

**Synthese und Leitfähigkeit
sauerstoffverbrückter makrocyclischer
Metallkomplexe der 14. Gruppe**

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

vorgelegt von
Tilman Zipplies
aus Gerlingen

1987

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeiner Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit	3
1.3.	Voraussetzungen der Leitfähigkeit	5
1.4.	Metallorganische Leitfähige Polymere	7
1.5.	Sauerstoffverbrückte Polymere	12
1.6.	Phthalocyaninatoblei (10)	15
2.	Tetrabenzoporphyrine	17
2.1.	Vorbemerkungen	17
2.2.	Chemische und Physikalische Eigenschaften	19
3.	Aufgabenstellung	22
4.	Ergebnisse	24
4.1.	Synthese von Tetrabenzoporphyrinen	24
4.2.	Synthese und Eigenschaften von Tetrabenzoporphyrinatoblei TBPPb (13)	26
4.3.	Synthese und Eigenschaften der Dihalogenozinn(IV)tetra- benzoporphyrine TBPSnCl ₂ (14) und TBPSnI ₂ (15)	31
4.4.	Synthese und Eigenschaften von Dihydroxytetrabenzopor- phyrinatozinn(IV) TBPSn(OH) ₂ (17)	35
4.5.	Synthese und Eigenschaften von μ -Oxo-tetrabenzopor- phyrinatozinn(IV) (TBPSnO) _n (18)	36
4.6.	Synthese und Eigenschaften von Dichlorotetrabenzopor- phyrinatogermanium(IV) TBPGeCl ₂ (19)	38
4.7.	Synthese und Eigenschaften von Dihydroxytetrabenzopor- phyrinatogermanium(IV) TBPGe(OH) ₂ (20)	40
4.8.	Synthese und Eigenschaften von μ -Oxotetrabenzopor- phyrinatogermanium(IV) (TBPGeO) _n (21)	41

4.9.	Synthesen zum Tetrabenzoporphyrinatosilicium	43
4.9.1.	Versuche zur Metallierung von Tetrabenzoporphyrin ..	43
4.9.2.	Synthesen zu einem teilhydrierten Sauerstoffver- brückten Polymeren	47
4.9.3.	Synthese und Eigenschaften von 5,6,7-Trihydro- cyclohexa-[c]-pyrrol-4-on (<u>28</u>)	48
4.9.4.	Synthese und Eigenschaften von 4,5,6,7-Tetrahydro-cyclohexa-[c]-pyrrol (<u>30</u>)	50
4.9.5.	Synthese und Eigenschaften von 1,2,3,4,8,9,10,11, 15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecahydrotetra- benzoporphyrin HDHTBPH ₂ (<u>25</u>)	50
4.9.6.	Synthese und Eigenschaften von Dihydroxy-1,2,3,4,8,9, 10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecahydrotetra- benzoporphyrinatosilicium(IV) (<u>31</u>) HDHTBPSi(OH) ₂	51
4.9.7.	Synthese und Eigenschaften von μ -Oxo-1,2,3,4,8,9,10, 11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadecahydrotetra- benzoporphyrinatosilicium(IV) (HDHTBPSiO) _n (<u>32</u>)	53
4.9.8.	Versuche zur Dehydrierung von Dihydroxy-1,2,3,4, 8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecahydro- tetrabenzoporphyrinatosilicium(IV) (<u>31</u>)	54
4.10.	Synthese und Eigenschaften von μ -Oxo(phthalocyaninato) (tetrabenzoporphyrinato)germanium(IV) (TBPcGeO) _n (<u>33</u>)	56
4.11.	Synthese und Eigenschaften von μ -Oxo(octa(octyl- oxymethyl)-phthalocyaninato)silicium(IV) [(C ₉ H ₁₉ O) ₈ PcSiO] _n (<u>36</u>)	59
5.	Spektroskopische Untersuchungen	62
5.1.	UV/vis-Spektroskopie	62
5.2.	Infrarotspektroskopie	67

