





**Neue Phthalocyanine des Titans:  
Synthese, Charakterisierung und  
Nichtlinear Optische Eigenschaften**

**Dissertation**

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

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

**2002**

vorgelegt von  
**Markus Barthel**

Tag der mündlichen Prüfung:	13.12.2001
Dekan:	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. M. Hanack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Häfeling

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M. Hanack angefertigt, dem ich für sein Interesse und seine Unterstützung herzlich danke.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Allgemeiner Teil .....</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phthalocyanine.....</b>	<b>2</b>
2.1	Synthesen der Phthalocyanine .....	3
2.2	Tetrasubstituierte Phthalocyanine .....	4
2.3	Das Phthalocyaninatotitan(IV)oxid.....	7
2.3.1	Historischer Überblick .....	7
2.3.2	Kristallstruktur des Phthalocyaninatotitan(IV)oxides.....	9
2.4	Der elektrophotographische Prozeß .....	10
2.4.1	Photoleitfähigkeit löslicher Titan(IV)-Phthalocyanine.....	12
2.4.2	Modell zur Photoleitfähigkeit .....	13
2.5	Axial substituierte Titanphthalocyanine .....	14
2.6	Elektronische Eigenschaften der Phthalo- und Naphthalocyanine .....	16
2.7	UV/Vis Spektroskopie an axial substituierten Titan(IV)-Phthalocyaninen.....	16
<b>3</b>	<b>Optical Limiting .....</b>	<b>18</b>
3.1	Grundlagen der nichtlinearen Optik.....	19
3.2	Auslöser für nichtlinear optisches Verhalten .....	21
3.3	Theorie des Optical Limiting .....	23
3.4	Nichtlinear optische Eigenschaften von Phthalocyaninen und Naphthalocyaninen..	27
<b>II</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>30</b>
<b>III</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>Vorbemerkungen.....</b>	<b>32</b>
4.1	Synthese und Charakterisierung von axial substituierten Titan(IV)- Phthalocyaninen (PcTiX, <b>3a-k</b> ) .....	33
4.1.1	IR spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen <b>3a-k</b> .....	36
4.1.2	UV/Vis spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen <b>3a-k</b> .....	38
4.2	Charakterisierung der Dimere <b>7a</b> und <b>7b</b> .....	40
4.3	EXAFS Strukturaufklärung an PcTiO ( <b>1</b> ), (Brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) <sup>9a</sup> und Bis-[phthalocyaninato titan(IV)]-1,2,4,5-benzotetrolat ( <b>7a</b> ) .....	43
4.3.1	Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur .....	43
4.3.2	Die EXAFS-Gleichung .....	45
4.3.3	Ergebnisse der Messungen für die Phthalocyanine <b>1</b> , (Brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) und <b>7a</b> .....	46

4.4	Synthese und Charakterisierung von <i>t</i> Bu <sub>4</sub> PcTiO ( <b>2</b> ), axial substituierten Titan(IV) Phthalocyaninen ( <i>t</i> Bu <sub>4</sub> PcTiX, <b>4a-i</b> ) und des dimeren Komplexes <b>8</b> .....	50
4.4.1	2,(3)-Tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV)oxid ( <b>2</b> ) .....	50
4.4.2	(Dithiobrenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4a</b> ) .	53
4.4.3	(Brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4b</b> ).....	56
4.4.4	(2,3-Naphthalindiolato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4c</b> )....	59
4.4.5	(4- <i>tert.</i> -Butyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninato- titan(IV) ( <b>4d</b> ).....	61
4.4.6	(4-Formyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninato titan(IV) ( <b>4e</b> ) .....	64
4.4.7	(4-[( <i>E</i> )-2-Carboxyethenyl]-1,2-benzdiolat)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4f</b> ) .....	67
4.4.8	(4-Cyanomethyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninato- titan(IV) ( <b>4g</b> ) .....	70
4.4.9	(4,5-Dicyano-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninato- titan(IV) ( <b>4h</b> ).....	73
4.4.10	(Tetrabrombrenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninato- titan(IV) ( <b>4i</b> ).....	75
4.4.11	Bis-[2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4- cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat ( <b>8</b> ).....	78
<b>5</b>	<b>Untersuchung des Optical Limiting Verhaltens von 4d, 4e und 4h .....</b>	<b>81</b>
5.1	Z-Scan Experimente.....	82
5.2	Ergebnisse der Z-Scan Messungen .....	87
5.3	Optical Limiting der Phthalocyanine <b>4d</b> , <b>4e</b> und <b>4h</b> .....	89
<b>IV</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>91</b>
<b>V</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b>Vorbemerkungen.....</b>	<b>94</b>
<b>7</b>	<b>Synthesen.....</b>	<b>96</b>
7.1	Synthesen der Ausgangsverbindungen .....	96
7.1.1	2,(3)-Tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV)oxid ( <b>2</b> ) .....	96
7.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der schwerlöslichen, axial substituierten Phthalocyanine <b>3a-k</b> .....	97
7.2.1	Darstellung von (Dithiobrenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3a</b> ) .....	98
7.2.2	Darstellung von (2,3-Naphthalindiolato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3b</b> ).....	98
7.2.3	Darstellung von (3,5-Di- <i>tert.</i> -butylbrenzkatecholato)phthalocyaninato titan(IV) ( <b>3c</b> ) .....	99
7.2.4	Darstellung von (3-Formyl-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3d</b> ) ...	99
7.2.5	Darstellung von (4-Formyl-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3e</b> ) .	100
7.2.6	Darstellung von (4-[ <i>E</i> -2-Carboxyethenyl]-1,2-benzendiolat)phthalocyaninato- titan(IV) ( <b>3f</b> ).....	100
7.2.7	Darstellung von (4-Carboxy-brenzkatecholato)phthalocyaninato- titan(IV) ( <b>3g</b> ).....	101



7.2.8	Darstellung von (4-Cyanomethyl-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3h</b> ).....	101
7.2.9	Darstellung von (4-Cyano-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3i</b> ) ...	102
7.2.10	Darstellung von (4,5-Dicyano-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3j</b> ).....	102
7.2.11	Darstellung von (Tetrabrombrenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) ( <b>3k</b> ).....	103
7.3	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der axial substituierten Phthalocyanine <b>4a-i</b> .....	103
7.3.1	Darstellung von (Dithiobrenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4a</b> ) .....	104
7.3.2	Darstellung von (Brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4b</b> ) .....	105
7.3.3	Darstellung von (2,3-Naphthalindiolato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4c</b> ).....	106
7.3.4	Darstellung von (4- <i>tert.</i> -Butyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4d</b> ) .....	107
7.3.5	Darstellung von (4-Formyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4e</b> ).....	108
7.3.6	Darstellung von (4-[ <i>E</i> -2-carboxyethenyl]-1,2-benzdiolato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4f</b> ).....	109
7.3.7	Darstellung von (4-Cyanomethyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4g</b> ) .....	110
7.3.8	Darstellung von (4,5-Dicyano-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4h</b> ).....	111
7.3.9	Darstellung von (Tetrabrombrenzkatecholato)-2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV) ( <b>4i</b> ) .....	112
7.4	Darstellung der dimeren Komplexe <b>7a-b</b> und <b>8</b> .....	113
7.4.1	Darstellung von Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-1,2,4,5-benztetrolat ( <b>7a</b> ).....	113
7.4.2	Darstellung von Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat ( <b>7b</b> ) .....	113
7.4.3	Darstellung von Bis-[2,(3)-tetra- <i>tert.</i> -butylphthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat ( <b>8</b> ).....	114
<b>VI</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>116</b>



## Verwendete Abkürzungen

A	Apertur(blende)
Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
$\alpha_{NL}$	nichtlinearer Brechungsindex
ber.	berechnet
br	breit (NMR und IR)
BP	Biphenyldioxy
c	Konzentration
$\chi$	Suszeptibilität
D	Detektor; Debye (Einheit des elektrischen Dipolmoments)
d	Dublett (NMR); Tag(e)
DBU	1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFWM	Degenerate Four Wave Mixing, entartete Vierwellenmischung
dib	1,4-Diisocyanobenzol
$\delta$	Chemische Verschiebung
E	Energie; Energie des einfallenden Photons [J]; Energie der Absorptionskante [J] (EXAFS)
EA	Elementaranalyse
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic Generation
EI	Elektronenstoßionisation
esu	Elektrostatische Einheit
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
F	(Energie-) Fluß; Fluoreszenz
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Felddesorption
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunde(n); Planck'sche Konstante [Js]
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I	Intensität
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
$k$	Photoelektronenwellenvektor [ $m^{-1}$ ]
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
L	Linse; effektive Weglänge; Lösungsmittel (NMR)
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
$\lambda$	Wellenlänge
M	Metall; Molekulation (MS)
m	Multiplett (NMR); mittel (IR)
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons [kg]
m/z	Masse bezogen auf die Ladung
max.	maximal; (Peak-)Maximum
Me	Methyl

---

MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
N	Teilchenzahl(dichte); Koordinationszahl
Nc	Naphthalocyanin
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	Kernmagnetische Resonanz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
OD	Optische Dichte
org.	organisch
$\omega$	Frequenz einer elektromagnetischen Welle
Pc	Phthalocyanin
PcH <sub>2</sub>	(metallfreies) Phthalocyanin
PcM	Metall-Phthalocyanin
PE	Phthalester
Ph	Phenyl; Phosphoreszenz
ppm	parts per million
pyz	Pyrazin
q	Quartett (NMR)
r	Absorber-Rückstreuer-Abstand (EXAFS)
R	Substituent; Referenz
RSA	Reverse Saturable Absorption, umgekehrt sättigbare Absorption
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR); stark (IR)
s.	siehe
S	Singulettzustand; Signal
S.	Seite
SA	Saturable Absorption, sättigbare Absorption
sh	Schulter (UV/Vis und IR)
SHG	Second Harmonic Generation
Smp.	Schmelzpunkt
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt; Debye-Waller-Faktor (EXAFS)
T	Temperatur; Triplettzustand; Transmission
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
THG	Third Harmonic Generation
tz	tetrazen
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
vib.	Schwingung
Vis	Sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
vR	Relaxation der Schwingungszustände
vs	sehr stark (IR)
vw	sehr schwach (IR)
w	schwach (IR)
Zers.	Zersetzung

# I Allgemeiner Teil

## 1 Einleitung

Innerhalb der letzten Jahre ist das Interesse und damit die Zahl der Arbeitsgruppen und Forschungsinstitute, die sich eingehend mit den nichtlinear optischen Eigenschaften von organischen Verbindungen beschäftigen, kontinuierlich gestiegen. Vor allem die Substitution elektronischer Bauteile durch leistungsfähigere, rein optische, elektrooptische und optomechanische Bauteile steht im Vordergrund der Anstrengungen. So können zum Beispiel die Verarbeitung, die Speicherung und der Transport von Daten in der Informationstechnologie durch optische Prozesse entscheidend verbessert werden, wenn man nichtlinear optische Phänomene zur Veränderung der Amplitude, Phase, Polarisation oder Richtung von Lichtstrahlen ausnutzt.

Eine der interessantesten Anwendungen der nichtlinearen Optik (NLO) ist das Optical Limiting. Hierbei nutzt man die Eigenschaft eines Materials, eine bei steigender Bestrahlungsintensität abnehmende Lichtdurchlässigkeit zu zeigen. Dieses Material begrenzt den transmittierten Energiefluß ( $F$  in  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) bzw. die Intensität ( $W/\text{cm}^2$ ) eines Laserstrahls aufgrund eines intensitätsabhängigen Ansprechens unter einen Maximalwert, bei normalen Lichtintensitäten folgt die Transmission aber weiterhin dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Dieser Effekt wurde bei einer Vielzahl von organischen und metallorganischen Materialien festgestellt, wie z.B. bei Phthalocyaninen<sup>1</sup>, Porphyrinen<sup>2</sup>, Naphthalocyaninen<sup>3</sup>, organometallischen Clusterverbindungen<sup>4</sup> und anderen Substanzen<sup>5</sup>. Zur Herstellung einsatzfähiger Optical Limiter haben sich Phthalocyanine<sup>1c,6,7</sup> als geeignet erwiesen, da sie aufgrund ausgedehnter  $\pi$ -Elektronendelokalisation große optische Nichtlinearitäten zeigen. Durch axiale Substitution derivatisierte Phthalocyaninsysteme zeigen in vielen Fällen noch größere NLO Eigenschaften, diese Optimierungsmöglichkeit hat schon bei Indium(III) Phthalocyaninen beachtlichen Erfolg erzielt.

Ein weiteres vielversprechendes System sind Titan(IV)oxid Phthalocyanine<sup>8</sup>. Sie bieten eine einfache Möglichkeit<sup>9</sup> mit Chelatliganden axial substituiert zu werden. Gelingt es nun, dieses System in punkto Zugänglichkeit, Stabilität und in ihren nichtlinear-optische Eigenschaften zu optimieren, wären damit sicherlich ausgezeichnete organische Optical Limiter zugänglich.

## 2 Phthalocyanine

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen unkomplexierten Phthalocyaninen ( $\text{PcH}_2$ ) und metallkomplexierten Phthalocyaninen ( $\text{PcM}$ ), welche beide seit ihrer Entdeckung<sup>10,11,12</sup> Anfang des 20. Jahrhunderts ausgiebig erforscht und untersucht<sup>13</sup> wurden.

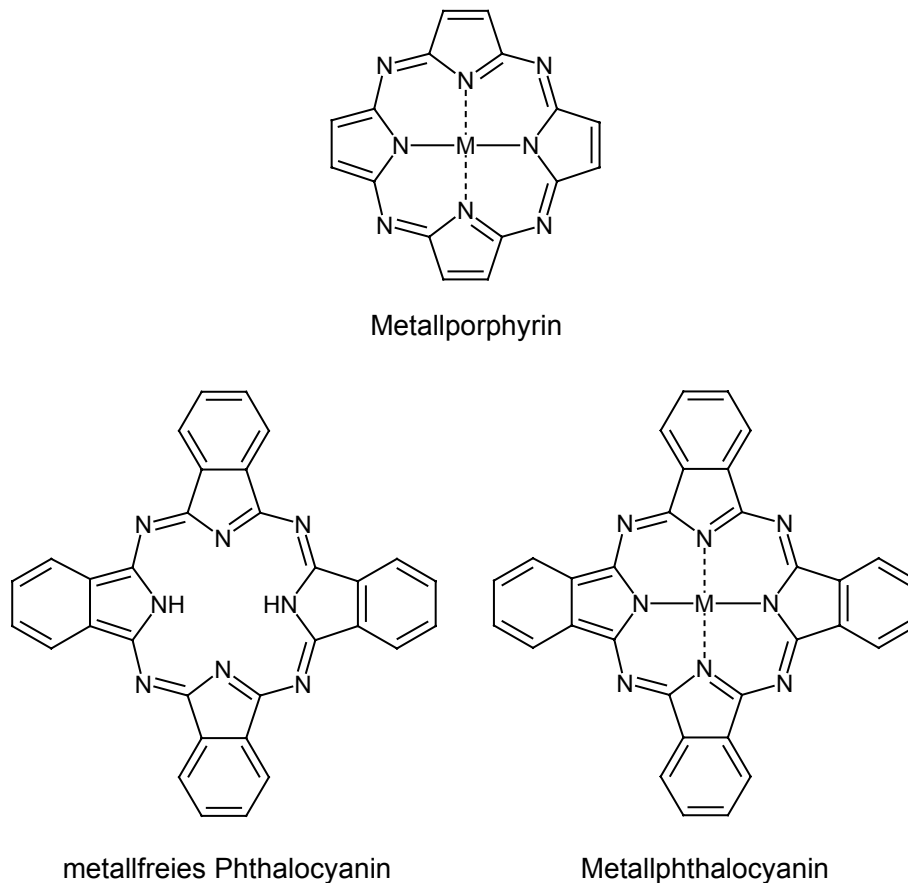


Abbildung 1: Metallporphyrin, metallfreies und metallkomplexiertes Phthalocyanin

Das Phthalocyaninsystem ist ein planarer, durchkonjugierter  $18 \pi$ -Elektronenheteroaromat. Es besteht aus vier Isoindolenineinheiten, die in 1- und 3- Stellung über Azabrücken cyclisch verknüpft sind. Seine strukturelle Verwandtschaft zum häufig in der Natur vorkommenden Porphyrinsystem zeigt sich auch in der formalen Bezeichnung als Tetrabenzotetraazaporphyrin.

Bei den Phthalocyaninen handelt es sich um rein synthetische Produkte, deren ursprüngliche Bedeutung viele Jahre ausschließlich auf ihrer Verwendung als stabile, organische und

lichtechte Pigmente für Lacke und Textilien beruhte<sup>14</sup>. Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften werden Phthalocyanine als aktive Elemente in optischen Begrenzern ('Optical Limiting') und anderen nichtlinearen Bauelementen verwendet<sup>1a</sup>, sie dienen als Flüssigkristalle<sup>15</sup>, als optische Datenspeicher<sup>16</sup>, photoleitfähige Verbindungen<sup>17</sup> oder werden in der photodynamischen Krebstherapie<sup>18</sup> (PDT) verwendet.

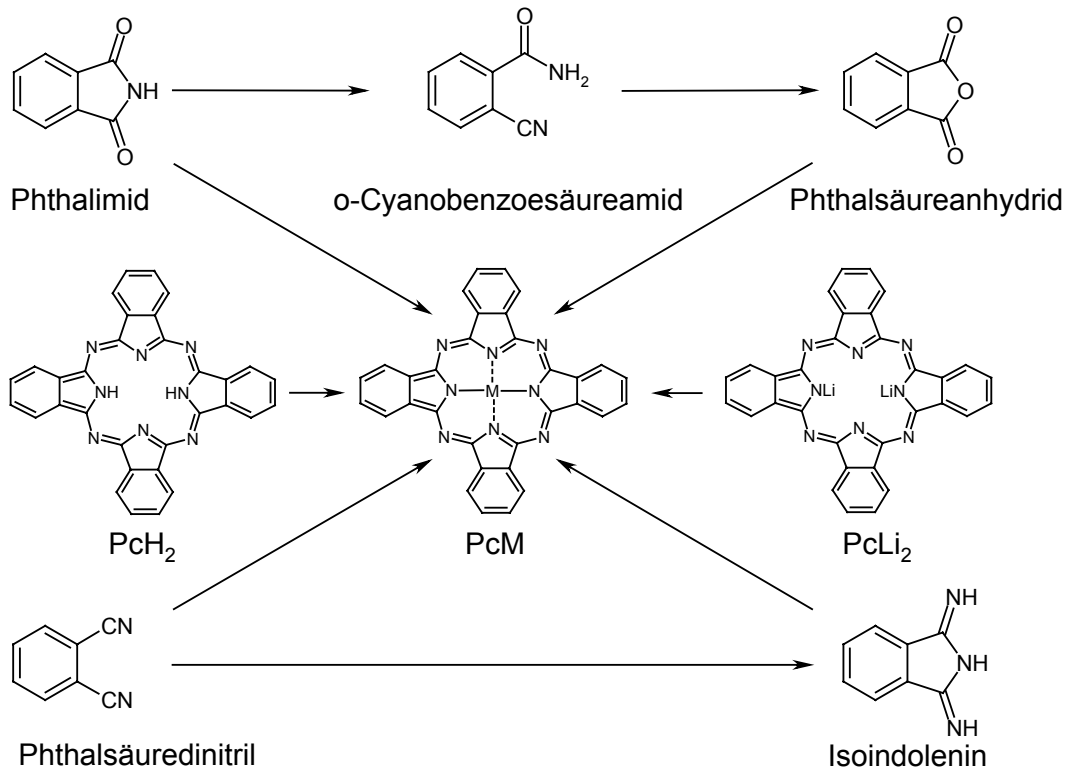
All diese Verwendungsmöglichkeiten beruhen auf der Absorption von Licht, aber auch aufgrund ihrer Redoxeigenschaften finden Phthalocyanine ausgedehnte Verwendung, z.B. als heterogene Katalysatoren, Elektrodenmaterialien, elektrochrome Schaltungen<sup>19,20</sup>, Sensibilisatoren in Photoredoxprozessen und in photovoltaischen Zellen<sup>13,21,22</sup>. Darüber hinaus sind sie für die antistatische Ausrüstung von Kunststoffen und als chemische Sensoren von Interesse.

Im festen Zustand verhalten sich Phthalocyanine wie organische Halbleiter<sup>20,23</sup>. Der grundlegende Unterschied zu anorganischen Halbleitern wie z.B. Cu<sub>2</sub>S besteht in der geringeren Bindungsstärke zwischen den einzelnen Makrozyklen des organischen Halbleiters.

## 2.1 Synthesen der Phthalocyanine

Es sind inzwischen über siebenzig unterschiedliche Elemente als Zentralatom in Phthalocyaninkomplexen verwendet worden. Durch diese Variationen ist unter anderem eine Kontrolle des Oxidationspotentials möglich, was zu vielen verschiedenen elektrischen Eigenschaften führt.

Die allgemeinen Darstellungsmöglichkeiten von Phthalocyaninen sind in Schema 1 gezeigt<sup>14</sup>. Die meisten Phthalocyanine können durch Umsetzung der entsprechend substituierten Phthalonitrile und der korrespondierenden Metalle oder Metallsalze in hochsiedenden Lösungsmitteln wie 1-Chlornaphthalin, Chinolin und hochsiedenden Alkoholen dargestellt werden. Von den Phthalsäurederivaten setzt man am häufigsten Isoindolenine ein, daneben gibt es auch Synthesewege in denen *ortho*-Cyanobenzoesäureamid, Phthalimid oder Phthalsäureanhydrid verwendet werden. Die Phthalocyaninatometallate werden aber auch durch nachträgliche Insertion des Metalls oder des Metallsalzes in das PcH<sub>2</sub> erhalten. Eine milde Methode um Phthalocyaninmetallkomplexe in guten Ausbeuten zu erhalten besteht darin, das substituierte Phthalonitril mit Metallsalzen in einem Alkohol wie zum Beispiel 1-Pentanol in Anwesenheit von DBU umzusetzen<sup>24,25</sup>.



Schema 1: Syntheseschema zur Darstellung von Phthalocyaninen

Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln bereitet die Reinigung von peripher unsubstituierten Phthalocyaninen oftmals beträchtliche Schwierigkeiten. Lösliche Verunreinigungen lassen sich durch Extraktion mit Aceton, Ether oder Alkoholen bzw. durch Auskochen mit Säuren oder Laugen entfernen. Als wirksame Reinigungsmethode erweist sich die Sublimation im Hochvakuum bei Temperaturen um 400°C. Ein charakteristisches Merkmal der Phthalocyanine ist ihre chemische und thermische Stabilität. Peripher unsubstituierte Phthalocyanine sind unter Luftausschluß bis ca. 500°C stabil und gegen Säuren und Laugen beständig<sup>26</sup>.

## 2.2 Tetrasubstituierte Phthalocyanine

Bei den tetrasubstituierten Phthalocyaninen handelt es sich um lösliche Systeme. Tertiärbutylgruppen und Trimethylsilylgruppen haben sich zur Verbesserung der Löslichkeit bei tetrasubstituierten Phthalocyaninen als besonders wirksam erwiesen. Die *tert.*-Butyl substituierten Phthalocyanine<sup>27,28</sup> wurden mit Zentralmetallen der IV. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) hergestellt und in die  $\mu$ -oxo<sup>29</sup>, bzw.  $\mu$ -(C≡C)<sup>(2-)</sup><sup>30</sup> verbrückten löslichen Oligomere überführt. Zudem wurden Oligomere des Typs [(*t*Bu)<sub>4</sub>PcFe(L)]<sub>n</sub> (L = dib, me<sub>4</sub>dib, me<sub>2</sub>pyNC,



pyz)<sup>31,32</sup> und [(*t*Bu)<sub>4</sub>PcRu(L)]<sub>n</sub> (L = dib, me<sub>4</sub>dib)<sup>33</sup> synthetisiert<sup>20</sup>. Mittlerweile wurde eine beträchtliche Anzahl an Substituenten verwandt, wie z.B. Ethyl-<sup>34</sup>, Phenyl-<sup>35</sup>, Perfluoralkyl-<sup>36</sup>, Alkoxy-<sup>37</sup>, Carboxy-<sup>38</sup>, Cyano-<sup>39</sup>, Nitro-<sup>40</sup>, N,N-Dimethylamino-<sup>41</sup> und Sulfo-gruppen<sup>20,42</sup>. Die verschiedenen Substituenten lassen eine Steuerung der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zu. Mit Alkyl- und Alkoxygruppen wird eine gute Löslichkeit in Chloroform, Dichlormethan, Toluol, n-Hexan oder Tetrahydrofuran erreicht. Werden Carboxy-, Amino- oder Sulfogruppen an das Ringsystem eingeführt, so wird die Löslichkeit in polaren Solventien wie Methanol, Aceton oder sogar Wasser erhöht.

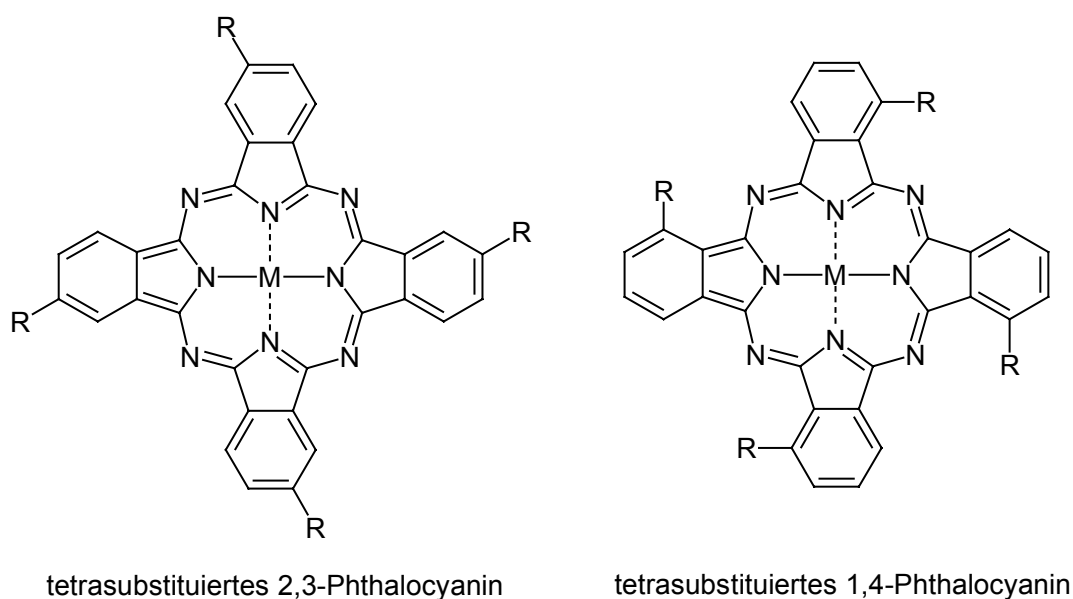
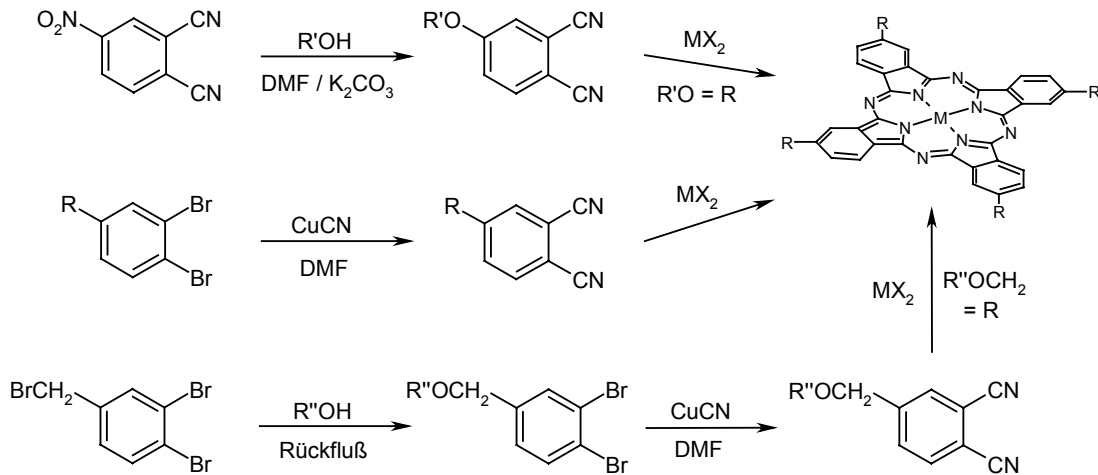


Abbildung 2: tetrasubstituierte Phthalocyanine (jeweils das C<sub>4h</sub> Isomer)

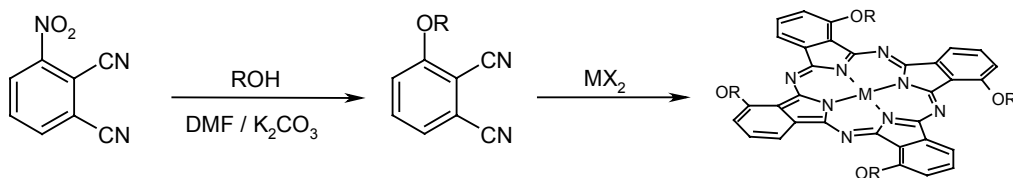
Tetrasubstituierte 2,3-Phthalocyanine (s. Abbildung 2) werden aus 4-substituierten Phthalonitrilen hergestellt und tetrasubstituierte 1,4-Phthalocyanine synthetisiert man aus 3-substituierten Phthalonitrilen (s. Schema 2). Monosubstituierte Phthalonitrile ergeben immer eine Mischung aus vier Konstitutionsisomeren, die in Abbildung 3 dargestellt sind. Dort sind zwar nur die 2,(3)- Isomere gezeigt, die 1,(4)- Isomere führen zu einem ähnlichen Ergebnis.

1,4-tetrasubstituierte Phthalocyanine sind leichter zu trennen als die 2,3-tetrasubstituierten Phthalocyanine, weil sie sich durch stärkere sterische Wechselwirkungen auszeichnen. Dieser Effekt macht sich besonders beim D<sub>2h</sub>-Isomer bemerkbar, da sich die Substituenten hier nicht mehr in der Ebene des Makrozyklus befinden, sondern einer darüber und einer darunter liegt<sup>43</sup>. Deshalb sind unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Konstitutionsisomeren und der stationären Phase der Säule denkbar.

## 2,(3)- tetrasubstituierte Phthalocyanine



## 1,(4)- tetrasubstituierte Phthalocyanine



Schema 2: Synthesen tetrasubstituierter Phthalocyanine

Zusätzlich zum Einfluß der Substituenten auf die Löslichkeit muß bedacht werden, daß die Symmetrie ebenfalls die Löslichkeit beeinflusst. Generell läßt sich feststellen, daß tetraalkylsubstituierte Phthalocyanine besser löslich sind als oktasubstituierte. Dabei ist wahrscheinlich, daß drei Faktoren eine Rolle spielen. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den tetrasubstituierten Phthalocyaninen um ein Isomergemisch. Der Ordnungsgrad im festen Zustand ist dadurch geringer als bei den symmetrisch substituierten Makrozyklen mit acht aliphatischen Resten. Eine Überwindung des festen Aggregatzustandes sollte daher leichter möglich sein. Zum anderen weist durch die unsymmetrische Anordnung der vier Substituenten im Makrozyklus der Phthalocyaninring ein Dipolmoment auf. Der dritte Grund ist die Wechselwirkung der Substituenten bei Oktasubstitution untereinander. Dabei können sie sich so nahe kommen, daß ihre Wechselwirkung untereinander (sowohl intra- als auch intermolekular) jene mit dem Lösungsmittel zurückdrängen können und dadurch die Solvation erschwert wird. Die beiden ersten Faktoren erklären auch das Löslichkeitsverhalten von Isomeren. Die reinen Isomere sind schlechter löslich als ihr Gemisch, wobei das  $C_{4h}$ -Isomer erwartungsgemäß die schlechteste Löslichkeit aufweist<sup>44</sup>.

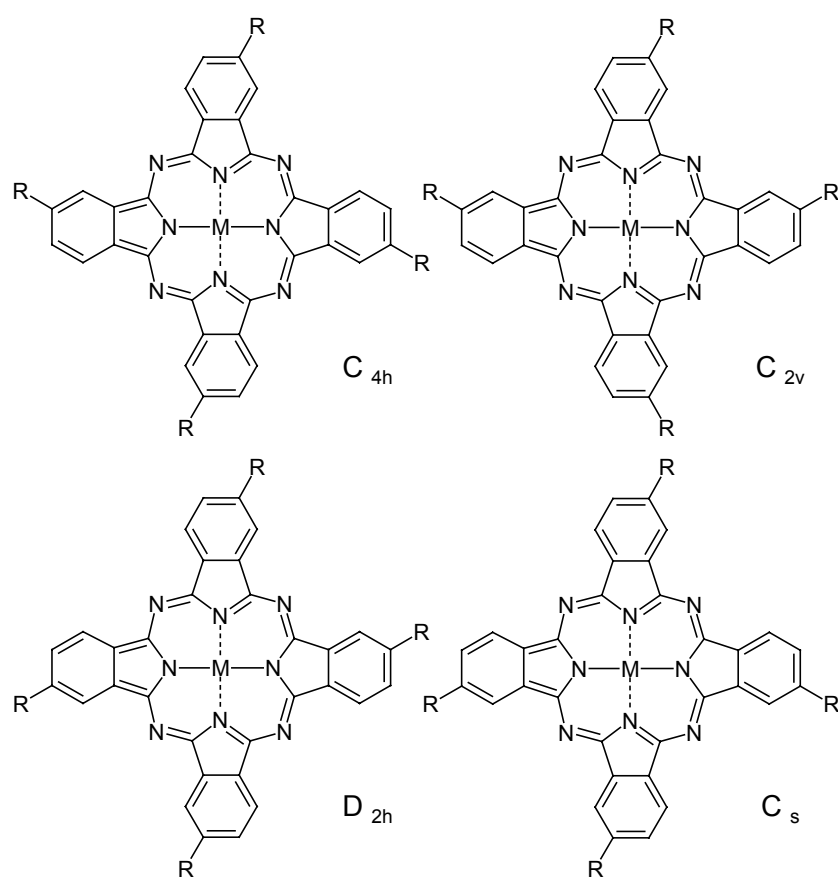


Abbildung 3: Konstitutionsisomere des 2,3-tetrasubstituierten Phthalocyanins

Eine vollständige Trennung aller vier Konstitutionsisomere tetrasubstituierter 2,(3)-alkoxy Phthalocyanine (M = InCl, Ni, Zn) gelang erstmals auf einer  $C_{30}$  HPLC Phase, im Stopped-Flow Experiment konnten alle vier Isomere mittels gekoppelter NMR-Spektroskopie identifiziert werden<sup>45</sup>.

