

**Monomere und verbrückte polymere
Phthalocyaninatoeisen- und
Phthalocyaninoruthenium-Komplexe**

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

vorgelegt von
Hans-Joachim Schulze
aus Erlangen

1985

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3.	Klassifizierung organischer Leiter	10
1.4.	Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen makrocyclischen Metallkomplexen	11
1.5.	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	28
1.5.1.	Experimentelle Realisierung des Konzepts	36
2.	Phthalocyanine	47
2.1.	Struktur und Darstellung	47
2.2.	Chemische und physikalische Eigenschaften	53
3.	Aufgabenstellung	54
4.	Ergebnisse	58
4.1.	Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninato- eisen(II)- und -ruthenium(II)-Systemen	58
4.1.1.	Vorbemerkungen	58
4.1.2.	Synthese von Phthalocyaninatoeisen(II)	62
4.1.3.	Synthese von Phthalocyaninatoruthenium(II)	65
4.2.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)- Komplexe mit N-Donorliganden ..	71
4.2.1.	Darstellung der monomeren Komplexverbindungen PcFeL ₂ und PcRuL ₂ mit L = 4,4'-Bipyridylacetylen, 3-Cyanopyridin, 4-Cyanopyridin und Thiazol	71

4.2.2.	Diskussion der Untersuchungsmethoden	76
4.2.2.1.	(F)IR- und Raman-Spektroskopie	77
4.2.2.2.	UV/VIS-Spektroskopie	93
4.2.2.3.	¹ H-NMR-Spektroskopie	97
4.2.2.4.	Massenspektroskopie	107
4.2.2.5.	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	107
4.2.3.	Versuche zur Darstellung der Polymere [PcFeL] _n <u>9</u> und [PcRuL] _n <u>10</u> mit 3-Cyanopyridin, 4-Cyanopyridin und Thiazol als potentielle Brückenliganden	113
4.2.3.1.	Vorbemerkungen	113
4.2.3.2.	Syntheseversuch der Polymere [PcFe(3-pyCN)] _n (<u>9b</u>), [PcFe(4-pyCN)] _n (<u>9c</u>), [PcRu(3-pyCN)] _n (<u>10b</u>) und [PcRu(4-pyCN)] _n (<u>10c</u>)	116
4.2.4.	Polymere Phthalocyaninatoeisen(II)- und Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit 4,4'-Bipyridylacetylen	118
4.2.4.1.	Vorbemerkungen	118
4.2.4.2.	Synthese der Polymeren [PcFe(bpyac)] _n (<u>9a</u>) und [PcRu(bpyac)] _n (<u>10a</u>)	119
4.2.4.3.	FIR-, IR-, Raman- und UV/VIS-Spektroskopie	124
4.3.	Synthese und Eigenschaften von peripher substi- tuierter Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexen	135
4.3.1.	Vorbemerkungen	135
4.3.2.	Darstellung und Eigenschaften von Me ₈ PcFe (<u>23</u>), (MeO) ₈ PcFe (<u>24</u>) und Cl ₁₆ PcFe (<u>25</u>)	137
4.3.3.	Addukte peripher substituierter Phthalocyaninato- eisen(II)-Derivate mit 4,4'-Bipyridylacetyl	143

4.3.3.1.	Versuche zur Darstellung der Monomere Me ₈ PcFe(bpyac) ₂ (<u>16a</u>), (MeO) ₈ PcFe(bpyac) ₂ (<u>17a</u>) und Cl ₁₆ PcFe(bpyac) ₂ (<u>18a</u>)	143
4.3.4.	Synthese und Eigenschaften der Polymere [Me ₈ PcFe(bpyac)] _n (<u>19a</u>) und [Cl ₁₆ PcFe(bpyac)] _n (<u>21a</u>)	148
4.3.5.	Synthese und Eigenschaften der monomeren und polymeren Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit 1,3-Diisocyanobenzol	154
4.3.6.	Synthese und Eigenschaften der Polymere [Me ₈ PcFeL] _n , [(MeO) ₈ PcFeL] _n und [Cl ₁₆ PcFeL] _n mit L = 1,3-Diisocyanobenzol	166
4.3.7.	Versuche zur Darstellung der Monomere Me ₈ PcFeL ₂ , (MeO) ₈ PcFeL ₂ und Cl ₁₆ PcFeL ₂ mit L = 1,3-Diisocyanobenzol	171
4.4.	Synthese und Charakterisierung von [PcFe(im)] _n (<u>22</u>)	173
4.4.1.	Vorbemerkung	173
4.4.2.	Umsetzung von (Chloro)phthalocyaninatoeisen(III) (<u>27</u>) mit Imidazolat als Brückenligand	177
5.	Leitfähigkeitsmessungen	187
5.1.	Vorbemerkungen	187
5.2.	Meßmethodik	188
5.3.	Meßergebnisse der undotierten Verbindungen und Diskussion	193
5.4.	Dotierungsversuche	199
5.4.1.	Vorbemerkungen	199

5.4.2.	Dotierungsmethoden	201
5.4.3.	Elektrische Leitfähigkeiten dotierter Verbindungen	212
6.	Zusammenfassung	218
7.	Experimenteller Teil	222
7.1.	Vorbemerkungen	222
7.2.	Ausgangsverbindungen	225
7.3.	Synthesen zum Phthalocyaninatoeisen-System	225
7.4.	Synthesen peripher substituierter Phthalocyaninatoeisen(II)-Derivate	234
7.5.	Umsetzungen der peripher substituierten Phthalocyaninatoeisen(II)-Derivate Me_8PcFe (23) und $\text{Cl}_{16}\text{PcFe}$ (25) mit 4,4'-Bipyridylacetylen.....	240
7.6.	Peripher substituierte Phthalocyaninatoeisen(II)- Polymere mit 1,3-Diisocyanobenzol	242
7.7.	(Chlor)phthalocyaninatoeisen(III)	244
7.8.	Synthese von (μ -Imidaazolato)phthalocyaninato- eisen(III), $[\text{PcFe}(\text{im})]_n$ (22)	245
7.9.	Synthesen zum Phthalocyaninatoruthenium-System ...	246
8.	Literatur	253

Abkürzungen:

bpy	4,4'-Bipyridin
bpyac	4,4'-Bipyridylacetylen
br	breit
CT	Charge-Transfer
d	Dublett
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2.]octan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon
DHB	2,5-Dihydroxybenzochinon-1,4
m-dib	1,3-Diisocyanobenzol
p-dib	1,4-Diisocyanobenzol
DMF	N,N-Dimethylformamid
dmgH	Dimethylglyoximato
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
E_a	Aktivierungsenergie
FD	Felddesorption
Fp	Festpunkt, Schmelzpunkt
HMTTeF	Hexamethylentetratellurafulvalen
Hp	Hemiporphyrinato
im ⁻ /imH	Imidazol/Imidazol
L	Ligand
M	Metall
m	mittel (Intensität im IR)
m	Multipllett (im NMR)