

**Synthese und Eigenschaften stapelförmig
verknüpfter unsubstituierter und
azasubstituierter Phthalocyanine**

DISSERTATION

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

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

1989

**vorgelegt von
Rüdiger Thies**

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungen
-Phthalocyaninsysteme
-allgemeine Abkürzungen

I.	EINLEITUNG	1
	1. Synthetische Leiter	1
	2. Phthalocyanine als synthetische Leiter	3
	3. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	3
II.	ZIELSETZUNG	7
III.	AZAPHTHALOCYANINE, ÜBERSICHT	8
	1. Struktur und Isomerie	8
	2. Literaturübersicht	11
IV.	ERGEBNISSE	14
	CHEMISCHER TEIL	
	1. Darstellung der Metallmakrocyclen	14
	1.1. Elektronische Eigenschaften	19
	2. Addukte einzähniger Liganden an azaanaloge Eisenphthalocyanine	21
	2.1. NMR-Spektroskopie	25
	2.2. Thermische Analyse	29
	2.3. Infrarot-Spektroskopie von Azaphthalocyaninen mit axialen Liganden	30
	2.4. UV/VIS-Spektroskopie	34
	3. Addukte zweizähniger Liganden an azaanaloge Eisenphthalocyanine	37
	3.1. Addukte neutraler Liganden	37
	3.1.1. Pyrazin	39
	3.1.2. Isonitrile	39
	3.1.3. Hydrazin	41
	3.1.4. Kernresonanzspektroskopie	41

3.1.5. Infrarot-Spektroskopie von Addukten zweizähliger Liganden an McFe	46
3.1.6. ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	47
3.2. Addukte anionischer Liganden	49
3.2.1. Cyanid-Addukte azaanaloger Phthalocyanine	49
4. Unsymmetrisch substituierte Phthalocyanine	50
4.1. Orientierende Versuche zur Synthese eines unsymmetrisch substituierten Phthalocyanins	51
4.1.1. Statistische Synthesen	52
a. modifizierte statistische Synthesen	52
b. Seitenkettenderivatisierung in Grenzschichten	54
4.1.2. Umbau der Makrocyclen	56
4.1.3. Synthese in vorfixierter Geometrie	56
5. Konditionierung	62
5.1. Filme und Schichten	62
5.1.1. Herstellung von Schichten	63
5.2. Ausrichtung von Kristalliten und Molekülen	64
5.2.1. Ausrichtung durch Scherung	64
5.2.2. Ausrichtung im elektrischen Feld	64
5.3. Kristallisationsexperimente	65
V. LEITUNGSEIGENSCHAFTEN	68
1. Elektrische Dunkelleitfähigkeit	70
2. Polykristalline Substanzen	74
Frequenzabhängige Leitfähigkeit	
3. Thermoelektrischer Effekt	77
3.1. Intrinsische Halbleiter	79
3.2. Extrinsische Halbleiter	81
4. Strom-Spannungscharakteristiken	83
5. Cyanid-überbrückte Polymere	84
5.1. Dotierungsversuche und ‚Sensoreigenschaften‘ von [PcCoCN] _n	85
5.2. Vergleich mit theoretischen Berechnungen	86
6. Flüssige Kristalle	89
7. Übersicht über bisher untersuchte Systeme	91

VI. ZUSAMMENFASSUNG	92
VII. EXPERIMENTELLER TEIL	94
1. Analytik und Meßtechnik	94
2. Synthesen	99
VIII. Literatur	125
IX. Anhang	135