

**Synthese und Eigenschaften
okta- und tetraalkoxysubstituierter
Phthalocyaninatoeisen- und -rutheniumkomplexe**

Dissertation

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1993

vorgelegt von

Elisabeth Witke

Inhaltsverzeichnis

I. THEORETISCHER TEIL	1
1. Einleitung	1
2. Leitfähigkeit in organischen Materialien	1
3. Metallmakrocyclen zum Aufbau organischer Leiter	3
3.1. Flächenvernetzte Metallmakrocyclen.....	3
3.2. Stapelförmig angeordnete Metallmakrocyclen.....	4
3.3. Axial überbrückte Metallmakrocyclen.....	6
4. Phthalocyanine	8
4.1. Struktur der Phthalocyanine.....	8
4.2. Synthese von Phthalocyaninen.....	9
4.3. Lösliche Phthalocyaninsysteme.....	10
4.3.1. Tetrasubstituierte Phthalocyanine.....	11
4.3.2. Konstitutionsisomere tetrasubstituierter Phthalocyanine.....	13
4.3.3. Oktasubstituierte Phthalocyanine.....	14
II. AUFGABENSTELLUNG	17
III. ERGEBNISSE	18
1. Okta- und tetraalkoxysubstituierte Phthalocyaninatoeisenverbindungen	18
1.1. μ-Oxo-verbrückte okta- und tetraalkoxysubstituierte Phthalocyaninatoeisen(III)-Komplexe	18
1.1.1. Synthese von $[(n-C_8H_{17}O)_8PcFe]_2O$ (5b), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe]_2O$ (5d).....	18
1.1.2. Synthese von $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcH_2$ (14a), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe]_2O$ (15a) und $[(tBuCH_2O)_4PcFe]_2O$ (15b).....	20
1.1.3. Charakterisierung von 1,2-Dicyan-5-(2-ethylhexyloxy)benzol (12a) und 5-(2-Ethylhexyloxy)-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindol (13).....	22
1.1.4. Charakterisierung von $[(n-C_8H_{17}O)_8PcFe]_2O$ (5b), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe]_2O$ (5d), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe]_2O$ (15a), $[(tBuCH_2O)_4PcFe]_2O$ (15b) und $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcH_2$ (14a).....	26
⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie an den Phthalocyaninatoeisenkomplexen 5b, 5d, 15a, 15b	26
UV/Vis-Spektroskopie.....	31
IR-Spektroskopie.....	34
Magnetische Messung an $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe]_2O$ (15a).....	37
ESR-Spektroskopie an $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe]_2O$ (15a).....	38
Massenspektrometrie.....	39

1.2. Monomere okta- und tetraalkoxy-substituierte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit tert.-Butylisocyanid als axiale Liganden	39
1.2.1. Synthese von $(n-C_8H_{17}O)_8PcFe(tBuNC)_2$ (6b), $(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe(tBuNC)_2$ (6d), $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16a) und $(tBuCH_2O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16b)	39
1.2.2. Charakterisierung von $(n-C_8H_{17}O)_8PcFe(tBuNC)_2$ (6b), $(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe(tBuNC)_2$ (6d), $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16a) und $(tBuCH_2O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16b)	40
IR-Spektroskopie	40
UV/Vis-Spektroskopie	41
1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung von $(n-C_8H_{17}O)_8PcFe(tBuNC)_2$ (6b) und $(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe(tBuNC)_2$ (6d)	42
1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung von $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16a) und $(tBuCH_2O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16b) mit $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcH_2$ (14a) und $(tBuCH_2O)_4PcH_2$ (14b) im Vergleich	46
^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung von $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcH_2$ (14a), $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16a) und $(tBuCH_2O)_4PcFe(tBuNC)_2$ (16b)	55
Massenspektroskopische Untersuchungen	57
1.3. Oligomere okta- und tetraalkoxy-substituierte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit 1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol (me₄dib) als verbrückenden Liganden	57
1.3.1. Synthese der Oligomere $[(RO)_8PcFe(me_4dib)]_n$, R = $n-C_5H_{11}$ (7a), $n-C_8H_{17}$ (7b), $n-C_{12}H_{25}$ (7c), $2-Et-C_6H_{12}$ (7d) und $[(RO)_4PcFe(me_4dib)]_n$, R = $2-Et-C_6H_{12}$ (17a), $tBuCH_2$ (17b)	57
1.3.2. Charakterisierung der Oligomere $[(RO)_8PcFe(me_4dib)]_n$, R = $n-C_5H_{11}$ (7a), $n-C_8H_{17}$ (7b), $n-C_{12}H_{25}$ (7c), $2-Et-C_6H_{12}$ (7d) und $[(RO)_4PcFe(me_4dib)]_n$, R = $2-Et-C_6H_{12}$ (17a), $tBuCH_2$ (17b)	58
IR-Spektroskopie	58
UV-Vis-Spektroskopie	60
^{13}C -NMR-CP/MAS-Spektroskopie an $[(n-C_8H_{17}O)_8PcFe(me_4dib)]_n$ (7b)	61
1H -NMR-Spektroskopie an $[(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe(me_4dib)]_n$ (7d), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(me_4dib)]_n$ (17a), $[(tBuCH_2O)_4PcFe(me_4dib)]_n$ (17b)	63
^{13}C -NMR-Spektroskopie an $[(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcFe(me_4dib)]_n$ (7d) $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(me_4dib)]_n$ (17a), $[(tBuCH_2O)_4PcFe(me_4dib)]_n$ (17b)	68
^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie an $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(me_4dib)]_n$ (17a)	69
Thermische Analyse	70