5.3.	¹³ C-Festkörperkernresonanzspektroskopie	75
5.3.1.	Vorbemerkungen	76
5.3.2.	Diskussion der Spektren	77
5.3.3.	Relaxationszeitmessungen	89
5.4.	¹⁵ N-Festkörperkernresonanzspektroskopie	92
6.	Leitfähigkeitsmessungen	95
6.1.	Vorbemerkungen	95
6.2.	Messmethodik	95
6.3.	Dotierungsexperimente	96
6.3.1.	Dotierung von TBPH ₂	100
6.3.2.	Dotierung von Tetrabenzoporphyrinatoblei (<u>13</u>)	101
6.3.3.	Dotierung von (TBPSnO) _n (<u>18</u>)	102
6.3.4.	Dotierung von (TBPCGeO) _n (<u>21</u>) und (TBPCGeO) _n (<u>33</u>) ..	103
6.3.5.	Dotierung von (HDHTBPSiO) _n	105
7.	Zusammenfassung	106
8.	Experimenteller Teil	109
8.1.	Vorbemerkungen	109
8.2.	Ausgangsverbindungen	111
8.3.	Synthesen der Tetrabenzoporphyrinatoverbindungen ..	112
8.3.1.	Tetrabenzoporphyrinatozink (<u>11</u>)	112
8.3.2.	Tetrabenzoporphyrin (<u>12</u>)	113
8.3.3.	Tetrabenzoporphyrinatoblei(II) (<u>13</u>)	113
8.3.4.	Dichlorotetrabenzoporphyrinatozinn(IV) (<u>14</u>)	115
8.3.5.	Tetrabenzoporphyrinatozinn(II) (<u>16</u>)	116
8.3.6.	Diiodotetrabenzoporphyrinatozinn(IV) (<u>15</u>)	117
8.3.7.	Dihydroxytetrabenzoporphyrinatozinn(IV) (<u>17</u>)	118
8.3.8.	μ -Oxotetrabenzoporphyrinatozinn(IV) (<u>18</u>)	119
8.3.9.	Dichlorotetrabenzoporphyrinatogermanium(IV) (<u>19</u>) ..	120
8.3.10.	Dihydroxytetrabenzoporphyrinatogermanium(IV) (<u>20</u>)	121

8.3.11.	μ -Oxotetrabenzoporphyrinatogermanium(IV) (21)	122
8.3.12.	Bis(triethylsiloxyl)tetrabenzoporphyrinato- germanium(IV)	123
8.4.	Synthesen zum Phthalocyaninsystem	124
8.4.1.	$^{15}\text{N}_3$ -Diiminoisindolenin	124
8.4.2.	$^{15}\text{N}_8$ -Dichlorophthalocyaninatosilicium(IV)	125
8.4.3.	$^{15}\text{N}_8$ -Dihydroxyphthalocyaninatosilicium(IV)	125
8.4.4.	μ -Oxo- $^{15}\text{N}_8$ -phthalocyaninatosilicium(IV)	126
8.4.5.	Dotierung von μ -Oxo- $^{15}\text{N}_8$ -phthalocyaninato- silicium(IV)	126
8.4.6.	1,3-Diimino-5,6-bis(octyloxymethyl)-1,3- dihydroisindol (43)	126
8.4.7.	Dihydroxy-2,3,9,10,16,17,23,24-octa(octyloxymethyl)- phthalocyaninatosilicium(IV) (40)	127
8.4.8.	μ -Oxo-2,3,9,10,16,17,23,24-octa(octyloxymethyl)- phthalocyaninatosilicium(IV) (36)	128
8.5.	Synthesen zum gemischten Polymer	129
8.5.1.	Dichloro(tetrabenzoporphyrinato)(phthalocyaninato)- germanium (IV) (35)	129
8.5.2.	Dihydroxy(tetrabenzoporphyrinato)(phthalocyaninato) germanium(IV) (34)	129
8.5.3.	μ -Oxo(tetrabenzoporphyrinato)(phthalocyaninato) germanium(IV) (33)	131
8.6.	Synthesen zum Hexadecahydrotetrabenzo- porphyrinatosystem	132
8.6.1.	5,6,7-Trihydrocyclohexa-[c]-pyrrol-4-on (28)	132
8.6.2.	4,5,6,7-Tetrahydrocyclohexa-[c]-pyrrol (30)	133
8.6.3.	1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-Hexadeca- hydrotetrabenzoporphyrin (25)	134

8.6.4.	Dihydroxy-1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18, 22,23,24,25-hexadecahydrotetrabenzo- porphyrinatosilicium(IV) (31)	136
8.6.5.	μ -Oxo-1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexa- decahydrotetrabenzoporphyrinatosilicium(IV) (32)	138
9.	Literaturverzeichnis	140