

Synthese und Eigenschaften von
Phthalocyaninoruthenium(II), -osmium(II)
und Tetrabenzoporphyrinoruthenium(II)
Komplexen

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1989

vorgelegt von

Petra Vermehren

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	
1.1 Allgemeines.....	1
1.2 Leitfähigkeit in organischen Materialien.....	1
1.3 Metallmacrocyklen als leitfähige organische Materialien.....	3
2. Phthalocyanine und Tetrabenzoporphyrine.....	9
3. Aufgabenstellung.....	13

ERGEBNISSE

4. Tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe	
4.1 Vorbemerkungen.....	14
4.2 Synthese zum tbu_4PcRu -System.....	15
4.3 Monomere, bisaxial substituierte tbu_4PcRu -Komplexe mit Pyridin und substituierten Pyridinderivaten als axialen Liganden	
4.3.1 Darstellung.....	17
4.3.2 Infrarotspektroskopie.....	19
4.3.3 UV/VIS-Spektroskopie.....	23
4.3.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.....	24
4.3.5 Thermische Analyse.....	29
4.3.6 Massenspektrometrie.....	31
4.4 Bis(t-butylisocyanid)tetra-t-butylphthalocyaninoruthenium(II)	
4.4.1 Vorbemerkungen.....	31
4.4.2 Darstellung.....	32
4.4.3 Spektroskopische Charakterisierung.....	32
4.5 Ligandenaustauschversuche.....	
4.6 Oligomere Tetra-t-butylphthalocyanine mit 1,4-Diisocyanobenzol und 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol als verbrückende Liganden	
4.6.1 Vorbemerkungen.....	39
4.6.2 Darstellung.....	39
4.6.3 Infrarotspektroskopie.....	40
4.6.4 UV/VIS-Spektroskopie.....	42
4.6.5 Thermische Analyse.....	44
4.6.6 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.....	45
4.6.7 Erhöhung der Kettenlängen.....	49
4.6.8 Dotierung und elektrische Leitfähigkeit.....	51

5. Phthalocyaninoruthenium(II)-Komplexe mit sterische gehinderten Pyridinderivaten als axialen Liganden	
5.1 Vorbemerkungen.....	53
5.2 Bemerkungen zur Orientierung von axialen Liganden in Phthalocyaninato- und Porphyrinato-Systemen.....	53
5.3 Darstellung.....	55
5.4 (F)IR-Spektroskopie.....	56
5.5 UV/VIS-Spektroskopie.....	61
5.6 Thermische Analyse.....	62
5.7 ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	64
5.8 Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Picolinen als axialen Liganden.....	74
6. Phthalocyaninatoosmium(II)-Verbindungen	
6.1 Vorbemerkungen.....	76
6.2 Phthalocyaninatoosmium-Verbindungen in der Literatur.....	76
6.3 Synthese und Charakterisierung von Phthalocyaninatoosmium(II)...	78
6.4 Bisaxial koordinierte Phthalocyaninatoosmium(II)-Komplexe	
6.4.1 Bis(pyridin)phthalocyaninatoosmium(II).....	81
6.4.2 Bis(dimethylsulfoxid)phthalocyaninatoosmium(II).....	89
6.4.3 Bis(pyrazin)phthalocyaninatoosmium(II).....	91
6.4.4 Bis(t-butylisocyanid)phthalocyaninatoosmium(II).....	93
7. Synthesen zum Tetrabenzoporphyrinoruthenium(II)-System	
7.1 Vorbemerkungen.....	97
7.2 Synthesen von Tetrabenzoporphyrinatometall- und Porphyrinataruthenium-Komplexen	97
7.3 Syntheseversuche zum TBPRu-System.....	98
7.4 Synthese und Charakterisierung von TBPRu(CO)py.....	100
7.5 Schlußbemerkungen.....	105
8. ZUSAMMENFASSUNG.....	106
9. Experimenteller Teil	
9.1 Vorbemerkungen.....	109
9.2 Ausgangsverbindungen.....	110
9.3 tbu ₄ PcRu-Komplexe.....	112

9.4 PcRu(II)-Komplexe mit substituierten Pyridinderivaten als axialen Liganden.....	119
9.5 PcFe(II)-Komplexe mit Picolinen als axialen Liganden.....	124
9.6 PcOs(II)-Komplexe.....	127
9.7 TBPRu(CO)py.....	131
10. Literaturverzeichnis	132