1.4. Oligomere Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Pyrazin (pyz) und s-Tetrazin (tz) als verbrückende Liganden	71
1.4.1. Synthese von $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(pyz)]_n$ (18) und $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(tz)]_n$ (19)	72
1.4.2. Charakterisierung von $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(pyz)]_n$ (18) und $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcFe(tz)]_n$ (19)	73
IR-Spektroskopie	73
UV/Vis/NIR-Spektroskopie	74
^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie	77
Thermische Analyse	78
Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	79
2. Okta- und tetraalkoxy-substituierte Phthalocyaninorutheniumverbindungen	80
2.1. Versuche zur Darstellung okta- und tetraalkoxy-substituierter Phthalocyaninorutheniummakrocyclen und deren Umsetzung zu bisaxial koordinierten und oligomeren Komplexen	81
2.2. Charakterisierung der mit tert.-Butylisocyanid koordinierten Komplexe $(n-C_5H_{11}O)_8PcRu(tBuNC)_2$ (27a), $(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcRu(tBuNC)_2$ (27b), $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcRu(tBuNC)_2$ (28) und der mit 1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol überbrückten Oligomere $[(n-C_5H_{11}O)_8PcRu(me_4dib)]_n$ (29a), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcRu(me_4dib)]_n$ (29b), $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcRu(me_4dib)]_n$ (30)	90
IR-Spektroskopie	90
UV/Vis-Spektroskopie	93
1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung	95
^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung	98
Massenspektrometrie an $(n-C_5H_{11}O)_8PcRu(tBuNC)_2$ (27a), $(2-Et-C_6H_{12}O)_8PcRu(tBuNC)_2$ (27b), $(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcRu(tBuNC)_2$ (28) und thermische Analyse von $[(2-Et-C_6H_{12}O)_4PcRu(me_4dib)]_n$ (30)	101
3. Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit	102
IV. ZUSAMMENFASSUNG	105
V. EXPERIMENTELLER TEIL	107
1. Vorbemerkungen	107
2. Ausgangsverbindungen	108

