

Flüssigkristalline Phthalocyanine

Dissertation

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

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften**

1990

vorgelegt von

Helmut Johann Lehmann

INHALTSÜBERSICHT

Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 1.1. | Allgemeines | 1 |
| 1.2. | Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern | 1 |
| 1.2.1. | Modelle für organische Leiter | 3 |
| 1.3. | Metallmakrocyclen als leitende Materialien | 4 |
| 1.3.1. | Flächenpolymere Metallmakrocyclen | 4 |
| 1.3.2. | An polymere Träger gebundene Metallmakrocyclen | 5 |
| 1.3.3. | Stapelförmig angeordnete Metallmakrocyclen | 5 |
| 1.3.4. | Axial verbrückte Metallmakrocyclen | 6 |
| 2. | Phthalocyanine | 8 |
| 3. | Flüssigkristalle | 10 |
| 3.1. | Einteilung flüssiger Kristalle | 10 |
| 3.2. | Chemische Strukturvoraussetzungen für flüssigkristallines Verhalten | 13 |
| 3.3. | Optische Eigenschaften flüssigkristalliner Verbindungen | 13 |
| 3.4. | Flüssigkristalle in magnetischen und elektrischen Feldern | 13 |
| 3.5. | Anwendungsmöglichkeiten von Flüssigkristallen | 14 |
| 3.6. | Diskotische Flüssigkristalle | 15 |
| 3.6.1. | Phthalocyanin-Derivate als diskotische Flüssigkristalle | 21 |
| 4. | Aufgabenstellung | 23 |
| 5. | Ergebnisse | 24 |
| 5.1. | Synthese und Eigenschaften der Verbindungsreihe R_8PcM ($R = C_nH_{2n+1}$, $n = 5,6,8$; $M = H_2, Ni, Pb, Fe, Cu, Pt$) | 24 |
| 5.1.1. | Vorbemerkung | 24 |
| 5.1.2. | Darstellung oktaalkyl-substituierter Phthalocyanine | 25 |
| 5.2. | Synthese achtfach alkoxy-methyl-substituierter Phthalocyanine 37, 38 | 28 |
| 5.2.1. | Vorbemerkung | 28 |
| 5.2.2. | Darstellung der Verbindungsreihe R_8PcM ($R = C_8H_{17}OCH_2-$, $M = Pt, Pd$) 37, 38 | 28 |
| 5.3. | Achtfach alkoxy-substituierte Phthalocyanine | 28 |
| 5.3.1. | Vorbemerkung | 28 |
| 5.4. | Löslichkeiten alkyl-, alkoxy-, alkoxy-methyl-substituierter Phthalocyanine | 29 |
| 5.5. | Spektroskopische Untersuchungen alkylierter Phthalocyanine | 31 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 5.5.1. | Vorstufen | 31 |
| 5.5.2. | Alkyl-substituierte Phthalocyanine | 36 |
| 5.5.3. | Thermische und optische Untersuchungen | 50 |
| 5.5.3.1. | TG/DTG | 50 |
| 5.5.3.2. | DTA/DSC | 52 |
| 5.5.3.3. | Vergleich einiger DSC-Kurven n-alkyl-substituierter Phthalocyanine | 57 |
| 5.5.4. | Röntgenbeugung | 58 |
| 5.5.5. | Polarisationsmikroskopische Beobachtungen an alkyl-substituierten Phthalocyaninen | 60 |
| 5.6. | Spektroskopische Untersuchungen alkoxy-methyl-substituierter Phthalocyanine (C ₈ H ₁₇ OCH ₂) ₈ PcPt (37), (C ₈ H ₁₇ OCH ₂) ₈ PcPd (38) | 63 |
| 5.6.1. | Vorstufen | 63 |
| 5.6.2. | Alkoxy-methyl-substituierte Phthalocyanine | 63 |
| 5.7. | Charakterisierung der Eisenverbindungen R ₈ PcFe (R = -C ₅ H ₁₁ , 34, -C ₈ H ₁₇ , 35, -isoC ₈ H ₁₇ , 36) | 69 |
| 5.8. | Synthese und Charakterisierung der -1,4-Diisocyanobenzol überbrückten alkylierten Eisen-Phthalocyanine | 75 |
| 5.9. | Mößbauer-Spektroskopie | 82 |
| 5.10. | Leitfähigkeitsuntersuchungen einiger dargestellter Makrocyclen sowie der dib-überbrückten Verbindungen | 83 |
| 5.10.1. | Vorbemerkung | 83 |
| 5.10.2. | Meßmethodik | 83 |
| 6. | Zusammenfassung | 86 |
| 7. | Experimentalteil | 88 |
| 7.1. | Vorbemerkungen | 88 |
| 7.2. | Ausgangsverbindungen | 91 |
| 7.3. | Darstellung peripher alkylierter Phthalocyanine (Vorstufen) | 91 |
| 7.4. | Synthese der achtfach alkylierten Phthalocyanine 20-36, 40 | 100 |
| 7.5. | Zur Darstellung der dib-Oligomeren 43, 44, 45 | 111 |
| 7.6. | Allgemeines Verfahren zur Dotierung der Verbindungen mit Jod | 112 |
| 7.7. | Synthese von 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(oktyloxy)-phthalocyaninatoblei(II) (39) | 112 |
| 7.8. | Synthese von 4,5,4',5',4'',5'', 4''',5'''-tetrakis(trimethylen)-phthalocyaninatoblei(II) (56) | 114 |
| 7.9. | Synthese der alkoxy-methyl-substituierten Phthalocyanine 37, 38 | 115 |
| 8. | Anmerkungen und Schrifttum | 117 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|---|
| ber | berechnet |
| CP/MAS | cross polarization/magic angle spinning |
| CV | Cyclische Voltammetrie |
| D | diskotische Phase |
| d | Dublett |
| DAP | Deformation aufrechtstehender Phasen |
| dib | 1,4-Diisocyanobenzol |
| DSC | Differential Scanning Calorimetrie |
| DSN | Dynamische Lichtstreuung |
| DTA | Differentialthermoanalyse |
| DTG | Differentialthermogravimetrie |
| E _{pa} | anodisches Peak-Potential |
| E _{pc} | kathodisches Peak-Potential |
| ΔE _Q | Quadrupolaufspaltung |
| FIR | fernes Infrarot |
| FD | Felddesorption |
| gef | gefunden |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| I | isotrop flüssige Phase |
| i _{pa} | anodischer Peak-Strom |
| i _{pc} | kathodischer Peak-Strom |
| IR | Infrarot |
| K | Kristall |
| LUMO | lowest occupied molecular orbital |
| M | Metall |
| m | Multipllett |
| NMR | Magnetische Kernresonanz |
| n | Polymerisationsgrad |
| Pc | Phthalocyaninato/Phthalocyanin |
| S | Siemens |
| s | Singulett |
| SCE | gesättigte Kalomelektrode |
| sh | Schulter |
| T | Temperatur |
| t | Tripllett |
| TA | Thermische Analyse |
| TCNQ | Tetracyanoquinodimethan |
| TG | Thermogravimetrie |