

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 ₂	37
4.1.3	Darstellung von TBPF _e und TBPF _e (py) ₂	41
4.1.4	Monomere und polymere Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Komplexe mit Isocyanidliganden	47
4.1.5	Spektroskopische Charakterisierung	50
4.1.5.1	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	50
4.1.5.2	¹³ 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	4.5.2	Darstellung und spektroskopische Identifizierung	109
4.1.5.7	Massenspektroskopie	74	4.5.3	Bis(carbodiimido)tetra-t-butylphthalocyaninato- germanium(IV)	117
4.1.6	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Stickstoffdonorliganden	75	5	Leitfähigkeitsmessungen	120
4.1.6.1	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Pyrazin	75	5.1	Meßmethodik	121
4.1.6.2	IR-Spektroskopie	77	5.2	Meßergebnisse	124
4.1.6.3	Thermische Analysen	80	5.2.1	Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen	124
4.1.6.4	Umsetzungen von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II) mit Pyridazin und s-Tetrazin	82	5.2.2	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an TBPFeI _{1,5} und [TBPFe(dib)I _{1,7}] _n	126
4.2	Versuche zur Darstellung von Tetrabenzoporphyrinatoeisen(III)-Verbindungen	86	5.2.3	Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimide	129
4.3	Substituierte Tetrabenzoporphyrine	88	6	Zusammenfassung	133
4.3.1	Vorbemerkung	88	7	Experimenteller Teil	136
4.3.2	Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-System	90	7.1	Vorbemerkung	136
4.3.3	Spektroskopische Untersuchungen	95	7.2	Ausgangsverbindungen	138
4.3.4	Synthesen zum Oktachlortetrabenzoporphyrin	98	7.3	Tetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-Verbindungen	149
4.4	Phthalocyaninatogermanium-Schwefel-Verbindungen	100	7.4	Synthesen zum Tetra-t-butyltetrabenzoporphyrinatoeisen(II)-System	157
4.4.1	Vorbemerkung	100	7.5	Synthesen zum Phthalocyaninatogermanium(IV)-System	161
4.4.2	Darstellung und Eigenschaften von Phthalocyaninato- μ -thiogermanium(IV)- und μ -(1,4-Benzoldithiol)-phthalocyaninato-germanium(IV)	102	8	Literatur und Anmerkungen	173
4.4.3	Spektroskopische Charakterisierung	104			
4.5	Darstellung und Eigenschaften von monomeren und polymeren Phthalocyaninatogermanium-Carbodiimido-Komplexen	108			
4.5.1	Vorbemerkung	108			