

**Untersuchungen an angular
benzokondensierten
Phthalocyaninatoeisen(II)-Verbindungen**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1989

vorgelegt von
Günter Renz

TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TNP	Tetranaphthoporphyrinato
TOSS	Total Suppression of Spinning Side Bands
TPP	Tetraphenylporphyrinato
TTF	Tetrathiafulvalen

Inhaltsverzeichnis

1. Theoretischer Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
1.3 Modelle für organische Leiter	4
1.4 Metallmacrocyklen zum Aufbau organischer Leiter	6
2. Phthalocyanine, Naphthalocyanine und verwandte Systeme	11
2.1 Mechanismus der Phthalocyaninsynthese	16
2.2 Konstitutionsisomerie bei Phthalocyaninen	20
3. Aufgabenstellung	24
4. Ergebnisse	26
4.1 Vorbemerkungen	26
4.1.1 Isomerentrennung am 1,2-NcFe-System mit chromatographischen Methoden	26
4.1.2 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 12a	29
5. Synthese tetrasubstituierter 1,2-Naphthalocyanine	33
5.1 Vorbemerkungen	33
5.2 Synthese substituierter 1,2-Dicyanonaphthaline	35
5.2.1 Syntheseweg a) zu 7-substituierten Naphthalin-1,2-dicarbonsäuren (21)	37
5.2.2 Syntheseweg b) zu 7-substituierten Naphthalin-1,2-dicarbonsäuren (21)	39
5.2.3 Darstellung der 7-substituierten Dicyanonaphthaline 33a-c	41
5.2.4 Charakterisierung der 7-substituierten 1,2-Dicyanonaphthaline (33)	44

5.3	Synthese und Charakterisierung tetrasubstituierter Eisennaphthalocyanine (Me₄1,2-NcFe) 40, (t-Bu₄1,2-NcFe) 50 und (Ph₄1,2-NcFe) 60	50
5.3.1	Charakterisierung der tetrasubstituierten Eisennaphthalocyanine, Me ₄ 1,2-NcFe (40), t-Bu ₄ 1,2-NcFe (50) und Ph ₄ 1,2-NcFe (60)	51
5.4	Monomere Komplexe der tetrasubstituierten Eisennaphthalocyanine Me₄1,2-NcFe (40), t-Bu₄1,2-NcFe (50) und Ph₄1,2-NcFe (60) mit Isocyaniden als axialen Liganden	58
5.4.1	Synthese und Eigenschaften	58
5.4.2	Charakterisierung der Isocyanidkomplexe von Me ₄ 1,2-NcFe (40), t-Bu ₄ 1,2-NcFe (50) und Ph ₄ 1,2-NcFe (60)	59
5.4.2.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	59
5.4.2.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie	62
5.4.2.3	IR-Spektroskopie	66
5.4.2.4	UV/VIS-Spektroskopie	69
5.4.2.5	Thermische Analyse	71
5.5	Konstitutionsisomere der tetrasubstituierten 1,2-Naphthalocyaninatoeisen(II)-Verbindungen	73
5.5.1	Vorbemerkungen	73
5.5.2	Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses von der Darstellungsmethode	74
5.5.3	¹ H-NMR-Spektroskopie an den isomerenreinen Verbindungen von t-Bu ₄ 1,2-NcFe (50)	77
5.5.4	¹³ C-NMR-Spektroskopie an den isomerenreinen Verbindungen von t-Bu ₄ 1,2-NcFe (50)	81
5.5.5	HPLC-Untersuchungen an t-Bu ₄ 1,2-NcFe(t-buNC) ₂ (51) und t-Bu ₄ 1,2-NcFe(me ₂ phNC) ₂ (54)	91
5.5.6	Röntgenstrukturanalyse von t-Bu ₄ 1,2-NcFe(t-buNC) ₂ (51)	94
5.6	Synthese und Charakterisierung von [Me₄1,2-NcFe(dib)]_n (45), [t-Bu₄1,2-NcFe(dib)]_n (55) und [Ph₄1,2-NcFe(dib)]_n (65)	97
6.	Synthese von 9,10-Phenanthrenocyaninatoeisen(II) (PhcFe, 70)	101
6.1	Synthese axial koordinierter Isocyanidkomplexe von PhcFe (70)	109
6.2	Charakterisierung der Isocyanidkomplexe von PhcFe (70)	110
6.2.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	110
6.2.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie	112
6.2.3	Festkörper-NMR-Spektroskopie (CP/MAS)	114
6.2.4	IR-Spektroskopie	115
6.2.5	UV/VIS-Spektroskopie	116
6.2.6	Thermische Analyse	118
6.3	Bemerkungen zur elektronischen Struktur von PcFe, 1,2-NcFe (8) und PhcFe (70) im Vergleich mit 2,3-NcFe (7)	118
6.4	Synthese und Charakterisierung von (μ-1,4-Diisocyanobenzol) phenanthrenocyaninatoeisen(II) [PhcFe(dib)]_n (75)	122
7.	Leitfähigkeitsuntersuchungen der dargestellten Eisenmacrocyklen, sowie der dib-überbrückten Verbindungen	125
7.1	Leitfähigkeitsuntersuchungen der dotierten Verbindungen t-Bu₄1,2-NcFe (50), PhcFe (70) und [PhcFe(dib)]_n (75)	128
8.	Zusammenfassung	130
9.	Experimenteller Teil	132
9.1	Vorbemerkungen	132
9.2	Ausgangsverbindungen	134
9.3	Darstellung in 7-Stellung substituierter 1,2-Dicyanonaphthaline	134
9.3.1	Syntheseweg a)	134
9.3.2	Syntheseweg b)	143
9.3.3.a	Synthese von 7-t-Butyl-1,2-dicyanonaphthalin (33a)	152
b.	Synthese von 7-Methyl-1,2-dicyanonaphthalin (33b)	153
c.	Synthese von 7-Phenyl-1,2-dicyanonaphthalin (33c)	154