## 2.3 Das Phthalocyaninatotitan(IV)oxid

### 2.3.1 Historischer Überblick

Das unsubstituierte Phthalocyaninatotitan(IV)oxid (**1**) wurde 1965 erstmalig von *Block* und *Meloni*<sup>46</sup> durch Erhitzen von Phthalonitril mit Titan(III)chlorid in 1-Chlornaphthalin dargestellt. 1985 stellten *Ercolani et al.*<sup>9a</sup> eine neue Synthesemöglichkeit vor, nämlich die Verwendung von Titan(IV)chlorid statt wie bisher  $TiCl_3$ . Der Vorteil dieser Methode ist

einerseits die leichtere Handhabung von  $\text{TiCl}_4$ , andererseits die geringeren Kosten. *Pac et al.*<sup>47</sup> stellten 1995 eine weiter verbesserte Darstellungsmethode von  $\text{PcTiO}$  vor, bei der Phthalonitril mit  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  in 1-Pentanol umgesetzt wird. Die Vorteile dieser Methode sind hohe Reinheit, sehr gute Ausbeute und die einfache Aufarbeitung von  $\text{PcTiO}$  (**1**).

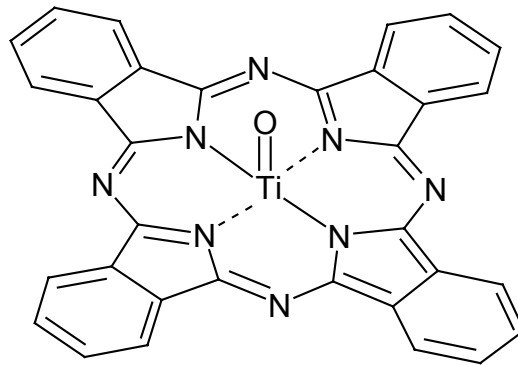


Abbildung 4: Phthalocyaninatotitan(IV)oxid (**1**)

*Kobel*<sup>48</sup> versuchte 1980 vergeblich, über die  $\text{PcTiCl}_2$ - Zwischenstufe  $\text{Ti}-\sigma$  verbrückte Komplexe zu synthetisieren, es wurde ausschließlich  $\text{PcTiO}$  erhalten. Dabei handelte es sich nicht um ein  $\mu$ -oxo verknüpftes Polymer. Die Leitfähigkeit wurde auf  $10^{-10}$  S/cm bestimmt, die genauen Kristalldaten wurden von *Hiller*<sup>49</sup> ermittelt.

1987 wurde die Photoleitfähigkeit erstmals von *Klofta*<sup>50</sup> beschrieben. In einer japanischen Patentschrift<sup>51</sup> wurden 1990 die photoelektrischen Eigenschaften von  $\text{PcTiO}$  festgehalten. Als Ladungserzeuger wird diese Verbindung seit 1991 in Photokopierern eingesetzt. Über den Mechanismus der Photoleitfähigkeit ist bislang noch wenig genaues bekannt. Es wird von verschiedenen Autoren berichtet, daß die Photoleitfähigkeit des Phthalocyaninatotitan(IV)oxides (**1**) von der Kristallstruktur abhängig ist. Liegt die Substanz amorph vor, so ist sie kaum photoleitend, nur die kristallinen Modifikationen besitzen diese Eigenschaft<sup>52</sup>. Als Beweis werden Messungen der Photoleitfähigkeit der verschiedenen Phasen aufgeführt, wobei jedoch der Absolutwert des Photostroms der einzelnen Phasen nicht angegeben wird. So kann keine Aussage darüber gemacht werden, wie hoch der Photostrom tatsächlich ist. *Popovic*<sup>53</sup> beschreibt, daß reversibel adsorbierte Wassermoleküle den Photostrom ansteigen lassen und dabei die Fluoreszenzintensität verringern.

Würden axial substituierte Titanphthalocyanine mit unterschiedlichen Substituenten (sowohl axiale als auch periphere) ebenfalls photoelektrische Eigenschaften besitzen, wäre dies von Interesse, da diese Verbindungsklasse gegenüber unsubstituierten  $\text{PcTiO}$  doch große Vorteile

hat. Während Titanoxophthalocyanin schwierig zu reinigen ist (fraktionierte Sublimation für höchste Reinheit), stünde den substituierten Verbindungen die bekannte Palette von Reinigungsverfahren zur Verfügung. Die Substanzen könnten somit mit geringem Aufwand weit besser gereinigt werden, auch könnten durch Spin-Coating dünne Filme erzeugt werden<sup>8d,e</sup>.

### 2.3.2 Kristallstruktur des Phthalocyaninatotitan(IV)oxides

In einem engen Zusammenhang mit der Kristallstruktur steht die Absorption von Licht, die wiederum die entscheidende Eigenschaft für viele Anwendungen von Phthalocyaninen darstellt<sup>54</sup>. Auch die photoelektrischen Eigenschaften hängen grundlegend von der Festkörperstruktur ab<sup>55</sup>. Dies wird besonders deutlich am Beispiel des PcTiO (**1**), da nur die monokline Modifikation dieser Verbindung als Photoleiter verwendet wird. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass diese Phase ein Absorptionsmaximum um 850 nm besitzt, und damit mit der Emissionswellenlänge von GaAs-Festkörperlasern (780-850 nm) weitgehend übereinstimmt. Die trikline Modifikation hingegen absorbiert bei ca. 650 nm am stärksten, und ist dadurch als Photoleiter in Verwendung mit GaAs-Festkörperlasern unbrauchbar (s. Abbildung 5).

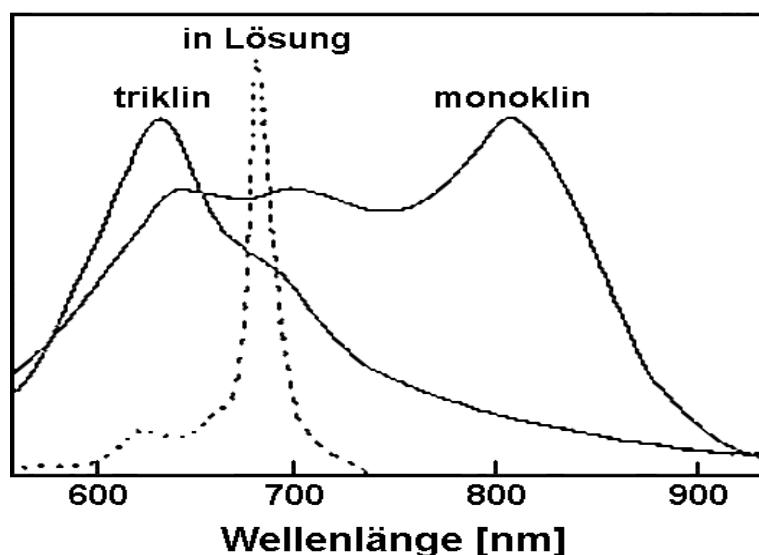


Abbildung 5: Festkörper UV/Vis Spektren der triklinen und monoklinen Phase von PcTiO (**1**) und UV/Vis Spektrum von PcTiO (**1**) in Lösung

Die Kristallstruktur von PcTiO wurde durch *Hiller*<sup>49</sup> aufgeklärt. Es wurden zwei verschiedene Modifikationen, nämlich eine monokline (Phase 2) und eine trikline (Phase 1) gefunden, wobei

mittlerweile weitere Kristallmodifikationen dargestellt und untersucht worden sind<sup>56</sup>, analog zu den verschiedenen Modifikationen des PcVO<sup>57</sup>.

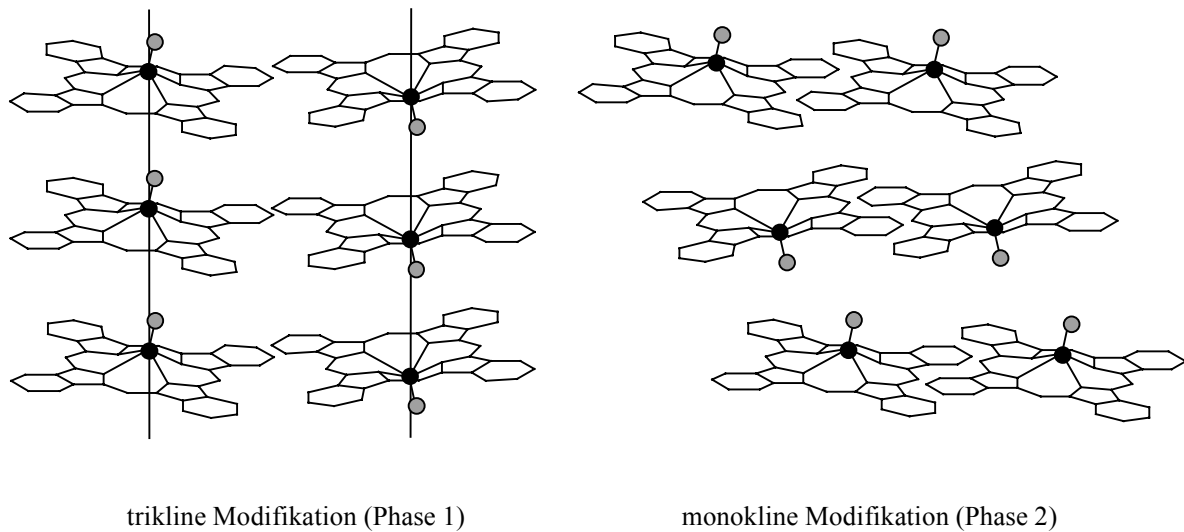


Abbildung 6: trikline und monokline Modifikation von Phthalocyaninatotitan(IV)oxid (1)

Die Struktur des einzelnen Phthalocyaninatotitan(IV)oxid (1) stellt sich wie folgt dar: Das Titanatom liegt außerhalb der Ringebene; es ist 70 pm in Richtung des Sauerstoffatoms verschoben. So entsteht eine quadratisch-pyramidale Anordnung der inneren Stickstoffatome und des Sauerstoffatoms, die Phenylringe sind leicht nach unten gewinkelt. Der Abstand zwischen dem Titan- und dem Sauerstoffatom beträgt im Mittel 164 pm und deutet auf einen hohen  $\pi$ -Bindungsanteil hin.

Bei den substituierten Systemen wird von der gleichen Anordnung der inneren Atome, vor allem der Titanoxogruppierung ausgegangen, da bei anderen Systemen z.B. PcNi oder PcPb auch kein Unterschied zwischen unsubstituierten und substituierten Spezies auftritt.

## 2.4 Der elektrophotographische Prozeß

Beim Photokopiervorgang wird die Vorlage von einer starken Lichtquelle beleuchtet. An den dunklen Stellen wird das Licht absorbiert, die weißen Stellen reflektieren das Licht. Das reflektierte Licht wird über ein Spiegelsystem auf den Photoleiter gelenkt. Die Oberfläche des Photoleiters wurde zuvor durch Anlegen einer Hochspannung (A) aufgeladen. An den nun belichteten Stellen wird der Photoleiter entladen (B). Hierbei übernimmt das PcTiO (1) die Funktion des lichtempfindlichen Ladungserzeugers. Die Anziehungskräfte zwischen den nichtentladenen Stellen des Photoleiters und den elektrostatisch entgegen-gesetzt geladenen

Tonerpigmenten sorgen nun dafür, daß die Tonerpigmente auf den Photoleiter überspringen. Das zuvor “latente elektrostatische Bild“ wird nun sichtbar gemacht (C). Im letzten Schritt des Kopierprozesses wird der Toner durch Anlegen einer Gegenspannung auf das Papier übertragen (D) und auf diesem z.B. durch Druck oder Hitze fixiert. Anschließend wird der Photoleiter gereinigt und steht für einen neuen Arbeitszyklus bereit.

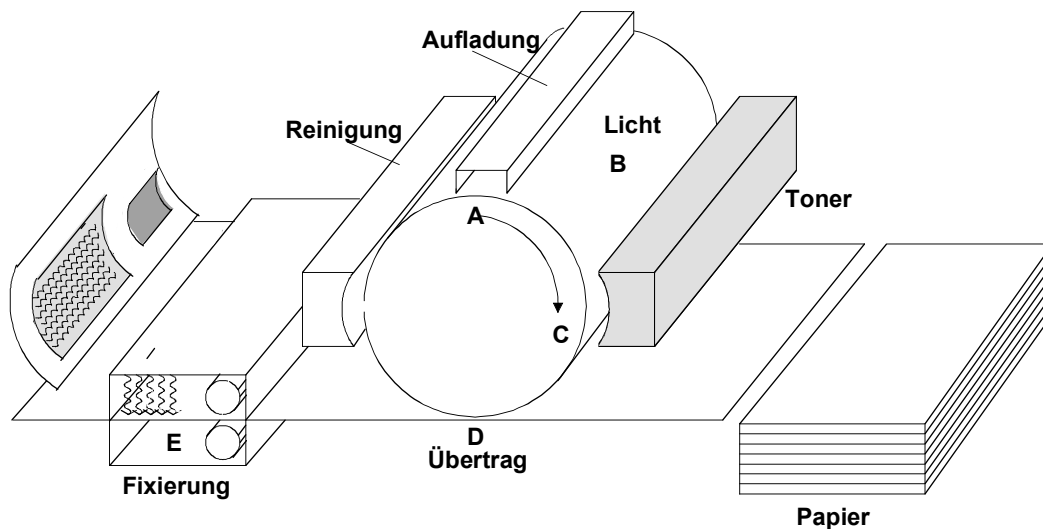


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Photokopierers

In Abbildung 8 ist die Entwicklung des latenten elektrostatischen Bildes in Vergrößerung am Beispiel eines Negativ-Toners gezeigt. Toner und Carrier (geeigneter Reibungspartner) werden durch die rotierende Magnetbürste innig miteinander vermischt und laden sich dabei elektrostatisch entgegengesetzt auf. Gleichzeitig bringt die Magnetbürste den Toner schaufelradartig an den Photoleiter heran. Die Anziehungskräfte zwischen der elektrostatischen Ladung auf der Photoleitertrommel und den entgegengesetzt aufgeladenen Tonerteilchen sorgt dafür, daß das Tonerpulver auf die Trommel überspringt. Das Latent elektrostatische Bild ist nun sichtbar.

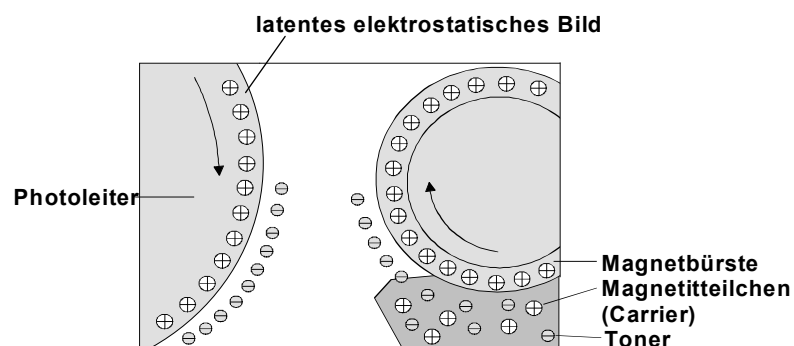


Abbildung 8: Entwicklung des latenten elektrostatischen Bildes

Ganz ähnlich wie Photokopierer arbeiten Laserdrucker. Die Lichtquelle ist ein elektronisch modulierter Laserstrahl, der an Stelle des reflektierten Lichts bei Photokopieren den Photoleiter entlädt. Laserdrucker arbeiten nach dem Umkehrverfahren: Photoleiter und Tonerpigmente sind gleichsinnig aufgeladen, durch gezielt angelegte Spannung werden die Tonerpigmente auf die durch den Laserstrahl entladenen Stellen der Photoleiteroberfläche herübergezogen<sup>58</sup>.

#### 2.4.1 Photoleitfähigkeit löslicher Titan(IV)-Phthalocyanine

Von *Haisch*<sup>8a,d</sup> wurden erstmalig lösliche, peripher substituierte Phthalocyaninatotitan(IV)oxide dargestellt, um zu überprüfen ob diese Systeme, die ebenfalls amorph vorliegen, photoelektrische Eigenschaften besitzen. Um eine Aussage darüber machen zu können, ob und wie stark photoleitend substituierte Phthalocyaninatotitan(IV)oxide sind, wurde das unsubstituierte  $\text{PcTiO}$  (**1**) mit der oktaheptylsubstituierten Verbindung  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{PcTiO}$  verglichen. Bei dieser Messung wurde darauf geachtet, daß unter vollkommenem Sauerstoffausschluß, d.h. in einer gesättigten Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde, da das Verhältnis zwischen Photo- und Dunkelstrom von der Sauerstoffzufuhr abhängt. Bei  $\text{PcTiO}$  (**1**) sind die Absolutwerte des Dunkelstroms und des Photostroms um ca. vier bzw. drei Zehnerpotenzen größer. Das Verhältnis zwischen Photo- und Dunkelstrom ist bei der substituierten Verbindung, mit einem Verhältnis  $I_{\text{Ph}}/I_{\text{D}}$  von ca. 18 deutlich größer als bei der unsubstituierten Verbindung, welche ein Verhältnis von  $I_{\text{Ph}}/I_{\text{D}}$  von ca. 6 aufweist<sup>8d,e</sup>.

Um zu beweisen, daß die gefundene Photoleitfähigkeit der untersuchten Verbindung  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{PcTiO}$  zuzuschreiben ist und nicht von irgendwelchen Zersetzungsprodukten herrührt, wurden Photoaktionsspektren aufgenommen. Hierbei wird der gemessene Photostrom in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge aufgezeichnet. Im Idealfall stimmt das Photoaktionsspektrum mit dem Festkörper UV/Vis Spektrum überein. Als Ergebnis erhielt man sehr ähnliche Spektren, die den Schluß zuließen, daß die Absorption des aufgedampften Phthalocyanins  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{PcTiO}$  für den Photostrom verantwortlich ist.

Nach den Ergebnissen von *Haisch*<sup>8a</sup> in Zusammenarbeit mit *Egelhaaf*, wurde der Entschluß gefaßt, weitere alkylsubstituierte Phthalocyaninatotitan(IV)oxide darzustellen, diesmal aber mit weiter verkürzten Resten, um der besseren Photoleitfähigkeit des unsubstituierten näherzukommen, ohne aber auf die Vorteile der Löslichkeit verzichten zu wollen. Um diese Behauptung zu stützen wurden weitere alkylsubstituierte Systeme, nämlich oktasubstituierte



n-Propyl, n-Butyl und n-Pentyl- Titanoxophthalocyanine, von *Winter*<sup>8b</sup> synthetisiert. Als Ergebnisse wurden folgende in Tabelle 1 dargestellte Daten erhalten<sup>8d</sup>.

Verbindung	PcTiO (1)	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>8</sub> PcTiO	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>8</sub> PcTiO	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>8</sub> PcTiO	(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ) <sub>8</sub> PcTiO
Dunkelstrom [S/cm]	1.08·10 <sup>-7</sup>	2·10 <sup>-12</sup>	8·10 <sup>-12</sup>	2·10 <sup>-12</sup>	4·10 <sup>-11</sup>
Photostrom [S/cm]	6.49·10 <sup>-7</sup>	3·10 <sup>-11</sup>	1·10 <sup>-10</sup>	4·10 <sup>-11</sup>	7·10 <sup>-10</sup>
Verhältnis I <sub>ph</sub> /I <sub>D</sub>	6	15	12.5	20	17.5

Tabelle 1: Ausgewählte Verbindungen und zugehörige Werte von Dunkel- und Photostrom

Diese Synthesestudien wurden von *Winter*<sup>8c,e</sup> intensiviert und es wurden weitere lösliche alkyl-, fluoralkyl-, fluoralkoxysubstituierte 1,4- und 2,3-Phthalocyaninatotitan(IV)oxide sowie linear und angular verknüpfte Naphthalocyaninatotitan(IV)oxide dargestellt. Während die erhaltenen alkyl- und fluoralkoxysubstituierten Verbindungen sehr gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. n-Hexan sind, lösen sich die fluoralkylsubstituierten Verbindungen in polaren Solventien wie Aceton besser. Die Oxidationsempfindlichkeit in Lösung fällt in der Reihe von alkyl- über fluoralkyl- und fluoralkoxysubstituierten Phthalocyaninen hin zu substituierten Naphthalocyaninen ab.

Photo- und Dunkelleitfähigkeit hängen aber auch stark vom Sauerstoffpartialdruck ab. In O<sub>2</sub>-Atmosphäre steigen  $\sigma_P$  und  $\sigma_D$  von PcTiO, 2,3-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>8</sub>PcTiO, 1,4-(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>PcTiO und 1,4-(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>8</sub>PcTiO, wogegen  $\sigma_P$  und  $\sigma_D$  bei angular verknüpften NcTiO, 2,3-(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>PcTiO, 2,3-(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>PcTiO und 2,3-(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PcTiO fallen.

#### 2.4.2 Modell zur Photoleitfähigkeit

Als Photoleitfähigkeit bezeichnet man das Phänomen der Erzeugung freier Ladungsträger bei der Bestrahlung mit Licht. Nach *Popovic*<sup>53</sup> werden nach Bestrahlung von Titanoxophthalocyanin Excitonen (also Energiezustände eines durch Coulombkräfte gebundenen Elektron- Loch- Paares) in angeregten Zuständen gebildet, welche kurzlebig sind und deshalb sehr schnell strahlungslos in den ersten angeregten Singulettzustand (S<sup>1</sup>) deaktivieren. Diese Excitonen können in den Grundzustand deaktivieren, indem sie entweder Strahlung (Fluoreszenz A) emittieren oder strahlungslos relaxieren (B). Eine weitere Möglichkeit stellt die Bildung eines Charge-Transfer-Zustandes dar (C). Diese Excitonen

können dann mit der Wahrscheinlichkeit  $\Omega$  in freie Ladungsträger zerfallen. Die Fluoreszenz und Ladungsträgerbildung sind Konkurrenzprozesse. Die reversible Adsorption von Wassermolekülen auf der Kristalloberfläche führt zur Abnahme der Fluoreszenzintensität und gleichzeitig zu einer Zunahme der Ladungsträgererzeugung.

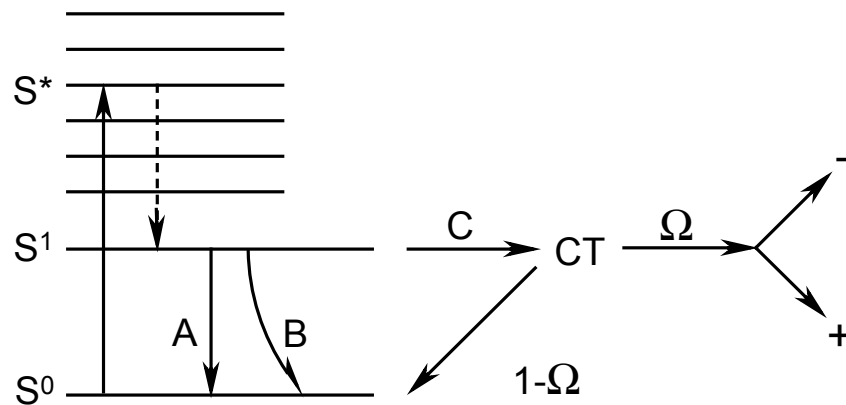


Abbildung 9: Modell für Ladungsträgererzeugung aus dem ersten Singulettzustand ( $S^1$ )

## 2.5 Axial substituierte Titanphthalocyanine

Phthalocyanine sind auf vielfältige Weise erforscht und untersucht worden. Die Variationen von peripheren Substituenten und Zentralmetallatomen sind ausführlich dokumentiert. Auch axiale Verbrückungen durch unterschiedliche Liganden ( $L = \text{pyz}, \text{tz}, \text{dib}, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{etc.}; M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{etc.}$ ) wurden ausgiebig untersucht<sup>20</sup>.

Beispiele unverbrückter, axial substituierter Phthalocyanine sind schon weniger vielfältig, bei Titanphthalocyaninen<sup>59</sup> sind sie selten. Das mag daran liegen, daß die  $\text{Ti}=\text{O}$  Doppelbindung den Eindruck vermittelt, besonders stabil zu sein, was in der Regel auch der Fall ist.

*Goedken* und *Ercolani* untersuchten 1985 die Kristallstruktur von  $\text{PcTiCl}_2$ . Einerseits fand man heraus, daß die beiden Chloratome in *cis* Position unter einem Winkel ( $\text{Cl-Ti-Cl}$ ) von  $82.4^\circ$  an das Titanatom gebunden sind, andererseits wurde festgestellt, daß das  $\text{Cl-Ti-Cl}$  Fragment eine Position zwischen staggered und eclipsed relativ zum  $\text{TiN}_4$ -System einnimmt (s. Abb. 22). Um diese spektroskopischen Befunde zu stützen wurde  $\text{PcTiCl}_2$  mit Chelatliganden wie Wasserstoffperoxid, Oxalsäure und Brenzkatechin umgesetzt um so den Beweis für die *cis* Anordnung der Chloratome zu erbringen. Die Reaktionen mit diesen starken zweizähligen Chelatliganden sind die wichtigsten Methoden um axiale Substituenten zu

ersetzen. Zudem gelang auch die Umsetzung von  $\text{PcTiO}$  mit obengenannten Liganden unter denselben Bedingungen und gleichen Ausbeuten.

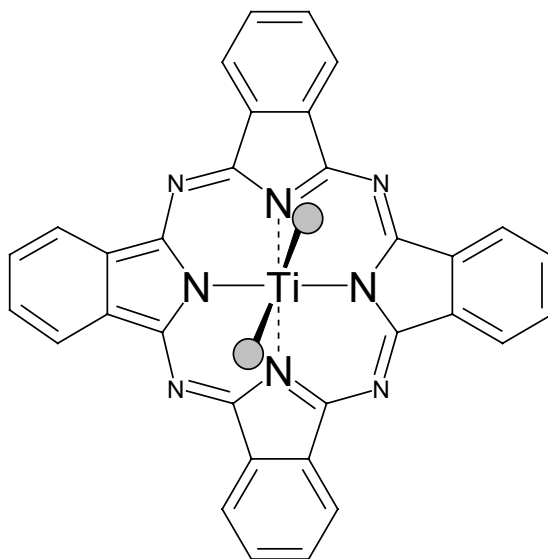


Abbildung 10: Anordnung des  $\text{TiCl}_2$ -Fragments relativ zum  $\text{TiN}_4$ -System

Mit Ausnahme einiger gut charakterisierter Peroxoderivate von Porphyrinen gibt es in der Literatur keine weiteren Beispiele für Porphyrin- und Phthalocyaninkomplexe, bei denen Koordination in *cis*-Position erfolgen kann. Die *cis* Koordination ist aber eine wichtige Bedingung für viele katalytische Anwendungen.

*Ng et al.*<sup>60</sup> griffen 1996 die Idee axial substituierter, löslicher Titanphthalocyanine auf und synthetisierten das  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{PcTiCl}_2$  bzw.  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{PcTiO}$ , um diese Verbindungen dann mit Brenzkatechin axial zu substituieren. Am so erhaltenen  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{PcTi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$  wurden ausführliche Untersuchungen der Lösungsmittel- und Konzentrationseffekte in den UV/Vis Spektren mit verschiedensten koordinierenden und nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unternommen. Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen.

Die axiale Substitution zeigt jedoch die Möglichkeit auf, schwerlösliche, peripher unsubstituierte Titanphthalocyanine so zu variieren, daß ihre Löslichkeit steigt und sich damit auch einfache Reinigungsmethoden anwenden lassen. Wenn sich der axiale Substituent reversibel entfernen ließe, könnte man wieder zum schwerlöslichen unsubstituierten Titanphthalocyanin gelangen. Andererseits ist es von Interesse, solche Verbindungen auf ihre photoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen und die Effekte unterschiedlicher Chelatliganden miteinander zu vergleichen.

## 2.6 Elektronische Eigenschaften der Phthalo- und Naphthalocyanine

Die meist tiefgrüne bis blaue Farbe der Phthalocyanine ist die Folge einer isolierten Q-Bande mit großem Extinktionskoeffizienten im roten Bereich des sichtbaren Spektrums bei 600-700 nm. Der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Elektronenübergang findet vom HOMO ( $A_{1g}$ ) ins zweifach entartete LUMO ( $E_u$ ) statt. Eine zweite Absorption im blauen Bereich bei ca. 300-400 nm (B-Bande) ist i.a. weniger intensiv.

Im metallfreien Phthalocyanin ( $\text{PcH}_2$ ) ist die Entartung aller Elektronenzustände aus Symmetriegründen aufgehoben und die Q-Bande wird in zwei Banden aufgespalten<sup>61</sup>.

Die UV/Vis Spektren der metallfreien 2,3-Naphthalocyanine zeigen keine solche Aufspaltung. Im Vergleich zu den Phthalocyaninen sind die Q-Banden der 2,3-Naphthalocyanine um ca. 100 nm rotverschoben. Dieser Effekt wurde theoretisch berechnet<sup>62,63</sup> und ist auf eine Anhebung des HOMO bei linearer Benzanellierung an ein Phthalocyaninsystem zurückzuführen. Dadurch verkleinert sich die Energie für die HOMO-LUMO Anregung und die Q-Bande erscheint bei höheren Wellenlängen. Die Lage des zweithöchsten besetzten Orbitals und somit auch die Lage der B-Bande bleibt nahezu unverändert. Die Destabilisierung des HOMO ist für die geringere Stabilität der 2,3-Naphthalocyanine verglichen mit Phthalocyaninen verantwortlich<sup>62</sup>. Durch das ausgedehnte planare  $\pi$ -System in 2,3-Naphthalocyaninen sind die Möglichkeiten intermolekularer  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen erhöht, was stärkere Aggregation und geringere Löslichkeit zur Folge hat. Bei angularer Anellierung eines Benzolrings an das Phthalocyaningerüst (1,2-Naphthalocyanine) ändern sich die Lagen des HOMO und LUMO nur geringfügig<sup>62</sup>. Die Q-Bande ist nahezu unverändert. Lediglich die Lage der B-Bande wird durch die Anhebung des zweiten besetzten Orbitals bathochrom verschoben. Eine geringe Energieerniedrigung des HOMO stabilisiert die 1,2-Naphthalocyanine im Vergleich zu den Phthalocyaninen.

## 2.7 UV/Vis Spektroskopie an axial substituierten Titan(IV)-Phthalocyaninen

Am Beispiel des in Abbildung 12 gezeigten axial substituierten Titan Komplexes soll ein außergewöhnliches Phänomen diskutiert werden, das durch eine Excitonenwechselwirkung zwischen einem tetrasubstituierten Titanphthalocyanin und einem axialen Liganden mit  $C_2$  Symmetrie zustande kommt. Dabei kommt es zu einer Aufspaltung der Q-Bande (s. Abbildung 11) durch die Symmetrierniedrigung des gesamten Komplexes, die durch den

axialen Liganden hervorgerufen wird. Diese Aufspaltung lässt sich mit der Q-Bandenaufspaltung bei metallfreien Phthalocyaninen vergleichen, die durch eine Symmetrierniedrigung gegenüber metallhaltigen Phthalocyaninen hervorgerufen wird.

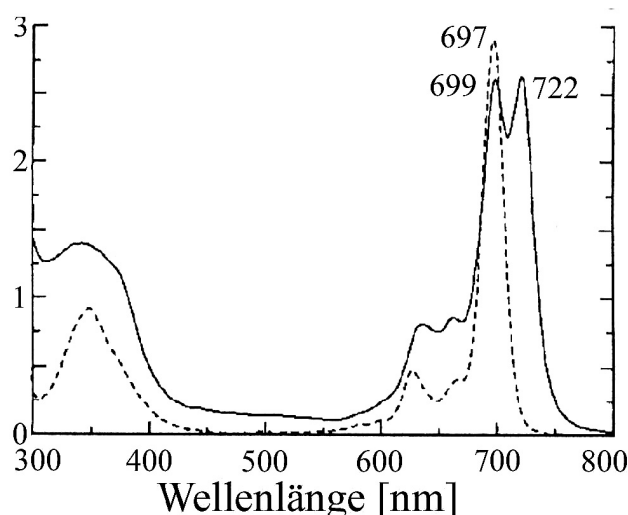


Abbildung 11: Absorptionsspektrum von  $t\text{Bu}_4\text{PcTi}(\text{BP})$  (biphenyldioxy, durchgezogenes Spektrum) und  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**2**, gepunktetes Spektrum)

Diese Aufspaltung kann folgendermaßen erklärt werden: da ein ähnliches Verhalten noch nie bei an  $\text{PcM}$  koordinierte, axialen Substituenten (Hydroxy, Acetato, Halogenid, Phenolat, etc.) beobachtet wurde, muß dieses Phänomen dem Biphenyldioxy (BP) zugeschrieben werden. Durch Excitonenwechselwirkung des Phthalocyanins und dem BP Ligand, in Abbildung 12 dargestellt, bei dem ein Übergang in den  $S_1$  Zustand des BP erzeugt wird, wird gleichzeitig ein elektrisches Übergangsdipolmoment erzeugt ( $\mu_{\text{BP}}$ ), das parallel zum Phthalocyaninmakrozyklus liegt. Im  $S_1$  Zustand des Phthalocyanins gibt es entartete  $E_x$  und  $E_y$  Zustände, das Übergangsdipolmoment  $\mu_{\text{PcX}}$  des Übergangs in den  $E_x$  Zustand ( $Q_x$ ) ist parallel zu  $\mu_{\text{BP}}$ , während gleichzeitig  $\mu_{\text{PcY}}$  senkrecht zu  $\mu_{\text{BP}}$  steht. In diesem Fall können nur  $\mu_{\text{PcX}}$  und  $\mu_{\text{BP}}$  koppeln, was zur Folge hat, dass der  $E_x$  Zustand nach längeren Wellenlängen hin verschoben wird während dessen der  $E_y$  Zustand fast unverändert bleibt. Dieses Verhalten wird durch das Absorptionsspektrum in Abbildung 11 bestätigt<sup>64</sup>.

Wie später noch gezeigt wird, ist dieses Verhalten auch bei mit Brenzkatechinderivaten substituierten Titanphthalocyaninen zu beobachten. Das Ausmaß der Q-Bandenaufspaltung ist durch das im Vergleich kleinere  $\pi$ -Elektronensystem geringer, es lässt sich jedoch immer eine starke Bandenverbreiterung erkennen. Wenn der Brenzkatechinligand außerdem mit

elektronenziehenden Gruppen substituiert ist, tritt eine mehr oder weniger intensive Schulter im Bereich hin zu längeren Wellenlängen der Q-Bande auf. Dieses Verhalten ist am deutlichsten bei den tetra-brom-substituierten Komplexen **3k** und **4i** ausgeprägt, weniger elektronenziehende Substituenten haben entsprechend einen geringeren Einfluß auf Bandenverbreiterung und Schulterbildung.

