

**Synthese und Trennung  
tetrasubstituierter Phthalocyanine  
an neuentwickelten HPLC-Phasen**

**Dissertation**

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

1995

vorgelegt von

**Michael Sommerauer**

## Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeiner Teil .....	1
1.1. Einleitung .....	1
1.2. Allgemeine Darstellungsmethoden .....	2
1.3. Struktur der Phthalocyanine .....	3
1.3.1. Molekülstruktur .....	3
1.3.2. Kristallstruktur .....	4
1.4. Substituierte Phthalocyanine .....	5
1.4.1. Octasubstitution .....	6
1.4.1.1. Symmetrisch octasubstituierte Phthalocyanine .....	6
1.4.1.2. Unsymmetrisch octasubstituierte Phthalocyanine .....	7
1.4.2. Tetrasubstitution .....	8
1.4.2.1. Konstitutionsisomere .....	8
1.4.3. Mechanismus der Phthalocyaninbildung .....	11
1.4.4. Statistische Synthesen .....	12
1.4.5. Trennung unsymmetrisch substituierter Phthalocyanine .....	12
2. Aufgabenstellung .....	14
3. Ergebnisse .....	15
3.1. Vorbemerkungen .....	15
3.2. Synthese der Vorstufen .....	15
3.3. Synthese der Phthalocyanine und ihre spektroskopische Charakterisierung .....	17
3.3.1. Synthese von tetrasubstituierten Phthalocyaninen mit einer funktionellen Gruppe in der Peripherie .....	17
3.3.2. Spektroskopische Eigenschaften .....	19
3.3.2.1. IR-Spektroskopie .....	19
3.3.2.2. UV-Daten .....	21
3.3.2.3. $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen .....	23
3.3.2.4. $^1\text{H}$ -NMR-Daten .....	27
3.3.2.5. $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten .....	31
3.4. Synthese und Charakterisierung von Nickelphthalocyaninen mit mehreren funktionellen Gruppen in der Peripherie .....	35
3.4.1. Synthese .....	35
3.4.2. Charakterisierung .....	35
3.4.2.1. IR-Spektroskopie .....	35
3.4.2.2. UV-Spektroskopie .....	35
3.4.2.3. $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie .....	36
3.4.2.4. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie .....	37
3.4.2.5. Massenspektrometrie .....	38
3.5. Herstellung der HPLC-Materialien .....	39
3.5.1. Vorbemerkungen .....	39
3.5.2. Synthese der HPLC-Phasen .....	40
3.5.3. Spektroskopische Charakterisierung der Silane 55, 58, 59, 60 .....	44
3.5.3.1. IR-Spektroskopie .....	44
3.5.3.2. Massenspektrometrie .....	45

3.5.3.3. $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.....	45
3.5.3.4. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.....	47
3.5.3.5. $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie.....	48
3.5.4. Spektroskopische Charakterisierung und Ermittlung der Belegungsdichte der synthetisierten Kieselgele.....	48
3.5.4.1. IR-Spektren.....	48
3.5.4.2. $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektroskopie.....	49
3.5.4.3. $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Spektroskopie.....	50
3.5.5. Bestimmung der Belegungsdichte der modifizierten Phasen.....	52
3.5.5.1. Elementaranalyse.....	52
3.5.5.2. Daten aus thermogravimetrischen Messungen.....	52
3.5.5.3. $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen zur Belegung.....	53
3.6. Trennung der Isomere.....	56
3.6.1. Vorbemerkungen.....	56
3.6.1.1. Die eluotrope Reihe für modifizierte aromatische Phasen.....	56
3.6.1.2. Probenvorbereitung.....	56
3.6.2. Trennung der (1,4)-substituierten Phthalocyanine.....	56
3.6.3. Trennung der 2- oder 3-substituierten Phthalocyanine.....	58
3.6.3.1. Versuche mit der Nitrophenylphase.....	58
3.6.3.2. Das Testen der hergestellten HPLC-Phasen.....	58
3.6.3.3. Trennungen mit der Chinolinphase (44).....	60
3.6.3.4. Trennungen mit der Phenylchinolinphase (45).....	60
3.6.3.5. Trennungen mit der o-Nitrophenylchinolinphase (61).....	62
3.6.3.6. Trennungen mit der p-Nitrophenylchinolinphase (62).....	73
3.6.3.7. Trennversuche mit anderen Phasen.....	73
3.6.4. Der Trennprozeß.....	74
4. Zusammenfassung.....	75
5. Experimenteller Teil.....	77
5.1. Verwendete Geräte zur Analyse.....	77
5.2. Darstellung der Phthalocyanine.....	81
5.2.1. Generelle Methode zur Darstellung von 4-substituierten Phthalodinitrilen.....	81
5.2.2. Darstellung von 5-[(1S)-endo-(-)-Bornyloxy]-1,3-dihydro-1,3-diiminoisoindolenin (21).....	85
5.2.3. Generelle Darstellungsmethode von Tetrakisalkoxyphthalocyaninatonicke(II) und Tetracyclohexylthiophthalocyaninatonicke(II).....	86
5.2.4. Generelle Darstellungsmethode von Tetrakisaryloxyphthalocyaninatonicke(II).....	90
5.2.5. Darstellung von Tetrakisalkoxyphthalocyaninen.....	92
5.2.5.1. Darstellung von Tetracyclooctyloxyphthalocyanin (39).....	92
5.2.5.3. Darstellung von Tetrakisocetyloxyphthalocyanin (40).....	92
5.2.5.3. Darstellung von Tetrakis-(1S)-endo-(-)-bornyloxyphthalocyanin (38).....	93
5.3. Darstellung chemisch modifizierter HPLC-Phasen.....	94
5.3.1. Darstellung der Chinolinphase (44).....	94

5.3.1.1. 2-Chinolincarbonsäure-dimethylmethoxysilylbutyl-4-amid (55).....	94
5.3.1.2. Chinolinmodifiziertes Kieselgel (44).....	95
5.3.2. Darstellung der 2-Phenylchinolinphase (45).....	95
5.3.2.1. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäuredimethylmethoxysilylbutylamid (58).....	95
5.3.2.2. 2-Phenylchinolinmodifiziertes Kieselgel (45).....	96
5.3.3. Darstellung von Mononitrophenylchinolincarbonsäuren (47a, 47b).....	97
5.3.4. Darstellung der o-Nitrophenylchinolinphase (61).....	98
5.3.4.1. o-Nitrophenylchinolin-4-carbonsäuredimethylmethoxysilylbutylamid (59).....	98
5.3.4.2. Darstellung von o-nitrophenylchinolinmodifiziertem Kieselgel (61).....	99
5.3.5. Darstellung der p-Nitrophenylchinolinphase (62).....	99
5.3.5.1. p-Nitrophenylchinolin-4-carbonsäurebutyldimethylmethoxysilanamid (60).....	99
5.3.5.2. Darstellung von p-nitrophenylchinolinmodifiziertem Kieselgel (62).....	100
5.4. Packung der HPLC-Säulen.....	101
5.4.1. Analytischer Maßstab.....	101
5.4.2. Präparativer Maßstab.....	101
6. Literatur.....	102