

**Synthese und Eigenschaften  
alkyl- und alkoxy-substituierter  
Phthalocyanine**

**DISSERTATION**

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

1992

vorgelegt von  
**Michael Klaus Engel**

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1992

Dekan: Prof.Dr. Hartmut Stegmann

1.Berichterstatter: Prof.Dr.Dr.h.c. Michael Hanack  
2.Berichterstatter: Prof.Dr. Ernst Bayer

**Meinen Eltern und**  
**à mes amis en France,**  
qui m'ont accueilli très cordialement

Viens il me reste trois sous  
on va aller se les boire  
chez la mère Françoise.

Puis on ira manger  
des moules et puis des frites  
des frites et puis des moules  
et du vin de Moselle

Et si t'es encore triste...

Jacques Brel

## Inhaltsverzeichnis

<b>I.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.	Organisierte Phasen	1
2.	Phthalocyanine	2
3.	Phthalocyaninstrukturen	5
<b>II.</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>9</b>
<b>III.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>10</b>
1.	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktaalkylphthalocyanine	10
1.1.	Vorbemerkungen	10
1.2.	Molekülmodell	11
1.2.1.	Alkylkette	11
1.2.2.	Phthalocyanin	13
1.3.	Strukturmodell der flüssigkristallinen Phasen	14
1.4.	Strukturuntersuchung	18
1.4.1.	DSC (Differential Scanning Calometry)	19
1.4.2.	Röntgendiffraktion	23
1.4.3.	Kristalline Phasen der Oktaalkylphthalocyanine	24
1.4.4.	Flüssigkristalline Phasen der Oktaalkylphthalocyanine	28
1.4.4.1.	Hexagonale Indizierung	28
1.4.4.2.	Pseudohexagonale Indizierung	29
1.4.4.3.	Modell der flüssigkristallinen Phase	31
1.4.5.	Oktapentylphthalocyaninatokupfer	35
1.4.6.	Okta(2-ethyl)hexylphthalocyaninatokomplexe	37
2.	2,3,9,10,16,17,23,24- Oktahexoxymethylenphthalocyanine	39
3.	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktaalkoxysiliziumphthalocyanine	42
3.1.	Vorbemerkungen	42
3.2.	Synthese und Charakterisierung der Vorstufen	43
3.3.	Oktaalkoxyphthalocyanin	49
3.4.	Oktaalkoxyphthalocyaninatokupfer	49
3.5.	Synthese monomerer Oktaalkoxyphthalocyaninosiliziumkomplexe	49
3.5.1.	Dihydroxysubstituierte Siliziumphthalocyanine	50
3.5.2.	Disiloxysubstituierte Siliziumphthalocyanine	50
3.5.3.	Hydroxy-siloxy-substituierte Siliziumphthalocyanine	51

3.6.	Synthese von Oktaalkoxyphthalocyaninatooligosiloxanen	51
4.	NMR-Spektroskopie an Siliziumphthalocyaninen	56
4.1.	Vorbemerkungen	56
4.2.	<sup>1</sup> H-NMR	57
4.2.1.	Monomere Phthalocyaninatooligosiloxane	57
4.2.2.	Phthalocyaninatooligosiloxane	66
4.3.	<sup>13</sup> C-NMR	72
4.3.1.	Monomere Phthalocyaninatooligosiloxane	72
4.3.2.	Phthalocyaninatooligosiloxane	77
5.	Strukturen axial substituierter Phthalocyanine	79
5.1.	Dicke Schichten	79
5.1.1.	Vorbemerkungen	79
5.1.2.	Unsubstituierte Siliziumphthalocyanine	79
5.1.3.	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasubstituierte Siliziumphthalocyanine	81
5.1.3.1.	Dihydroxysubstituierte Siliziumphthalocyanine	81
5.1.3.1.1.	(H <sub>25</sub> C <sub>12</sub> O) <sub>8</sub> PcSi(OH) <sub>2</sub>	81
5.1.3.1.2.	(EthexO) <sub>8</sub> PcSi(OH) <sub>2</sub>	84
5.1.3.2.	Disiloxysubstituierte Siliziumphthalocyanine	85
5.1.3.2.1.	Plastische Kristalle	85
5.1.3.2.2.	C8phi, C8C6 und C12me	87
5.1.3.2.3.	C8me	88
5.1.3.2.4.	C12C6	89
5.2.	Dünne Schichten und host-guest Materialien	90
6.	Optische Spektroskopie an Siliziumphthalocyaninen	92
6.1.	Vorbemerkungen	92
6.2.	Absorptions- und Emissionsspektroskopie in Lösung	93
6.2.1.	Monomere Phthalocyanine	93
6.2.2.	Aggregate	102
6.2.2.1.	Exzitonenkonzept	106
6.2.3.	Dimere	109
6.3.	UV/VIS-Spektroskopie an Festkörpern und host-guest Materialien	119
6.4.	MCD-Spektroskopie	128
7.	Elektrochemische Untersuchungen	132
8.	IR-Spektroskopie	137
IV.	Zusammenfassung	142

