

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