

**Bandpolymere
auf
Hemiporphyrabinbasis**

Dissertation

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

1994

vorgelegt von

Michael Rack

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil.....	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Allgemeines.....	1
1.3.	Darstellung höherer Acene	3
1.4.	Acenartige Phthalocyaninmetallkomplexe.....	4
1.5.	Leiter- bzw. Bandpolymere.....	4
1.6.	Aufbau linearer doppelsträngiger Leiterpolymere durch repetitive Diels-Alder-Reaktion	5
1.7.	Acengenerierung durch Retro-Diels-Alder-Reaktion.....	7
1.8.	Enophile und Dienophile Phthalocyanine	9
1.9.	Hemiporphyrazine	10
2.	Aufgabenstellung.....	13
3.	Ergebnisse.....	14
3.1.	Vorbemerkungen	14
3.2.	Synthese und Charakterisierung von Tetra- und Hexaalkoxy-substituierten Nickelhemiporphyrzinen	14
3.2.1.	NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Zwischenstufen 6a und 9	17
3.2.2.	Spektroskopische Untersuchungen an den Nickelhemiporphyrzinen 7a-d	22
3.2.2.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	22
3.2.2.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	23
3.2.2.3.	IR-Spektroskopie.....	24
3.2.2.4.	Ionenspray-Massenspektrometrie (IS-MS).....	26
3.3.	Anellierte Hemiporphyrzine	28
3.3.1.	Spektroskopische Untersuchungen an anellierten Hemiporphyrzinen	29
3.3.1.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	29
3.3.1.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	32
3.4.	Tetra- und Hexaalkoxy-substituierte bisdienophile Hemiporphyrzine.....	32
3.4.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	32
3.4.2.	Synthese und Charakterisierung von Tetra- und Hexaalkoxy-substituierten bisdienophilen Hemiporphyrzinen	33
3.4.2.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie.....	34
3.4.2.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	35
3.4.2.3.	IR-Spektroskopie.....	36
3.4.2.4.	Isomerentrennung am Diepoxydinaphthohemiporphyrzin 21b	37

3.4.2.5.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	39
3.4.2.6.	Darstellung des Bispyridinkomplexes 21e des anti-Isomers von 21b	39
3.4.2.7.	Röntgenstrukturanalyse des Bispyridinkomplexes 21e	40
3.4.3.	Umsetzung des bisdienophilen Hemiporphyrzins 21b mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien 22	45
3.4.4.	Synthese und Charakterisierung bisenophiler Tetra- und Hexaalkoxy- substituierter Hemiporphyrzine	47
3.4.4.1.	Enophile Hemiporphyrzine	47
3.4.4.2.	¹ H-NMR-Spektroskopie	48
3.4.4.3.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	51
3.4.4.4.	IR-Spektroskopie	52
3.5.	Tetraalkylsubstituierte bisdienophile Hemiporphyrzine	53
3.5.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	53
3.5.2.	Synthese und Charakterisierung von bisdienophilen Tetraalkylhemiporphyrzinen	54
3.5.2.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie	57
3.5.2.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	59
3.5.2.3.	IR-Spektroskopie	60
3.6.	Umsetzung des dienophilen HpNi 38c und des bisdienophilen HpNi 37c mit dem Tetraen 29	62
3.6.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie	62
3.6.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	64
3.6.3.	IR-Spektroskopie	65
3.7.	Synthese und Charakterisierung von Bandpolymeren auf Hemiporphyrzinebasis	66
3.7.1.	Synthese von Poly- und Oligomeren Hemiporphyrzinen	66
3.7.1.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie	69
3.7.1.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	71
3.7.1.3.	Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Trimeren <i>anti</i> - 43 und <i>syn</i> - 43	72
3.7.1.4.	IR-Spektroskopie	76
3.7.1.5.	Molekularmassenbestimmung durch IS- und LD-MS an 43-47	78
4.	Zusammenfassung	80
5.	Experimenteller Teil	84
5.1.	Vorbemerkung	84
5.2.	Synthesen	85