3. Synthese oktaalkoxysubstituierter Phthalocyaninatoeisenkomplexe	109
3.1. Synthese von $(\mu\text{-Oxo})\text{bis}[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-oktakis(alkoxy)-phthalocyaninato}]\text{eisen(III)}$, alkoxy = oktyloxy (5b), 2-ethylhexyloxy (5d), $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{PcFe}]_2\text{O}$ (5b), $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcFe}]_2\text{O}$ (5d)	109
3.2. Synthese von $\text{Bis(tert.-butylisocyanid)}[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-oktakis(alkoxy)-phthalocyaninato}]\text{eisen(II)}$, alkoxy = oktyloxy (6b), 2-ethylhexyloxy (6d), $(n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{PcFe(tBuNC)}_2$ (6b), $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcFe(tBuNC)}_2$ (6d)	110
3.3. Synthese von $\mu\text{-(1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol)}[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-oktakis(alkoxy)phthalocyaninato}]\text{eisen(II)}$; alkoxy = pentyloxy (7a), oktyloxy (7b), dodecyloxy (7c), 2-ethylhexyloxy (7d) $[(n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{O})_8\text{PcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ (7a-c), $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ (7d)	111
4. Synthese tetraalkoxysubstituierter Phthalocyaninatoeisenkomplexe	113
4.1. Synthese von 1,2-Dicyan-4-(2-ethylhexyloxy)benzol (12a)	113
4.2. Synthese von 5-(2-Ethylhexyloxy)-1,3-dihydro-1,3-diiminoisindol (13)	114
4.3. Synthese von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyanin, $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcH}_2$ (14a)	114
4.4. Synthese von $(\mu\text{-Oxo})\text{bis[tetrakis(alkoxy)(phthalocyaninato)eisen(III)]}$, alkoxy = 2-ethylhexyloxy (15a), neopentyloxy (15b) $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (15a), $[(t\text{BuCH}_2\text{O})_4\text{PcFe}]_2\text{O}$ (15b)	115
4.5. Synthese von $\text{Bis(tert.-butylisocyanid)[tetrakis(alkoxy)phthalocyaninato}]\text{eisen(II)}$, alkoxy = 2-ethylhexyloxy (16a), neopentyloxy (16b), $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcFe(tBuNC)}_2$ (16a), $(t\text{BuCH}_2\text{O})_4\text{PcFe(tBuNC)}_2$ (16b)	117
4.6. Synthese von $\mu\text{-(1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol)-[tetrakis(alkoxy)phthalocyaninato]eisen(II)}$, alkoxy = 2-ethylhexyl (17a), neopentyloxy (17b), $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ (17a), $[(t\text{BuCH}_2\text{O})_4\text{PcFe(me}_4\text{dib)}]_n$ (17b)	118
4.7. Synthese von $\mu\text{-(Pyrazin)[tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato]eisen(II)}$, $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcFe(pyz)}]_n$ (18)	120
4.8. Synthese von $\mu\text{-(s-Tetrazin)[tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato]eisen(II)}$, $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcFe(tz)}]_n$ (18)	120
5. Synthese tetra- und oktaalkoxysubstituierter Phthalocyaninato-rutheniumkomplexe	121
5.1. Synthese von $[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-Oktakis(pentyloxy)-phthalocyaninato}]\text{ruthenium(II)}$, $(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_8\text{PcRu}$ (21)	121
5.2. Synthese von $\text{Carbonyl}[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-Oktakis(alkoxy)phthalocyaninato}]\text{ruthenium(II)}$, alkoxy = pentyloxy (24a), 2-ethylhexyloxy (24b), $(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_8\text{PcRu(CO)}$ (24a), $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcRu(CO)}$ (24b) und $\text{Carbonyl[tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato]ruthenium(II)}$, $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcRu(CO)}$ (25)	122
5.3. Synthese von $\text{Bis(chinolin)}[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-oktakis(pentyloxy)-phthalocyaninato}]\text{ruthenium(II)}$, $(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_8\text{PcRu(ql)}_2$ (26)	124

5.4. Synthese von $\text{Bis(tert.-butylisocyanid)}[2,3,9,10,16,17,23,24\text{-oktakis(alkoxy)-phthalocyaninato}]\text{ruthenium(II)}$, alkoxy = pentyloxy (27a), 2-ethylhexyloxy (27b), $(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_8\text{PcRu(tBuNC)}_2$ (27a), $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcRu(tBuNC)}_2$ (27b) und $\text{Bis(tert. butylisocyanid)[tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninato]ruthenium(II)}$ $(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcRu(tBuNC)}_2$ (28)	125
5.5. Synthese von $\mu\text{-(1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol)-[2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(alkoxy)phthalocyaninato]ruthenium(II)}$, alkoxy = pentyloxy (29a), 2-ethylhexyloxy (29b) $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_8\text{PcRu(me}_4\text{dib)}]_n$ (29a), $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_8\text{PcRu(me}_4\text{dib)}]_n$ (29b) und $\mu\text{-(1,4-Diisocyan-2,3,5,6-tetramethylbenzol)[tetrakis(2-ethylhexyloxy)-phthalocyaninato]ruthenium(II)}$, $[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}\text{O})_4\text{PcRu(me}_4\text{dib)}]_n$ (30)	127

VI. LITERATUR	129
----------------------------	-----