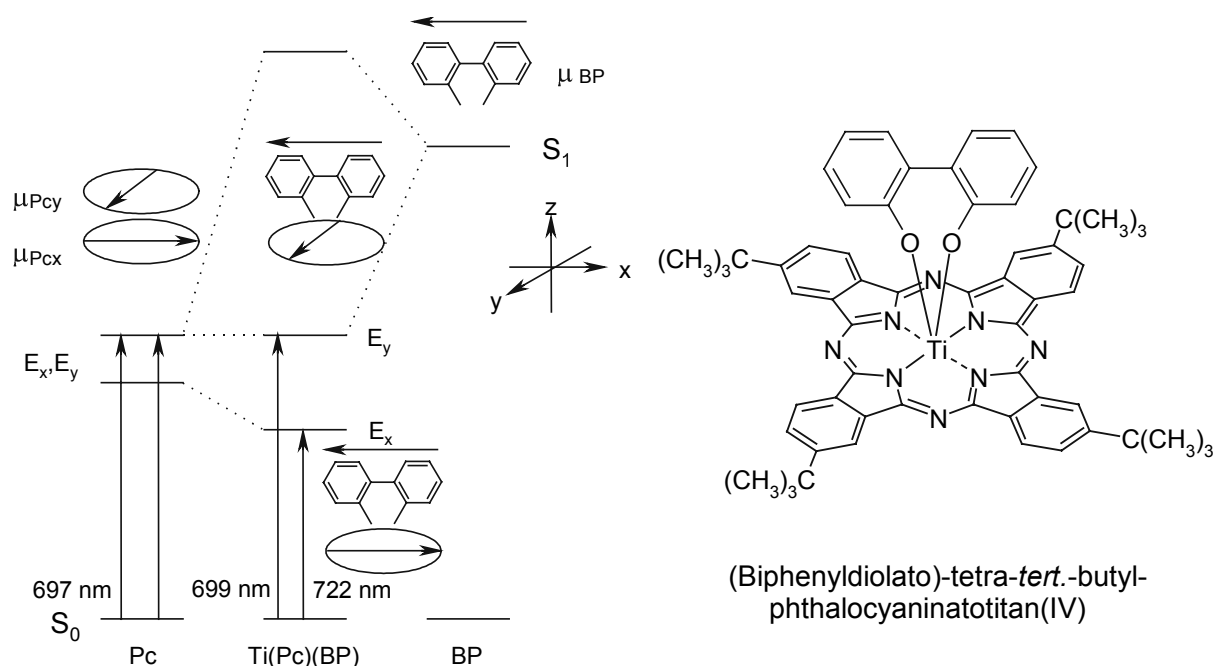


Abbildung 12: Excitonenwechselwirkung zwischen einem tetrasubstituierten Titanphthalocyanin und einem axialen Liganden mit  $C_2$  Symmetrie

### 3 Optical Limiting

Nichtlinear optische Phänomene wie die Intensitätsabschwächung von transmittiertem Licht (Optical Limiting) werden durch die Kenntnis grundlegender Wechselwirkungen von Licht mit Materie und der physikalischen Prozesse, die eine nichtlinear optische Reaktion auslösen, verständlich. Der Bereich Nichtlineare Optik hat seit der Entdeckung des ersten funktionierenden Lasers vor 40 Jahren stark an Bedeutung gewonnen<sup>65</sup>. Einen der ersten Meilensteine auf diesem Gebiet legten *Franken et al.*<sup>66</sup>, als sie die laserinduzierte Frequenzverdopplung in einem Quarzkristall beobachteten. Die ersten untersuchten Materialien waren anorganischer Natur. Später entdeckte man, daß die Koeffizienten der zweiten harmonischen Oberwelle (sog. **Second Harmonic Generation**, SHG) durch Einführen von geeigneten Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen in Moleküle mit einem

ausgedehnten  $\pi$ -System, wie z.B. in Benzol, Stilben und Azobenzol<sup>67,68</sup> entscheidend verbessert werden können. Der Vorteil von organischen gegenüber anorganischen Materialien liegt in der Tatsache begründet, daß sie einfacher auf die erforderlichen physikalischen Eigenschaften maßgeschneidert werden können. Organische Moleküle lassen sich im allgemeinen vielfältig strukturell variieren und substituieren und sind oft billiger und besser verarbeitbar.

Im folgenden sollen die Grundsätze der nichtlinearen Optik, die Mechanismen der vielen Möglichkeiten optischen Ansprechens und die Theorie des Optical Limiting erklärt werden. Außerdem werden die nichtlinearen Eigenschaften der Phthalocyanine und Naphthalocyanine aufgezeigt.

### 3.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Die optischen Eigenschaften einer makroskopischen Probe werden durch deren optische Suszeptibilität  $\chi$  charakterisiert. Diese hängt eng mit dem Brechungsindex zusammen. In isotropen Medien gilt bei optischen Frequenzen:

$$1 + 4\pi\chi(\omega) = n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (1)$$

mit  $n$ : Brechungsindex,  $\varepsilon$ : Dielektrizitätskonstante und  $\omega$ : Lichtfrequenz.

Die Suszeptibilität ist eine Volumeneigenschaft und hängt in Festkörpern von den Moleküleigenschaften Polarisierbarkeit  $\alpha$  und Polarisation  $\vec{p}$  ab. Die Polarisation  $\vec{p}$  eines Moleküls wird durch das elektrische Feld  $E$  des eingestrahnten Lichts induziert. Sie ist gleich dem induzierten Dipolmoment  $\vec{\mu}_j(\omega)_{ind.}$ :

$$\vec{p}_j(\omega) = \vec{\mu}_j(\omega)_{ind.} = \alpha_{ij}(\omega)E_i(\omega) \quad (2)$$

In einem verdünnten Gas berechnet sich die makroskopische Suszeptibilität  $\chi$  aus der mikroskopischen Polarisierbarkeit  $\alpha$  multipliziert mit der Teilchendichte  $N$  der Moleküle:

$$\chi_{ij} = N\alpha_{ij} \quad (3)$$

$\alpha_{ij}$  beschreibt die Auswirkung des E-Feldes in i-Richtung auf das induzierte Dipolmoment in j-Richtung;  $\alpha_{ij}$  ist frequenzabhängig.

In kondensierter Phase wird das effektive elektrische Feld des eingestrahlten Lichts am Ort eines Moleküls durch die Polarisierung der Nachbarmoleküle verringert. Im isotropen Medium kann diesem Effekt durch das Einführen eines lokalen Feldfaktors  $f(\omega)$  Rechnung getragen werden. Typischerweise wird dieser Feldfaktor gemittelt über alle Orientierungen angegeben (Lorentz-Näherung):

$$f(\omega) = \frac{n(\omega)^2 + 2}{3} \quad (4)$$

Bei normalen Lichtintensitäten ist die Polarisierung nur von der Lichtfrequenz abhängig. Im intensitätsstarken elektrischen Feld eines Laserstrahls jedoch kann die Polarisierung den Feldoszillationen nicht mehr linear folgen. Sowohl die mikroskopische Polarisierung  $p$  als auch die makroskopische Polarisierung  $P$  müssen als Reihenentwicklung berechnet werden:

$$\begin{aligned} \bar{p}_i(\omega_1) = & \bar{\mu}_i^0 + \sum_i \alpha_{ij}(-\omega_1; \omega_2) E_j(\omega_2) + \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) \\ & + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_l(\omega_4) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} P_i(\omega_1) = & \sum_J \chi_{IJ}^{(1)}(-\omega_1; \omega_2) E_J(\omega_2) + \sum_{JK} \chi_{IJK}^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) E_J(\omega_2) E_K(\omega_3) \\ & + \sum_{JKL} \chi_{IJKL}^{(3)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_J(\omega_2) E_K(\omega_3) E_L(\omega_4) \end{aligned} \quad (6)$$

In Gleichung 5 ist  $\bar{p}_i(\omega_1)$  die Polarisierung entlang der i-ten Molekülachse bei der Frequenz  $\omega_1$ .  $\bar{\mu}_i^0$  ist das permanente Dipolmoment des Moleküls,  $\alpha_{ij}$  bezeichnet eine Komponente des Polarisierbarkeitstensors, während  $\beta_{ijk}$  und  $\gamma_{ijkl}$  die Komponenten des Hyperpolarisierbarkeitstensors erster und zweiter Ordnung bezeichnen.  $E_j$  sind Komponenten des angelegten elektrischen Felds in j-ter Richtung.  $P_i(\omega_1)$  aus Gleichung 6 entspricht obiger Erklärung für eine ausgedehnte Probe. Die Tensoren  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  und  $\chi^{(3)}$  sind Tensoren (n+1)-ter Ordnung und beschreiben den linearen Anteil und die Nichtlinearitäten zweiter und dritter Ordnung der optischen Suszeptibilität.  $\chi^{(1)}$  enthält 9,  $\chi^{(2)}$  27 und  $\chi^{(3)}$  81 voneinander abhängige Elemente, die zudem frequenzabhängig sind. Die schwierigen Berechnungen werden durch verschiedene



Randbedingungen vereinfacht. In Flüssigkeiten, Gasen oder isotropen Festkörpern sind nur drei der Elemente voneinander unabhängig;  $\chi_{xxxx}^{(3)}$ ,  $\chi_{xyyx}^{(3)}$  und  $\chi_{xyxy}^{(3)}$ . In zentrosymmetrischen oder isotropen Medien verschwinden die Suszeptibilitätskoeffizienten mit gerader Ordnung, z.B.:  $\chi^{(2)}$ . Diese Medien zeigen keine nichtlinearen Phänomene zweiter Ordnung wie zum Beispiel Frequenzverdopplung.

Nichtlinear optische Prozesse dritter Ordnung unterliegen keinen solchen Symmetrie-beschränkungen.

### 3.2 Auslöser für nichtlinear optisches Verhalten

Es gibt verschiedene Mechanismen, die nichtlinear optisches Ansprechen auslösen können. Der Grund für auftretende normale lineare Polarisation ist die Störung der Elektronenverteilung in der Probe als Reaktion auf ein eingestrahktes (schwaches) elektrisches Lichtfeld. Bei hohen Intensitäten kann die Elektronenverteilung dem angelegten Feld nicht länger folgen und es treten Nichtlinearitäten sowohl zweiter als auch dritter Ordnung auf.

Die Tensorelemente der resultierenden nichtlinearen Suszeptibilitäten können durch zeitabhängige Störungstheorie berechnet werden<sup>69</sup>.

Dieser Mechanismus liefert typische Werte für  $\chi^{(3)}$  in der Größenordnung von  $10^{-15}$  bis  $10^{-13}$  esu. Die Ansprechzeit bezeichnet die Zeit, die die Elektronen benötigen, um sich unter dem Einfluß des angelegten Feldes neu zu verteilen; sie ist für obigen Fall sehr klein und liegt im Bereich weniger Femtosekunden. Nähert sich die Laserfrequenz der Energie für Übergänge zwischen elektronischen Niveaus im Molekül, können die nichtlinearen Koeffizienten um das 100- bis 1000-fache ansteigen. Dieser Effekt wird als Resonanzverstärkung bezeichnet. In Phthalocyaninen und Naphthalocyaninen kann diese Resonanzverstärkung entscheidend zur Größe der nichtlinearen Koeffizienten beitragen, wenn die Laserfrequenzen die relativ niederenergetisch liegenden Übergänge B-Bande, Q-Bande, Metall-Ligand oder Metall-d-d erreichen.

Modellberechnungen lieferten gute Ansätze zum Verständnis der physikalischen Grundlagen und der Größenordnungen von nichtlinear optischen Suszeptibilitäten<sup>70a</sup>. Es wurde gezeigt, daß ein Drei- oder Vier-Energieniveau-Modell oft ausreichend ist, um die nichtlinearen Koeffizienten anzunähern, da deren Größe normalerweise durch wenige Zustände bestimmt wird<sup>70</sup>.

Ein weiterer bekannter Auslöser für nichtlineares Verhalten ist durch die Molekülrotation im E-Feld begründet. Moleküle mit anisotroper Polarisierbarkeit versuchen, sich im angelegten

elektrischen Feld auszurichten. Als Auswirkung dieser Lageveränderungen ergibt sich ein intensitätsabhängiger Brechungsindex der Probe. Aus dieser molekularen Umorientierung ergeben sich Werte für  $\chi^{(3)}$  in der Größenordnung von  $10^{-13}$  bis  $10^{-12}$  esu. Die Ansprechzeiten auf das angelegte E-Feld sind mit  $10^{-13}$  bis  $10^{-11}$  Sekunden für diese Orientierungs-Nichtlinearitäten jedoch langsamer als in obigem Fall (Störung der Elektronenwolke). Dies liegt in der Verzögerung zwischen Anlegen des Feldes und Veränderung der Suszeptibilität begründet, was wiederum auf die Rotation der Moleküle unter dem Einfluß des E-Feldes zurückzuführen ist. Dies dauert bei kleinen Molekülen zwischen 10 Femtosekunden und mehreren Picosekunden.

Ein weiterer Mechanismus für ein Ansprechen dritter Ordnung ist das Optische Pumpen. Hierbei erreicht die Laserfrequenz eine reale Elektronenübergangsfrequenz im Molekül. Licht wird absorbiert und bewirkt einen Übergang zu einem angeregten Zustand. Die optischen Eigenschaften des angeregten Zustandes unterscheiden sich essentiell von jenen des Grundzustands. Je höher die Population des angeregten Zustands, desto größer sind die Änderungen der optischen Eigenschaften der Probe und umso größer sind somit die optischen Nichtlinearitäten. Optisches Pumpen bezeichnet reale Übergänge zu angeregten Zuständen. Damit unterscheidet es sich grundlegend von den oben erwähnten, schwachen Störungen der Elektronenwolke.

Optisches Pumpen ist der wichtigste Mechanismus für sättigbare und umgekehrt sättigbare Absorption. Eine umfassende Behandlung des sättigbaren Absorbers findet sich in der Literatur<sup>71</sup>. Im allgemeinen bewirkt eine Absorption von eingestrahltm Licht eine Abnahme der Zahl der Moleküle im Grundzustand. Die optische Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  kann beschrieben werden als:

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \frac{c^2 n^2 \alpha}{96 \pi^2 \omega^2 I_s} (\delta + i) \quad (7)$$

mit  $\alpha$ : Absorptionskoeffizient,  $I_s$ : Sättigungsintensität des gemessenen Übergangs bei der Frequenz  $\omega$ . Für ein System mit mehreren Energieniveaus gilt für die Sättigungsintensität:

$$I_s = \frac{h\omega}{2\pi\sigma_0\tau} \quad (8)$$

mit  $\sigma_0$ : Absorptionsquerschnitt des Grundzustands<sup>72</sup> und  $\tau$ : Lebensdauer des angeregten Zustands. Der Parameter  $\delta$  in Gleichung 7 beschreibt die relative Differenz zwischen der

Messfrequenz und dem Absorptionsmaximum  $\omega_0$ . Der Parameter  $i$  bezieht sich auf den Imaginärteil der Suszeptibilität, der eng mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha_0$  verknüpft ist durch:

$$i = \text{Im}[\chi(\omega)] = \frac{c}{4\pi\omega} \alpha_0(\omega) \quad (9)$$

Aus diesen Gleichungen zeigt sich, daß Nichtlinearitäten durch Optisches Pumpen sowohl nichtlineare Brechung als auch nichtlineare Absorption beinhalten. Der Imaginärteil von  $\chi^{(3)}$  (nichtlineare Absorption) ist für kleine Abweichungen  $\delta$ , d.h. nahe dem Absorptionsmaximum, dominierend. Der Realteil hingegen (nichtlineare Brechung) überwiegt in weiterer Entfernung vom Absorptionsmaximum. Sehr große Werte für  $\chi^{(3)}$  erhält man bei großen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und einer kleinen Sättigungsintensität  $I_s$ . Die Ansprechzeit für eine Nichtlinearität, die durch Optisches Pumpen ausgelöst wird, ist gleich der Zeit, die für die Gleichgewichtseinstellung der Energiezustände benötigt wird. Dies entspricht normalerweise der Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustands. Da  $\chi^{(3)}$  proportional zur Lebensdauer  $\tau$  ist, besteht ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Ansprechzeit und der Größe der Nichtlinearität. Und da  $\chi^{(3)}$  auch proportional zum Quadrat des Absorptionsquerschnitts des Grundzustands  $\sigma^2$  ist, erhält man große Werte für  $\chi^{(3)}$  nur, wenn ausreichende Absorption aus dem Grundzustand stattfindet.

Die obige Gleichung für  $\chi^{(3)}$  (Gl. 7) wurde unter der Voraussetzung erhalten, daß sich die Zustände im Gleichgewicht befinden und nur der Grundzustand signifikante Absorption zeigt. Gleichung 7 wird jedoch unzureichend, wenn sehr kurze Laserpulse verwendet werden; hier wird der Gleichgewichtszustand nicht erreicht.

### 3.3 Theorie des Optical Limiting

Ein Optical Limiter ist definiert als Bauteil, das sich durch hohe Transmission bei normalen Lichtintensitäten und durch eine Abnahme der Transmission bei hochintensiver bzw. hochenergetischer Bestrahlung auszeichnet. Oberhalb einer bestimmten Belichtungsstärke sollte die transmittierte Intensität konstant bleiben. Dieses Idealverhalten wird in Abbildung 13 gezeigt:

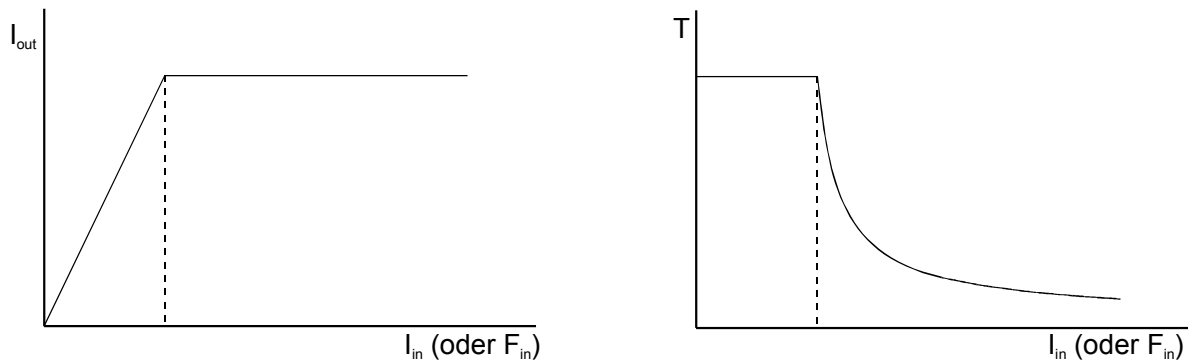


Abbildung 13: Idealverhalten eines Optical Limiters: links: transmittierte Intensität  $I_{\text{out}}$  gegen eingestrahelte Intensität  $I_{\text{in}}$ ; rechts: Transmission  $T$  gegen eingestrahelte Intensität  $I_{\text{in}}$

Solche Bauteile können zum Schutz von optischen Elementen und Sensoren vor Beschädigungen durch hochintensive Strahlung verwendet werden. Hierbei sind Bauteile, die gänzlich auf optischen Mechanismen beruhen, gegenüber mechanischen oder mechanisch-optischen Bauteilen von Vorteil. Das Ansprechen auf die Lichtquelle muß schnell erfolgen verglichen mit einem typischen Laserpuls. Optical Limiter basieren deshalb auf Nichtlinearitäten dritter oder pseudo-dritter Ordnung wie z.B. nichtlineare Absorption und Brechung. Speziell die nichtlineare Absorption, d.h. das steigende Absorptionsvermögen des Materials bei steigender Intensität des eingestrahelten Lichts, ist der wohl wichtigste Mechanismus für Optical Limiting. Ebenso kann aber auch die nichtlineare Brechung maßgeblich zum Limiting beitragen. Wie später noch ausführlich gezeigt wird, führt ein negativer nichtlinearer Brechungsindex zur Selbstdefokussierung eines Lichtstrahls. Somit wird ein nicht geringer Anteil der Energie des eingestrahelten Lichts durch eine Aperturblende im optischen System absorbiert.

Die aufeinanderfolgende Zwei-Photonen-Absorption trägt sehr effektiv zur Bildung großer nichtlinearer Absorptionskoeffizienten bei. Dieser Vorgang wird schematisch durch das Vier-Energieniveau-Modell in Abbildung 14 verdeutlicht:

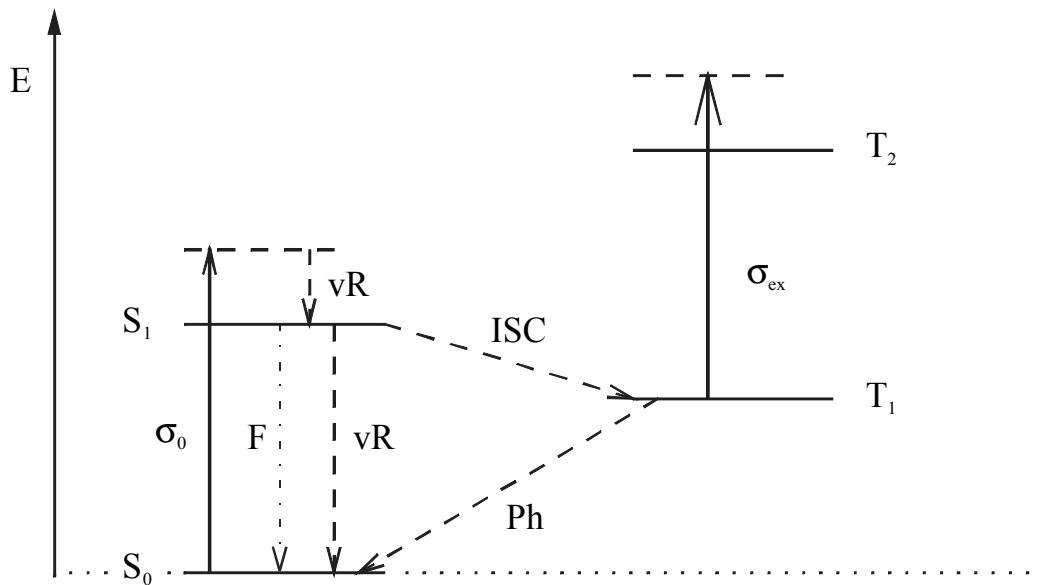


Abbildung 14: Vier-Energieniveau-Modell zur Erläuterung der aufeinanderfolgenden Zwei-Photonen-Absorption

Das einfache Modell zeigt die Wechselwirkung von Licht geeigneter Energie mit Materie bezüglich molekularer Energieübergänge. Häufig werden Laser mit 532 nm Wellenlänge verwendet, da dies sowohl realistische Anwendungsverhältnisse als auch den geeigneten Spektralbereich von Phthalocyaninen widerspiegelt. Das bedeutet, dass Phthalocyanine in diesem Bereich bei normalen Lichtintensitäten nahezu transparent sind (nicht zu 100%, denn ansonsten würde auch keine nichtlineare Absorption stattfinden), und unter Bestrahlung höherenergetischen Laserlichts stark absorbieren. Dieses Verhalten ist in Abbildung 15 dargestellt, es handelt sich hierbei um die Absorptionsspektren von  $tBu_4PcInCl$ , einen intensiv untersuchten Phthalocyaninkomplex, der sich als hervorragender Optical Limiter erwiesen hat. Die sehr unterschiedlichen Messkurven, die den Unterschied des Absorptionsverhaltens des im Grund- und angeregten Tripletzustand befindlichen  $tBu_4PcInCl$  zeigen, verdeutlichen den drastischen Einfluß hochenergetischen Lichts auf den Phthalocyaninkomplex:  $tBu_4PcInCl$ , das sich im angeregten Tripletzustand befindet, ist ein anderer Komplex als  $tBu_4PcInCl$ , das sich im Grundzustand befindet. Stöchiometrisch sind beide zwar identisch, jedoch aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse grundlegend verschieden in ihren optischen Eigenschaften.

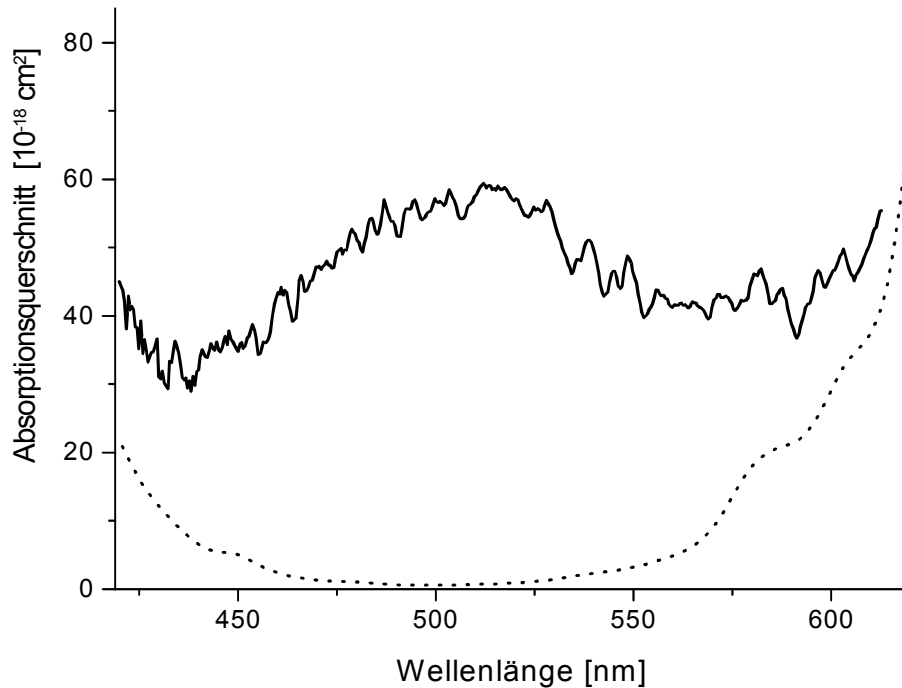


Abbildung 15: Absorptionsspektren des Grundzustands (gepunktet) und des angeregten Tripletzustands (durchgezogen) von  $t\text{Bu}_4\text{PcInCl}$

Das erste Photon regt das Molekül innerhalb weniger Femtosekunden vom Singulettgrundzustand  $S_0$  in einen höheren Schwingungszustand des ersten angeregten Singulettzustandes  $S_1$  an (s. Abbildung 14). Durch strahlungslose Relaxation ( $\nu\text{R}$ ) innerhalb ca. einer Picosekunde geht das Molekül in den Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Zustands über. Von dort können weitere Prozesse stattfinden, darunter z.B. weitere strahlungslose Relaxation ( $\nu\text{R}$ ), Fluoreszenz (F) oder Intersystem Crossing (ISC) von  $S_1$  zum Tripletzustand  $T_1$ , der den tiefstliegenden angeregten Zustand im System darstellt. Letztbeschriebener Prozess dauert i.a. einige Picosekunden. Die Lebensdauer des  $T_1$ -Zustands (einige Mikrosekunden oder größer) widerspiegelt die Auswahlregeln für Elektronenübergänge, nach denen ein Übergang  $T_1$  nach  $S_0$  (Phosphoreszenz, Ph) verboten ist. Die lange Lebensdauer ist eine der Vorbedingungen für einen großen positiven nichtlinearen Absorptionskoeffizienten.

In obigem Zwei-Photonen-Prozess wird nun das zweite Photon von diesem Tripletzustand  $T_1$  absorbiert. Ist der Absorptionsquerschnitt (der ja mit dem Extinktionskoeffizienten korreliert ist) des angeregten Zustandes  $\sigma_{\text{ex}}$  größer als der Absorptionsquerschnitt des Grundzustands  $\sigma_0$  und ist die Intensität des anregenden Lichtstrahls ausreichend, um den angeregten Zustand entscheidend zu bevölkern, so steigt der effektive Absorptionskoeffizient der Probe an. Man erhält eine große nichtlineare Absorption, wenn sowohl der Absorptionsquerschnitt des

angeregten Zustands groß als auch die Lebensdauer des angeregten Zustands sehr lang ist. In einigen Fällen wird die Absorption des zweiten Photons einen Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  in den zweiten angeregten Zustand  $S_2$  bewirken. Dies ist dann der Fall, wenn die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands ebenfalls im Bereich einiger Nanosekunden liegt. Dieser Vorgang ist unerwünscht, da der Absorptionsquerschnitt für diesen Übergang zumeist kleiner ist als derjenige für den Triplett-Triplett-Übergang.

Um Laserpulse mit einer Pulsdauer im Bereich von Nanosekunden zu limitieren benötigt man Materialien, deren stark absorbierender angeregter Zustand innerhalb weniger Pikosekunden, also zu Beginn des Laserpulses, ausreichend bevölkert ist. Dafür ist eine hohe Intersystem-Crossing-Rate erforderlich. Diese findet sich üblicherweise in Verbindungen mit Schwermetallatomen, die i.a. eher j-j-Kopplung als Russell-Saunders-Kopplung aufweisen.

### 3.4 Nichtlinear optische Eigenschaften von Phthalocyaninen und Naphthalocyaninen

Über planare zweidimensionale Makrocyclen, wie sie die meisten Phthalocyanine und Naphthalocyanine darstellen, gibt es nur wenig Literatur bezüglich der Messungen von Nichtlinearitäten zweiter Ordnung (wie z.B. Frequenzverdopplung)<sup>1</sup>. Dies liegt mitunter an der Zentrosymmetrie vieler dieser Verbindungen; die NLO Koeffizienten zweiter Ordnung sind hier gleich Null. Ausnahmen bilden axial substituierte Phthalocyanine und Naphthalocyanine wie PcTiO, PcVO, PcInCl, PcGaCl, NcInCl oder NcVO. Aber auch Makrocyclen wie z.B. PbPc(CP)<sub>4</sub> (CP= $\beta$ -Cumylphenoxy) oder (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O)<sub>8</sub>NcPb<sup>73,74</sup> zeigen Nichtlinearitäten zweiter Ordnung, da das Zentralatom aufgrund seiner Größe aus der Ringebene herausgedrängt wird.

Interessanter, weil stets vorhanden, sind die Nichtlinearitäten dritter Ordnung, die sehr große Werte annehmen können bei gleichzeitigen Ansprechzeiten im Sub-Picosekundenbereich. Eine große Zahl von Arbeitsgruppen beschäftigte sich mit der Bestimmung der Suszeptibilitäten dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  von einer Vielzahl an Phthalocyaninen und Naphthalocyaninen. Einige Beispiele sind oben genannt. Im allgemeinen zeigen Naphthalocyanine im Vergleich zu Phthalocyaninen etwas größere Werte für  $\chi^{(3)}$  in der Größenordnung  $10^{-11}$  esu. Die Messverfahren, die dabei zum Einsatz kommen, sind u.a. Erzeugung der dritten harmonischen Oberwelle (Third Harmonic Generation, THG)<sup>75</sup>, degenerierte Vierwellenmischung (Degenerate Four Wave Mixing, DFWM)<sup>76</sup>, Z-Scan-Methoden<sup>77</sup> und E-Feld-induzierte SHG (EFISH)<sup>78</sup>.

Eine der vielversprechendsten Anwendungen axial substituierter Phthalocyanine und Naphthalocyanine mit ihren sehr großen  $\chi^{(3)}$ -Werten, die sich durch optisches Pumpen noch um einige Größenordnungen steigern lassen, ist das Optical Limiting. Im allgemeinen ist die Größe und Auswirkung aller Mechanismen sowie deren Zeit- und Wellenlängenabhängigkeit durch die periphere und axiale Substitution veränderbar. Somit sind Phthalocyanine und Naphthalocyanine durch eine Vielzahl an Derivatisierungsmöglichkeiten fähig, schnelles und großes nichtlineares Ansprechen zu zeigen. Durch die starke nichtlineare Absorption oder Brechung auftreffender Laserstrahlung sind sie bestens für Optical Limiting Anwendungen geeignet. Eine Übersicht über verschiedene Phthalocyanine, Phthalocyaninklassen und andere Verbindungen ist in Tabelle 2 gezeigt.

Verbindung	Imaginäranteil von $\chi^{(3)}$ [esu]	Referenz
R <sub>x</sub> SiPc	2.0x10 <sup>-9</sup>	[79]
Sc(Pc) <sub>2</sub>	1.5x10 <sup>-9</sup>	[79]
PtPc	2.0x10 <sup>-10</sup>	[79]
ClInPc	1.5x10 <sup>-10</sup>	[79]
FAIPc	5.0x10 <sup>-11</sup>	[79]
Ni[S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3.5x10 <sup>-11</sup>	[80]
[( <i>t</i> -Bu) <sub>4</sub> PcGe(OH)] <sub>2</sub>	2.5x10 <sup>-11</sup>	[81]
C <sub>60</sub>	1.0x10 <sup>-11</sup>	[82]
Poly(phenylvinylen)	8.0x10 <sup>-12</sup>	[80]
Poly(methylphenylsilan)	7.5x10 <sup>-12</sup>	[80]
NiPc	7.0x10 <sup>-12</sup>	[83]
PdPc	6.5x10 <sup>-12</sup>	[83]
Pt[S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	4.0x10 <sup>-12</sup>	[80]
Poly(di <i>n</i> -hexylsilan)	1.5x10 <sup>-12</sup>	[80]
C <sub>70</sub>	1.5x10 <sup>-12</sup>	[84]
CS <sub>2</sub>	4.5x10 <sup>-13</sup>	[85]
Ni[Se <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.5x10 <sup>-13</sup>	[80]
<i>cis</i> -Mo(CO) <sub>4</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	9.0x10 <sup>-14</sup>	[86]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1.0x10 <sup>-14</sup>	[87]
SiO <sub>2</sub>	4.0x10 <sup>-15</sup>	[85]

Tabelle 2: Größen des Imaginäranteils von  $\chi^{(3)}$  für verschiedene Verbindungsklassen



Phthalo- und Naphthalocyanine des Indiums haben sich unter der Vielzahl nichtlinear-optisch aktiver Materialien als besonders effektiv erwiesen<sup>88</sup>. Diese Verbindungsklasse vereint einige sehr vorteilhafte Aspekte in sich. Indium als Schwermetall selbst bietet wichtige Voraussetzungen, so z.B. gute Polarisierbarkeit (was in einem hohen Dipolmoment resultiert), eine günstige Oxidationsstufe (+III) für strukturelle Modifikationen (axiale Substituenten) und große ISC Raten. Dazu kommt die hohe Stabilität dieser Komplexe in Lösung, sowie die durch geeignete periphere und axiale Liganden extrem gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mittlerer Polarität. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die sehr geringe Tendenz zur Aggregation in Lösung, was die Möglichkeiten dieser Komplexe, wieder in den Grundzustand zu relaxieren, drastisch einschränkt und somit langlebige Tripletzustände sicherstellt.

In Abbildung 16 sind verschiedene Phthalo- und Naphthalocyaninkomplexe des Indiums dargestellt, die sich durch ihre unterschiedlichen optischen Absorptionscharakteristika für den Einsatz bei verschiedenen Laserwellenlängen eignen.

