

**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. ^1H -NMR-Untersuchungen	23
3.3.2.4. ^1H -NMR-Daten	27
3.3.2.5. ^{13}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. ^1H -NMR-Spektroskopie	36
3.4.2.4. ^{13}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. ^1H -NMR-Spektroskopie.....	45
3.5.3.4. ^{13}C -NMR-Spektroskopie.....	47
3.5.3.5. ^{29}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}C -CP-MAS-Spektroskopie.....	49
3.5.4.3. ^{29}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}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