
2.	PHTHALOCYANINE UND NAPHTHALOCYANINE	18
2.1.	Synthese und Struktur	19
2.2.	Chemische und physikalische Eigenschaften	22
3.	TETRABENZOPORPHYRINE UND TETRANAPHTHOPORPHINE ...	24
3.1.	Synthese und Struktur	25
3.2.	Chemische und physikalische Eigenschaften	28
4.	AUFBAU UND CHARAKTERISIERUNG ULTRADÜNNER SCHICHTEN AUS Dichloro(tetra-t-butyl- phthalocyaninato)silicium(IV)	29
4.1.	Langmuir-Blodgett-Technik	29
4.2.	Ultradünne Schichten aus Phthalocyaninen	31
4.2.1.	Schub-Flächen-Isotherme des (t-Bu) ₄ PcSiCl ₂	32
4.2.2.	Herstellung und Charakterisierung von Multischichten aus (t-Bu) ₄ PcSiCl ₂	34
5.	AUFGABENSTELLUNG	38
6.	ERGEBNISSE	41
6.1.	Synthese von Ausgangsprodukten	41
6.1.1.	Vorbemerkungen	41
6.1.2.	Synthese von Naphthalin-2,3-dicarbonsäure-	

imid (8)	43
6.1.3. Synthese und Eigenschaften von 3-Oxonaphtho- [2,3-c]furan-1(3H)-ylidenessigsäure (10)	44
6.1.4. Synthese und Eigenschaften von 2,3-Dihydro- 1-hydroxy-3-oxo-1H-benz[f]isoindol- 1-essigsäure (15)	47
6.1.5. Synthese und Eigenschaften von 2,3-Dihydro- 3-methylen-1H-benz[f]isoindol-1-on (16)	50
6.2. Synthese und Eigenschaften von Tetra-2,3-naphthoporphinatozink (17)	52
6.3. Synthese und Eigenschaften von Tetra-2,3-naphthoporphin (18)	56
6.4. Tetra-2,3-naphthoporphinacobalt-Verbindungen ..	60
6.4.1. Synthese und Eigenschaften von Tetra-2,3-naphtho- porphinacobalt(II) (19) und Bis(pyridin)- tetra-2,3-naphthoporphinacobalt(II) (20)	60
6.4.2. Synthese und Eigenschaften von Cyano(tetra-2,3- naphthoporphinato)cobalt(III) (21)	63
6.4.3. Synthese und Eigenschaften von Chloro(tetra-2,3- naphthoporphinato)cobalt(III) (22)	66
6.5. Tetra-2,3-naphthoporphinatoeisen-Verbindungen ...	68
6.5.1. Vorbemerkungen	68
6.5.2. Synthese und Eigenschaften von Bis(pyridin)- tetra-2,3-naphthoporphinatoeisen(II) (23) und Tetra-2,3-naphthoporphinatoeisen(II) (24)	69
6.5.3. Synthese und Eigenschaften monomerer Tetra-2,3- naphthoporphinatoeisen(II)-Komplexe mit Cyclo- hexylisocyanid und 1,4-Diisocyanobenzol als axialen Liganden	73

6.5.4. Synthese und Eigenschaften überbrückter Tetra- 2,3-naphthoporphinatoeisen(II)-Komplexe mit 1,4-Diisocyanobenzol und Pyrazin als Brückenliganden	75
6.5.5. ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	79
7. MESSUNG DER SPEZIFISCHEN ELEKTRISCHEN GLEICH- STROMDUNKELLEITFÄHIGKEIT	85
7.1. Vorbemerkungen	85
7.2. Meßmethodik	85
7.3. Meßergebnisse	88
8. EINARBEITUNG VON [PcCoCN] _n IN PLEXIT MV 51	92
9. ZUSAMMENFASSUNG	97
10. EXPERIMENTELLER TEIL	101
10.1. Vorbemerkungen	101
10.2. Ausgangsverbindungen	104
10.3. Synthesen	104
10.3.1. Naphthalin-2,3-dicarbonensäure (6) und -anhydrid (7)	104
10.3.2. Naphthalin-2,3-dicarbonensäureimid (8)	106
10.3.3. Naphthalin-2,3-dicarbonensäureimid-Kalium (9)	107
10.3.4. 3-Oxonaphtho[2,3-c]furan-1(3H)-yliden- essigsäure (10)	107
10.3.5. 2,3-Dihydro-1-hydroxy-3-oxo-1H-benz[f]isoindol- 1-essigsäure Dihydrat (14)	110
10.3.6. 2,3-Dihydro-1-hydroxy-3-oxo-1H-benz[f]isoindol- 1-essigsäure (15)	111
10.3.7. 2,3-Dihydro-3-methylen-1H-benz[f]isoindol-	

	1-on (16)	114
10.3.8.	Tetra-2,3-naphthoporphinatozink, 2,3-TNPZn (17)	117
10.3.9.	Tetra-2,3-naphthoporphin, 2,3-TNP _H ₂ (18)	120
10.3.10.	Tetra-2,3-naphthoporphinatoscobalt(II), 2,3-TNP _{Co} (19)	122
10.3.11.	Bis(pyridin)tetra-2,3-naphthoporphinato- cobalt(II), 2,3-TNP _{Co} (py) ₂ (20)	125
10.3.12.	Cyano(tetra-2,3-naphthoporphinato)cobalt(III), 2,3-TNP _{Co} CN (21)	126
10.3.13.	Chloro(tetra-2,3-naphthoporphinato)cobalt(III), 2,3-TNP _{Co} Cl (22)	128
10.3.14.	Bis(pyridin)tetra-2,3-naphthoporphinato- eisen(II), 2,3-TNPFe(py) ₂ ·Et ₂ O (23)	131
10.3.15.	Tetra-2,3-naphthoporphinatoeisen(II), 2,3-TNPFe (24)	134
10.3.16.	Bis(cyclohexylisocyanid)tetra-2,3-naphtho- porphinatoeisen(II), 2,3-TNPFe(CH _x NC) ₂ (25) ...	135
10.3.17.	Bis(1,4-diisocyanobenzol)tetra-2,3-naphtho- porphinatoeisen(II), 2,3-TNPFe(dib) ₂ (26)	137
10.3.18.	μ-(1,4-Diisocyanobenzol)tetra-2,3-naphtho- porphinatoeisen(II), [2,3-TNPFe(dib)] _n (27) ...	138
10.3.19.	μ-(Pyrazin)tetra-2,3-naphthoporphinato- eisen(II), [2,3-TNPFe(py _z)·0.33 py _z] _n (28)	139
11.	LITERATUR	140

ABKÜRZUNGEN

ar	Aromat
BEDT-TTF	Bis(ethylendithio)tetrathiofulvalen
Ber.	berechnet
bpy	Bipyridin
t-bu	tert.-Butyl
Ci	Curie
cH _x NC	Cyclohexylisocyanid
d	Dublett
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
E _a	Aktivierungsenergie
EFG	Elektrischer Feldgradient
ΔE _M	Magnetische Aufspaltung
ΔE _Q	Quadrupolaufspaltung
Et ₂ O	Diethylether
FD	Felddesorption
Gef.	gefunden
im	Imidazol
L	Ligand
M	Metall
m	Multipllett
Δm	Massenverlust
Mak	Makrocyclus
Nc	Naphthalocyaninato