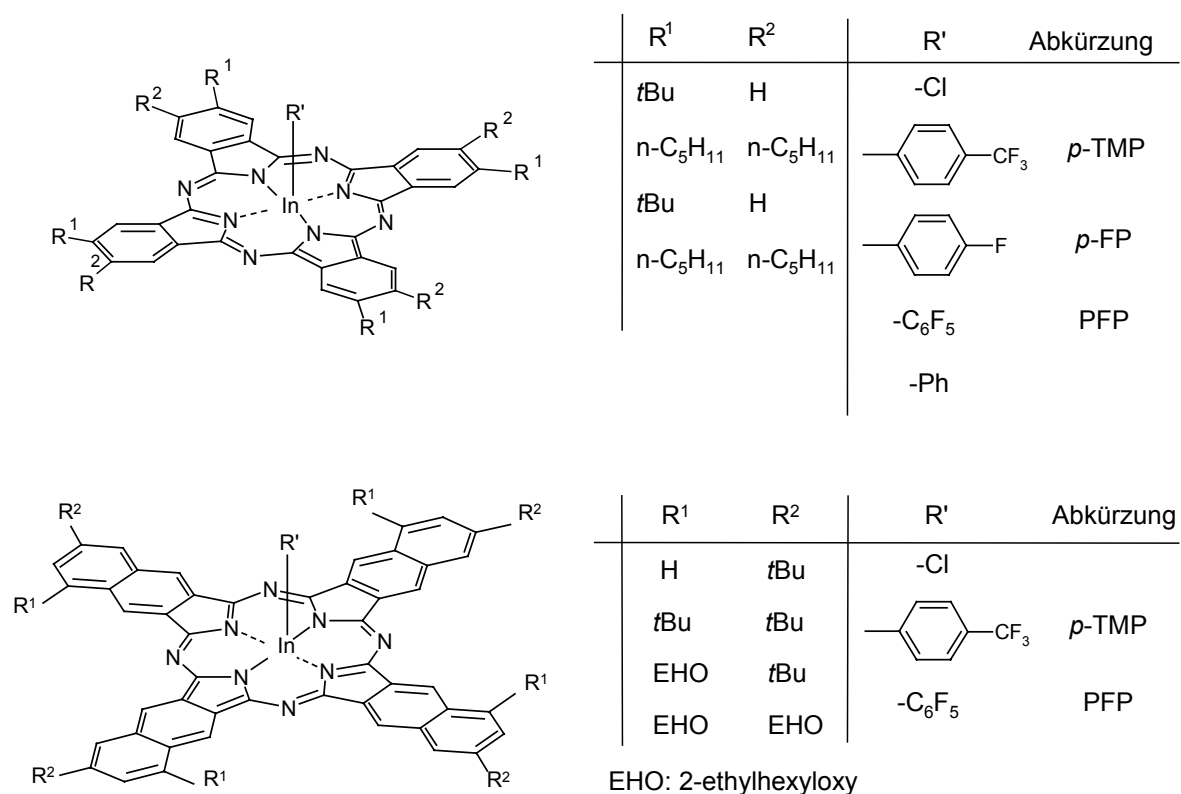


Abbildung 16: verschiedene Phthalo- und Naphthalocyaninkomplexe des Indium, die sich als optisch aktive Materialien eignen<sup>88</sup>

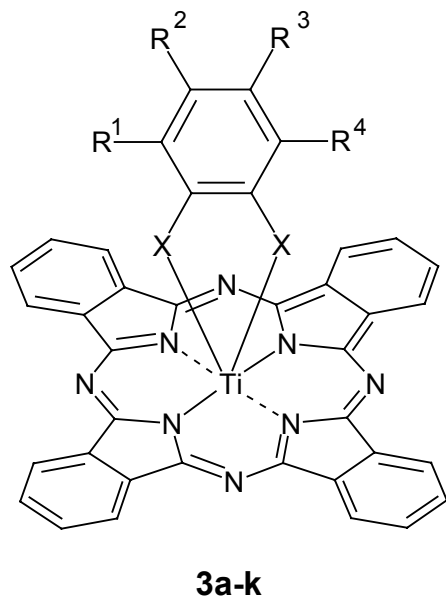
## II Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte erstmals systematisch das unsubstituierte Phthalocyaninatotitan(IV)oxid (PcTiO, **1**) sowie das lösliche tetra-*tert.*-Butyl substituierte *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) mit verschiedenen Chelatliganden, z.B. Brenzkatechin, Dithiobrenzkatechin und davon abgeleiteten aromatischen Dihydroxyverbindungen, umgesetzt werden. Es sollte untersucht werden ob dabei die entsprechend axial substituierten Phthalocyanine **3a-k** und **4a-i** entstehen. Diese sollten anschließend auf ihre Stabilität und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden.

Erstmalig sollte geprüft werden, ob PcTiO (**1**) und das tetra-*tert.*-Butyl substituierte *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) mit entsprechenden Liganden auch zu dimeren Komplexen umgesetzt werden kann.

Ausgewählte Komplexe sollten in Bezug auf ihre nichtlinear optischen Eigenschaften, hier besonders auf ihr Optical Limiting Verhalten untersucht werden.

	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	S	H	H	H	H
<b>3b</b>	O	-	[ (-CH-) <sub>4</sub> ]	-	-
<b>3c</b>	O	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu	H
<b>3d</b>	O	CHO	H	H	H
<b>3e</b>	O	H	CHO	H	H
<b>3f</b>	O	H	(CH) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	H	H
<b>3g</b>	O	H	COOH	H	H
<b>3h</b>	O	H	CH <sub>2</sub> CN	H	H
<b>3i</b>	O	H	CN	H	H
<b>3j</b>	O	H	CN	CN	H
<b>3k</b>	O	Br	Br	Br	Br



Schema 3: axial substituierte Derivate **3a-k** des PcTiO (**1**)



### III Ergebnisse

#### 4 Vorbemerkungen

Die Synthesen der axial substituierten Titan(IV)-Phthalocyanine **3a-k** und **4a-i** sowie der Dimere **7a-b** und **8** erfolgen aus den entsprechenden Oxo-Verbindungen, also aus PcTiO (**1**) bzw. *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**). Deren Vorstufen sind die entsprechenden Phthalonitrile (Phthalonitril und 4-*tert.*-Butylphthalonitril<sup>89</sup>). Auch eine Darstellung aus den bekannten Dichloroverbindungen ist möglich, jedoch weniger sinnvoll, da bei deren Synthese TiCl<sub>4</sub> verwendet wird (s. Abbildung 18). Das Ergebnis dieses Syntheseweges ist in den allermeisten Fällen ein Gemisch des gewünschten Produktes und mono- und polychlorierten Titan(IV)-Phthalocyaninen. Eine säulenchromatographische Trennung dieser Gemische ist nicht möglich, weil sich diese Verbindungen in ihrer Polarität sehr wenig unterscheiden.

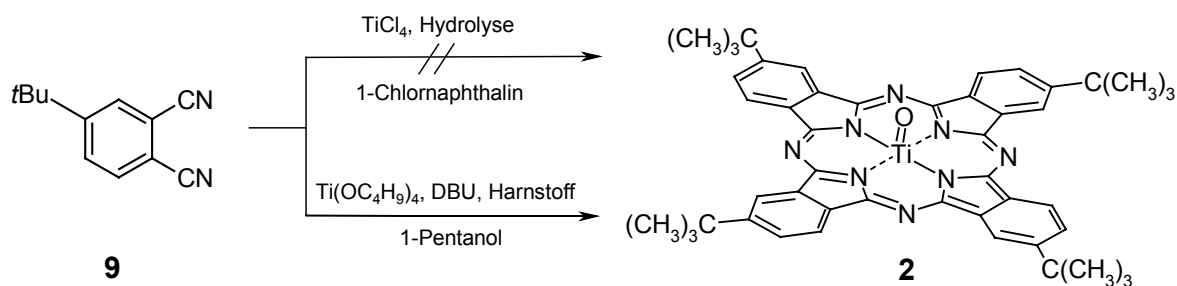


Abbildung 18: Synthesewege für *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**)

Eine Darstellung muß daher mittels einer Titan(IV) Verbindung erfolgen, die weniger reaktiv als Titan-tetrachlorid ist. Dafür bietet sich Titan-tetrabutylat, der Ester der Titan(IV)säure an<sup>47</sup>. Bei der Synthese von PcTiO (**1**) erreicht man dadurch eine fast quantitative Ausbeute<sup>47</sup> (s. Abbildung 19), wohingegen bei der Synthese von *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) immer metallfreies *t*Bu<sub>4</sub>PcH<sub>2</sub> als Beiprodukt entsteht, was sich UV/Vis spektroskopisch eindeutig nachweisen lässt. Eine Reinigung dieses Produktgemisches ist aber ohne weiteres mittels Säulenchromatographie möglich. Für die Darstellung von *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) wird deshalb die in einer japanische Patentschrift<sup>90</sup> angewendete Synthese modifiziert und angewendet.

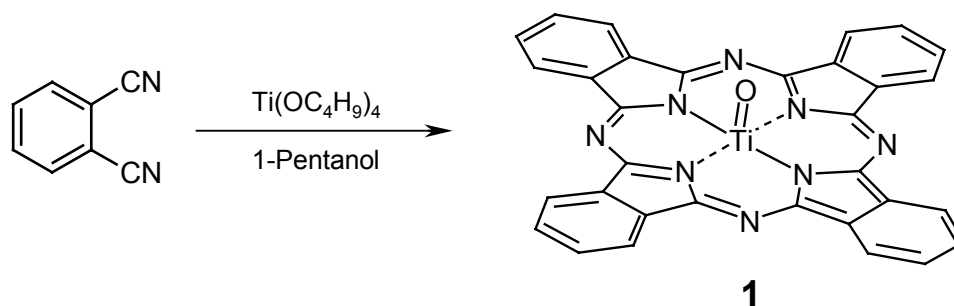


Abbildung 19: Syntheseweg für PcTiO (1)

Die Reaktionsbedingungen um eine Verknüpfung des axialen Substituenten, z.B. Brenzkatechin, mit der zentralen Ti=O Einheit zu erreichen sind denkbar einfach. Eine Reaktion in Chloroform ist schon bei Raumtemperatur möglich, sowohl mit dem schwerlöslichen PcTiO (**1**) als auch mit dem sehr gut löslichen *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**). Dabei wird weder eine Inertgasatmosphäre noch der Ausschluß von Feuchtigkeit benötigt. Zur Optimierung der Ausbeute wird das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. Auch unter diesen Bedingungen sind alle dargestellten Verbindungen stabil.

#### 4.1 Synthese und Charakterisierung von axial substituierten Titan(IV)-Phthalocyaninen (PcTiX, 3a-k)

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von PcTiO (**1**), welche durch starke intermolekulare Wechselwirkungen des 18- $\pi$ -Elektronen Systems verursacht wird, besteht das Interesse, durch Einführung geeigneter axialer Substituenten die Löslichkeit zu verbessern. Außerdem sollte gezeigt werden, dass die Reaktivität kaum oder gar nicht von der Art des substituierten Brenzkatechinliganden abhängt, sondern einzig und allein durch die stark chelatisierende 1,2-Anordnung der benachbarten Hydroxygruppen bewirkt wird.

Als Lösungsmittel für die Synthese von **3a-k** kommen solche mittlerer Polarität in Frage, da sich darin das Ausgangsmaterial PcTiO (**1**) in geringem Maße löst, also Dichlormethan, Chloroform und auch 1-Chlornaphthalin. Letzteres führt zwar zu gleichen Ausbeuten, ist aber durch seinen hohen Siedepunkt von ca. 260°C für eine einfache und schnelle Aufarbeitung des Rohprodukts ungeeignet.

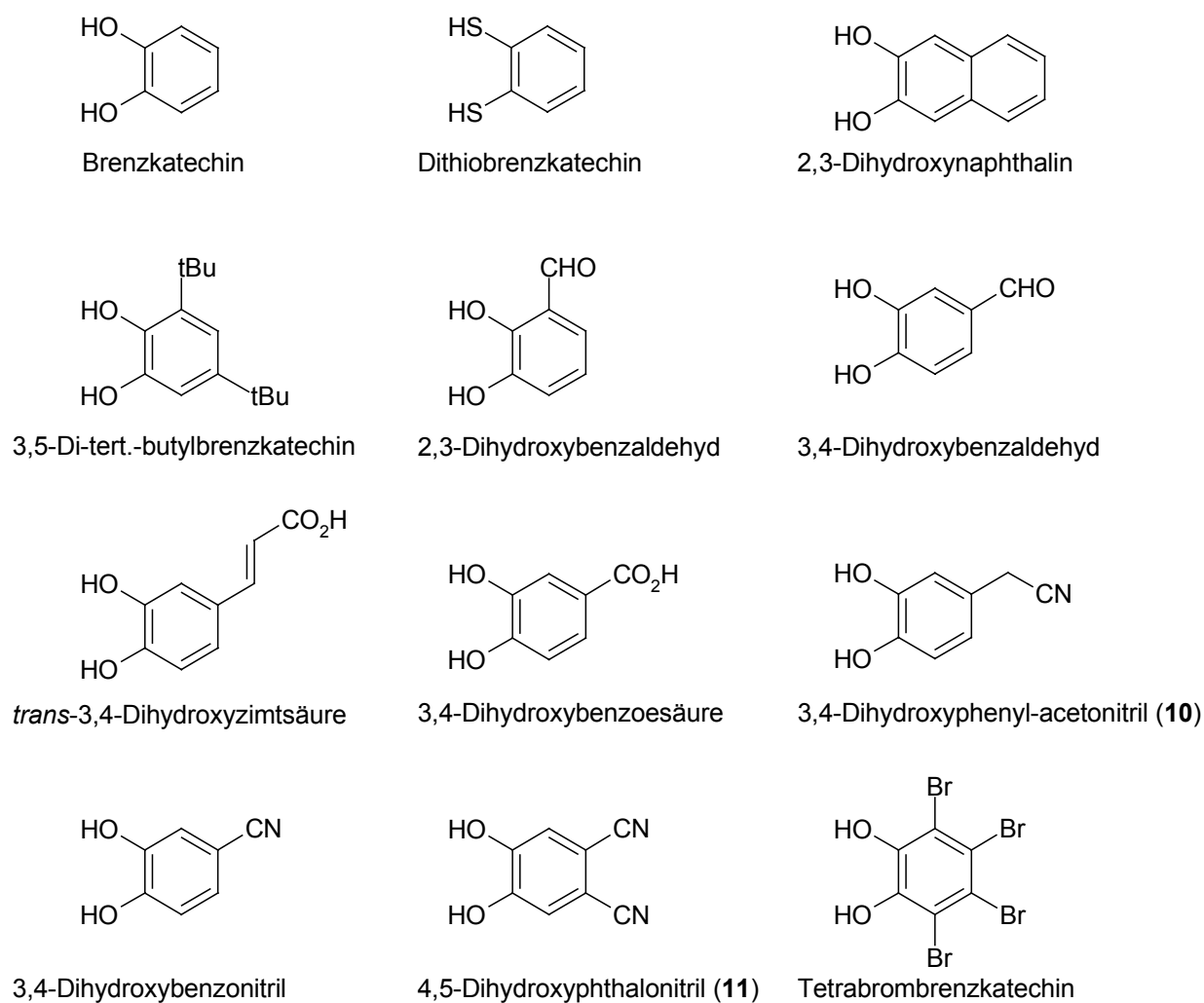


Abbildung 20: eingesetzte Chelatliganden mit verschiedenen elektronenziehenden und elektronenschiebenden Substituenten

Die Synthese wird deshalb in Chloroform durchgeführt, da es sich nach beendeter Reaktion problemlos entfernen lässt. Durch eine Soxhlet Extraktion mit Methanol lassen sich alle weiteren polaren Verunreinigungen entfernen, wozu u.a. die im Überschuss eingesetzten axialen Liganden zählen. Die Ausbeuten bewegen sich bei diesen Synthesen zwischen ca. 60 bis 85 %.

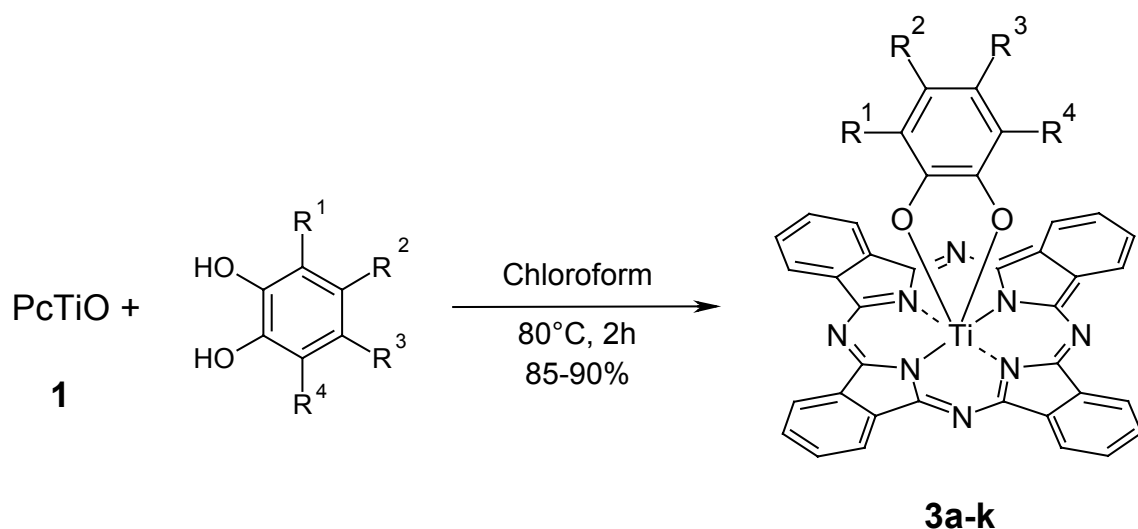


Abbildung 21: Syntheschema der schwerlöslichen, axial substituierten Titan(IV) Phthalocyanine **3a-k**

Durch den Einsatz geeigneter Liganden, d.h. solcher mit vier Hydroxygruppen in jeweiliger 1,2-Stellung zueinander, ist es möglich, auch dimere Komplexe zwei verknüpfter PcTi Komplexe darzustellen. Interessant ist hierbei die Frage, wie die optischen Eigenschaften solcher Komplexe beeinflusst werden, da in Abhängigkeit von der Entfernung der zwei Phthalocyaninmakrozyklen Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme und der d-Orbitale auftreten können.

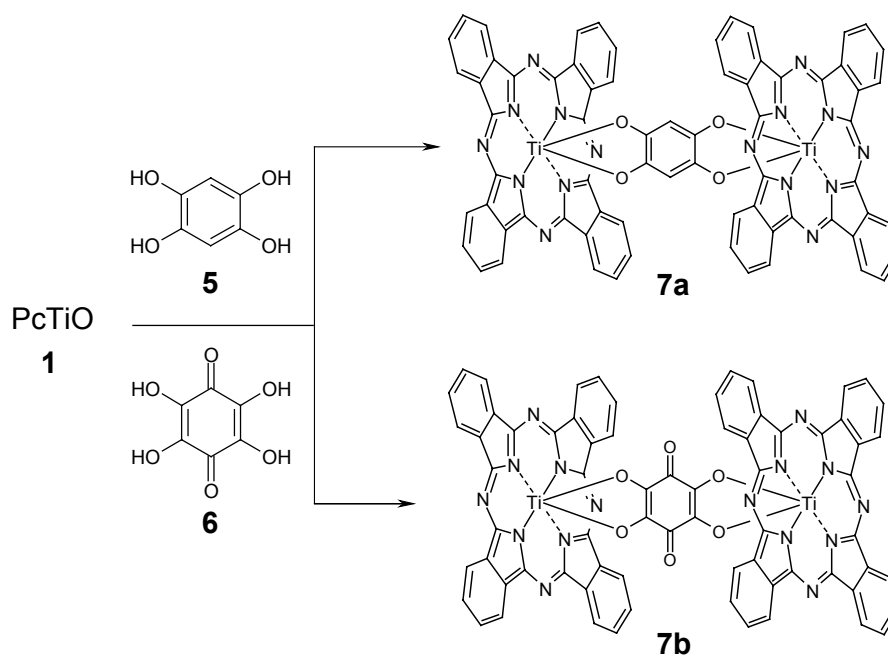


Abbildung 22: Darstellung der Dimere **7a** und **7b**

### 4.1.1 IR spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 3a-k

Zur Charakterisierung dieses Verbindungstyps, der sich durch seine geringe Löslichkeit auszeichnet, bietet sich in erster Linie die Infrarot-Spektroskopie an, da einerseits aus dem Vergleich mit anderen Verbindungen (in diesem Falle dem Ausgangsprodukt PcTiO (**1**)) Strukturinformationen gewonnen werden können, andererseits können charakteristische Banden, die von den substituierten Brenzkatechinliganden herrühren (z.B. CN, CHO, COOH) verfolgt werden. Auch das Fehlen der Ti=O Bande bei ca.  $970\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine Umwandlung der zentralen Titanoxideinheit in den chelatisierten Zustand an.

In Abbildung 23 ist das IR Spektrum des PcTiO (**1**) gezeigt. Folgende Banden sind bei allen axial substituierten Verbindungen **3a-k** vorhanden, da sie durch den Makrozyklus selbst, und nicht durch axiale Liganden, verursacht werden<sup>46</sup>:  $1608\text{w}$ ,  $1333\text{vs}$ ,  $1282\text{vs-m}$ ,  $1162\text{m}$ ,  $1118\text{vs}$ ,  $1074\text{s}$ ,  $1055\text{m}$ ,  $895\text{m}$ ,  $777\text{m}$ ,  $751\text{m}$ ,  $730\text{vs}$ . Abweichungen von bis zu  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$  sind dabei als gerätespezifische Fehler anzusehen.

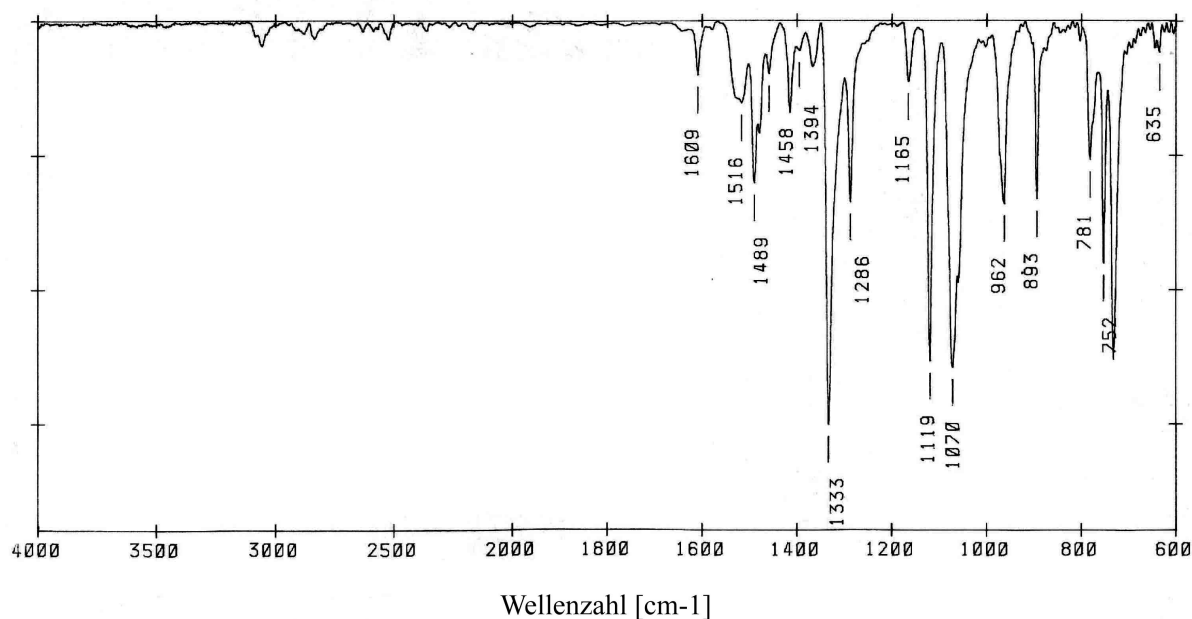


Abbildung 23: IR Spektrum von PcTiO (**1**)

In Tabelle 3 sind alle relevanten IR Absorptionsbanden für die Verbindungen **3a-k** aufgeführt, als Vergleich sind auch die Banden des Ausgangsprodukts PcTiO (**1**) angeführt.



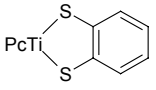
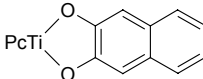
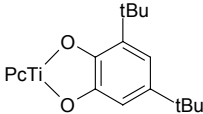
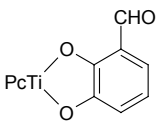
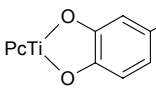
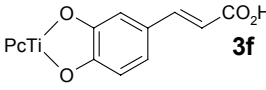
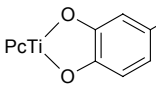
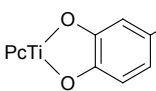
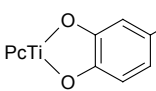
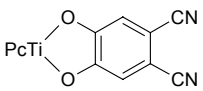
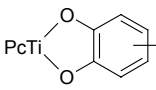
Verbindung	Verbindungstypische Banden	Zusätzliche Banden	Zuordnung
<b>PcTi=O 1</b>	1609w, 1333vs, 1286vs, 1165m, 1119vs, 1070s, 1059m, 893m, 781m, 752m, 731vs	1516w, 1489m, 1477w, 1458w, 1414w, 1365w, <b>962m</b>	Ti=O
 <b>3a</b>	1607w, 1504m, 1333vs, 1288vs, 1161m, 1119vs, 1076s, 1057m, 895m, 779m, 750m, 731vs	<b>1466w</b> , 1381w, 1304m, 831w, 798w	C=C Streck-schwingung
 <b>3b</b>	1609w, 1506m, 1421m, 1333vs, 1288vs, 1161m, 1119vs, 1074s, 1053m, 897m, 775m, 750m, 731vs	<b>1447m</b> , 1387w, 1256s, 1161m, 870m, 858m, 830m, 636s	C=C Streck-schwingung
 <b>3c</b>	1609w, 1504m, 1419m, 1333vs, 1286vs, 1161m, 1117vs, 1076s, 1061m, 895m, 777m, 752m, 731vs	2957m, 1529w, 1466w, 1410w, <b>1389w</b> , <b>1362w</b> , 1314m, 1248w, 989w, 852w, 829m, 634m	<i>tert.</i> -Butyl
 <b>3d</b>	1607w, 1506m, 1419m, 1333vs, 1288vs, 1163m, 1119vs, 1076s, 1053m, 892m, 781m, 750m, 731vs	<b>1678s</b> , 1593w, 1481w, 1466w, 1441w, 1383w, 1313m, 1261m, 1252m, 1231m, 1053m, 683 w	CHO
 <b>3e</b>	1606w, 1506m, 1419m, 1333vs, 1274vs, 1161m, 1116vs, 1072s, 1049m, 894m, 781m, 750m, 727vs	<b>1676s</b> , 1652w, 1560w, 1522w, 1468w, 1437m, 1387w, 1312m, 827m, 810w, 773m, 654s	CHO
 <b>3f</b>	1607w, 1504m, 1423m, 1333vs, 1267vs, 1163m, 1119vs, 1074s, 1049m, 897m, 775m, 752m, 731vs	<b>3053m</b> , <b>1703s</b> , 1628s, 1477s, 1435m, 1387m, 1315s, 1288vs, 1236s, 1221m, 1204m, 1142s, 854m, 839m, 829s, 812m, 642s	COOH und C=O
 <b>3g</b>	1506m, 1421m, 1333vs, 1275vs, 1163m, 1118vs, 1076s, 1053m, 895m, 773m, 752m, 731vs	<b>3437w</b> , <b>1713m</b> , 1684m, 1674m, 1653w, 1539w, 1522m, 1473w, 1437m, 1389w, 1364m, 1279s, 1177m, 827m, 650m	COOH und C=O
 <b>3h</b>	1607w, 1504m, 1421m, 1331vs, 1263vs, 1161m, 1117vs, 1074s, 1051m, 895m, 779m, 750m, 731vs	<b>2248w</b> , 1726w, 1475vs, 1389m, 1313vs, 1288vs, 1219m, 827s, 648s	CN
 <b>3i</b>	1608w, 1506m, 1421m, 1333vs, 1279vs, 1161m, 1119vs, 1074s, 1049m, 895m, 775m, 750m, 731vs	3445w, <b>2214w</b> , 1469s, 1311m, 879w, 827m, 812m, 651m	CN
 <b>3j</b>	1609w, 1506m, 1421m, 1333vs, 1161m, 1119vs, 1076s, 1055m, 893m, 777m, 752m, 733vs	<b>2226m</b> , 1539w, 1481vs, 1356m, 1304vs, 901w, 872w, 829w	CN
 <b>3k</b>	1606w, 1506m, 1419m, 1333vs, 1161m, 1116vs, 1072s, 1049m, 894m, 781m, 750m, 727vs	1479w, 1468m, 1385s, 1304s, 1288s, 1252m, 1234w, <b>1076m</b> , <b>1053m</b> , 1005m, 952m, 901m, 829w	C-Br (aryl)

Tabelle 3: IR Banden der Verbindungen **3a-k**; die fett hervorgehobenen Banden sind zugeordnet

Bei allen peripher unsubstituierten Phthalocyaninen **3a-k** können die für den aromatischen Makrozyklus charakteristischen Banden der C=C Valenzschwingungen im Bereich zwischen 1600 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden. Die Abwesenheit der Ti=O Bande bei 962  $\text{cm}^{-1}$  lässt auf eine vollständige Umsetzung zu den entsprechenden axial substituierten Verbindungen schließen.

Allgemein lässt sich sagen, dass bei solch großen Molekülen eine eindeutige Zuordnung spezifischer Banden zu funktionellen Gruppen schwierig ist, da charakteristische Banden des Makrozyklus oft die Banden der Substituenten überlagern.

Bei **3a** und **3b** erkennt man im Bereich von 1447 und 1466  $\text{cm}^{-1}$  C=C Streckschwingungen der isolierten axialen Benzol- und Naphthyleinheiten, die *tert.*-Butyl Gruppen in **3c** sind bei 1389 und 1362  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Die für **3d** und **3e** typische Doppelbande für CHO Gruppen zwischen 2900-2770  $\text{cm}^{-1}$  fällt bei diesen Verbindungen sehr schwach aus und ist nicht eindeutig zuordenbar, jedoch lassen sich charakteristische C=O Banden bei 1678, bzw. 1676  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. **3f** und **3g** enthalten Carboxylgruppen, diese absorbieren weit weniger intensiv als erwartet bei 1710 und 3053, bzw. 3437  $\text{cm}^{-1}$ .

Sehr charakteristische, IR aktive Schwingungen verursachen CN Gruppen, zumal in einem Bereich der nicht von anderen Banden überdeckt wird. Im einzelnen: **3h** 2248  $\text{cm}^{-1}$ , **3i** 2214  $\text{cm}^{-1}$  und **3j** bei 2226  $\text{cm}^{-1}$ . Der tetrabromsubstituierte Brenzkatechinligand von **3k** zeigt typische Banden bei 1076 und 1053  $\text{cm}^{-1}$ , die von Bromatomen, die an aromatische Kohlenstoffatome gebunden sind, hervorgerufen werden.

#### 4.1.2 UV/Vis spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 3a-k

Die UV/Vis Spektren der Verbindungen **3a-k** entsprechen im Wesentlichen dem der Ausgangsverbindung **1**. Deutlich zu erkennen sind jeweils der  $Q_{0,0}$  und der  $Q_{2,0}$  Übergang, der  $Q_{1,0}$  Übergang kann nur bei **3h** nicht eindeutig bestimmt werden.  $Q_{0,0}$  wird bei den axial substituierten Verbindungen um 2-5 nm hin zu längeren Wellenlängen verschoben, was bedeutet, dass dieser Übergang nur unmerklich von den zusätzlichen aromatischen axialen Liganden beeinflusst wird. Ähnlich rotverschoben sind auch  $Q_{1,0}$  und  $Q_{2,0}$ , die B-Bande bleibt aber außer bei **3i** und **3j** (5 nm hin zu längeren Wellenlängen verschoben) nahezu unverändert (s. Tabelle 4).

Die Farbe von **3a-k** im festen Zustand liegt zwischen blaugrün und dunkelgrün, in Lösung zeigen alle Verbindungen eine grüne Färbung. Die Löslichkeit in Chloroform nimmt mit zunehmendem elektronenziehendem Charakter des axialen Substituenten ab und ist bei **3k** am

schlechtesten. Dies zeigt sich vor allem an der hohen Streuung auch bei sehr geringen Konzentrationen.

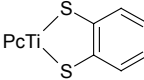
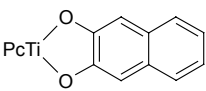
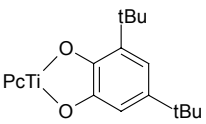
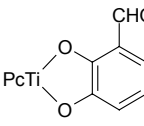
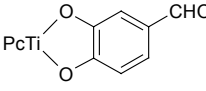
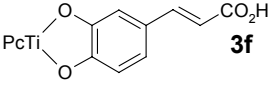
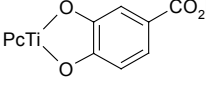
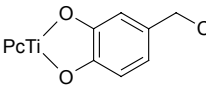
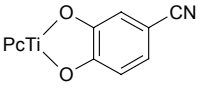
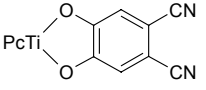
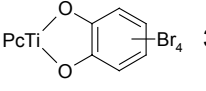
Verbindung	Q <sub>0.0</sub> [nm]	Q <sub>1.0</sub> [nm]	Q <sub>2.0</sub> [nm]	B [nm]	zusätzliche Absorptions- schultern [nm]
PcTi=O <b>1</b>	691.5	657.5	623	347.5	-
 <b>3a</b>	696	656	628.5	348.5	-
 <b>3b</b>	696	663	628.5	348.5	-
 <b>3c</b>	696	661	628.5	348.5	-
 <b>3d</b>	694.5	661	629.5	348.5	-
 <b>3e</b>	695	661	630	348.5	-
 <b>3f</b>	693	658	627	347.5	-
 <b>3g</b>	696	660	631	-	-
 <b>3h</b>	695	-	628.5	349	-
 <b>3i</b>	695	660	630	352	-
 <b>3j</b>	697.5	663	633.5	354	718
 <b>3k</b>	694.5	656	636.5	347	716

Tabelle 4: UV/Vis Daten von **3a-k**, aufgenommen in CHCl<sub>3</sub>

In den Verbindungen **3j** und **3k** zeigt sich sehr deutlich der unter 2.7 beschriebene Effekt der Excitonenwechselwirkung zwischen angeregten elektronischen Zuständen des Phthalocyanins und des axialen Liganden. Dadurch werden zusätzliche Absorptionsbanden erzeugt. Bemerkenswert dabei ist, dass dieses Phänomen von der Stärke der elektronenziehenden Substituenten abhängt, in **3h** und **3i** läßt sich bereits eine starke Bandenverbreiterung erkennen, jedoch noch keine Schulterbildung. In Abbildung 24 sind die Spektren von **1** (PcTiO, das Ausgangsmaterial), **3j** (dicyanosubstituiert) und **3k** (tetrabromsubstituiert) miteinander verglichen.

