

POLYMERE METALL-IVB-
TETRAAZAPORPHINATOKOMPLEXE:
MODELLE EINES NEUEN
EINDIMENSIONALEN LEITERS

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

vorgelegt von
GEORG PAWLOWSKI
aus Dormagen

1981

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Theoretischer Teil	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Elektrische Leitfähigkeit	2
1.3. Klassifizierung und Beispiele synthetischer Leiter	8
1.4. Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters: Polymeres acetylenverbrücktes Eisentetraazaporphin	26
2. Tetraazaporphine	33
2.1. Nomenklatur, Darstellung und Struktur	33
2.2. Chemische Eigenschaften	41
2.3. Polymere Tetraazaporphine	42
3. Aufgabenstellung	46
4. Ergebnisse	49
4.1. Synthese und Eigenschaften von Derivaten des Phthalocyaninatozinn - Systems	49
4.1.1. Vorbemerkungen	49
4.1.2. Synthese und Eigenschaften der Monomeren <u>22</u> und <u>23</u>	52
4.1.3. Weitere Umsetzungsversuche und Schlußfolgerungen	59
4.2. Synthese und Eigenschaften von Derivaten des 2,9,16,23-Tetra-(<u>t</u> -butyl)phthalocyaninatogermanium - Systems	63
4.2.1. Vorbemerkungen	63
4.2.2. Synthese und Eigenschaften von TTBPcGeCl_2 <u>49</u> sowie dessen einfacher Umsetzungsprodukte TTBPcGe(OH)_2 <u>50</u> und polymeren $(\text{TTBPcGeO})_x$ <u>51</u>	68
4.2.3. Synthese und Eigenschaften der Monomeren $\text{TTBPcGe(C}\equiv\text{C-R)}_2$ <u>52</u> - <u>55</u>	86

	Seite
4.2.4. Synthese und Eigenschaften des Polymers (TTBPcGeC≡C) _x <u>56</u>	102
4.2.4.1. Diskussion der Reaktionsbedingungen	102
4.2.4.2. Diskussion der physikalischen Untersuchungs- methoden	106
4.2.5. Chromatographische Trennungsversuche der Stellungsisomeren	110
4.2.6. Schlußbemerkungen	113
4.3. Synthese und Eigenschaften von Derivaten des 2,9,16,23-Tetra-(trimethylsilyl)phthalocyaninato- germanium - Systems	114
4.3.1. Vorbemerkungen	114
4.3.2. Synthese und Eigenschaften von TTSiPcGeCl ₂ <u>68</u> sowie dessen einfacher Umsetzungsprodukte TTSiPcGe(OH) ₂ <u>69</u> und (TTSiPcGeO) _x <u>70</u>	115
4.3.3. Synthese und Eigenschaften der Monomeren TTSiPcGe(C≡C-R) ₂ <u>71</u> - <u>73</u> sowie des Polymers (TTSiPcGeC≡C) _x <u>74</u>	123
4.4. Synthese und Eigenschaften von Derivaten des 2,9,16,23-Tetra-(trifluoromethyl)phthalocyaninato- germanium- und des 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-(tri- fluoromethyl)phthalocyaninatogermanium - Systems	131
4.4.1. Vorbemerkungen	131
4.4.2. Synthese und Eigenschaften von TTFPcH ₂ <u>109</u> , TTFPcGeCl ₂ <u>111</u> , TTFPcSnCl ₂ <u>113</u> , sowie von OTFPcH ₂ <u>110</u> , OTFPcGeCl ₂ <u>112</u> und OTFPcSnCl ₂ <u>114</u>	135
4.4.3. Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften der	

	Seite
Umsetzungsprodukte von TTFPcGeCl ₂ <u>111</u> und OTFPcGeCl ₂ <u>112</u>	150
4.5. Synthese und Eigenschaften einiger 2,3,9,10, 16,17,23,24-Octa-(alkyloxymethyl)- und -(aryl- oxymethyl)phthalocyaninato - Derivate	154
4.5.1. Vorbemerkungen	
4.5.2. Synthese und Eigenschaften der metallfreien octasubstituierten Phthalocyanine (ROCH ₂) ₈ PcH ₂ <u>149</u> - <u>152</u> sowie ihrer Kupferderivate (ROCH ₂) ₈ PcCu <u>153</u> - <u>156</u>	155
4.6. Synthese und Eigenschaften von Derivaten des 1,6,11,16-Tetra-(<u>t</u> -butyl)porphyrizinato - Systems	162
4.6.1. Vorbemerkungen	162
4.6.2. Synthese und Eigenschaften von TTBPorGeCl ₂ <u>162</u> sowie seiner einfachen Umsetzungsprodukte TTBPorGe(OH) ₂ <u>163</u> und (TTBPorGeO) _x <u>164</u>	163
4.6.3. Synthese und Eigenschaften der Monomeren TTBPorGe(C≡C-R) ₂ <u>165</u> , <u>166</u> sowie des Polymers (TTBPorGeC≡C) _x <u>167</u>	181
5. Leitfähigkeitsmessungen	189
5.1. Vorbemerkungen	189
5.2. Meßergebnisse	191
6. Zusammenfassung	197
7. Experimenteller Teil	200
7.1. Vorbemerkungen	200
7.2. Synthesen einfacher Ausgangsverbindungen	202
7.3. Synthesen zum Phthalocyaninatozinn - System	203

	Seite
7.4. Synthesen zum 2,9,16,23-Tetra-(<u>t</u> -butyl)phthalocyaninatogermanium - System	205
7.5. Synthesen zum 2,9,16,23-Tetra-(trimethylsilyl)-phthalocyaninatogermanium - System	214
7.6. Synthesen zu den 2,9,16,23-Tetra-(trifluoromethyl)- und 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-(trifluoromethyl)phthalocyaninato - Systemen	222
7.7. Synthesen zum 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa-(alkyloxymethyl)- und -(aryloxymethyl)phthalocyaninato - System	239
7.8. Synthesen zum 1,6,11,16-Tetra-(<u>t</u> -butyl)porphyrizinatogermanium - System	252
8. Literaturverzeichnis	258

Abkürzungen:

A	Elektronenakzeptor
BCS - Theorie	BARDEEN - COOPER - SCHRIEFFER - Theorie
cm	Zentimeter
C	Celsius
CT	Charge - Transfer
D	Elektronendonator
DADMTANI	6,13-Diacetyl-7,14-dimethyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradeca-4,6,11,13-tetraenato-nickel
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO-d ₆	Hexadeutero-dimethylsulfoxid
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EHMO	Extended Hückel Molecular Orbital
FIR	Ferninfrarot
Fp	Festpunkt, Schmelzpunkt
g	Gramm
HMTSF	Hexamethylen-tetraselenofulvalen
IR	Infrarot
k	Kilo
K	Kelvin
l	Liter
ml	Milliliter
M	Metall (allgemein)
Me	Methyl
Me ²⁺	zweiwertiges Metall
MS	Massenspektroskopie, -spektrum