V.	Experimenteller Teil	143
1.	Experimentelle Techniken	143
2.	Vorbemerkungen	148
3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	148
3.1.	1,2-Di(2-ethyl-hexoxy)benzol (2a)	148
3.2.	1,2-Dibrom-4,5-di(2-ethyl-hexoxy)benzol (3a)	149
3.3.	1,2-Dicyano-4,5-di(2-ethyl-hexoxy)benzol (5a)	150
3.4.	5,6-Di(2-ethyl-hexoxy)-1,3-diimino-1,3-dihydroisindol (6a)	151
3.5.	1,2-Dicyano-4,5-di(dodecyloxy)benzol (5b)	152
3.6.	5,6-Di(dodecyloxy)-1,3-diimino-1,3-dihydroisindol (6b)	153
4.	Darstellung der monomeren 2,3,9,10,16,17,23,24-Siliziumphthalocyanine	154
4.1.	Dihydroxy-octa(2-ethyl-hexoxy)-phthalocyaninatooligosiloxan (7a)	154
4.2.	Dihydroxy-octadodecyloxy-phthalocyaninatooligosiloxan (7b)	155
4.3.	Di(tert.-butyldimethylsiloxy)- octa(2-ethyl-hexoxy)-phthalocyaninatooligosiloxan (8a)	156
4.4.	Di(tert.-butyldimethylsiloxy)- octadodecyloxy-phthalocyaninatooligosiloxan (8b)	157
4.5.	Di(tri(n-hexyl)siloxy)-octa(2-ethyl-hexoxy)-phthalocyaninatooligosiloxan (9a)	159
4.6.	Di(tri(n-hexyl)siloxy)-octadodecyloxy-phthalocyaninatooligosiloxan (9b)	160
4.7.	Di(tert.-butyldiphenylsiloxy)- octa(2-ethyl-hexoxy)phthalocyaninatooligosiloxan (10a)	161
4.8.	Di(tert.-butyldiphenylsiloxy)- octadodecyloxy-phthalocyaninatooligosiloxan (10b)	162
4.9.	Di(tri(i-propyl)siloxy)-octa(2-ethyl-hexoxy)-phthalocyaninatooligosiloxan (11a)	162
4.10.	(Tert.-butyldimethylsiloxy)-hydroxy- octa(2-ethyl-hexoxy)phthalocyaninatooligosiloxan (12a)	163
5.	Darstellung oligomerer 2,3,9,10,16,17,23,24-Siliziumphthalocyanine	164
5.1.	Dihydroxy-octa(2-ethyl-hexoxy)-phthalocyaninatooligosiloxan	164
5.2.	Di(tert.-butyldimethylsiloxy)- octa(2-ethyl-hexoxy)phthalocyaninatooligosiloxan	165
6.	Versuch zur Darstellung von Dihydroxy- octa(dodecyloxy)phthalocyaninatooligosiloxan	167
VI.	Literatur	168