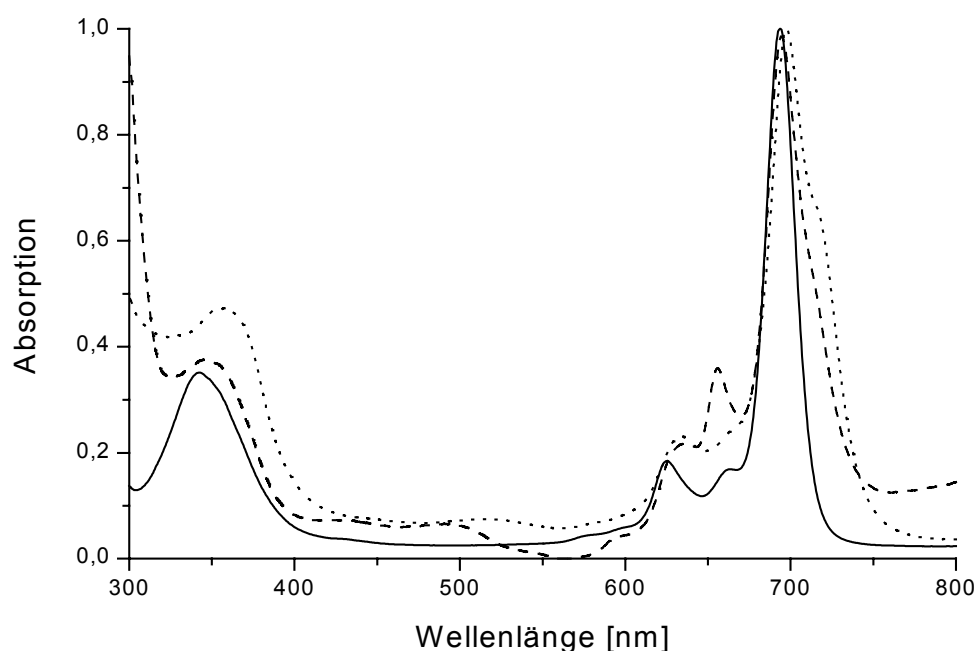


Abbildung 24: **1**: durchgezogene Linie; **3j**: gepunktet; **3k**: gestrichelt

Deutlich werden die bathochromen Verschiebungen und die Schulterbildung bei **3j** und **3k** in einem Abstand von etwa 20 nm hin zu längeren Wellenlängen. Die verringerte Löslichkeit von **3j** und **3k** tritt durch die Normierung der Spektren weniger deutlich hervor.

## 4.2 Charakterisierung der Dimere **7a** und **7b**

Durch den Einsatz geeigneter Liganden ist es möglich, dimere Komplexe der in Abbildung 25 dargestellten Struktur darzustellen. In **7a** wird 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (**5**) als Brückenligand verwendet, für **7b** wird Tetrahydroxy-*p*-benzochinon verwendet (**6**). Die Stabilität dieser Komplexe ist aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit hoch. Zur Charakterisierung

bieten sich deswegen nur Spektroskopiearten an, bei denen die Löslichkeit eine untergeordnete Rolle spielt.

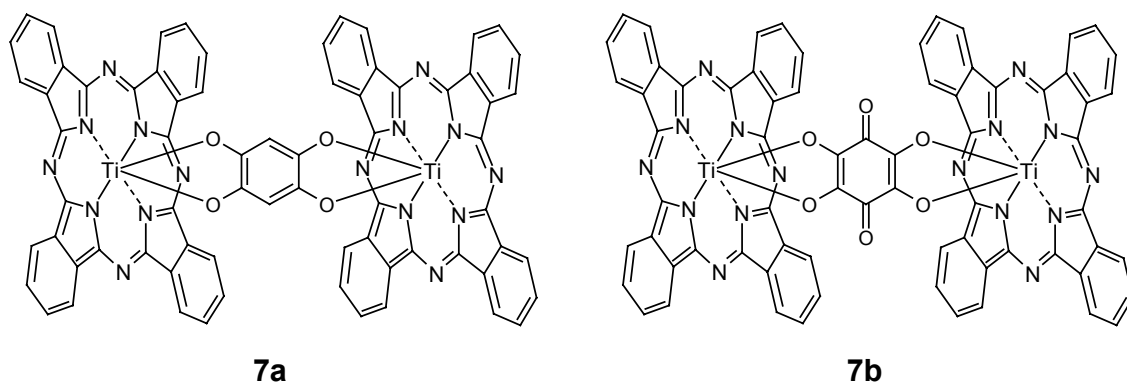


Abbildung 25: **7a**: Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-1,2,4,5-benzotetrolat; **7b**: Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat

#### IR Spektroskopie:

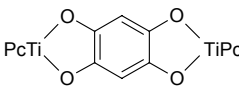
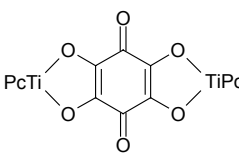
Verbindung	Verbindungstypische Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zusätzliche Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
<b>PcTi=O 1</b>	1609w, 1333vs, 1286vs, 1165m, 1119vs, 1070s, 1059m, 893m, 781m, 752m, 731vs	1516w, 1489m, 1477w, 1458w, 1414w, 1365w, <b>962m</b>	Ti=O
 <b>7a</b>	1609w, 1502m, 1331vs, 1286s, 1159m, 1119vs, 1057vs, 893m, 750s, 729vs	1722w, 1547w, 1535w, <b>1489m</b> , <b>1477m</b> , 1414m, 1366w, 1261s, 1094s, 1070vs, 1011s, 964s, 874m, 800s, 773m	C=C Streck-schwingung
 <b>7b</b>	1609w, 1508w, 1333vs, 1286s, 1159m, 1119vs, 893s, 750s, 729vs	<b>2963m</b> , 1489m, 1475m, 1460w, 1414m, 1261vs, 1069vs, 1020vs, 972s, 964s, 874m, 800s	C=O

Tabelle 5: IR spektroskopische Daten der Komplexe **1**, **3a** und **3b**; fett hervorgehobene Banden sind zugeordnet

Prinzipiell ist ein Vergleich der Transmissions-IR-Spektren der freien axialen Liganden **5** und **6** (siehe Seite 33) mit denen der Spektren von **7a** und **7b** der vielversprechendste Weg, die Struktur der dimeren Komplexe zu beweisen. Nachteilig wirken sich aber verschiedene

Tatsachen aus: a) bei den freien Liganden sind detaillierte Absorptionen im Bereich über 2000 Wellenzahlen kaum zu bestimmen, da in diesem Bereich durch die jeweils vier freien OH Gruppen sehr stark absorbiert wird (z.B. können CH Arylvalenzschwingungen nicht bestimmt werden), b) im Bereich zwischen 2000 und 1000 Wellenzahlen absorbiert der Phthalocyaninmakrozyklus sehr stark und c) im Bereich zwischen 1000 und 950 Wellenzahlen gibt es wiederum Absorptionen, die durch die Liganden verursacht werden (dadurch kann die Ti=O Absorption des eingesetzten PcTiO nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden).

In Verbindung **3a** bieten sich zwar die isolierten H des Tetrahydroxybenzols als potentiell identifizierbare Gruppe an, jedoch sind diese Absorptionsbanden im Bereich zwischen 800 und 900  $\text{cm}^{-1}$  wegen ihrer geringen Intensität nicht aussagekräftig. Es treten aber wie bei **3a-k** C=C Streckschwingungen im Bereich 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Im IR Spektrum zeigt die scharfe Bande bei 2955  $\text{cm}^{-1}$  die C=O Streckschwingung des axialen Brückenliganden **6** an, was das Produkt **7b** auf charakteristische Weise identifiziert. Wie später beschrieben, wird diese Bande auch im Spektrum des analogen, löslichen Komplex **8** gefunden.

Im Umkehrschluss weist das Fehlen der intensiven OH Absorptionen in **7a** und **7b** darauf hin, daß keine freien OH Gruppen mehr vorhanden sind, d.h. auch keine monomeren (einseitig substituierten) Komplexe gebildet worden sind.

#### UV/Vis Spektroskopie:

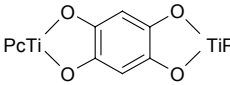
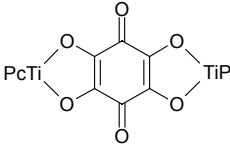
Verbindung	Q <sub>0,0</sub> [nm]	Q <sub>1,0</sub> [nm]	Q <sub>2,0</sub> [nm]	B [nm]
PcTi=O <b>1</b>	691.5	657.5	623	347.5
 <b>7a</b>	691.0	657.0	624.0	345.5
 <b>7b</b>	691.0	656.5	623.5	346.0

Tabelle 6: UV/Vis spektroskopische Daten der Komplexe **1**, **7a** und **7b**

Wie aus Tabelle 6 deutlich wird, ändern sich die relevanten UV/Vis Absorptionsbanden erwartungsgemäß im Vergleich vom PcTiO (**1**) nicht (abgesehen von Meßfehlern im Bereich von 1 nm). Das bedeutet, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den zwei Makrozyklen gibt. Wiederum sind die Verbindungen von grüner Farbe und auch die Lösungen sind grün gefärbt.

Die Löslichkeit im Vergleich zum Ausgangsprodukt PcTiO (**1**) nimmt ab, was sich anhand einer erhöhten Streuung zeigt. Dabei ist eine erhöhte Absorption zu beobachten, die nicht durch Chromophore sondern durch ungelöste Partikel, die das Licht vom Strahlengang weg beugen, zu beobachten.

Der dimere Komplex **7a** wird im weiteren noch Gegenstand der durchgeführten EXAFS Untersuchungen sein.

### **4.3 EXAFS Strukturaufklärung an PcTiO (**1**), (Brenzkatecholato)-phthalocyaninatotitan(IV)<sup>9a</sup> und Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-1,2,4,5-benzotetrolat (**7a**)**

Um eine direkte Strukturaufklärung zu erhalten, ist normalerweise eine Röntgenstrukturanalyse der betreffenden Verbindungen notwendig, da nur so eindeutige Strukturparameter wie Abstände, Winkel und Atomsorten zugänglich sind. Diese Methode versagt aber dann, wenn es nicht möglich ist, Einkristalle zu präparieren, was entweder durch Schwerlöslichkeit oder durch Isomerengemische verursacht wird. Eine Alternative, bei der auch die Strukturparameter amorpher Substanzen zugänglich sind, stellt die EXAFS Spektroskopie dar. Als Beispielverbindungen sollen PcTiO (**1**), (Brenzkatecholato)-phthalocyaninatotitan(IV)<sup>9a</sup> und der dimere Komplex **7a** untersucht werden.

#### **4.3.1 Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur**

Die Röntgenabsorptionsspektren im Bereich der K- und L-Absorptionskanten geben wichtige Informationen über den Bindungszustand und die atomare Nahordnung des absorbierenden Atoms. Die theoretischen Grundlagen, Meßtechniken und Anwendungsmöglichkeiten der EXAFS-Spektroskopie behandeln Teo<sup>91</sup> und Bertagnolli<sup>92</sup> in ihren Übersichtsartikeln. Ein Röntgenstrahl mit der einfallenden Intensität  $I_0(E)$  und der Energie  $E$  wird durch die Materie der Dicke  $d$  gemäß folgender Gleichung abgeschwächt:

$$I(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)d}$$

Hierbei ist  $\mu(E)$  der energieabhängige lineare Röntgenabsorptionskoeffizient. Dieser setzt sich aus dem wahren Absorptionskoeffizienten  $\tau(E)$  und dem Streukoeffizienten  $\sigma(E)$  zusammen<sup>91</sup>:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E)$$

Der wahre Absorptionskoeffizient  $\tau(E)$  läßt sich auf den photoelektrischen Effekt zurückführen, d.h. ein Elektron wird aus der inneren Schale herausgeschlagen und führt die überschüssige Energie in Form kinetischer Energie mit sich.

Der Streukoeffizient  $\sigma(E)$  berücksichtigt, daß ein Photoelektron beim Durchdringen eines Absorbers durch Kollision mit einem Elektron oder Atomkern, mit oder ohne Energieverlust, von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt werden kann. Man unterscheidet zwischen kohärenter elastischer Streuung (Rayleigh-Streuung), wobei einfallende Photoelektronen an kernnahen Elektronen gestreut werden ohne daß es zu Anregungsprozessen kommt, und inkohärenter, inelastischer Streuung (Compton Streuung). Hierbei führt die Wechselwirkung der eingestrahlten Welle mit relativ schwach gebundenen Elektronen des Absorbers zu einer Energie- und Impulsänderung.

Mit steigender Energie  $E$ , d.h. abnehmender Wellenlänge  $\lambda$ , nimmt der Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  entsprechend dem  $\lambda^3$ -Gesetz monoton ab<sup>93</sup>. Bei ausreichend hoher Energie  $E$  tritt Ionisation der inneren Atomschalen (K und L) ein, und der Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  zeigt einen sprunghaften Anstieg, die sog. Absorptionskante. Die Absorptionskante entspricht der niedrigsten Energie, bei der Anregung stattfinden kann (d.h. Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Rumpfelektronen). Bei weiterer Zunahme der Energie  $E$  ist erneut ein abfallender Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  zu beobachten. Die Relaxation des angeregten Atoms erfolgt entweder unter Aussendung von Röntgenfluoreszenzstrahlung oder in Form strahlungsloser Prozesse. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  und die Lage der Absorptionskante sind elementspezifisch. Die Absorptionskante verschiebt sich dabei mit steigender Ordnungszahl zu höheren Energien, während der Absorptionssprung, d.h. die Differenz der Absorptionskoeffizienten vor und nach der Kante abnimmt<sup>94</sup>.

Eine deutliche Demodulation oberhalb der Absorptionskanten wird durch die Streuung des vom absorbierenden Atom emittierten Photoelektrons an den Nachbaratomen hervorgerufen.



Die Interferenz zwischen auslaufender und zurücklaufender Photoelektronenwelle kann konstruktiv oder destruktiv sein, wodurch sich gegenüber einem mittleren Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$ , der sich ohne Nachbaratome ergeben würde, eine erhöhte bzw. reduzierte Absorptionswahrscheinlichkeit ergibt. Ist die Interferenz konstruktiv, so ist die Wahrscheinlichkeit größer, das Photoelektron außerhalb des absorbierenden Atoms anzutreffen, so daß  $\mu > \mu_0$  ist<sup>95</sup>.

Amplitude und Frequenz der gedämpften, sinusförmigen Schwingung sind von der Art des Absorbers, der Art der Bindung und den interatomaren Abständen abhängig. Somit enthält die Absorptionsfeinstruktur Informationen über Bindungsabstände, Koordinationszahlen und durch die elementspezifische Energieabhängigkeit der Rückstreuamplitude der Photoelektronen auch über die Art der Nachbaratome.

Es werden die kantennahe Absorptionsstruktur, die sich etwa bis 40 eV oberhalb der Kante erstreckt, und der kantenferne Bereich der XAFS unterschieden. Diese beiden Bereiche gehen kontinuierlich ineinander über und unterscheiden sich durch die dominierenden Streuprozesse der Photoelektronen, wobei im EXAFS-Bereich die Rückstreuung dominiert.

### 4.3.2 Die EXAFS-Gleichung

Um den Zusammenhang ( $\chi(E)$ -Funktion) zwischen den Größen, welche die Nahordnung um das Absorberatom charakterisieren, und dem Röntgenabsorptionskoeffizient  $\mu(E)$  herstellen zu können, muß die Modulation  $\mu(E)$  auf die Untergrundabsorption  $\mu_0(E)$  bezogen werden

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \mu_0(E)$$

Die Energie  $E$  kann durch den Photoelektronenvektor  $k$  ausgedrückt werden:

$$k = [(8\pi^2 m_e / h^2) \cdot (E - E_0)]^{-1/2}$$

$k$ :	Photoelektronenwellenvektor [ $m^{-1}$ ]	$E$ :	Energie des einfallenden Photons [J]
$h$ :	Planck'sche Konstante [Js]	$E_0$ :	Energie der Absorptionskante [J]
$m_e$ :	Ruhemasse des Elektrons [kg]		

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Oszillationen der Art, Anzahl und Entfernung der Nachbaratome des Absorbers ergibt sich die erwartete relative Änderung des Absorptionskoeffizienten  $\chi_{\text{theo}}(k)$ <sup>96</sup>. Die EXAFS-Funktion im  $k$ -Raum enthält zwar die

gesamte Information, ist aber nicht anschaulich zu interpretieren. Durch Fourier-Transformation von  $\chi(k)$  ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion  $F(r)$ , die Maxima und damit eine Verteilung der Rückstreuer anzeigt.

### 4.3.3 Ergebnisse der Messungen für die Phthalocyanine **1**, (Brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV)<sup>9a</sup> und **7a**

Bei den simulierten Abständen aus den EXAFS-Messungen handelt es sich um einen Mittelwert der interatomaren Abstände.

Anhand der fouriertransformierten Funktion (s. Abbildung 26) lassen sich einige gut sichtbare Schalen erkennen. Um einen ausreichenden Fit für die EXAFS-Funktion zu erhalten, ist es nötig, mindestens sechs Schalen anzupassen. Die Anzahl der anzupassenden Schalen richtet sich nach der bekannten Phthalocyaninstruktur, die Koordinationszahlen sind auf für Phthalocyanine bekannte Werte beschränkt.

Aus bereits durch EXAFS Spektroskopie ermittelten kristallographischen Daten<sup>8a</sup> für  $n\text{Bu}_8\text{PcTiO}$  ist bekannt, daß der Titan-Sauerstoff-Abstand  $1.6 \text{ \AA}$  beträgt, der Ti-O Abstand zwischen zwei Molekülen PcTiO  $2.49 \text{ \AA}$  (weitere Daten s. Lit. 8a). Der R-Faktor von 22.5 ist sehr gut.

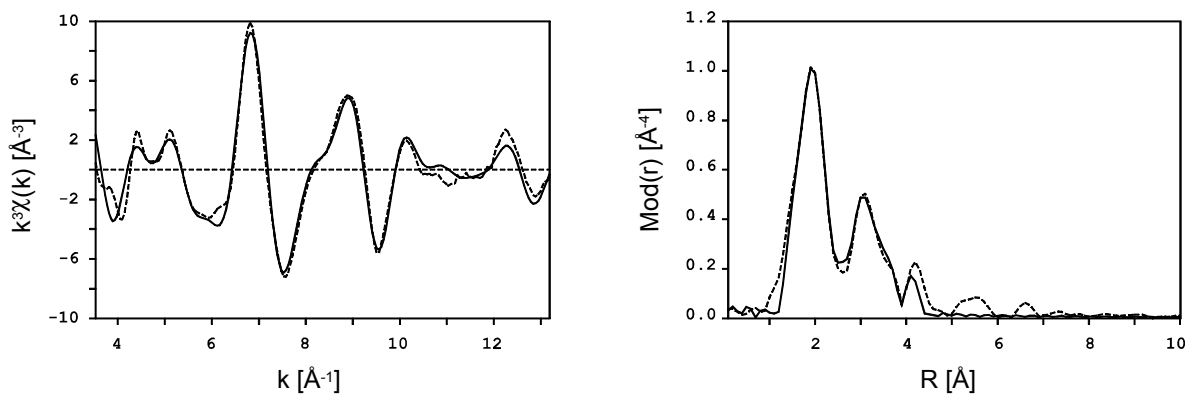


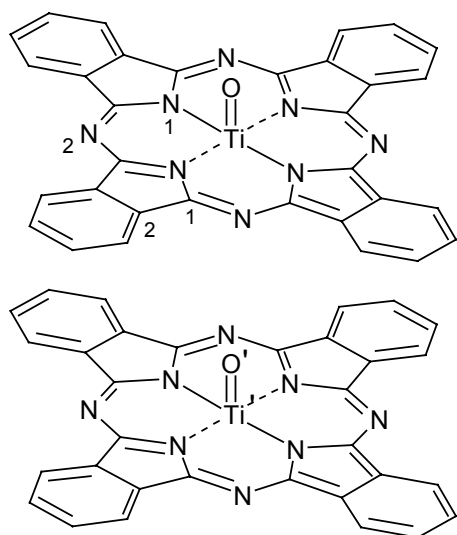
Abbildung 26: experimentelle (gepunktete) und berechnete (durchgezogene Linie)

Funktionen von PcTiO (**1**) – links:  $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion ( $k$ -Bereich  $3.5\text{-}13.0 \text{ \AA}^{-1}$ )

rechts: fouriertransformierte Funktion von **1**

Die Buchstaben in Abbildung 27 beziehen sich auf PcTiO und bezeichnen die Atomsorte, die rückstreut.

Sieben rückstreuende, verschiedene Atomsorten sind für eine exakte Beschreibung eines Phthalocyaninmakrozyklus ohne periphere Substituenten vollkommen ausreichend. Zu beachten ist, dass eine Anpassung von Rückstreuern, die weiter als 5 Å entfernt liegen, nicht vorgenommen wird, da hier die Signalintensität zu gering wird. Der Abstand zweier Titanatome (Ti-Ti') beträgt 4.06 Å, das entspricht der Summe von Ti-O und Ti-O'.



	N	r [Å]	$\sigma$ [Å]
Ti-O	1	1.61	0.063
Ti-N <sup>1</sup>	4	2.05	0.059
Ti-O'	1	2.46	0.059
Ti-C <sup>1</sup>	8	3.04	0.078
Ti-N <sup>2</sup>	4	3.37	0.063
Ti-C <sup>2</sup>	8	3.83	0.089
Ti-Ti'	1	4.06	0.059

Abbildung 27: aus EXAFS ermittelte Strukturdaten von **1**; Absorber-Rückstreuer-Abstand  $r$ , Koordinationszahl  $N$  und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$

(Brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV)<sup>9a</sup> sollte als einfachstes, axial substituiertes Derivat von PcTiO (**1**) ebenfalls untersucht werden, in Abbildung 28 sind die EXAFS Funktionen gezeigt, die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt.

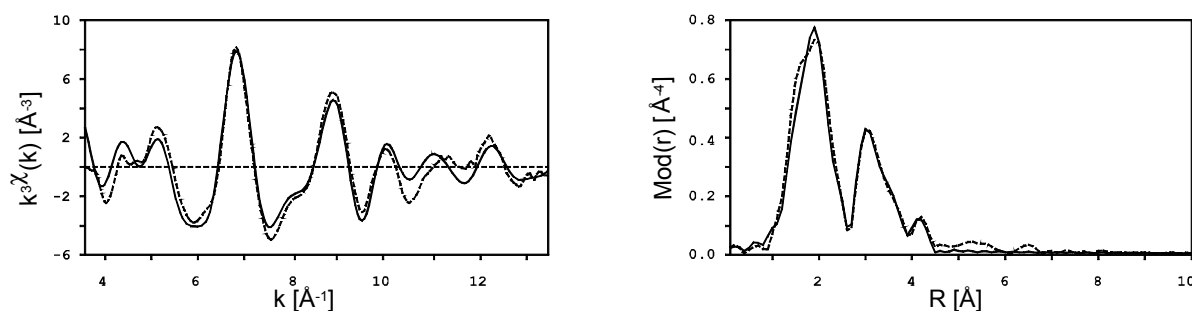
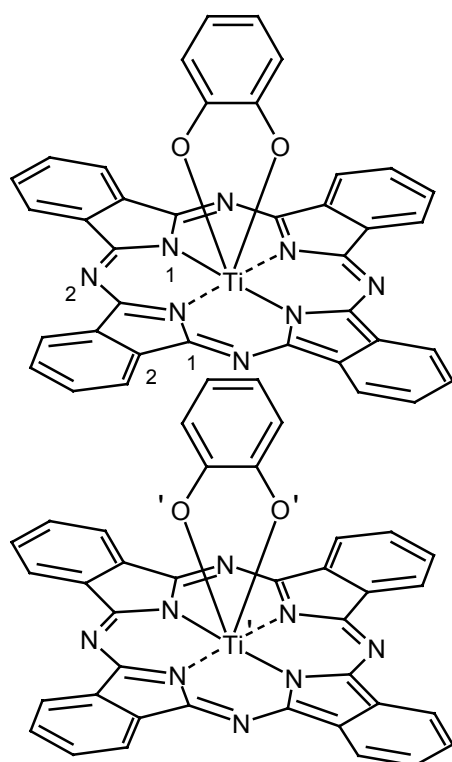


Abbildung 28: experimentelle (gepunktete) und berechnete (durchgezogene Linie) Funktionen von (Brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV)<sup>9a</sup> – links:  $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion ( $k$ -Bereich 3.5-13.5 Å<sup>-1</sup>) rechts: fouriertransformierte Funktion

Aus den Daten wird deutlich, dass die Umgebung des zentralen Titanatoms im Vergleich zum monomeren  $\text{PcTiO}$  gleich ist. Der  $\text{Ti-O}$  Abstand ist gleich dem des  $\text{Ti-O}$  Abstands in  $\text{PcTiO}$ , obwohl es sich in diesem Komplex um eine Einfachbindung handelt. Dies ist mit Sicherheit ein Effekt des stark chelatisierenden Liganden und außerdem ein Packungseffekt im Mikrokristall. Es werden außerdem zwei verschiedene  $\text{Ti-O'}$  Abstände gefunden, was bedeutet, dass die Makrozyklen nicht in einer Säulenordnung vorliegen sondern im Mittel gegeneinander verkippt sind.



	N	r [Å]	$\sigma$ [Å]
Ti-O	2	1.60	0.100
Ti-N <sup>1</sup>	4	2.04	0.077
Ti-O'	1	2.48	0.050
Ti-O'	1	2.70	0.059
Ti-C <sup>1</sup>	8	3.08	0.080
Ti-N <sup>2</sup>	4	3.38	0.074
Ti-C <sup>2</sup>	8	3.87	0.102
Ti-Ti'	1	4.09	0.007

Abbildung 29: aus EXAFS ermittelte Strukturdaten von (Brenzcatecholato)phthalocyaninatotitan(IV); Absorber-Rückstreuer-Abstand  $r$ , Koordinationszahl  $N$  und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$

Es wird aber auch ein weiteres Problem der EXAFS-Spektroskopie deutlich (s. Abbildung 28 *rechts*): die Zahl der rückstreuenden Atome im Abstand zwischen 1.5 und 2.5 Å ist groß (sieben Atome, in drei Schalen), deswegen ist eine Zuordnung nicht eindeutig durchführbar. Trotz allem ist eine Anpassung mit einem R-Faktor von 34 als gut zu bezeichnen. Auch der dimere Komplex **7a** wurde für eine EXAFS Strukturuntersuchung ausgewählt.

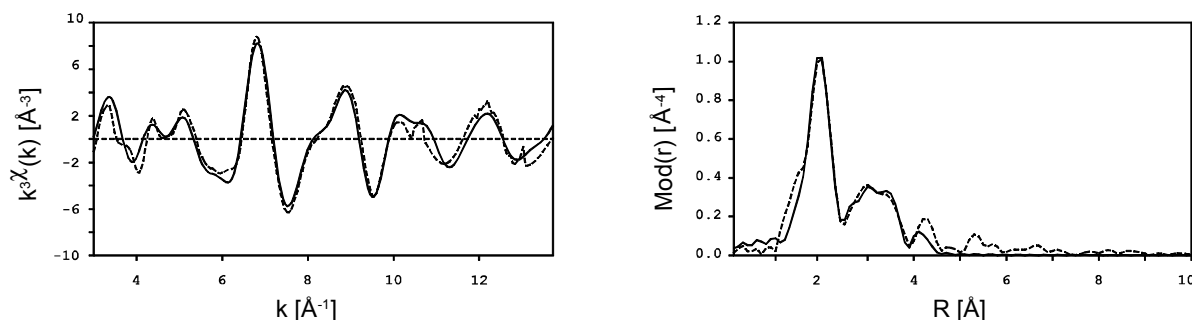
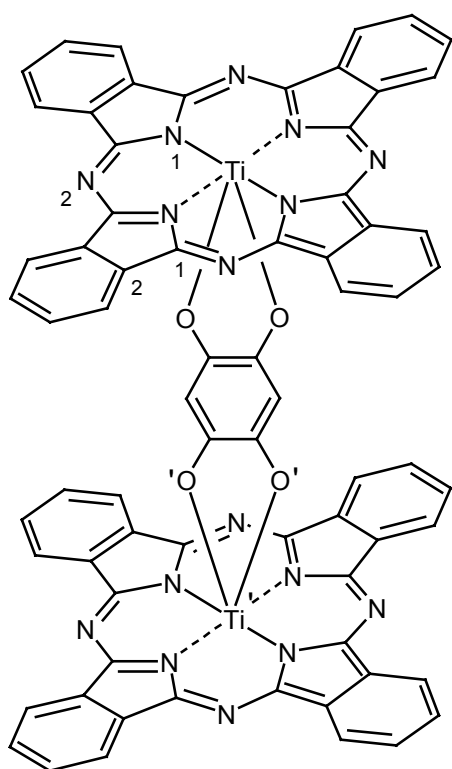


Abbildung 30: experimentelle (gepunktete) und berechnete (durchgezogene Linie)  
Funktionen von **7a** – links:  $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion ( $k$ -Bereich 3.5-13.5  $\text{\AA}^{-1}$ )  
rechts: fouriertransformierte Funktion



	N	r [Å]	$\sigma$ [Å]
Ti-O	2	1.62	0.120
Ti-N <sup>1</sup>	4	2.04	0.055
Ti-O'	2	2.46	0.118
Ti-C <sup>1</sup>	8	3.04	0.097
Ti-N <sup>2</sup>	4	3.38	0.059
Ti-C <sup>2</sup>	8	3.82	0.095
Ti-Ti'	1	4.06	0.065

Abbildung 31: aus EXAFS ermittelte Strukturdaten von **7a**; Absorber-Rückstreuer-Abstand  $r$ , Koordinationszahl  $N$  und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$

Die ermittelten Abstände sind mit denen für (Brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) gefundenen Abständen vergleichbar. Dies ist in Übereinstimmung mit der erwarteten Anpassung, denn der dimere Komplex **7a** stellt eine spiegelbildliche Verdopplung dar, bei der die interatomaren Abstände gleich bleiben sollten. Der ermittelte R-Faktor von 31 stellt eine gute Anpassung dar.

## 4.4 Synthese und Charakterisierung von *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**), axial substituierten Titan(IV) Phthalocyaninen (*t*Bu<sub>4</sub>PcTiX, **4a-i**) und des dimeren Komplexes **8**

### 4.4.1 2,(3)-Tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV)oxid (**2**)

*t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) stellt die Ausgangsverbindung für alle axial substituierten Phthalocyanine **4a-i** und den dimere Komplex **8** dar. Wichtig hierbei ist, dass diese Verbindung in hoher Reinheit erhalten werden muß (vor allem ohne das metallfreie Beiprodukt *t*Bu<sub>4</sub>PcH<sub>2</sub>), da die Folgeprodukte nicht säulenchromatographisch gereinigt werden können. Erreicht wird die notwendige Reinheit durch Säulenchromatographie und abschließendes Umkristallisieren.

#### *IR-Spektroskopie:*

Das bandenreiche IR-Spektrum von **2** unterscheidet sich wenig von bereits bekannten tetra-*tert.*-Butyl substituierten Phthalocyaninkomplexen<sup>97</sup>.

Zwischen 3040 und 3080 cm<sup>-1</sup> erscheinen die intensitätsschwachen aromatischen C-H Valenzschwingungen, zwischen 2960 und 2860 cm<sup>-1</sup> erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei ca. 1490 cm<sup>-1</sup> als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei 1393/1404 cm<sup>-1</sup>, sowie um 1256 cm<sup>-1</sup> ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität<sup>98</sup>. Die Ti=O Schwingung ist bei ca. 965 cm<sup>-1</sup> zu finden. Die Schwingungsdaten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

#### *UV-Spektroskopie:*

In Abbildung 32 ist das UV/Vis Spektrum von *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) dargestellt. Es zeigt die phthalocyanintypischen Q- und B-Banden im Bereich von 699 und 347 nm. Weiterhin typisch sind das Auftreten der Schwingungsübergänge Q<sub>1.0</sub> (666 nm) und Q<sub>2.0</sub> (630 nm). Die geringe Breite der Q-Bande ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei tetrasubstituierten Phthalocyaninen um Isomerenmische von 4 Konstitutionsisomeren handelt. Dies äußert sich in einer außerordentlich guten Löslichkeit, die dazu führt, dass Wechselwirkungen der großen Phthalocyaninmakrozyklen unterdrückt werden und eine Q-Bandenverbreiterung nicht

stattfindet. Auch eine Bandenverbreiterung, die durch das Vorhandensein von  $t\text{Bu}_4\text{PcH}_2$  verursacht wird, ist nicht zu beobachten.

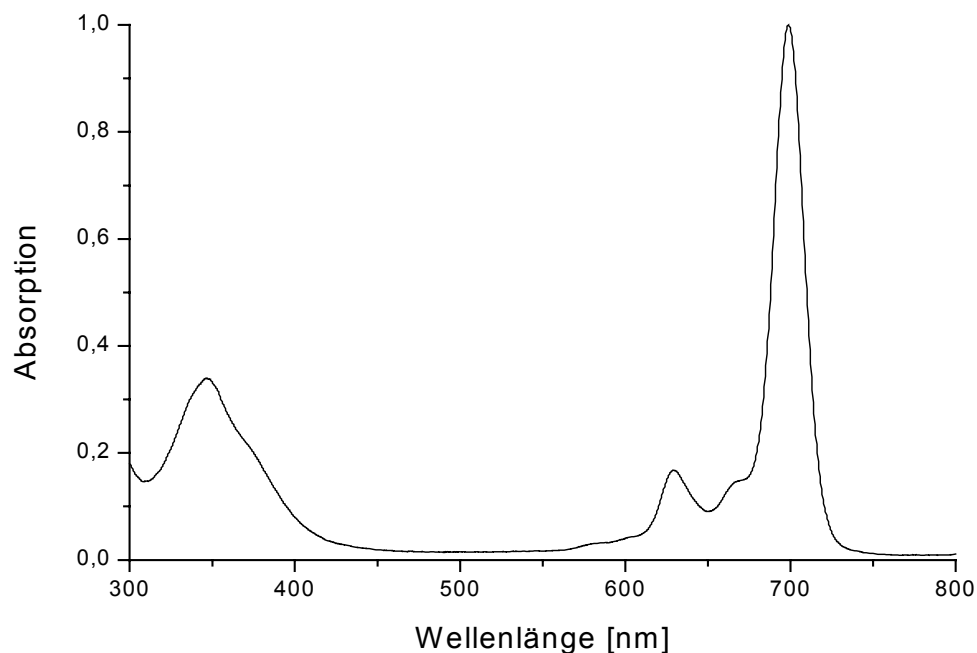


Abbildung 32: UV/Vis Spektrum von  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**2**)

#### $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie:

NMR Spektroskopie, im besonderen die Protonenresonanzspektroskopie, stellt mit Abstand die beste Möglichkeit dar, die Struktur von löslichen Phthalocyaninen zu beschreiben, da hierbei direkte Strukturinformationen über den Makrozyklus erhalten werden.

