

**Peripher substituierte
Phthalocyaninatometallkomplexe
mit besonderen Redoxeneigenschaften**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1990

vorgelegt von
Hanna Schultz

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung.....	1
II.	Aufgabenstellung.....	4
III.	Phthalocyaninatometallkomplexe mit Donor und Akzeptoreigenschaften	
A.	Vorbemerkungen.....	5
1.	Charge-Transfer Verbindungen.....	5
2.	Intramolekulare Charge-Transfer Verbindungen.....	10
3.	Literaturüberblick über mögliche Vorstufen zu Porphyrinatometallkomplexen mit chinoider Struktur.....	11
B.	Ergebnisse.....	15
1.	Vorstufen zu Phthalocyaninatokomplexen mit chinoider Struktur.....	15
1.1	Versuche zur direkten Synthese von (1,4-HO) ₈ PcM (1) und 1,4-BqPM (2).....	15
1.2	Versuche zur Synthese von (1,4-RO) ₈ PcM.....	16
1.2.1	1,4-Dibenzylloxy-2,3-dicyanobenzol (5) und 1,2-Dicyano-3,6-diethoxybenzol (6) als Ausgangsmaterialien.....	17
1.2.2	Synthese und Eigenschaften von (1,4-MeO) ₈ PcM.....	18
1.3	Synthese und Eigenschaften von Na[(1,4-MeO) ₈ PcCo(CN) ₂] (19).....	25
1.4	Versuche zur Darstellung von (1,4-HO) ₈ PcCo (24) aus (1,4-MeO) ₈ PcCo (10).....	28
1.5	Abschließende Bemerkungen.....	32
2.	Vorstufen zu Naphthalocyaninatokomplexen mit chinoider Struktur.....	35
2.1	6,7-Dichlor-1,4-naphthochinon (25) als Ausgangsmaterial.....	35

2.2	1,2-Bis(brommethyl)-3,6-methoxybenzol (30) als Ausgangsmaterial.....	38
2.3	Umsetzungen von 1,2-Di(bisbrommethyl)-4,5-dimethoxybenzol (34) und 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol (35).....	40
2.4	Abschließende Bemerkungen.....	47
3.	Versuch zur Darstellung von Anthrachinotetraazaporphyrinatokomplexen.....	47

IV. Oktaaminophthalocyaninatokomplexe

A.	Literaturüberblick über flächenförmig polymerisierte Phthalocyaninatoverbindungen.....	51
1.	Synthese und Struktur planarer Polyporphyrine.....	51
2.	Physikalische Eigenschaften planarer Polyporphyrine.....	60
B.	Ergebnisse.....	63
1.	Vorbemerkungen.....	63
1.1	Synthese und Eigenschaften von Aminophthalocyaninatokomplexen.....	63
2.	Darstellungen.....	67
2.1	Synthese von Tetraaminotetranitrophthalocyaninatokomplexen und Oktaaminophthalocyaninatokupfer (II).....	67
2.2	Charakterisierung von 1-Amino-2-nitro-4,5-dicyanobenzol (57) und 1,3-Diimino-5-amino-6-nitro-1,3-dihydroisoin-dol (63).....	73
2.3	Charakterisierung der Phthalocyaninatokomplexe $(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_2)_4\text{PcM}$ (68-71) und $(\text{NH}_2)_8\text{PcCu}$ (72).....	77
3.	Abschließende Bemerkungen.....	81

V. Langkettig substituierte Phthalocyaninatometallkomplexe als Flüssig-Kristalle.....

A.	Literaturüberblick über Diskotische Mesophasen.....	87
----	---	----

B.	Niedermolekulare Diskotische Mesophasen.....	93
1.	Phthalocyanine als Zentraleinheit.....	93
2.	Phorphyrine als Grundkörper.....	98
3.	Polymere Diskotische Mesophasen.....	99
C.	Ergebnisse.....	100
1.	Vorbemerkungen.....	100
2.	Synthese und Eigenschaften von Okta(hexyloxymethyl)-phthalocyaninatometallkomplexen (R_8PcM , $\text{M} = 2\text{H}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).....	105
3.	Thermische und optische Untersuchungen des flüssig-kristallinen Zustands.....	115
4.	Abschließende Bemerkungen.....	123
VI.	Zusammenfassung.....	127
VII.	Abkürzungen.....	129
VIII.	Experimenteller Teil.....	131
A.	Vorbemerkungen.....	131
B.	Darstellungen.....	134
IX.	Literaturverzeichnis.....	205