

**Synthese und Eigenschaften neuer
Derivate und Homologe
des Subphthalocyanins**

Dissertation

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1995

vorgelegt von

Johannes Rauschnabel

1. EINLEITUNG	1
1.1. Phthalocyanine.....	2
1.1.1. Bildungsmechanismus.....	4
1.1.2. Homologe des Phthalocyanins.....	8
1.1.3. Superphthalocyanin und Subphthalocyanin.....	9
1.2. Subphthalocyanin.....	10
1.3. Organische Chemie mit Bor-Verbindungen.....	12
1.3.1. Bororganische Verbindungen.....	13
1.3.2. Dreifach koordinierte Organoborane.....	14
1.3.3. Vierfach koordinierte Organoborane.....	14
1.3.4. Lewisbase-Addukte.....	15
1.4. Molekülberechnungen mit dem Computer.....	16
2. AUFGABENSTELLUNG	22
3. ERGEBNISSE	23
3.1. Vorbemerkungen.....	23
3.2. Phenylsubphthalocyanin (4).....	25
3.2.1. Vorbemerkungen zur Synthese.....	27
3.2.2. Substitution in der Peripherie.....	26
3.2.3. Variation des Borreagens.....	26
3.2.4. Reaktionsführung im Autoklaven.....	30
3.2.5. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	35
3.2.6. ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	37
3.2.7. ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	38
3.2.8. UV/Vis-Spektroskopie.....	41
3.2.9. Fluoreszenz-Spektroskopie.....	44
3.2.10. Infrarot-Spektroskopie.....	44
3.2.11. Massenspektrum.....	47
3.2.12. Röntgenstrukturanalyse.....	47
3.3. Butylsubphthalocyanin (7).....	51
3.3.1. Vorbemerkung.....	51
3.3.2. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	53
3.3.3. ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	54
3.3.4. ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	54
3.3.5. UV/Vis-Spektroskopie.....	55
3.3.6. IR-Spektroskopie.....	55
3.3.7. Massenspektroskopie.....	57

3.4. Phenylsubphthalocyanin (4) über Phenyllithium.....	57
3.4.1. Vorbemerkungen.....	57
3.4.2. Synthese des SubPcB(Bu) (7).....	57
3.5. Oxobissubphthalocyanin (8).....	58
3.5.1. Vorbemerkung.....	58
3.5.2. Synthese des [SubPcB] ₂ O (8).....	60
3.5.3. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	60
3.5.4. ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	61
3.5.5. ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	61
3.5.6. UV/Vis-Spektroskopie.....	62
3.5.7. Fluoreszenz-Spektroskopie.....	63
3.5.8. Massenspektroskopie.....	64
3.6. Hydroxylsubphthalocyanin (9).....	64
3.6.1. Vorbemerkung.....	64
3.6.2. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	65
3.6.3. ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	65
3.6.4. ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	66
3.6.5. UV/Vis-Spektroskopie.....	66
3.6.6. Massenspektroskopie.....	67
3.7. Phthalimidosubphthalocyanin (10).....	66
3.7.1. Vorbemerkung.....	66
3.7.2. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	68
3.7.3. ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	68
3.7.4. UV/Vis-Spektroskopie.....	69
3.7.5. IR-Spektroskopie.....	69
3.7.6. Massenspektroskopie.....	70
3.7.7. Abschlußbemerkung.....	70
3.8. Phenylsubnaphthalocyanin (11).....	70
3.8.1. Vorbemerkung.....	70
3.8.2. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	71
3.8.3. ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	73
3.8.4. ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	73
3.8.5. UV/Vis-Spektroskopie.....	73
3.8.6. IR-Spektroskopie.....	74
3.8.7. Massenspektroskopie.....	74

3.9. Phenyl-tris(tert.butyl)subnaphthalocyanin (12).....	75
3.9.1. Vorbemerkung.....	75
3.9.2. ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	76
3.9.3. ¹³ C-NMR-Spektroskopie.....	78
3.9.4. UV/Vis-Spektroskopie.....	78
3.9.5. IR-Spektroskopie.....	78
3.9.6. Abschlußbemerkung.....	78
3.10. Versuch zur Darstellung des Chloro-hexakis(4-t.butylphenyl)- subtriazaoporphyrins (14).....	80
3.10.1. Vorbemerkung.....	80
3.11. Reaktionsmechanismus.....	81
3.11.1. Bor-Dinitril-Mechanismus.....	81
3.11.2. Bor-Base-Dinitril-Mechanismus.....	83
4. ZUSAMMENFASSUNG.....	85
5. EXPERIMENTELLER TEIL.....	87
5.1. Vorbemerkung.....	87
5.1.1. Ausgangsverbindungen.....	88
5.2. Synthesen.....	89
5.2.1. Synthese von Chlorosubphthalocyaninatobor(III), SubPcB(Cl) (1).....	89
5.2.2. Synthesen von Phenylsubphthalocyaninatobor(III), SubPcB(Ph) (4).....	89
5.2.3. Synthese von Butylsubphthalocyaninatobor(III), SubPcB(Bu) (7).....	91
5.2.4. Synthese des Oxo-bis[subphthalocyaninatobor(III)], [SubPcB] ₂ O (8).....	91
5.2.5. Synthese des Hydroxylsubphthalocyaninatobor (III), SubPcB(OH) (9).....	92
5.2.6. Synthese von Phthalimidosubphthalocyaninatobor(III), SubPcB(imid) (10).....	92
5.2.7. Synthese von Phenylsubnaphthalocyaninatobor(III), SubNcB(Ph) (11).....	93
5.2.8. Phenyl-tris(tert.butyl)subnaphthalocyaninatobor(III), t.Bu ₃ SubNcB(Ph) (12).....	94
5.2.9. Syntheseversuch von Chloro-hexakis(4-t.butylphenyl)- subtriazaoporphyrinatobor(III) (4-t.BuPh) ₆ SubTAPB(Cl) (14).....	95
6. LITERATUR.....	96