Beim  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**2**) erwartet man im Bereich zwischen 8-10 ppm zwei Multipletts, die durch die zwei verschiedenen aromatischen Sorten von Protonen am Phthalocyaninmakrozyklus hervorgerufen werden, und zusätzlich ein verbreitertes Singulett, das durch die Methylprotonen der *tert.*-Butyl Gruppen verursacht wird. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei tetrasubstituierten Phthalocyaninen um ein Isomerengemisch, wodurch sich die Signale verbreitern.

Tatsächlich zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **2** die erwarteten Signalformen und Intensitäten. Ein Multiplettsignal von 8 Protonen bei 9.23-9.12 ppm, das den  $\alpha$ -Protonen (H-ar) zugeordnet wird, ein weiteres Multiplett zwischen 8.39-8.29 ppm, das den 4  $\beta$  Protonen (H-ar') zugeordnet wird, sowie ein sehr intensives, schmales, aufgespaltenes Singulett zwischen 1.95-

1.89 ppm, das durch die Protonen der vier *tert.*-Butyl Gruppen (1) verursacht wird (s. Abbildung 33).

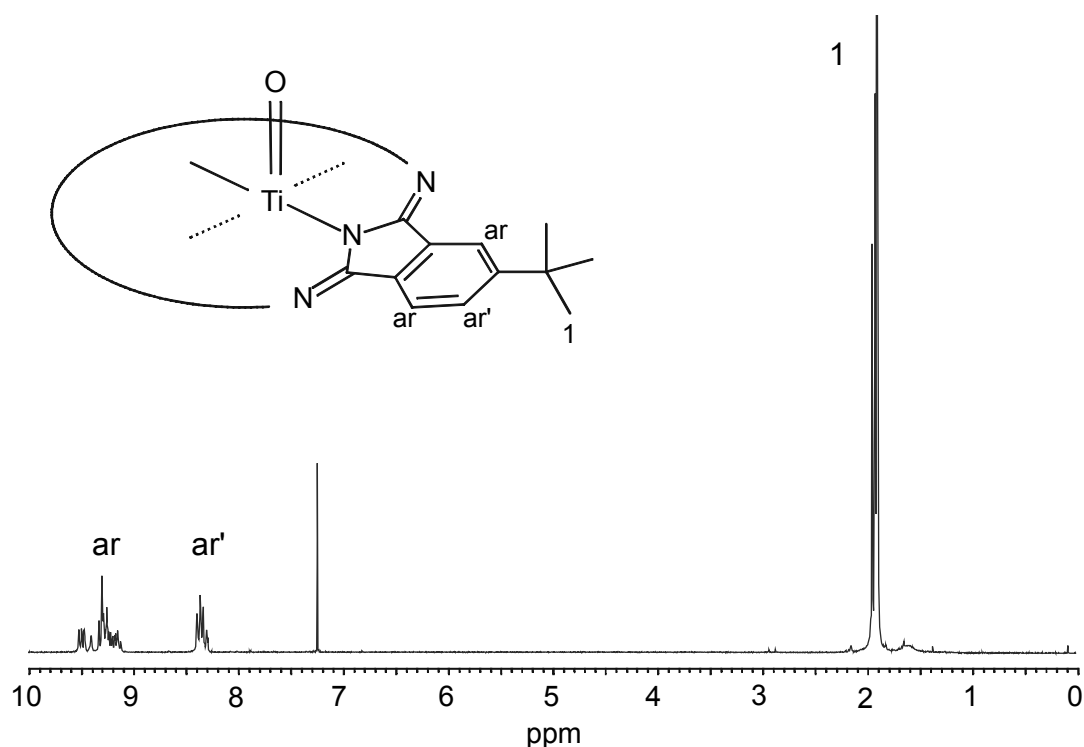


Abbildung 33:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**2**)

#### $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie:

Da es sich bei tetrasubstituierten Phthalocyaninen um Isomerengemische handelt, kommt es auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zu einer Aufspaltung der Kohlenstoff Signale, d.h. a,h und b,g erzeugen Multiplettsignale. Die Intensität der Signale nimmt je nach Ort des Kohlenstoffatoms von innen nach außen zu, die Reihenfolge lautet  $\text{C-a,h} < \text{C-b,g} < \text{C-d,e}$ . Die zwei intensiven Signale der *tert.*-Butyl Gruppe sind zwischen 30 und 40 ppm zu finden, das Signal des quartären Kohlenstoffs ist weniger intensiv als das des Methylkohlenstoffs. Die Zuordnung wurde durch den Vergleich mit bekannten *tert.*-Butyl substituierten Phthalocyaninkomplexen und durch Vergleich mit der  $^{13}\text{C}$  Simulation<sup>99</sup> des *tert.*-Butylisindolindiimin Fragments getroffen. Die Reihenfolge und die Intensitätsverhältnisse der  $^{13}\text{C}$  Signale bleibt bei allen im weiteren beschriebenen Komplexen **4a-i** und **8** gleich. Auch die später durchgeführten DEPT<sup>135</sup> Untersuchungen an axial substituierten Komplexen (z.B. **4a**) bestätigen die getroffenen Zuordnungen.



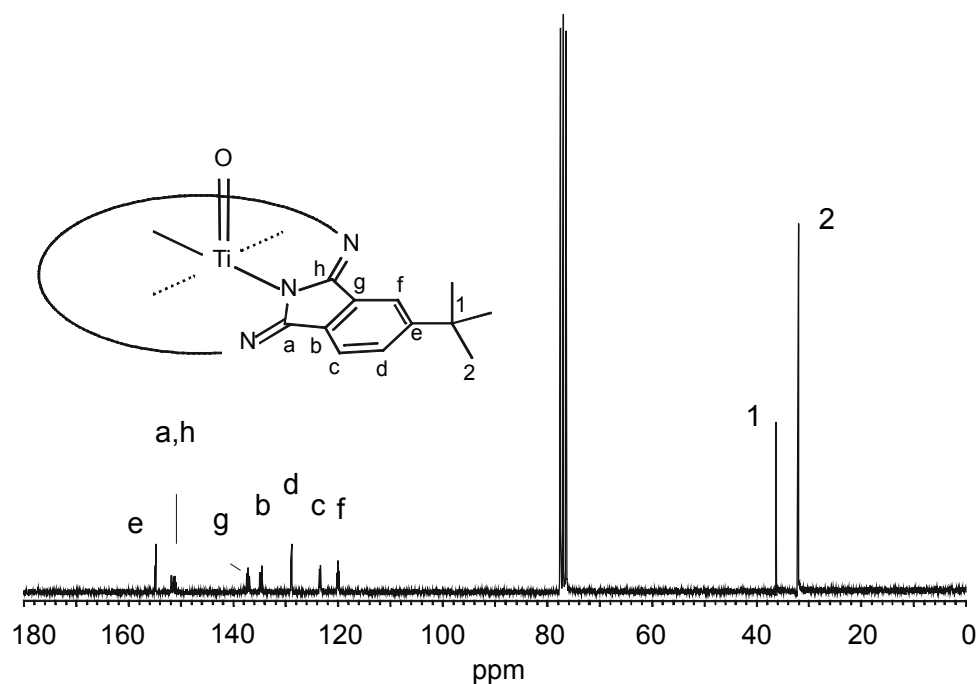


Abbildung 34:  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**2**)

#### 4.4.2 (Dithiobrenzkateolato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (**4a**)

Durch die Verwendung von Dithiobrenzkatechin als axialer Ligand sollte gezeigt werden, daß einerseits auch Schwefel in diese Art von Chelatkomplexen eingebracht werden kann, und andererseits auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften im Vergleich zu den analogen Brenzkatechinen erwartet werden können.

Der Syntheseweg ist prinzipiell der gleiche wie der unter 4.1 beschriebene für die analogen Komplexe **4a-k** (s. Abbildung 21). In Chloroform werden der Chelatligand und  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  bei RT 30 Minuten gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Waschen und Umkristallisieren gereinigt.

##### *UV/Vis Spektroskopie:*

Augenscheinlich ist die stark verbreitert Q-Bande im Spektrum von **5a**, das Absorptionsmaximum liegt bei 697 nm, also 2 nm weniger im Vergleich zu  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**4**) blauverschoben. Auch der Ansatz zur Schulterbildung bei 718 nm ist zu erkennen. Dieses Verhalten wurde unter 2.7 beschrieben, und ist auf eine Excitonenwechselwirkung der Dipolmomente des Phthalocyaninrings und des axialen Substituenten zurückzuführen.

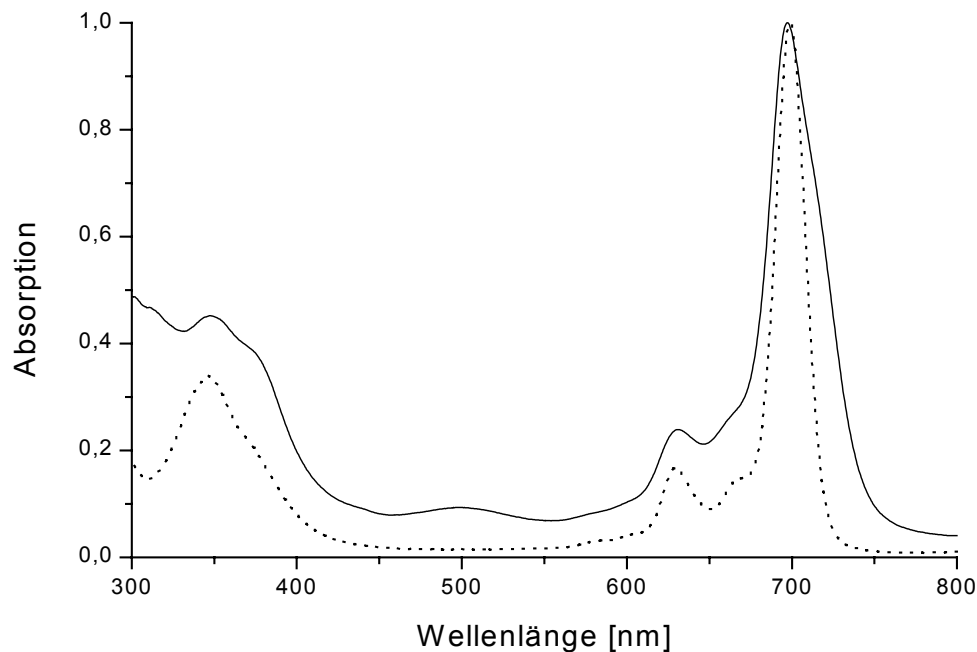


Abbildung 35: UV/Vis Spektrum von **4a** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

Sehr auffällig für ein Phthalocyaninspektrum ist die zusätzliche Absorptionsbande bei ca. 500 nm. Auch beim schwerlöslichen, analogen Komplex **3a** findet sich diese zusätzliche Absorptionsbande, dort jedoch durch die Streuung weniger intensiv. Diese zusätzliche Absorption wird durch den thiosubstituierten axialen Komplex hervorgerufen, wahrscheinlich handelt es sich dabei um einen Charge-Transfer-Übergang zwischen Metall und Schwefelligand.

#### *IR Spektroskopie:*

Das IR-Spektrum von **4a** unterscheidet sich wenig vom IR Spektrum von **2**. Zwischen 3040 und 3080  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen die intensitätsschwachen aromatischen C-H Valenzschwingungen, zwischen 2960 und 2860  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei 1483  $\text{cm}^{-1}$  als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei 1393/1404  $\text{cm}^{-1}$  (letztere weniger intensiv), sowie um 1256  $\text{cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Bei 1458  $\text{cm}^{-1}$  kann man C-C Streckschwingungen des axialen Liganden erkennen. Eine Bande der Ti=O Gruppe kann nicht gefunden werden.

*<sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie:*

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **4a** ist von einfacher Struktur: zwei Multiplettsignale bei 9.18 ppm (m, 8H, H-ar) und 8.38 ppm (m, 4H, H-ar') und ein breites Signal bei 1.85 ppm (s, 36H, *t*Bu Substituent) kennzeichnen den Phthalocyaninmakrozyklus. Zusätzlich gibt es zwei Multiplettsignale bei 5.94 ppm (m, 2H, H-a) und 5.22 ppm (m, 2H, H-b), die durch den axialen, aromatischen Substituent verursacht werden. Diese Signale sind durch den Phthalocyanin Ringstromeffekt hochfeldverschoben. Die Signale des freien Dithiobrenzkatechin erscheinen ohne Einfluss dieses Effekts bei 6.9 ppm (H-a) und 7.3 ppm (H-b).

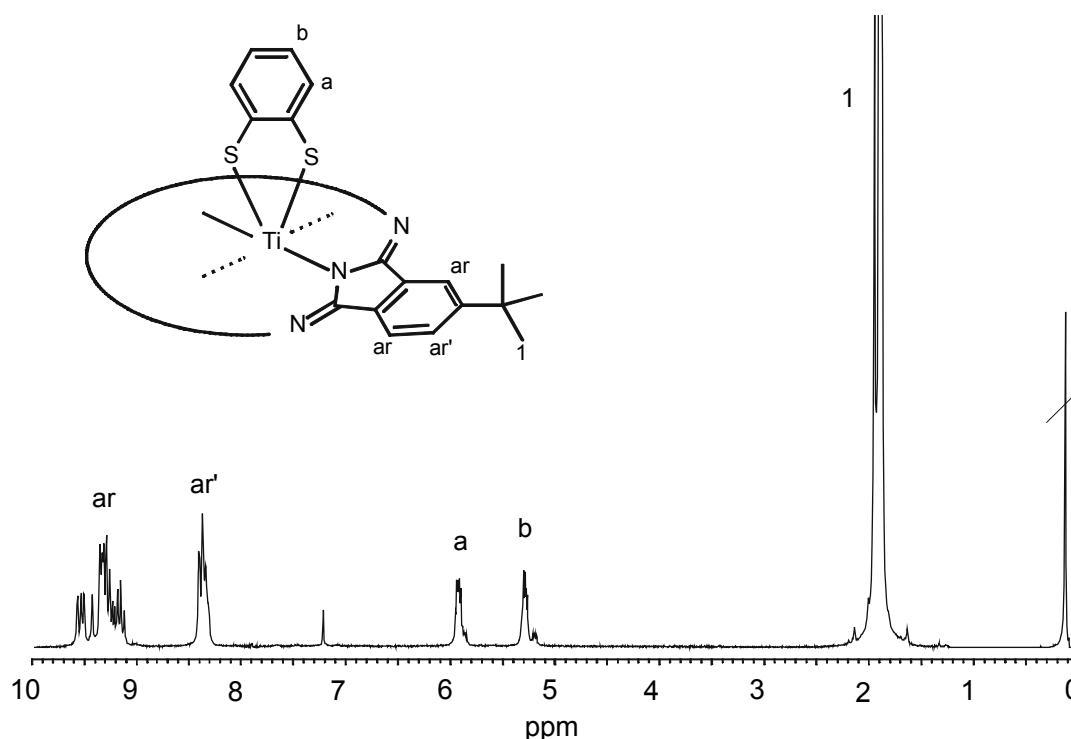


Abbildung 36: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **4a**

*<sup>13</sup>C NMR und DEPT<sup>135</sup> Spektroskopie:*

Das <sup>13</sup>C NMR Spektrum von **4a** zeigt prinzipiell die gleichen Signale für den Makrozyklus wie das <sup>13</sup>C Spektrum von **2**. Auch die Reihenfolge der Signale ist dieselbe wie für **2**. Die Signale des axialen Liganden erscheinen bei 149.4 (C-i) 124.9 (C-j) und 122.8 ppm (C-k).

In Abbildung 37 ist das DEPT<sup>135</sup> Spektrum von **4a** abgebildet, neben zwei Lösungsmittelsignalen (THF) ist ein intensives Signal der CH<sub>3</sub> Kohlenstoffe (*t*Bu-Gruppe) bei 32.5 ppm zu finden, die CH Signale des Phthalocyanins erscheinen bei 129.5 (C-d) 123.8 (C-

c) 120.2 (C-f) ppm. Die zwei CH Signale des axialen Ligand sind bei 125.3 (C-j) und 123.2 (C-k) ppm zu erkennen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen des  $^{13}\text{C}$  NMR Experiments und der Simulation des  $^{13}\text{C}$  Spektrums<sup>99</sup>.

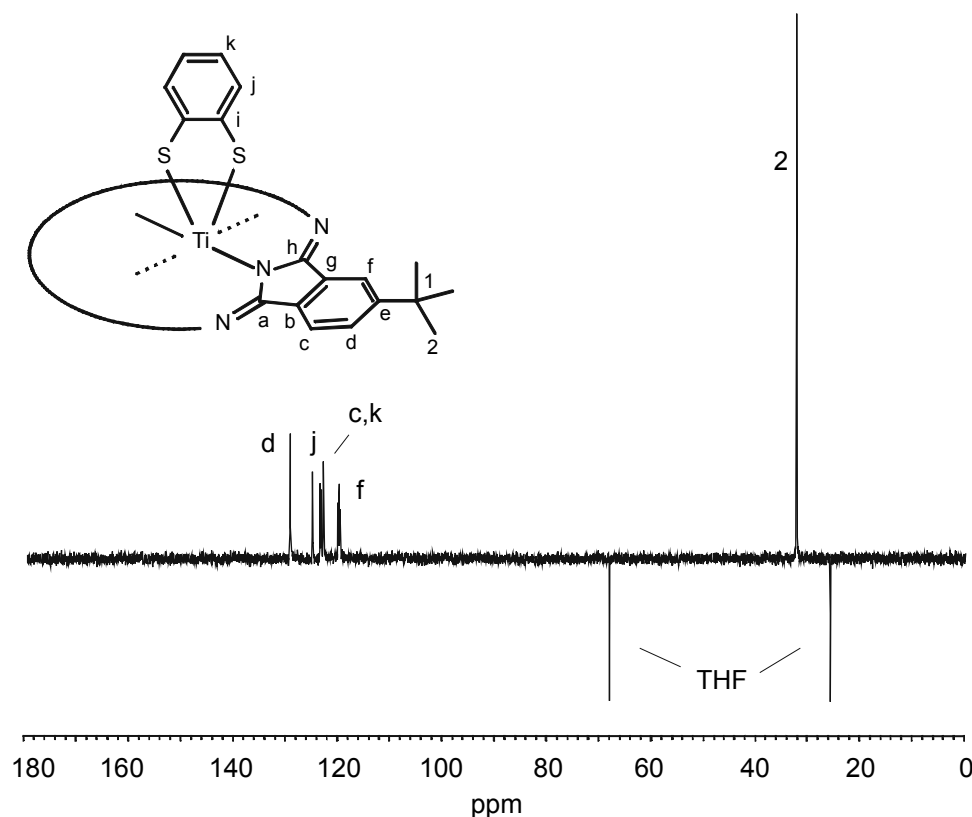


Abbildung 37: DEPT<sup>135</sup> Spektrum von **4a**

#### 4.4.3 (Brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (**4b**)

Der Komplex **5b** trägt als einfachsten axialen Liganden Brenzkatechin ohne dabei selbst weiter substituiert zu sein. Die Synthese ist analog zu der unter 4.1 beschriebenen.

##### *UV/Vis Spektroskopie:*

Das Absorptionsmaximum der Q-Bande liegt bei 702 nm, also im Vergleich mit *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) um 2 nm rotverschoben. Die Q-Bande selbst ist verbreitert, Q<sub>1,0</sub> kann nicht bestimmt werden, Q<sub>2,0</sub> liegt bei 633.5 nm. Das Absorptionsmaximum der B-Bande liegt bei 347.5 nm. Eine Schulterbildung zwischen 715 und 720 nm läßt sich nicht feststellen, jedoch ist die Verbreiterung der Q-Bande typisch für eine Excitonenkopplung. Da das Brenzkatechin nicht

mit elektronenziehenden Gruppen substituiert ist, ist diese Phänomen bei **4b** nicht ausgeprägt. Verbindung **4b** ist in Lösung und im festen Zustand grün.

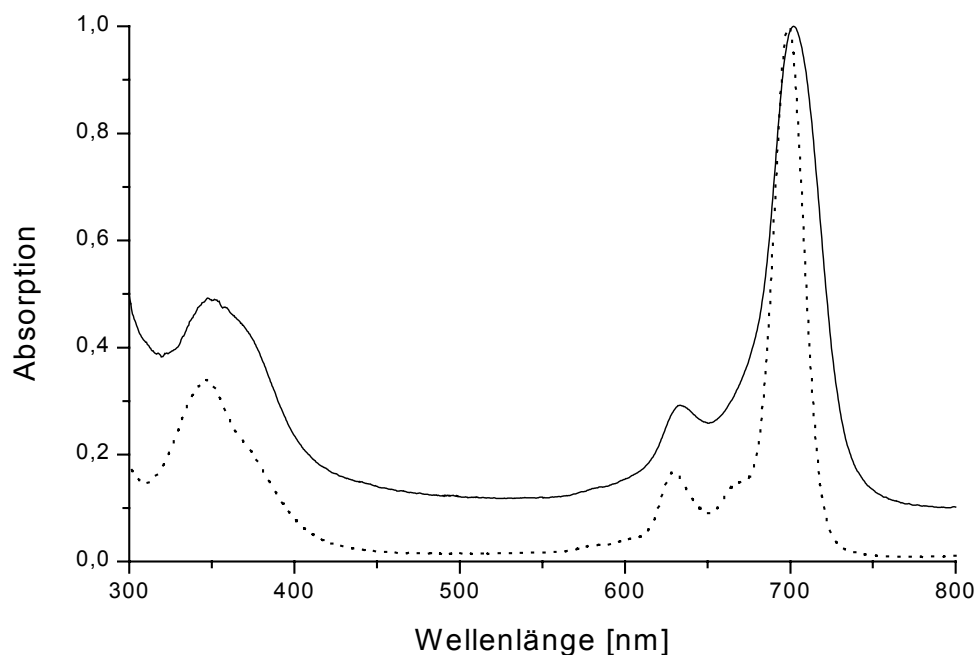


Abbildung 38: UV/Vis Spektrum von **4b** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

#### IR Spektroskopie:

Das IR-Spektrum von **4b** unterscheidet sich kaum vom IR Spektrum von **2**. Zwischen 3040 und 3080  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen die intensitätsschwachen aromatischen C-H Valenzschwingungen, zwischen 2960 und 2860  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei 1483  $\text{cm}^{-1}$  als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei 1393/1404  $\text{cm}^{-1}$  (letztere weniger intensiv), sowie um 1254  $\text{cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Bei 1460  $\text{cm}^{-1}$  kann man C-C Streckschwingungen des axialen Liganden erkennen. Eine Bande der Ti=O Gruppe kann nicht gefunden werden, auch das Vorhandensein von OH Gruppen kann ausgeschlossen werden.

#### $^1\text{H}$ NMR Spektroskopie:

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **4b** ist dem von **4a** sehr ähnlich: zwei Multiplettsignale bei 9.34-9.18 ppm (m, 8H, H-ar) und 8.36 ppm (m, 4H, H-ar') und ein breites Signal bei 1.92 ppm (s,

36H, *t*Bu Substituent) kennzeichnen den Phthalocyaninmakrozyklus. Des weiteren gibt es zwei Multiplettsignale bei 5.46-5.27 ppm (m, 2H, H-a) und 4.38-4.17 ppm (m, 2H, H-b), die durch den axialen, aromatischen Substituent verursacht werden. Diese Signale sind durch den Phthalocyanin Ringstromeffekt hochfeldverschoben.

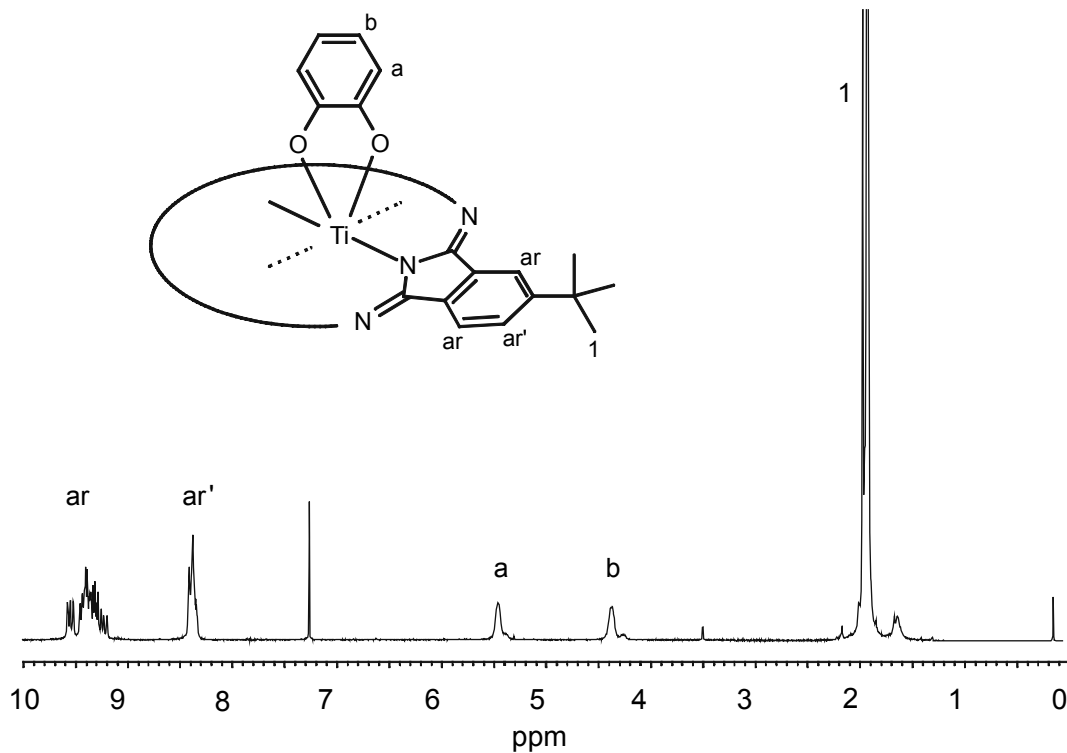
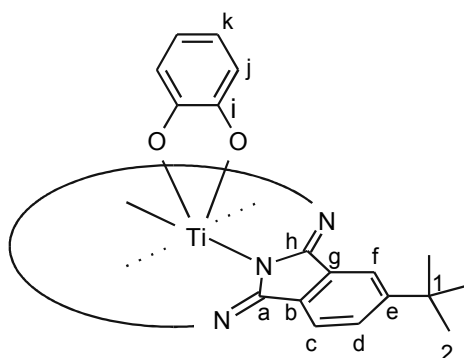


Abbildung 39:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4b**

$^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie:



Das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von **4b** zeigt alle Signale des Makrozyklus, analog zum Spektrum von **2** und **4a**. Die Signale der *tert.*-Butyl Gruppe sind bei 36.2 (C-1) und 32.1 ppm (C-2) zu finden, die Kohlenstoffsignale des axialen Liganden erscheinen bei 157.5 (C-i), 119.3 (C-j) und 108.2 C-k) ppm. Eine genaue Zuordnung ist unter 7.3.2 gegeben.

#### 4.4.4 (2,3-Naphthalindiolato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (**4c**)

2,3-Dihydroxynaphthalin ist als analoges Molekül zum Brenzkatechin anzusehen, jedoch mit einem zusätzlich ankondensierten Benzolring. Dadurch wird ein größeres  $\pi$ -Elektronensystem senkrecht zum Phthalocyaninmakrozyklus angefügt. Die Synthese ist analog zu der unter 4.1 beschriebenen.

*UV/Vis Spektroskopie:*

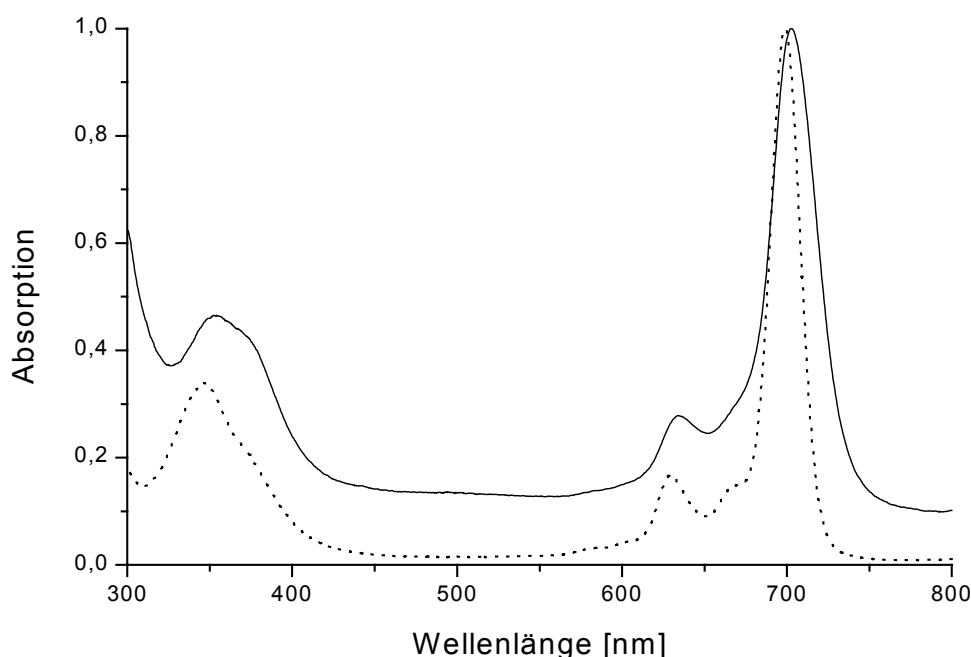


Abbildung 40: UV/Vis Spektrum von **4c** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

Wieder zeigt sich, dass die Q-Bande verbreitert ist, jedoch keine Schulterbildung beobachtet werden kann. Das Absorptionsmaximum der Q-Bande liegt leicht rotverschoben bei 703 nm,  $Q_{2,0}$  liegt bei 634 nm. Das B-Banden Absorptionsmaximum liegt bei 352,5 nm, es ist also auch leicht (4 nm) bathochrom verschoben. Wie bei **4a** lässt sich eine leicht erhöhte Absorption im Bereich von 500 nm beobachten.

*IR Spektroskopie:*

Zwischen 3040 und 3080  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen die intensitätsschwachen aromatischen C-H Valenzschwingungen, zwischen 2960 und 2860  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen

der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei  $1483\text{ cm}^{-1}$  als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei  $1393/1404\text{ cm}^{-1}$ , sowie um  $1256\text{ cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Bei  $1447\text{ cm}^{-1}$  kann man C-C Streckschwingungen des axialen Liganden erkennen. Eine Bande der Ti=O Gruppe kann nicht gefunden werden.

*<sup>1</sup>H NMR Spektroskopie:*

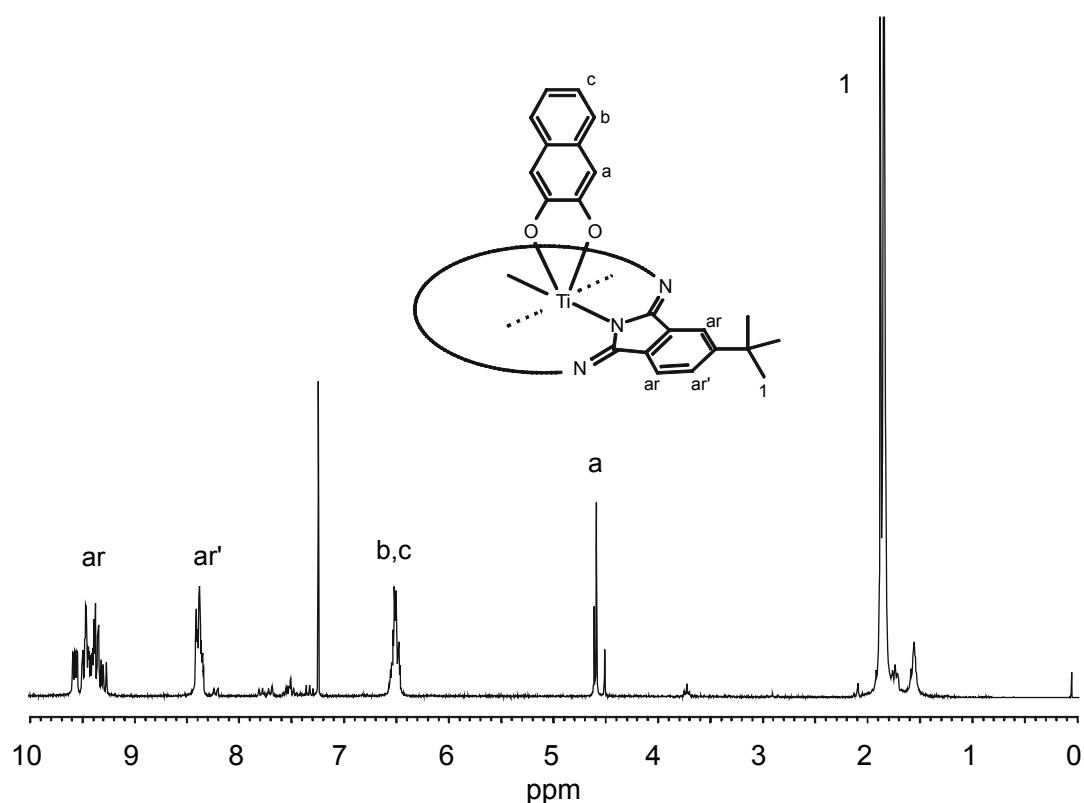
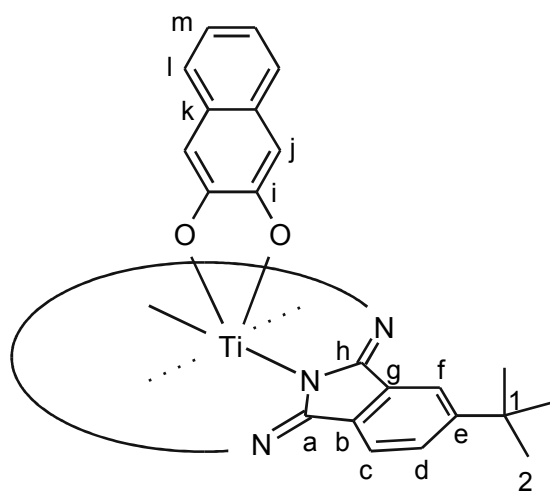


Abbildung 41: <sup>1</sup>H NMR Spektrum von **4c**

Die Signale der aromatischen Phthalocyaninprotonen bilden zwei Multiplettsignale bei 9.58-9.25 ppm (m, 8H, H-ar) und 8.42-8.32 ppm (m, 4H, H-ar). Das Signal der *tert.*-Butyl Gruppen erscheint bei 1.91-1.83 ppm (s, 36H, H-1). Die Protonen des axialen Liganden resultieren in einem Multipllett bei 6.59-6.45 ppm (m, 4H, H-b,c) und einem Singulettsignal bei 4.63-4.49 ppm (s, 2H, H-a).



<sup>13</sup>C NMR Spektroskopie:

Die Signale der Kohlenstoffe des Phthalocyaninmakrozyklus sind wie erwartet im Bereich des Ausgangsprodukts, eine genaue Zuordnung findet sich unter 7.3.3. Interessant sind die Signale des axialen Substituenten: bei 101.8 ppm findet man C-i, danach bei 122.6 ppm C-j, gefolgt von C-k bei 126.6 ppm und C-l 158.3 ppm. Für C-m findet sich kein Signal, denn entweder ist es durch ein Signal des Makrozyklus überdeckt oder es ist zu wenig intensiv um es vom Rauschen eindeutig unterscheiden zu können.

