

Chinoide Kupfer(II)- Koordinationspolymere

Doctoral Thesis

Author(s):

Straumann, Hans-Peter

Publication date:

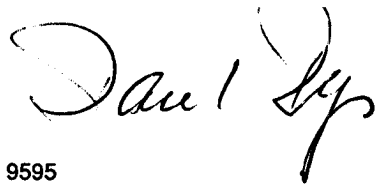
1991

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000619271>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted



DISS. ETH Nr. 9595

CHINOIDE KUPFER(II)- KOORDINATIONSPOLYMERE

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HANS-PETER STRAUMANN
dipl. Chem.- Ing. ETH
geboren am 12. September 1964
von Olten und Obergösgen SO

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. U. W. Suter, Korreferent

Zürich 1991

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden chinoide Kupfer(II)-Polychelate mit den Liganden 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon (**1**), Chloranilsäure (**2**), Tetrahydroxychinon (**3**), 1,4- und 1,5-Dihydroxyanthrachinon (**4** und **5**), 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon (**6**), 6,7-Dichlor-1,4-dihydroxyanthrachinon (**7**), 1,4-Diaminoanthrachinon (**8**) sowie Anthrachinon-1,4-, -1,5- und -1,8-dicarbonsäure (**64**, **65**, **66**) hergestellt und auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigten die Koordinationspolymere von **1**, **2** und **3** mittelstarke antiferromagnetische Kopplungen ($|J| \leq 15 \text{ cm}^{-1}$), die mit theoretischen Abschätzungen verglichen wurden.

Die Kristallstruktur von Kupfer(II)chloranilat Trihydrat (**50**) bestätigte die Vermutung, dass die koordinativen Polymerisationen eindimensional verlaufen und dass *planare* Ketten gebildet werden. Obwohl die erwünschte Planarität der Strukturen damit in mindestens einem Modellfall gegeben war, zeigte sich, dass elektronische Wechselwirkungen der d^9 -Cu(II)-Kerne nicht in allen Fällen durch die aromatischen π -Elektronensysteme weitergegeben werden. Komplexe von zweifach in α -Stellung substituierten Naphtho- und Anthrachinonen (**4** - **8** und **64** - **66**) erzeugen kein signifikant antiferromagnetisches Verhalten, sondern sind in guter Näherung ungekoppelt paramagnetisch.

Die Cu(II)-Dihydroxykomplexe von **1** - **7** und die Dicarboxylate von **64** - **66** zeigten keine elektrische Leitfähigkeit zwischen 4.2 und 300 K, auch nicht nach partieller Oxidation oder Reduktion im Sinne einer Halbleiterdotierung. Hingegen konnten mit **8** verschiedene halbleitende Cu(II)-Verbindungen mit (Ligand : Metall)-Verhältnissen von 2 : 1 bis 1 : 2 hergestellt werden. Einige zu diesen p-halbleitenden Komplexen mit Energielücken der Größenordnung 0.1 eV strukturell analoge Aminokomplexe aus den Liganden 1-Aminoanthrachinon (**76**), 1,5-Diaminoanthrachinon (**9**), N-substituierten Derivaten von **8** (mit $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{aryl}$) als Substituenten ergaben keine oder isolierende Produkte, 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon (**74**) bildete einen schwach halbleitenden und 1,5-Diamino-4,8-dihydroxyanthrachinon-2,6-disulfonat (**77**) einen isolierenden Cu(II)-Komplex. Die Oxidation der Polychelate von **8**, von der man eine Verstärkung der p-Halbleitung erwartete, verschlechterte die Leitfähigkeit; reduzierte Produkte konnten nicht aus der Lösung gefällt werden.

ABSTRACT

Copper(II)polychelates with 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (**1**), chloranilic acid (**2**), tetrahydroxyquinone (**3**), 1,4- and 1,5-dihydroxyanthraquinone (**4** and **5**), 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone (**6**), 6,7-dichloro-1,4-dihydroxyanthraquinone (**7**), 1,4-diaminoanthraquinone (**8**) and anthraquinone-1,4-, -1,5- and -1,8-dicarboxylic acids (**64**, **65** and **66**) as ligands were synthesized and investigated on their electronic properties. The coordination polymers of **1**, **2** and **3** showed a moderate antiferromagnetic coupling ($|J| \leq 15 \text{ cm}^{-1}$) which was compared to theoretical considerations.

The single crystal structure analysis of copper(II)chloranilate trihydrate (**50**) confirmed that one dimensional planar polychelate chains were formed. Though the desired structure planarity was achieved at least in the case of **50**, not all of the investigated aromatic π -electron systems created a magnetic superexchange interaction between the d^9 -Cu(II)-*nuclei*. Complexes of the doubly α -substituted naphtho- and anthraquinones **4** - **8** and **64** - **66** are not significantly antiferromagnetic, but rather paramagnetic without any magnetic interaction.

None of the dihydroxy- or dicarboxylate compounds show any electrical conductivity, not even after doping by partial oxidation or reduction. On the other hand, several semiconducting Cu(II) compounds containing ligand **8** in a ratio of (metal : ligand) between 2 : 1 and 1 : 2 were obtained. Structurally analogous amino-complexes to these p-semiconducting compounds with energy gaps in the range of 0.1 eV with 1-aminoanthraquinone (**76**), 1,5-diaminoanthraquinone (**9**) or N-substituted derivatives of **8**, the substituents being -CH₃, -CH₂-CH₂OH and -(aryl), as ligands formed highly insulating or no cupric compounds at all. 1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone (**74**) gave a dark blue, weakly semiconducting cupric complex, while the blue Cu(II) compound of 1,5-diamino-4,8-dihydroxyanthraquinone-2,6-disulfonate (**77**) was found to be insulating.

Whereas the reduction of the cupric compounds of **8** yielded no precipitated products, the oxidation deteriorated their conductivity, contrary to what would be expected of a p-type semiconductor.