

Synthese und Eigenschaften
peripher substituierter
 μ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III)-Verbin-
dungen, sowie Synthese von
Phthalocyaninato-Metall-Komplexen
mit flüssigkristallinen Eigenschaften

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

vorgelegt von
Reinhold Fay
aus Riedlingen

1985

TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	Tetrazin

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern	2
1.3	Klassifizierung organischer Leiter	4
1.4	Metallorganische Polymere auf Phthalocyaninbasis ...	4
1.5	Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	9
2.	Aufgabenstellung	27
3.	Ergebnisse	29
3.1	Synthese und Eigenschaften peripher substituierter μ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III)-Komplexe	29
3.1.1	Vorbemerkung	29
3.1.2	Synthese und Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_8\text{PcCo}$ (21), $(t\text{-Bu})_8\text{PcCo}$ (22), $(\text{CH}_3\text{O})_8\text{PcCo}$ (23), Cl_8PcCo (24) $(\text{NO}_2)_4\text{PcCo}$ (25)	32
3.1.3	Synthese und Eigenschaften substituierter Dichloro- (phthalocyaninato(-1))cobalt(III)-Komplexe	45
3.1.4	Synthese und Eigenschaften von $\text{Na}[\text{R}_m\text{PcCo}(\text{CN})_2]$	57
3.1.5	Synthese und Eigenschaften peripher substituierter μ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III)-Verbindungen	76
3.2	Synthese und Eigenschaften von discotischen Pha- sen auf Phthalocyaninbasis	96
3.2.1	Flüssige Kristalle	96
3.2.1.1	Allgemeines	96
3.2.1.2	Klassifizierung flüssiger Kristalle	99
3.2.1.3	Discotische Phasen	107

3.2.2	Synthese und Eigenschaften der discotischen Mesophasen R_8PcM ($R = -CH_2-O-C_{12}H_{25}$; $M = Co, Ni, Pb, Cu$)	114
3.2.2.1	Vorbemerkung	114
3.2.2.2	Darstellung der discotischen Mesophasen R_8PcM (<u>16</u> - <u>19</u>)	119
3.2.2.3	Spektroskopische Untersuchungen	124
3.2.2.4	Thermische und optische Untersuchungen	129
3.3	Synthese und Eigenschaften von $Na[R_8PcCo(CN)_2]$ ($R = -CH_2-O-C_{12}H_{25}$)	135
3.4	Synthese und Eigenschaften von $[R_8PcCoCN]_n$ (<u>20</u>) ..	137
4.	Leitfähigkeitsmessungen	139
4.1	Meßmethodik	140
4.2	Meßergebnisse	142
4.2.1	Peripher substituierte μ -Cyano(phthalocyaninato)-cobalt(III)-Komplexe	142
4.2.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an $[(CH_3)_8PcCoCN]_n$ (<u>11</u>)	144
4.2.3	Discotische Mesophasen	146
5.	Zusammenfassung	150
6.	Experimenteller Teil	153
6.1	Vorbemerkung	153
6.2	Ausgangsverbindungen	156
6.3	Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninato-cobalt(II)- und (III)-System	157
6.4	Synthesen zum Octamethylphthalocyaninatocobalt(II)- und (III)-System	167
6.5	Synthesen zum Octamethoxyphthalocyaninato-cobalt(II)- und (III)-System	174

6.6	Synthesen zum Octachlorphthalocyaninatocobalt(II)- und (III)-System	178
6.7	Synthesen zum Tetranitrophthalocyaninatocobalt(II)- und (III)-System	181
6.8	Synthesen der discotischen Mesophasen R_8PcM ($R = -CH_2-O-C_{12}H_{25}$)	186
6.9	Synthese von μ -Cyano[2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(dodecyloxymethyl)phthalocyaninato]-cobalt(III) (<u>20</u>)	192
7.	Literatur	194