#### 4.4.5 (4-*tert.*-Butyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (4d)

Die Verwendung von 4-*tert.*-Butylbrenzkatechin als axialen Ligand stellt das Einführen eines elektronenschiebenden Substituenten in axiale Position dar. Da es sich um eine *tert.*-Butylgruppe handelt, ist die Löslichkeit von Komplex **4d** außerordentlich gut, andererseits wird die Elektronendichte der Ti-O Bindung erhöht, was dazu führt, daß die Stabilität des Komplexes geringer wird. Dies wird durch wiederholte Messungen von UV/Vis Spektren in Lösung gezeigt, bei denen deutlich wird, daß elektronenschiebende Substituenten im Gegensatz zu ziehenden zu einem schnelleren Abbau der axial substituierten Phthalocyanine führt. Die Synthese orientiert sich an der unter 4.1 beschriebenen Methode.

## UV/Vis Spektroskopie:

Das Q-Banden Maximum von **4d** liegt bei 698.5 nm und ist damit als äquivalent zu *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) anzusehen. Auch Q<sub>2.0</sub> mit 631 nm und die B-Bande mit 347.5 nm liegen im Bereich der Werte für **2**, jedoch verbreitert sich die Q-Bande durch die beschriebene Excitonenkopplung auch bei diesem Komplex.

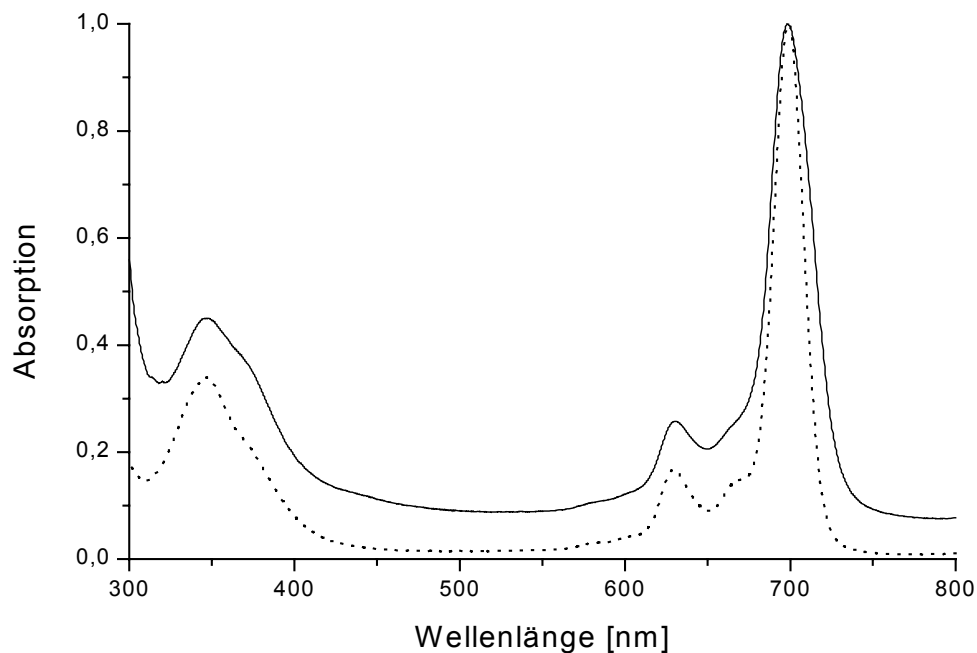


Abbildung 42: UV/Vis Spektrum von **4d** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

#### IR Spektroskopie:

Zwischen  $3040$  und  $3080\text{ cm}^{-1}$  erscheinen die intensitätsschwachen aromatischen C-H Valenzschwingungen, zwischen  $2960$  und  $2860\text{ cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppen treten bei  $1481\text{ cm}^{-1}$  als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei  $1393/1404\text{ cm}^{-1}$  (letztere intensitätsschwach), sowie um  $1256\text{ cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität.

#### $^1\text{H}$ NMR Spektroskopie:

Das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4d** unterscheidet sich im wesentlichen nicht von den anderer axial substituierter Komplexe gleichen Typs. Zwischen  $9.58$ - $9.26$  ppm findet man ein Multiplett aromatischer Protonen (m, 8H, H-ar), ein weiteres zwischen  $8.41$ - $8.31$  ppm (m, 4H, H-ar'). Das Signal der *tert.*-Butyl Gruppen des Makrozyklus findet man zwischen  $1.99$ - $1.73$  ppm (s, 36H, H-1). Die Signale des axialen Liganden sind erwartungsgemäß hochfeldverschoben, durch Simulation<sup>99</sup> des Spektrums von 4-*tert.*-Butylbrenzkatechin wird das Multiplett zwischen  $4.47$ - $4.24$  ppm (m, 2H, H-a,b) *a* und *b* zugeordnet, *c* erzeugt ein

Singulett bei 5.71-5.57 ppm (s, 1H, H-a). Durch den Einfluß der axialen *tert.*-Butylgruppe sind sich Proton a und b ähnlich, nicht wie bei anderen in 4 Position substituierten Brenzkatechinen Proton *a* und *c*. Das Signal der axialen *tert.*-Butylgruppe ist gleichfalls hochfeldverschoben, es resultiert ein Singulettsignal bei 0.50 ppm (s, 9H, h-d).

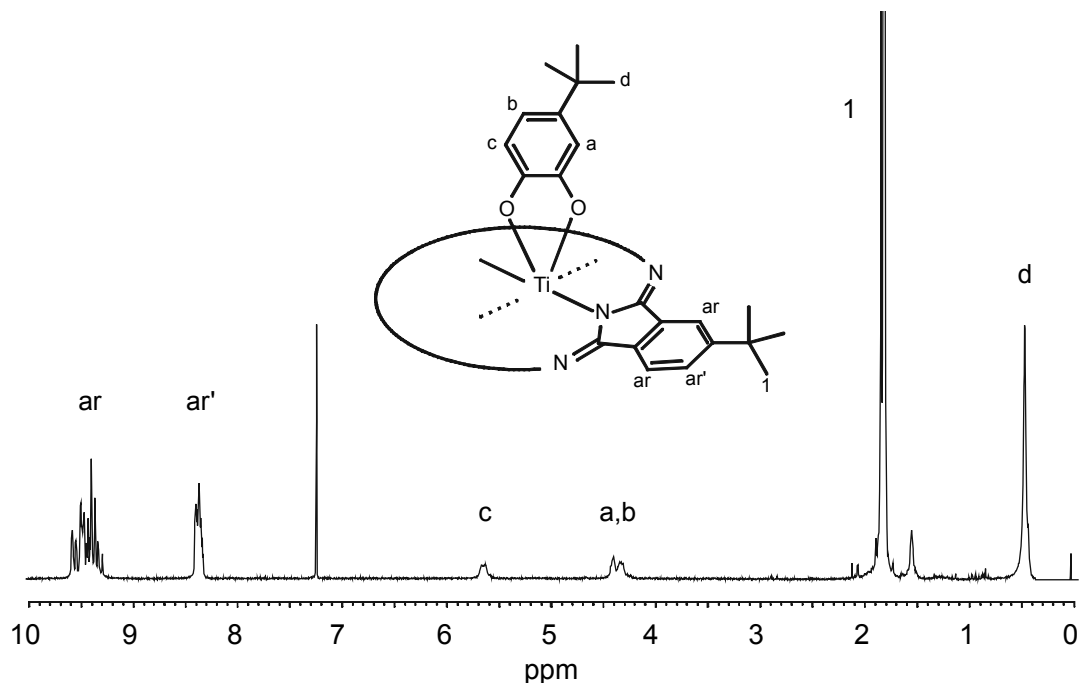
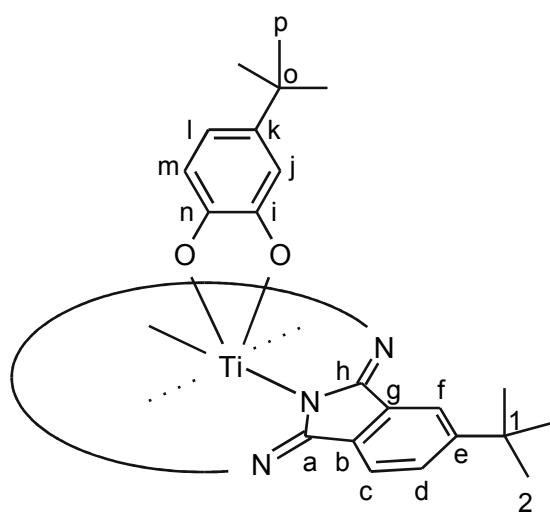


Abbildung 43:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4d**

### $^{13}\text{C}$ NMR Spektroskopie:



Das signalreiche  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von **4d** läßt sich in zwei Anteile zerlegen, einen der aus den Signalen des Makrozyklus resultiert und einen der durch den axialen Ligand verursacht wird. Die Signale des Makrozyklus entsprechen denen von  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  (**2**) bzw. denen der analogen axial substituierten Komplexe.

Der zweite Anteil des Spektrums resultiert vom axialen Ligand, theoretisch sind 8 Signale von den unterschiedlichen Kohlenstoffatomen zu

erwarten. Die Signale der *tert.*-Butylgruppe kommen bei 30.6 (C-p) und 31.1 ppm (C-o), weiterhin erkennt man drei schwache Signale bei 108.2 ppm (C-j), 109.9 ppm (C-m) und 118.6 ppm (C-l). Diese Zuordnung wird durch den Vergleich des simulierten Spektrums<sup>99</sup>

getroffen. Die nicht zugeordneten restlichen Kohlenstoffsignale (C-i,k,n) sind erwartungsgemäß sehr intensitätsschwach (dieses Verhalten wird auch im simulierten Spektrum gefunden). Deshalb ist eine zweifelsfrei Zuordnung hier nicht möglich.

#### 4.4.6 (4-Formyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (4e)

Verbindung **4e** trägt als erste in der Serie der löslichen, axial substituierten Phthalocyanine einen elektronenziehenden Substituenten senkrecht zum Makrozyklus. Diese Aldehydgruppierung erhöht einerseits das Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene, andererseits bietet diese funktionelle Gruppe auch die Möglichkeit zur Anbindung weiterer Komponenten durch C-C Bindungsknüpfung (Mannich, Knoevenagel, etc.). Diese und auch die folgenden funktionellen Gruppen in anderen Phthalocyaninen (**4e-4i**) behindern die Synthese nicht. Deshalb ist es auch nicht notwendig, die betreffenden funktionellen Gruppen während der Synthese zu schützen. Die Stabilität in Lösung erhöht sich, wie vorhergesagt, im Vergleich z.B. zu **4d**, das in axialer Position elektronenschiebend substituiert ist. Die Synthesebedingungen orientieren sich an denen unter 4.1 beschriebenen.

*UV/Vis Spektroskopie:*

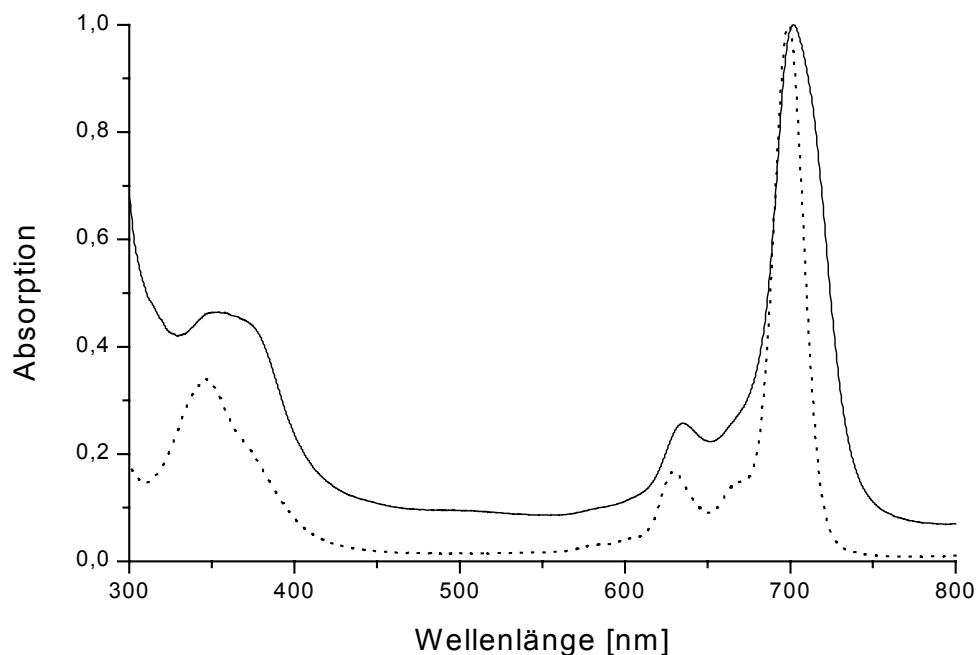


Abbildung 44: UV/Vis Spektrum von **4e** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

Erstmals deutlich wird hier der Einfluß elektronenziehender Substituenten senkrecht zum Makrozyklus, das Q-Bandenmaximum wird um 3 nm rotverschoben (702 nm), ebenso werden  $Q_{2,0}$  (635 nm) und das Absorptionsmaximum der B-Bande sogar um 7 nm bathochrom verschoben (354 nm).  $Q_{1,0}$  ist nicht eindeutig bestimmbar, und wiederum ist im Bereich von 500 nm eine leicht erhöhte Absorption zu erkennen (vgl. Verbindung **4a**, S. 54). Auch die deutliche Bandenverbreiterung der Q-Bande zeigt eine axiale Substitution an. Eine Schulterbildung ist aber im bathochromen Bereich der Q-Bande noch nicht deutlich zu beobachten.

#### *IR Spektroskopie:*

Zwischen 3040 und 3080  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen die sehr intensitätsschwachen aromatischen C-H Valenzschwingungen, zwischen 2960 und 2860  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei 1481  $\text{cm}^{-1}$  als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei 1393/1404  $\text{cm}^{-1}$  (beide sehr intensitätsschwach), sowie um 1256  $\text{cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Die für die CHO Gruppe typische Bande ist bei 1684  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen (vgl. auch Verbindung **3e**). Aus der Abwesenheit von breiten Banden im Bereich 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , die durch freie OH Gruppen verursacht werden. Durch das Fehlen der Ti=O Bande bei 970  $\text{cm}^{-1}$  kann auf eine vollständige Reaktion geschlossen werden.

#### *<sup>1</sup>H NMR Spektroskopie:*

Das Protonenspektrum von **4e** weist im aromatischen Bereich zwei Multiplettsignale bei 9.55-9.01 ppm (m, 8H, H-ar) und bei 8.45-8.28 ppm (m, 4H, H-ar'), sowie das hochfeldverschobene Signal des Protons der Aldehydgruppe bei 8.74 ppm (s, 1H, H-d). Die Protonensignale des axialen Liganden erscheinen bei 6.02-5.85 (d, 1H, H-b), 4.75-4.56 (s, 1H, H-a) sowie bei 4.39-4.18 ppm (d, 1H, H-c) und sind ebenfalls durch den Ringstromeffekt des Phthalocyaninmakrozyklus hochfeld-verschoben. Die Zuordnung wurde durch Vergleich mit dem simulierten Spektrum getroffen. Das Signal der *tert.*-Butylgruppen erscheint bei 1.99-1.88 ppm (s, 36H, H-1).

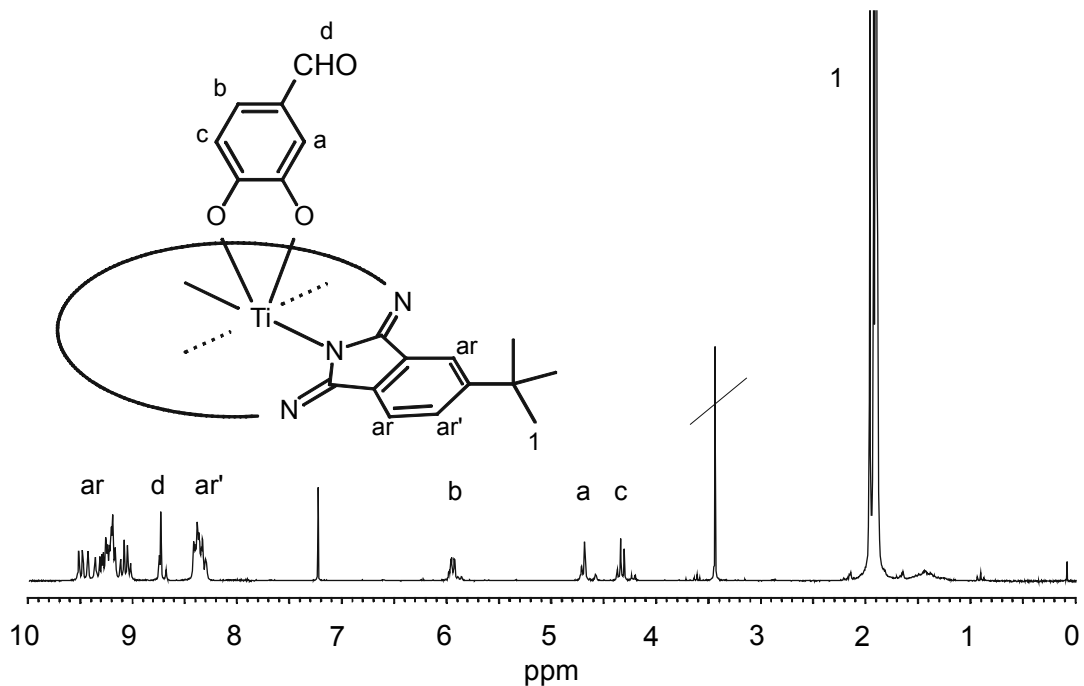
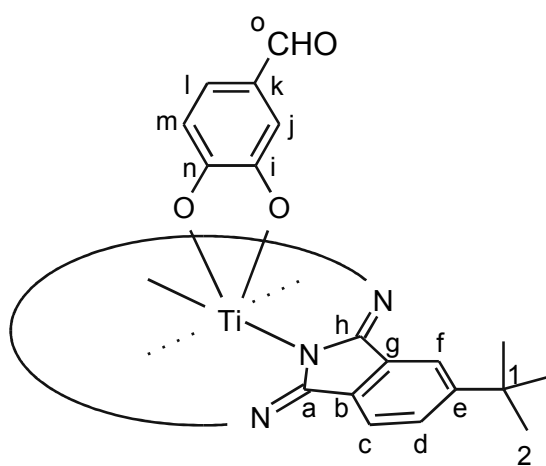


Abbildung 45:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4e**

$^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie:



Die Kohlenstoffsignale C-a bis C-h des Phthalocyanins sind vergleichbar mit denen des Ausgangsprodukts **2**, eine genaue Zuordnung ist unter 7.3.5 gegeben.

Die Zuordnung der Signale für den axialen Ligand wird folgendermaßen vorgenommen: das sehr intensive Signal des Aldehydkohlenstoffs erscheint bei 190.5 ppm (C-o), gefolgt von C-n bei 164.1 ppm, dann C-i bei

158.1 ppm, C-k bei 127.7 ppm und schließlich C-j bei 107.9 ppm und C-m bei 106.9 ppm. Das C-l läßt sich nicht eindeutig zuordnen, da das Signal entweder zu schwach ist oder durch ein anderes Signal überlagert wird.

#### 4.4.7 (4-[(*E*)-2-Carboxyethenyl]-1,2-benzdiolat)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (**4f**)

Exemplarisch für einen großen, elektronenziehenden Substituenten in axialer Position ist in Verbindung **4f** 3,4-Dihydroxymzimsäure als axialer Ligand verwendet worden. Auch hier bietet die funktionelle Gruppe (CO<sub>2</sub>H) weiterführende Möglichkeiten einer Derivatisierung.

##### *UV/Vis Spektroskopie:*

Das in Abbildung 46 gezeigte Spektrum von **4f** weist eine stark verbreiterte, wenig definierte Q-Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 702 nm auf. Dies stellt eine geringfügige Rotverschiebung um 3 nm im Vergleich zu **2** dar. Q<sub>2,0</sub> ist bei 634 nm und das Absorptionsmaximum der B-Bande ist bei 347 nm zu erkennen, was keine Rotverschiebung im Vergleich zu **2** darstellt.

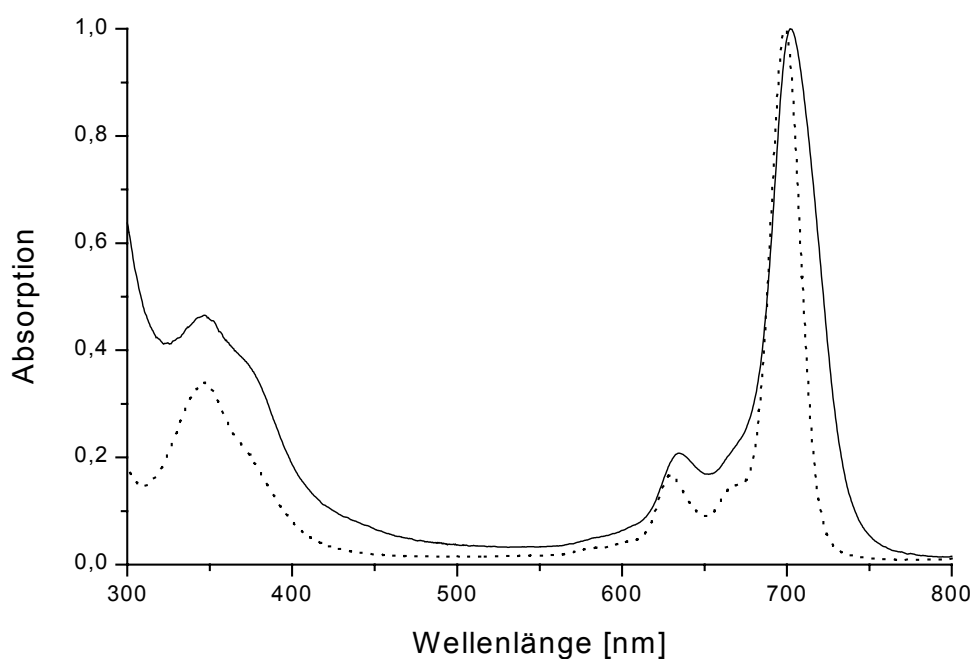


Abbildung 46: UV/Vis Spektrum von **4f** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

##### *IR Spektroskopie:*

Zwischen 2960 und 2860 cm<sup>-1</sup> erkennt man intensive C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen, überlagert von OH Valenz- und Kombinationsschwingungen der

Carboxylgruppe. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei  $1474\text{ cm}^{-1}$  auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei  $1393/1404\text{ cm}^{-1}$  (letztere intensitätsschwach), sowie um  $1256\text{ cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Die C=O Valenzschwingung der Carboxylgruppe erscheint intensiv bei  $1717\text{ cm}^{-1}$ .

#### $^1\text{H}$ NMR Spektroskopie:

Das Protonenspektrum von **4f** zeigt zwei Multiplettsignale im aromatischen Bereich bei 9.57-8.95 ppm (m, 8H, H-ar) und 8.42-8.21 ppm (m, 4H, H-ar'), das verbreiterte Signal der *tert.*-Butylgruppen erscheint bei 2.24-1.60 ppm (s, 36H, H-1). Das Signal des Carboxylprotons erscheint wegen des üblichen Austauschs nicht, die weiteren 5 Signale des axialen Liganden erscheinen in der Reihenfolge H-d (d), H-b (d), H-e (d), H-a (s) und H-c (d) mit jeweils der Integration 1H. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Vergleich mit dem simulierten Spektrum<sup>99</sup>.

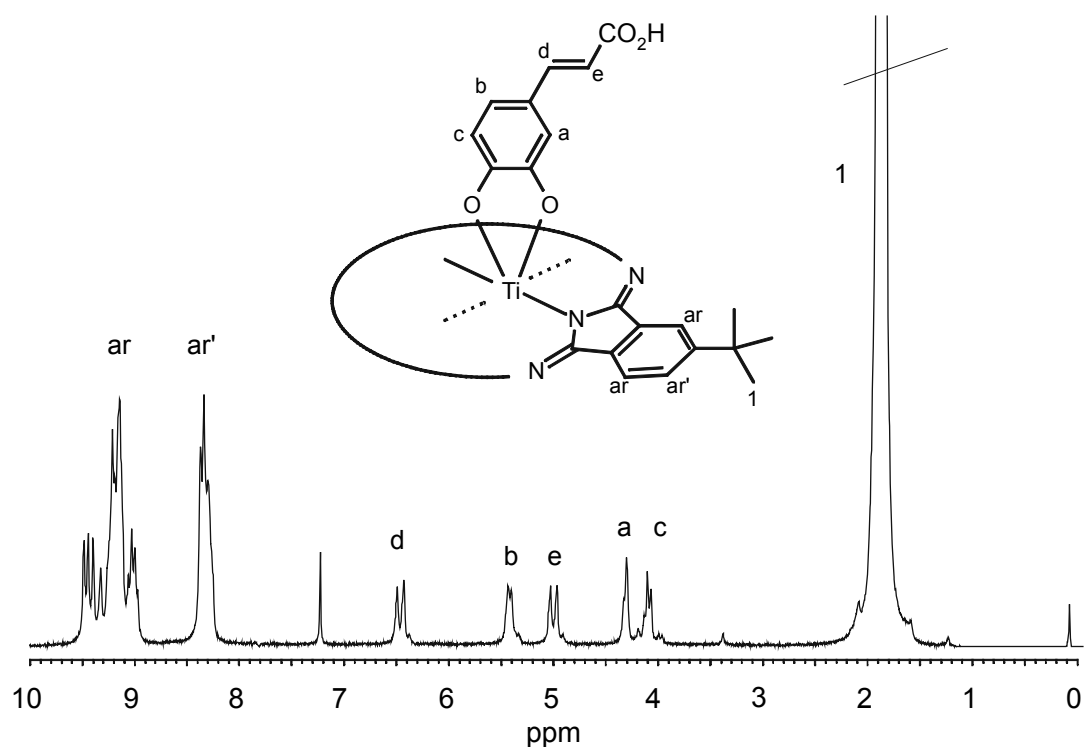
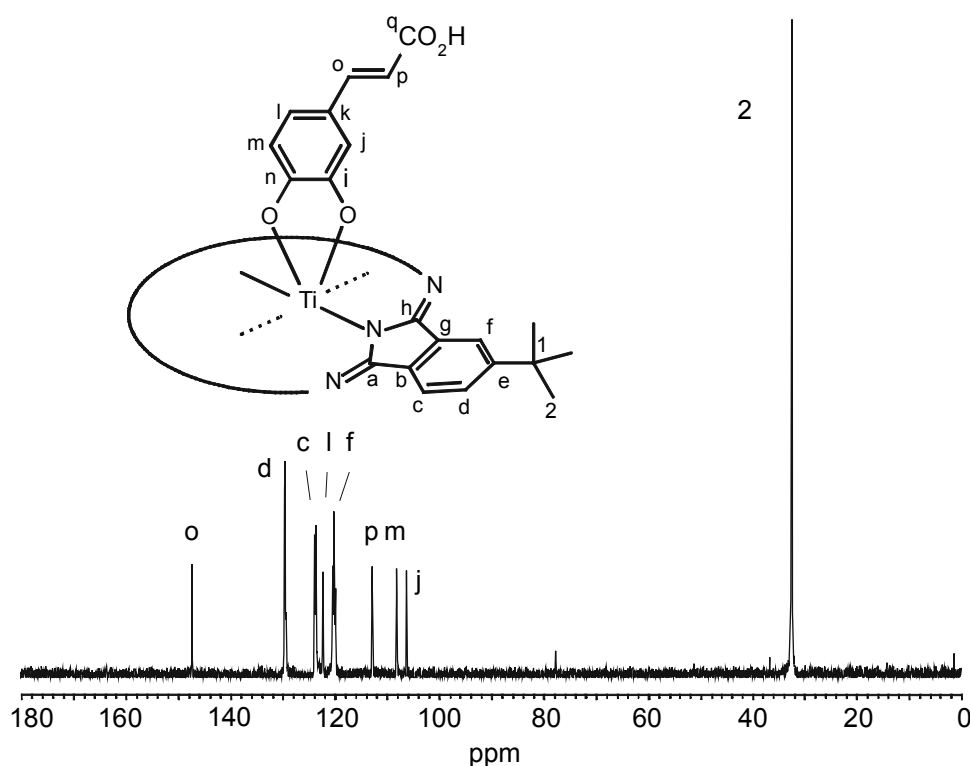


Abbildung 47:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4f**



$^{13}\text{C}$  NMR und DEPT $^{135}$  Spektroskopie:Abbildung 48: DEPT $^{135}$  Spektrum von **4f**

Das mit 18 Kohlenstoffsignalen recht komplizierte  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von **4f** lässt sich wieder in einen Anteil für den Phthalocyaninmakrozyklus mit sieben Signalen (C-a und C-h fallen aufeinander) und zwei Signalen für die *tert.*-Butylgruppe aufteilen. Dazu kommen nun noch 9 Signale des axialen Liganden, die mittels Vergleich mit dem simulierten Spektrum zugeordnet werden. Eine genaue Aufschlüsselung ist unter 7.3.6 beschrieben.

Um diese Zuordnung zu unterstützen wurde mit **4f** ein DEPT $^{135}$  Experiment durchgeführt (s. Abbildung 48). Zu erkennen sind drei CH Signale des Phthalocyanins (C-c,d,f) und ein  $\text{CH}_3$  Signal (C-2) der *tert.*-Butylgruppen. Weiterhin erscheinen drei CH Signale des aromatischen Rings in axialer Position (C-j,l,m), sowie zwei CH Signale der Doppelbindung (C-o,p).

#### 4.4.8 (4-Cyanomethyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninato-titan(IV) (**4g**)

Durch die Verwendung von 3,4-Dihydroxyphenylacetonitril<sup>104</sup> (4-Cyanomethyl-brenzkatechin, **10**) als axialen Ligand und *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) erhält man Verbindung **4g**. Das substituierte Brenzkatechin **10** läßt sich aus der entsprechenden Dimethoxyverbindung durch Etherspaltung mit Pyridiniumchlorid darstellen<sup>104</sup>. Ein interessanter Aspekt dieser Verbindung ist die potentiell reaktive CH<sub>2</sub> Gruppe am axialen Substituenten. Diese Gruppe läßt sich zur C-C Bindungsknüpfung heranziehen. Die Cyanogruppe induziert zusätzlich ein Dipolmoment

*UV/Vis Spektroskopie:*

Im UV/Vis Spektrum von **4g** wird deutlich, das der schwach elektronenziehende Effekt der CH<sub>2</sub>CN Gruppe vor allem durch die Verbreiterung der Q-Bande zum Ausdruck kommt. Die bathochrome Verschiebung der Q- und B-Bande Absorptionsmaxima beträgt nur ca. 2 nm im Vergleich zu **2**. Q<sub>2,0</sub> wird ebenfalls um 2 nm hin zu längeren Wellenlängen verschoben.

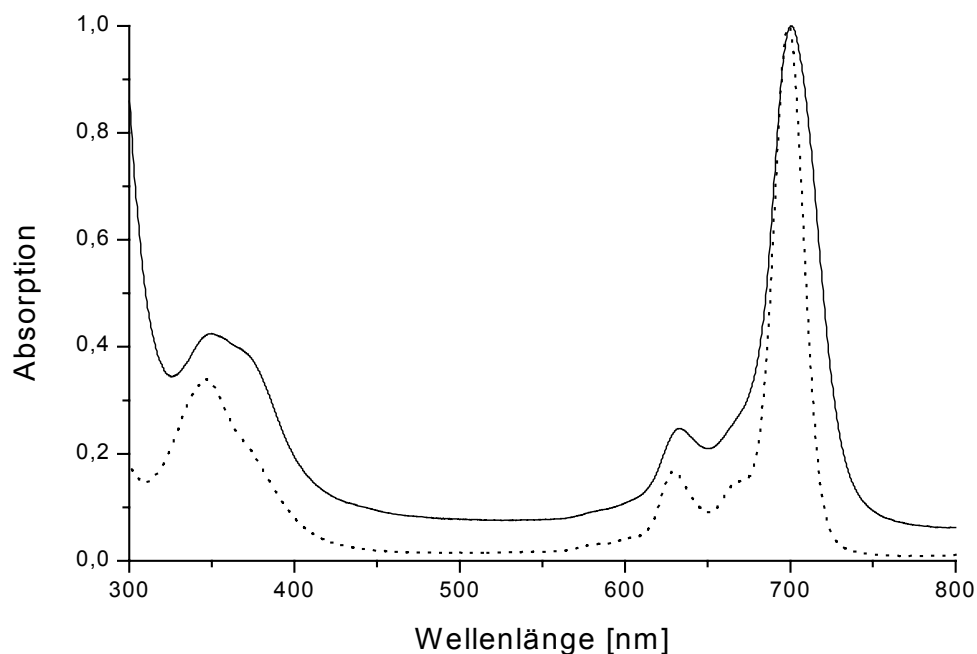


Abbildung 49: UV/Vis Spektrum von **4g** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

*IR Spektroskopie:*

Zwischen 2960 und 2860  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen, überlagert von den  $\text{CH}_2$  Valenzschwingungen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei 1474  $\text{cm}^{-1}$  auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei 1393/1404  $\text{cm}^{-1}$  (letztere intensitätsschwach), sowie um 1256  $\text{cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität.

Durch das Fehlen der Ti=O Bande bei 970  $\text{cm}^{-1}$  kann auf eine vollständige Reaktion geschlossen werden. Erstaunlich ist, daß eine Bande bei ca. 2250  $\text{cm}^{-1}$  (CN Valenzschwingung) fehlt. Dies ist jedoch ein Phänomen, das auch bei anderen Cyanoverbindungen beobachtet werden kann (z.B. Cyanhydrinen). Die folgenden spektroskopischen Untersuchungen beweisen jedoch eindeutig die Struktur von **4g**.