5.2.1.	Synthese der Tetra- und Hexaalkyl-substituierten Hemiporphyrzine 7a-d	85
5.2.1.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	85
5.2.1.2.	Darstellung der 4,7-Dialkoxy-1,3-dihydro-1,3-diminoisindole 3a-c	85
5.2.1.3.	Synthese von 2,6-Bis(4,7-dibutoxy-2,3-dihydro-3-imino- 1H-isindol-1-yliden-amino-pyridin 6a	86
5.2.2.	Synthese der tetra- und hexaalkoxy-substituierten Hemiporphyrzine 7a-d	87
5.2.2.1.	Synthese von 1,3-Bis(6'-amino-2'-pyridylimino)-4,7-dibutoxy- 1,3-dihydroisindol 9	88
5.2.3.	Synthese der annellierten Hemiporphyrzine 12 und 13	88
5.3.	Synthese der Tetra- und Hexaalkoxy-substituierten Hemiporphyrzine 21a-d	89
5.3.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	89
5.3.1.1.	Synthese von Tetrabromhydrochinon 15	89
5.3.1.2.	Synthese der 1,4-Dialkoxy-2,3,5,6-tetrabrombenzole 17a-c	90
5.3.1.3.	Synthese der 5,8-Dialkoxy-6,7-dibrom-1,4-dihydro- 1,4-diepoxy-naphthaline 18a-c	91
5.3.1.4.	Synthese der 5,8-Dialkoxy-6,7-dicyan-1,4-dihydro- 1,4-diepoxy-naphthaline 19a-c	92
5.3.1.5.	Synthese der 4,7-Dialkoxy-1,3-dihydro-1,3-diimino- (1,4-epoxy-1,4-dihydrobenzo)[5,6-f]isindole 20a-c	93
5.3.2.	Synthese der Hemiporphyrzine 21a-d	93
5.3.3.	Synthese des Bispyridinkomplexes 21e	95
5.4.	Umsetzung des Hemiporphyrzins 21b mit 2,3-Dimethylbutadien 22	95
5.5.	Synthese der enophilen Hemiporphyrzine 30a-d	96
5.6.	Synthese der Tetraalkylsubstituierten Hemiporphyrzine 37a-c , 38c , 39c	97
5.6.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	97
5.6.1.1.	Synthese der 1,4-Dialkylbenzole 32b,c	97
5.6.1.2.	Synthese der 1,4-Dialkyl-2,3,5,6-tetrabrombenzole 33a-c	98
5.6.1.3.	Synthese der 5,8-Dialkyl-6,7-dibrom-1,4-dihydro- 1,4-diepoxy-naphthaline 34a-c	99
5.6.1.4.	Synthese der 5,8-Dialkyl-6,7-dicyan-1,4-dihydro- 1,4-diepoxy-naphthaline 35a-c	100
5.6.1.5.	Synthese der 4,7-Dialkyl-1,3-dihydro-1,3-diimino-(1,4-epoxy-1,4- dihydrobenzo[5,6-f]isindole 36a-c	101
5.6.2.	Synthese der Tetraalkylsubstituierten Hemiporphyrzine 37a-c , 38c und 39c	102
5.6.3.	Umsetzung der Hemiporphyrzine <i>syn</i> - 37c und 38c mit Tetraen 29	104
5.6.4.	Synthese der Oligomeren und Polymeren	104

5.6.4.1. Synthese von Polymer 42	104
5.6.4.2. Synthese der Oligomeren 43-49	105
6. Literatur	109

Abkürzungen

Å	Ångström
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
BBL	Poly(benzimidazobenzophenanthrolin)
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CP	Kreuzpolarisation
CT	Charge Transfer
d	Dublett
Da	Dalton
DAP	2,6-Diaminopyridin
dd	Dublett eines Dubletts
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DTA	Differenzthermoanalyse
EHO	2-Ethylhexyloxy
EI	Electron Impact
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Felddesorption
gef.	gefunden
Hex	Hexyl
Hp	Hemiporphyrinato
HpNi	Hemiporphyrinatonicke(II)
IS	Ionenspray
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LD	Laserdesorption
M	Metall
MS	Massenspektrometrie
m	Multipllett
Mac	Makrocyclus
MAS	Magic Angle Spinning
MeIm	Methylimidazol
MO	Molekülorbital
NQS	Non Quaternary Suppression
Pc	Phthalocyaninato