9.4	Synthese tetrasubstituierter Eisennaphthalocyanine	154
9.4.1	Synthese von Tetramethylnaphthalocyaninatoeisen(II) (Me ₄ 1,2-NcFe) (40)	154
9.4.2	Synthese von Tetra-t-butyl-naphthalocyaninatoeisen(II) (t-Bu ₄ 1,2-NcFe) (50)	155
9.4.3	Synthese von Tetraphenylnaphthalocyaninatoeisen(II) (Ph ₄ 1,2-NcFe) (60)	156
9.5	Synthese von Phenanthrenocyaninatoeisen(II) (PhcFe) (70)	156
9.5.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	157
9.5.1.1	Synthese von trans-Dicyanostilben (68)	157
9.5.1.2	Synthese von 9,10-Dicyanophenanthren (69)	157
9.5.2	Synthese von PhcFe (70)	158
9.6	Umsetzung der substituierten Naphthalocyaninato- und des Phenanthrenocyaninatoeisen(II) mit Isocyaniden zu axialkoordinierten Komplexen	159
9.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von MacFe(t-buNC) ₂ (41, 51, 61, 71) MacFe(chxNC) ₂ (42, 52, 62, 72) MacFe(bzNC) ₂ (43, 53, 63, 73) mit Mac = Me ₄ 1,2-Nc, t-Bu ₄ 1,2-Nc, Ph ₄ 1,2-Nc und Phc	159
9.6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Eisenmacrocyclen mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid	162
9.6.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von (μ-1,4-Diisocyanobenzol)tetramethyl-1,2-naphthalocyaninatoeisen(II) (45) (μ-1,4-Diisocyanobenzol)tetra-t-butyl-1,2-naphthalocyaninatoeisen(II) (55) (μ-1,4-Diisocyanobenzol)tetraphenyl-1,2-naphthalocyaninatoeisen(II) (65) (μ-1,4-Diisocyanobenzol)phenanthrenocyaninatoeisen(II) (75)	164
9.7	Allgemeines Verfahren zur Dotierung der Verbindungen mit Iod	165
10.	Literaturverzeichnis	166

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Kunststoffe nehmen in unserem täglichen Leben immer mehr Raum ein. Sie verdrängen dabei mehr und mehr die konventionellen Materialien wie Holz, Leder, Glas, Metall usw. Die Gründe dafür liegen vor allem in der großen Flexibilität und Variierbarkeit der synthetischen Materialien, die in ihren Eigenschaften praktisch nahezu jedem Anwendungsproblem angepaßt werden können. Hinzu kommt noch die leichte Verarbeitbarkeit sowie der meist vergleichsweise niedrige Preis.

Dennoch gibt es Bereiche in die Kunststoffe aufgrund fehlender bzw. nur spärlich vorhandener Eigenschaften noch nicht vorgedrungen sind. Solche Eigenschaften sind z.B. extreme Härte, hohe Wärme- oder Hitzebeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit etc.

Gerade bei letztgenannter Forderung, die Fähigkeit den elektrischen Strom zu leiten, denkt man im allgemeinen nicht an Kunststoffe. Diese sind normalerweise gute Isolatoren und finden oft auch als solche Verwendung¹⁾. Um elektrisch leitende Materialien zu erhalten wird bisher den Polymeren eine hochleitende Substanz (Ruß, Metallspäne, Graphit²⁾) zugesetzt, was jedoch oft negative Folgen für die Verarbeitbarkeit sowie die mechanischen und optischen Eigenschaften des Trägermaterials hat.

Seit einigen Jahren werden nun große Anstrengungen unternommen Kunststoffe darzustellen, die ohne Fremdzusatz in der Lage sind den elektrischen Strom zu leiten. Solchen Materialien steht eine ganze Reihe von Anwendungsbereichen offen, wie z.B. antistatische Abschirmung, Solarzellen³⁾, Batterien, bis hin zur molekularen Elektronik (Biocomputer⁴⁾).

Trotz vieler Konzepte und einigen Erfolgen ist man jedoch noch weit von einer großtechnischen Nutzung solcher neuartiger Substanzen entfernt. Dies trifft in noch stärkerem Maße auf die Entwicklung organischer Supraleiter zu, deren Verwirklichung LITTLE⁵⁾ schon 1964 für möglich hielt. Eine nach seinen Vorstellungen synthetisierte Verbindung, die Supraleitung aufweist konnte allerdings bis heute noch nicht realisiert werden.

Dennoch hat man mit der Entdeckung des TMTSF*PF₆⁶⁾ als erstem organischem Supraleiter schon einen großen Schritt vorwärts gemacht. Obwohl die Sprungtemperaturen noch bei 1-2 K liegen ist damit doch gezeigt, daß auch bei organischen Verbindungen Supraleitung möglich ist. Zudem hat das Gebiet der Supraleiter erst in neuerer Zeit durch die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter durch BEDNORZ und MÜLLER⁷⁾ einen erheblichen Aufschwung erhalten. Obwohl es sich dabei um anorganische Verbindungen handelt hat sich dies auch auf das Forschungsgebiet der organischen Supraleiter positiv ausgewirkt.