

**Peripher substituierte
Phthalocyaninatometallkomplexe
mit besonderen Redox Eigenschaften**

DISSERTATION

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1990

vorgelegt von
Hanna Schultz

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| I. | Einleitung..... | 1 |
| II. | Aufgabenstellung..... | 4 |
| III. | Phthalocyaninatometallkomplexe mit Donor und Akzeptoreigenschaften | |
| A. | Vorbemerkungen..... | 5 |
| 1. | Charge-Transfer Verbindungen..... | 5 |
| 2. | Intramolekulare Charge-Transfer Verbindungen..... | 10 |
| 3. | Literaturüberblick über mögliche Vorstufen zu Porphyrinatometallkomplexen mit chinoider Struktur..... | 11 |
| B. | Ergebnisse..... | 15 |
| 1. | Vorstufen zu Phthalocyaninatokomplexen mit chinoider Struktur..... | 15 |
| 1.1 | Versuche zur direkten Synthese von (1,4-HO) ₈ PcM (1) und 1,4-BqPM (2)..... | 15 |
| 1.2 | Versuche zur Synthese von (1,4-RO) ₈ PcM..... | 16 |
| 1.2.1 | 1,4-Dibenzylloxy-2,3-dicyanobenzol (5) und 1,2-Dicyano-3,6-diethoxybenzol (6) als Ausgangsmaterialien..... | 17 |
| 1.2.2 | Synthese und Eigenschaften von (1,4-MeO) ₈ PcM..... | 18 |
| 1.3 | Synthese und Eigenschaften von Na[(1,4-MeO) ₈ PcCo(CN) ₂] (19)..... | 25 |
| 1.4 | Versuche zur Darstellung von (1,4-HO) ₈ PcCo (24) aus (1,4-MeO) ₈ PcCo (10)..... | 28 |
| 1.5 | Abschließende Bemerkungen..... | 32 |
| 2. | Vorstufen zu Naphthalocyaninatokomplexen mit chinoider Struktur..... | 35 |
| 2.1 | 6,7-Dichlor-1,4-naphthochinon (25) als Ausgangsmaterial..... | 35 |

| | | |
|-----|--|----|
| 2.2 | 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-methoxybenzol (30) als Ausgangsmaterial..... | 38 |
| 2.3 | Umsetzungen von 1,2-Di(bisbrommethyl)-4,5-dimethoxybenzol (34) und 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol (35)..... | 40 |
| 2.4 | Abschließende Bemerkungen..... | 47 |
| 3. | Versuch zur Darstellung von Anthrachinotetraazaporphyrinatokomplexen..... | 47 |

IV. Oktaaminophthalocyaninatokomplexe

| | | |
|-----|--|----|
| A. | Literaturüberblick über flächenförmig polymerisierte Phthalocyaninatoverbindungen..... | 51 |
| 1. | Synthese und Struktur planarer Polyporphyrine..... | 51 |
| 2. | Physikalische Eigenschaften planarer Polyporphyrine..... | 60 |
| B. | Ergebnisse..... | 63 |
| 1. | Vorbemerkungen..... | 63 |
| 1.1 | Synthese und Eigenschaften von Aminophthalocyaninatokomplexen..... | 63 |
| 2. | Darstellungen..... | 67 |
| 2.1 | Synthese von Tetraaminotetranitrophthalocyaninatokomplexen und Oktaaminophthalocyaninatokupfer (II)..... | 67 |
| 2.2 | Charakterisierung von 1-Amino-2-nitro-4,5-dicyanobenzol (57) und 1,3-Diimino-5-amino-6-nitro-1,3-dihydroisoin-dol (63)..... | 73 |
| 2.3 | Charakterisierung der Phthalocyaninatokomplexe $(\text{NH}_2)_4(\text{NO}_2)_4\text{PcM}$ (68-71) und $(\text{NH}_2)_8\text{PcCu}$ (72)..... | 77 |
| 3. | Abschließende Bemerkungen..... | 81 |

V. Langkettig substituierte Phthalocyaninatometallkomplexe als Flüssig-Kristalle.....

| | | |
|----|---|----|
| A. | Literaturüberblick über Diskotische Mesophasen..... | 87 |
|----|---|----|

| | | |
|-------|---|-----|
| B. | Niedermolekulare Diskotische Mesophasen..... | 93 |
| 1. | Phthalocyanine als Zentraleinheit..... | 93 |
| 2. | Phorphyrine als Grundkörper..... | 98 |
| 3. | Polymere Diskotische Mesophasen..... | 99 |
| C. | Ergebnisse..... | 100 |
| 1. | Vorbemerkungen..... | 100 |
| 2. | Synthese und Eigenschaften von Okta(hexyloxymethyl)-phthalocyaninatometallkomplexen (R_8PcM , $\text{M} = 2\text{H}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)..... | 105 |
| 3. | Thermische und optische Untersuchungen des flüssig-kristallinen Zustands..... | 115 |
| 4. | Abschließende Bemerkungen..... | 123 |
| VI. | Zusammenfassung..... | 127 |
| VII. | Abkürzungen..... | 129 |
| VIII. | Experimenteller Teil..... | 131 |
| A. | Vorbemerkungen..... | 131 |
| B. | Darstellungen..... | 134 |
| IX. | Literaturverzeichnis..... | 205 |