

Synthese und Eigenschaften  
monomerer und polymerer  
Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)- und  
Phthalocyaninatogermanium(IV)-Komplexe

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

vorgelegt von  
**Konrad F. Fischer**  
aus Köln-Mülheim

1984

## Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Festkörper	4
1.3	Klassifizierung und Beispiele organischer Leiter	7
1.4	Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters und dessen experimenteller Realisierung	10
2	Tetrabenzoporphyrine und Phthalocyanine	19
2.1	Darstellung	21
2.2	Struktur, chemische und physikalische Eigenschaften	26
3	Aufgabenstellung	32
4	Ergebnisse	36
4.1	Synthesen und Eigenschaften von Derivaten des Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Systems	36
4.1.1	Vorbemerkung	36
4.1.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen TBPZn und TBPH <sub>2</sub>	37
4.1.3	Darstellung von TBPF <sub>e</sub> und TBPF <sub>e</sub> (py) <sub>2</sub>	41
4.1.4	Monomere und polymere Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Komplexe mit Isocyanidliganden	47
4.1.5	Spektroskopische Charakterisierung	50
4.1.5.1	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	50
4.1.5.2	<sup>13</sup> C-Kernresonanzspektroskopie	57
4.1.5.3	IR-Spektroskopie	60
4.1.5.4	FIR-Spektroskopie	66
4.1.5.5	Thermische Analysen	67

4.1.5.6	UV/VIS-Spektroskopie	68
4.1.5.7	Massenspektroskopie	74
4.1.6	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Stickstoffdonorliganden	75
4.1.6.1	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Pyrazin	75
4.1.6.2	IR-Spektroskopie	77
4.1.6.3	Thermische Analysen	80
4.1.6.4	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Pyridazin und s-Tetrazin	82
4.2	Versuche zur Darstellung von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(III)-Verbindungen	86
4.3	Substituierte Tetrabenzoporphyrine	88
4.3.1	Vorbemerkung	88
4.3.2	Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-System	90
4.3.3	Spektroskopische Untersuchungen	95
4.3.4	Synthesen zum Oktachlortetrabenzoporphyrin	98
4.4	Phthalocyaninatogermanium-Schwefel-Verbindungen	100
4.4.1	Vorbemerkung	100
4.4.2	Darstellung und Eigenschaften von Phthalocyaninato- $\mu$ -thiogermanium(IV)- und $\mu$ -(1,4-Benzoldithiol)-phthalocyaninato-germanium(IV)	102
4.4.3	Spektroskopische Charakterisierung	104
4.5	Darstellung und Eigenschaften von monomeren und polymeren Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimido-Komplexen	108
4.5.1	Vorbemerkung	108

4.5.2	Darstellung und spektroskopische Identifizierung	109
4.5.3	Bis(carbodiimido)tetra-t-butylphthalocyaninato-germanium(IV)	117
5	Leitfähigkeitsmessungen	120
5.1	Meßmethodik	121
5.2	Meßergebnisse	124
5.2.1	Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen	124
5.2.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an TBPFeI <sub>1,5</sub> und [TBPFe(dib)I <sub>1,7</sub> ] <sub>n</sub>	126
5.2.3	Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimide	129
6	Zusammenfassung	133
7	Experimenteller Teil	136
7.1	Vorbemerkung	136
7.2	Ausgangsverbindungen	138
7.3	Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen	149
7.4	Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-System	157
7.5	Synthesen zum Phthalocyaninatogermanium(IV)-System	161
8	Literatur und Anmerkungen	173