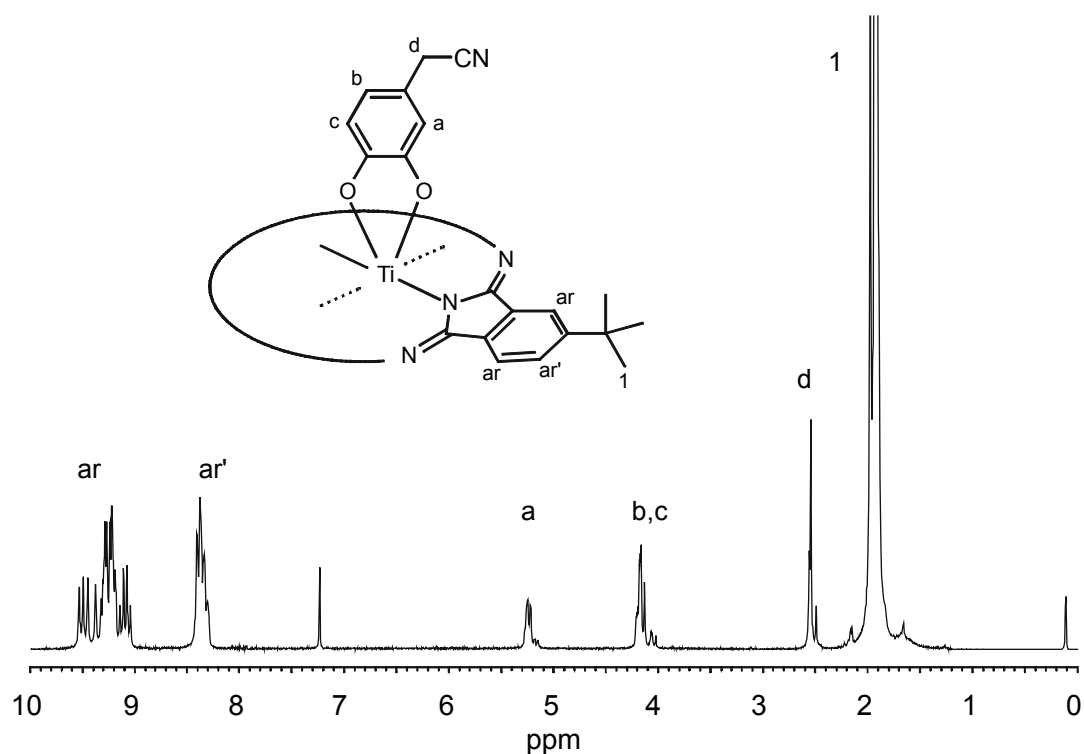
 *$^1\text{H}$  NMR Spektroskopie:*

Abbildung 50:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4g**

Das Protonenresonanzspektrum von **4g** teilt sich in den Bereich der aromatischen Signale (9.56-9.03 ppm, m, 8H, H-ar und 8.44-8.27 ppm, m, 4H, H-ar') des Phthalocyaninrings, den

Teil der hochfeldverschoben Signale des axialen Ligand (5.30-5.11 ppm, s, 1H, H-a und 4.25-4.00 ppm, m, 2H, H-b,c), das Signal für die CH<sub>2</sub> Gruppe (2.58-2.48 ppm, d, 2H, H-d) und schließlich das sehr intensive Signal der *tert.*-Butylgruppen (2.07-1.79 ppm, s, 36H, H-1) auf.

### <sup>13</sup>C NMR und DEPT<sup>135</sup> Spektroskopie:

Die Kohlenstoffsignale im <sup>13</sup>C Spektrum orientieren sich an den für das Ausgangsprodukt **4** beschriebenen Verschiebungen und sind unter 7.3.7 genau aufgeführt. Die Signale des axialen Benzolrings sind: 158.2 (C-i), 157.4 (C-n), 118.1-117.8 (C-l) und 107.6-107.2 ppm (C-m,j), das Signal für C-k kann wegen der sehr geringen Intensität nicht eindeutig gefunden und zugeordnet werden. Das Signal der CH<sub>2</sub> Gruppe erscheint bei 21.9 ppm (C-o), das Kohlenstoffatom der Cyanogruppe liegt bei 117.6 ppm (C-p).

Zur eindeutigen Bestimmung der Kohlenstoffzuordnung wurde ein DEPT<sup>135</sup> Experiment durchgeführt. Der Phthalocyaninmakrozyklus zeigt erwartungsgemäß drei CH Signale (129.7-129.2 (C-d), 123.9-123.3 (C-c) und 120.4-119.7 ppm (C-f)), das CH<sub>3</sub> Signal der *tert.*-Butyl Gruppen erscheint bei 32.5 ppm (C-2). Die Signale des axialen Benzolrings sind: 118.5-118.2 (C-l) und 108.0-107.3 ppm (C-m,j), der CH<sub>2</sub> Kohlenstoff erzeugt ein intensives, negatives Signal bei 22.3 ppm (C-o).

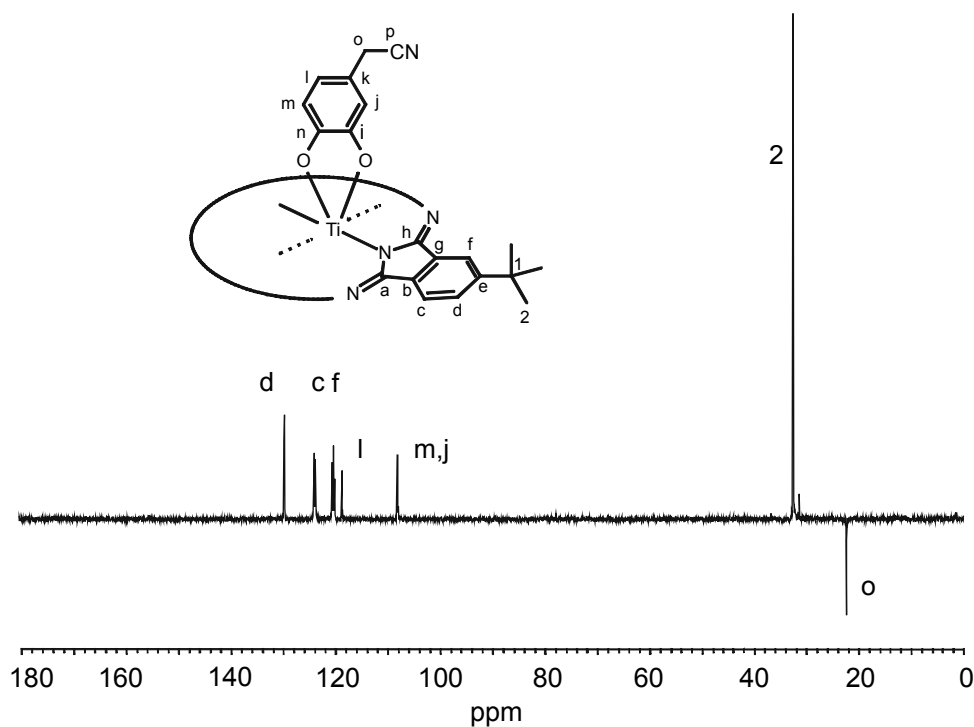


Abbildung 51: DEPT<sup>135</sup> Spektrum von **4g**

#### 4.4.9 (4,5-Dicyano-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (4h)

Die dicyanobrenzkatechinsubstituierte Verbindung **4h** stellt einerseits wegen ihrer elektronenziehenden Cyanogruppen eine interessante Verbindung in Betracht auf die Absorptionseigenschaften dar, andererseits kann durch die 1,2 Stellung der Cyanogruppen auch eine weitere Umsetzung zu einem Oligophthalocyanin in Betracht bezogen werden. Der axiale Ligand selbst muß nach Literaturvorschrift<sup>105</sup> dargestellt werden, die Synthese von **4h** orientiert sich an der in 4.1 beschriebenen.

##### *UV/Vis Spektroskopie:*

Im UV/Vis Spektrum von **5h** zeigt sich der unter 2.7 beschriebene Effekt der Excitonenkopplung am deutlichsten von allen axial substituierten Komplexen. Das Q-Banden Maximum liegt bei 705 nm, ist also 6 nm rotverschoben (im Vergleich zu **4**). Q<sub>2,0</sub> und die B-Bande sind ebenfalls im Vergleich zu **4** rotverschoben. Hinzu kommen eine leicht erhöhte Absorption bei 520 nm (vgl. Verbindung **5a**, S. 54) und die Schulter bei 724 nm, verursacht durch den Effekt der Excitonenkopplung.

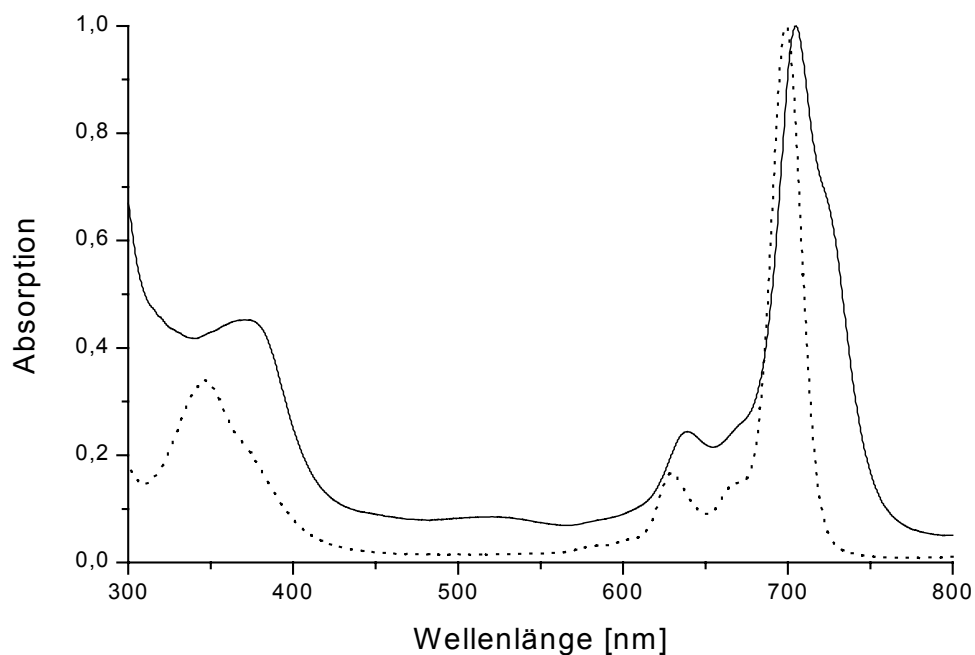


Abbildung 52: UV/Vis Spektrum von **4h** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

*IR Spektroskopie:*

Zwischen 2960 und 2860  $\text{cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen, überlagert von OH Valenz- und Kombinationsschwingungen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei 1474  $\text{cm}^{-1}$  auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei 1393/1404  $\text{cm}^{-1}$  (letztere intensitätsschwach), sowie um 1256  $\text{cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Aus der Abwesenheit von breiten Banden im Bereich 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , die durch freie OH Gruppen verursacht werden und durch das Fehlen der Ti=O Bande bei 970  $\text{cm}^{-1}$  kann auf eine vollständige Reaktion geschlossen werden. Bei 2226  $\text{cm}^{-1}$  erscheint die Valenzschwingung der CN Gruppen.

 *$^1\text{H}$  NMR Spektroskopie:*

Das Protonenresonanzspektrum von **4h** zeigt wie erwartet 4 Signale: zwei aromatische Multiplettsignale bei 9.51-8.90 (m, 8H, H-ar) und 8.50-8.29 ppm (m, 4H, H-ar'), das Signal der *tert.*-Butylgruppe bei 2.02-1.91 ppm (s, 36H, H-1) und ein Singulettsignal bei 4.52 ppm (s, 2H, H-a) des axialen Substituenten.

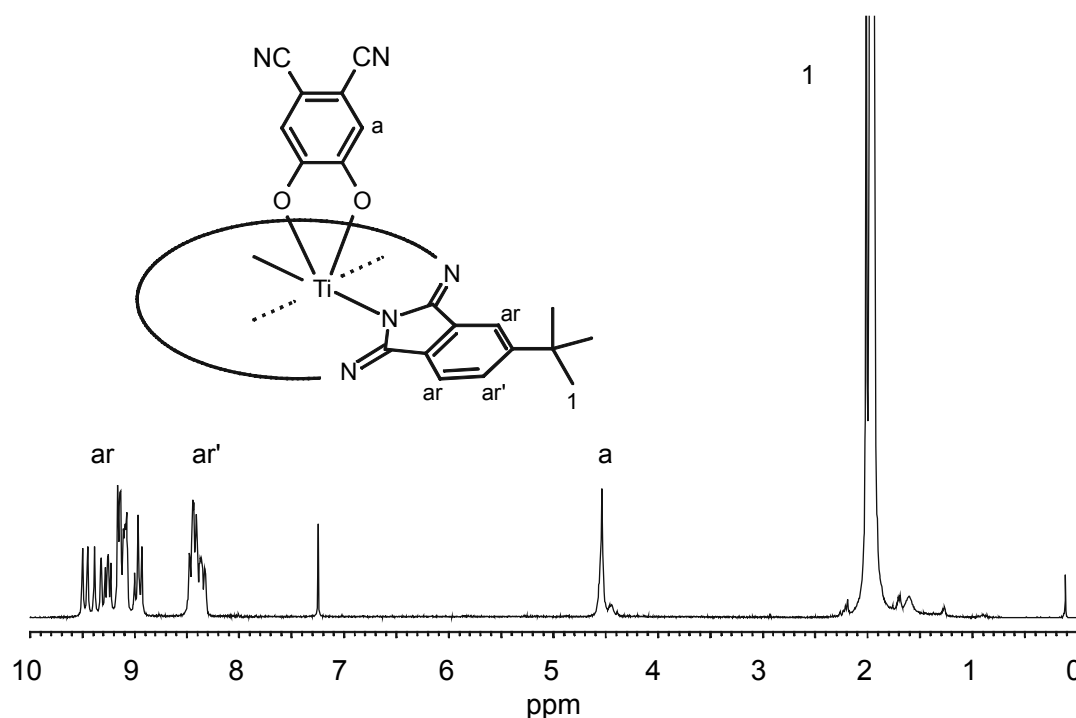
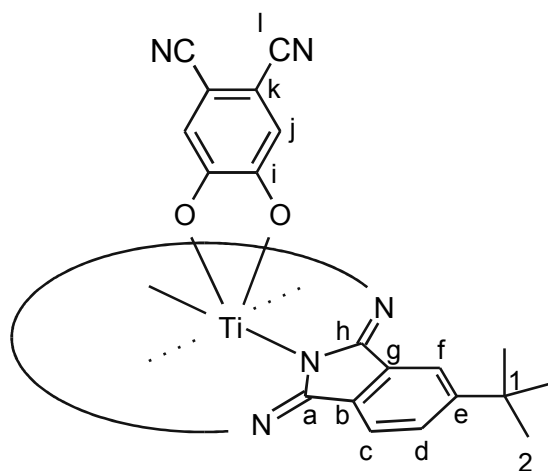


Abbildung 53:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4h**

<sup>13</sup>C NMR Spektroskopie:

Die Kohlenstoffsignale (C-a bis C-h) im <sup>13</sup>C Spektrum orientieren sich an den für das Ausgangsprodukt **2** beschriebenen Verschiebungen und sind unter 7.3.7 genau aufgeführt. Die Signale des axialen Benzolrings sind: 160.5 (C-i), 115.6 (C-j) und 105.1 ppm (C-k), der Cyanokohlenstoff erscheint bei 111.9 ppm (C-l).

#### 4.4.10 (Tetrabrombrenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninato-titan(IV) (**4i**)

Das als axialer Ligand verwendete Tetrabrombrenzkatechin stellt im Komplex **4i** ebenfalls einen stark elektronenziehenden Chelatliganden dar. Dies beeinflusst die optischen Eigenschaften drastisch. Der Syntheseweg ist analog dem der in 4.1 beschriebenen Methode.

## UV/Vis Spektroskopie:

Die in Abbildung 54 gezeigten Absorptionsspektren zeigen den Unterschied zwischen dem Ausgangsprodukt **2** (gepunktet) und **4i** (durchgezogen). Die axial substituierte Verbindung zeigt eine bathochrome Verschiebung der Q-Bande (707.5 nm, **2**: 699.5 nm), auch Q<sub>2.0</sub> ist rotverschoben (639.5 nm, **2**: 629.5 nm). Das Absorptionsmaximum der B-Bande bei 359.5 nm ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2** hin zu längeren Wellenlängen verschoben (12 nm). Im Bereich um 500 nm zeigt **4i** eine leicht erhöhte Absorption, dieses Verhalten wurde auch schon bei anderen Verbindungen (z.B. **4a**, S.54) beobachtet. Außerdem ist eine starke Verbreiterung der Q-Bande erkennbar, eine Schulterbildung wie bei **4h** ist jedoch weniger ausgeprägt.

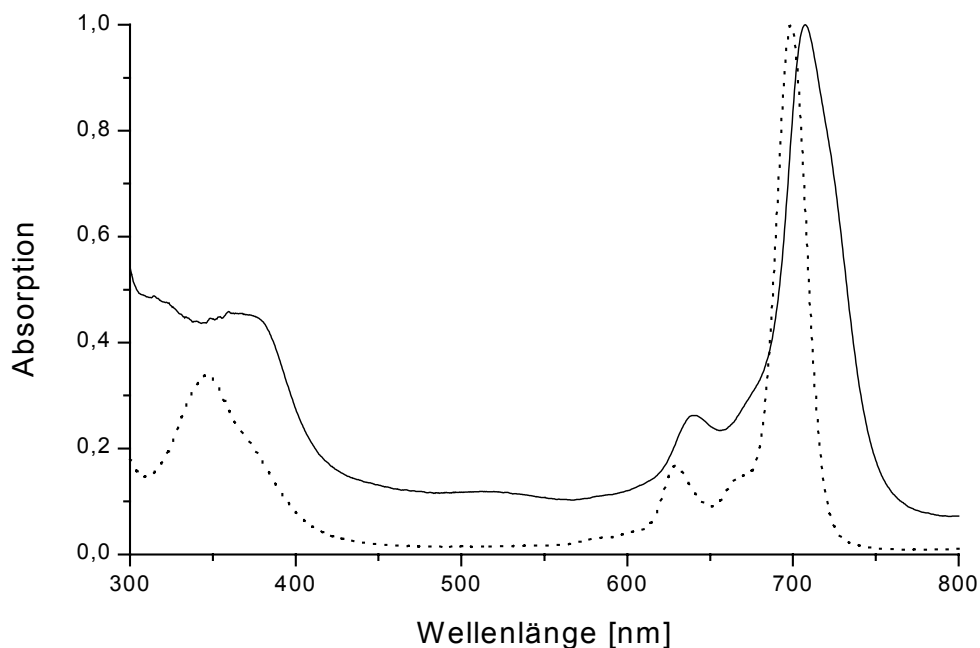


Abbildung 54: UV/Vis Spektrum von **4i** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

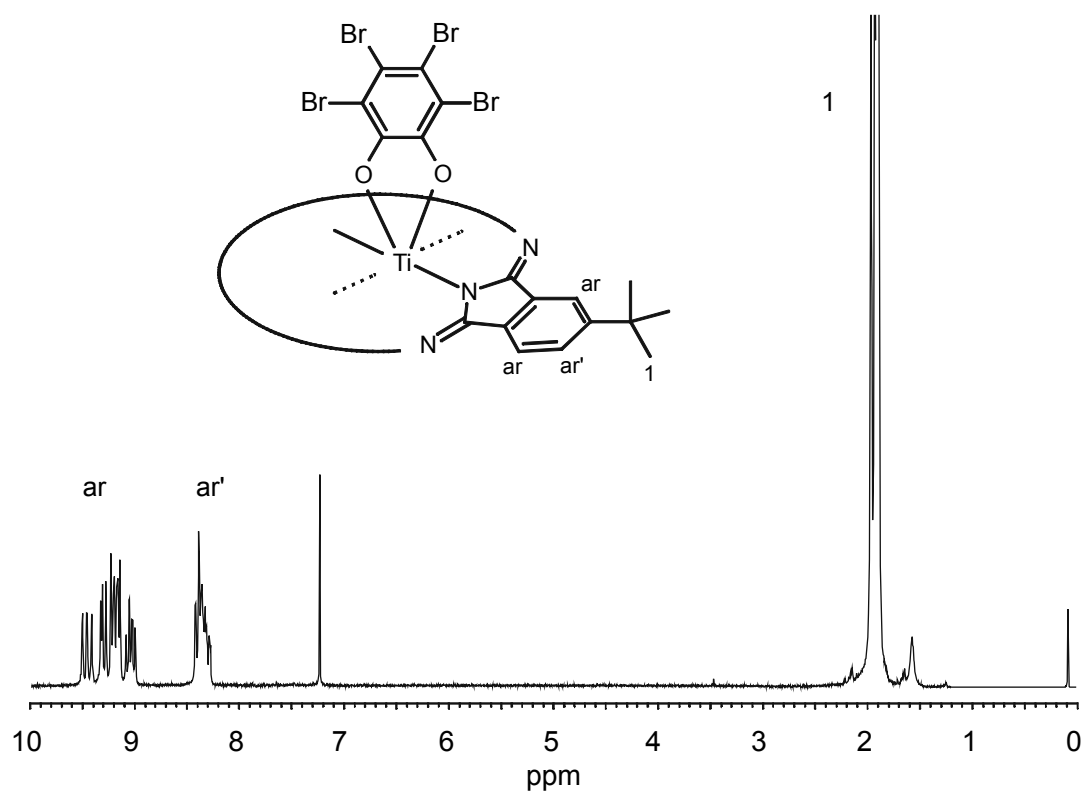
#### IR Spektroskopie:

Zwischen  $2960$  und  $2860\text{ cm}^{-1}$  erkennt man C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen, überlagert von OH Valenz- und Kombinationsschwingungen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei  $1483\text{ cm}^{-1}$  auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei  $1393/1404\text{ cm}^{-1}$  (letztere intensitätsschwach), sowie um  $1256\text{ cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Aromatische C-Br Schwingungen treten normalerweise im Bereich von  $1030\text{ cm}^{-1}$  auf, lassen sich aber durch die Überlagerung anderer Schwingungsbanden nicht eindeutig als solche definieren.

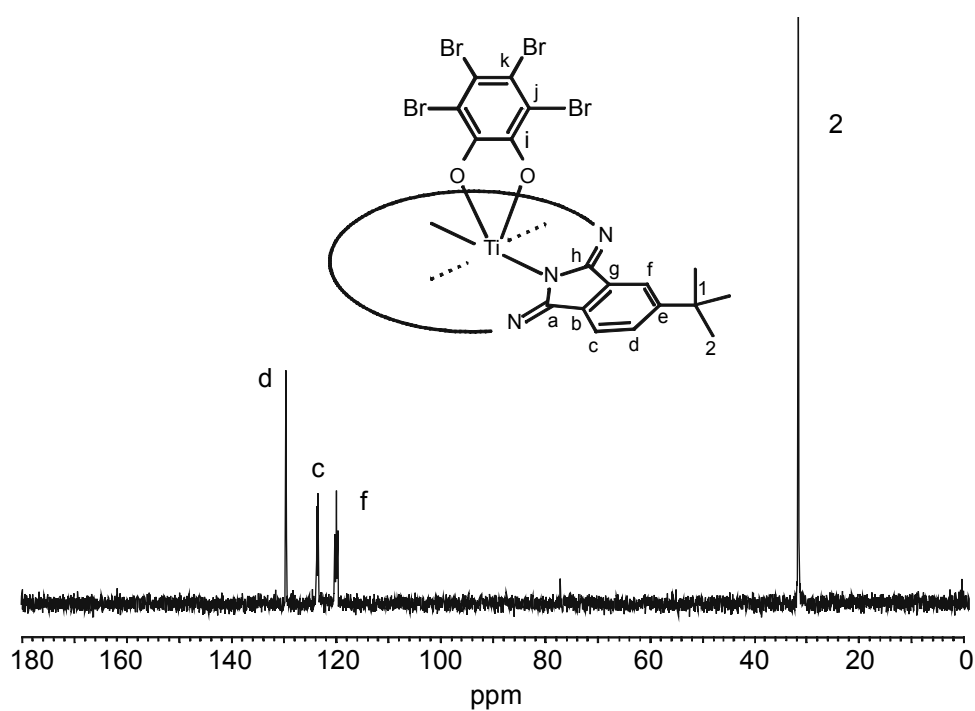
#### $^1\text{H}$ NMR Spektroskopie:

Die Signalverteilung im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4i** gestaltet sich durch die Abwesenheit axialer Protonen denkbar einfach, das Spektrum entspricht dem des Ausgangsproduktes **2**. Die aromatischen Protonen in 1,4-Position ergeben ein breites Multiplettsignal bei  $9.55\text{--}8.97$  ppm (m, 8H, H-ar), die Protonen in 2,3-Position ein Multiplett bei  $8.45\text{--}8.27$  ppm (m, 4H, H-ar'). Die Methylprotonen ergeben ein breites Singulettsignal bei  $1.99\text{--}1.86$  ppm (s, 36H, H-1). Im Vergleich zum  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **2** ergibt sich nur eine minimale Verbreiterung der Signale, ohne Veränderung der chemischen Verschiebung.



Abbildung 55:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **4i**

$^{13}\text{C}$  NMR und DEPT $^{135}$  Spektroskopie:

Abbildung 56: DEPT $^{135}$  Spektrum von **4i**

Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von **4i** lassen sich alle Signale des Phthalocyaninmakrozyklus analog denen von Verbindung **2** zuordnen (vgl. 7.3.9). Die Signale des axialen Substituenten sind bei 152.6 ppm (C-i), 115.7 ppm (C-j) und 103.0 ppm (C-k) zu erkennen.

Das DEPT<sup>135</sup> Spektrum von **4i** liefert erwartungsgemäß nur die drei CH Signale des Makrozyklus (129.7, 123.8 und 120.1 ppm, C-d,c,f) und das Signal der CH<sub>3</sub> Gruppen des *tert.*-Butyl Substituenten bei 32.5 ppm.

#### 4.4.11 Bis-[2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat (**8**)

Nach den zahlreichen Beispielen für verschieden axial substituierte, lösliche Titan(IV) Phthalocyanine (**4a-i**), soll nun auch gezeigt werden, daß eine Darstellung von löslichen, dimeren Komplexen, möglich ist. Trotz zahlreicher Versuche, 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol als axialen Brückenligand zu verwenden, konnte bisher kein eindeutiger Strukturbeweis für dieses Zielmolekül gefunden werden. Der Grund hierfür ist, daß eine Strukturaufklärung mittels NMR Spektroskopie in Lösung stattfindet, auch massenspektrometrische Untersuchungen müssen von gelösten Proben durchgeführt werden. Da das Brückenmolekül Tetrahydroxybenzol sehr oxidationsempfindlich ist, konnte trotz einer klaren Tendenz kein eindeutiger Strukturbeweis erbracht werden, da dieser dimere Komplex in Lösung instabil ist und zerfällt. Diese Tendenz läßt sich am deutlichsten mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie beobachten, hierbei zerfällt das dimere Molekül zuerst in das Monomer **2**, danach in verschiedene Fragmente (z.B. 4-*tert.*-Butylisoindolindiimin, etc.).

Verwendet man jedoch Tetrahydroxy-*p*-benzochinon<sup>103</sup> (**6**) als Brückenligand, läßt sich die Stabilität des resultierenden dimeren Komplex **8** stark erhöhen. Führt man die Reaktion in Aceton durch, fällt das Produkt **8** im Gegensatz zum in Lösung befindlichen Edukt **2** aus und läßt sich nach beendeter Reaktion abfiltrieren und waschen.

##### *UV/Vis Spektroskopie:*

Das UV/Vis Absorptionsspektrum des dimeren Komplex **8** unterscheidet sich nicht von dem des Eduktes **2**. Das bedeutet, daß keine Wechselwirkungen zwischen den zwei Phthalocyaninen eintreten und der axiale Brückenligand keinen Einfluß auf das Absorptionsverhalten hat. Die Farbe der verdünnten Lösung von **8** ist jedoch grün, im Gegensatz zur blauen Färbung von **2**. Die Q-Bande ist leicht verbreitert.

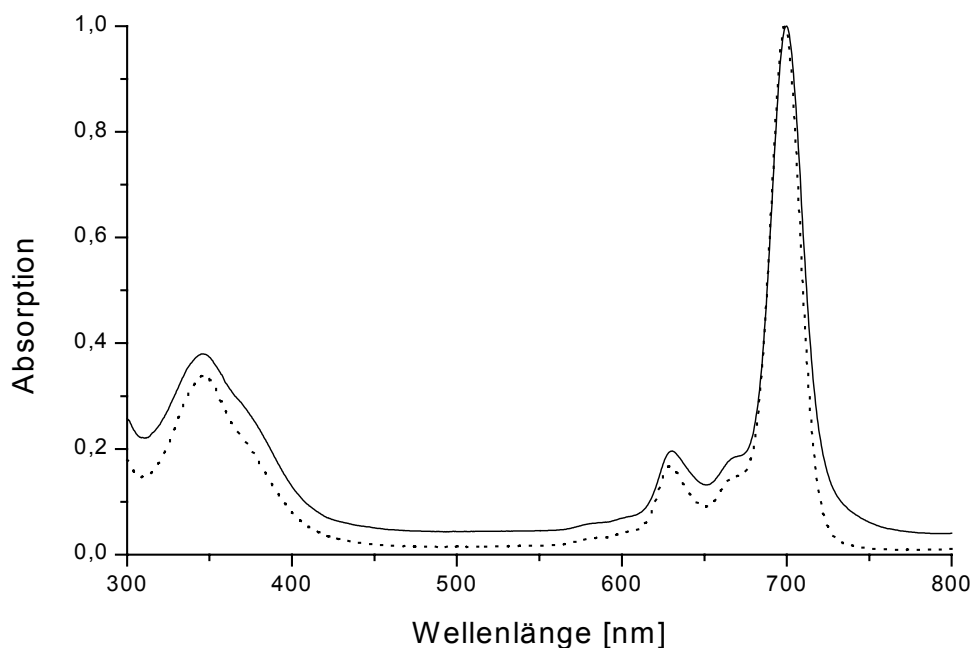


Abbildung 57: UV/Vis Spektrum von **8** (durchgezogen) und von **2** (gepunktet)

#### IR Spektroskopie:

Das bandenreiche IR-Spektrum von **8** zeigt zwischen  $2960$  und  $2860\text{ cm}^{-1}$  die C-H Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl Gruppen. Die asymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppen treten bei  $1483\text{ cm}^{-1}$  als starke Bande auf. Charakteristisch für die *tert.*-Butyl Gruppen ist weiterhin die Doppelbande bei  $1394/1404\text{ cm}^{-1}$  (letztere weniger intensiv), sowie um  $1256\text{ cm}^{-1}$  ihre Gerüstschwingung mit starker Intensität. Bei  $1458\text{ cm}^{-1}$  kann man C-C Streckschwingungen des axialen Liganden erkennen. Eine Bande der Ti=O Gruppe kann nicht gefunden werden, auch das Vorhandensein von OH Gruppen kann ausgeschlossen werden. Bei  $1717\text{ cm}^{-1}$  erscheint die charakteristische Bande der C=O Gruppe.

#### $^1\text{H}$ NMR Spektroskopie:

Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum beobachtet man zwei aromatische Multiplettsignale bei  $9.51$ - $8.69$ , (m,  $16\text{H}$ , H-ar) und  $8.43$ - $7.95$  ppm (m,  $8\text{H}$ , H-ar'). Das Signal der *tert.*-Butylgruppen erscheint bei  $1.97$ - $1.67$  (s,  $72\text{H}$ , H-1), ist jedoch in ein intensives Duplettsignal aufgespalten. Bei ca.  $3.5$  ppm erkennt man ein schwaches Multiplettsignal, das durch eine Verunreinigung mit Phthalester hervorgerufen wird. Die wenig detaillierten aromatischen Multiplettsignale,

genauso wie das aufgespaltene Signal der *tert.*-Butylgruppen, sind ein sicheres Indiz für die Existenz des schwerer löslichen, dimeren Komplex **8**.

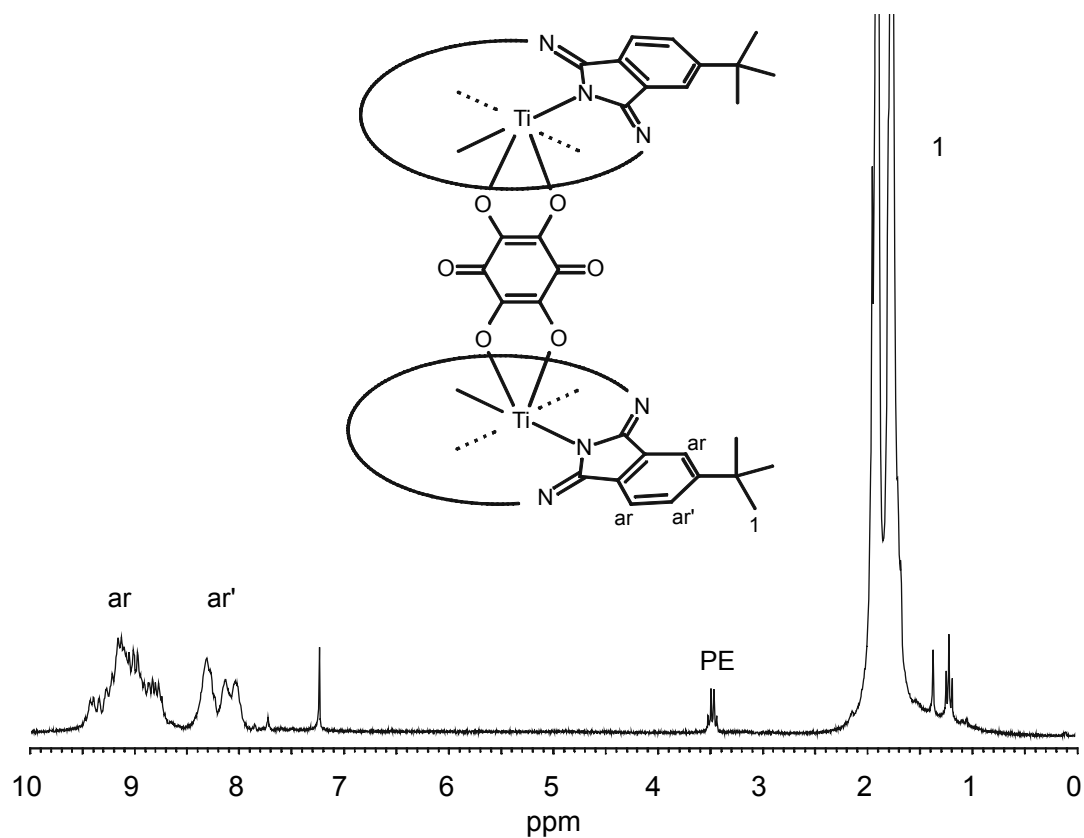
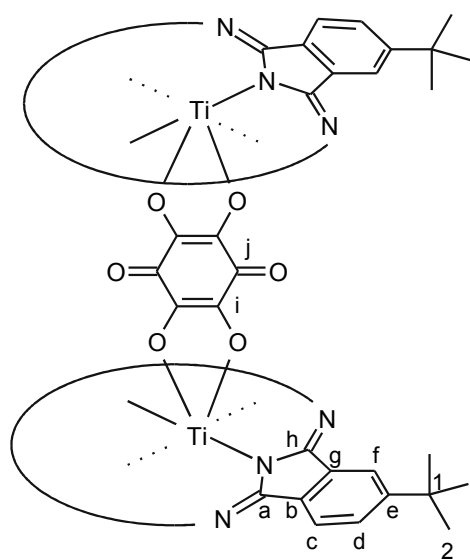


Abbildung 58:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **8**

$^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie:



Für die  $^{13}\text{C}$  Signale der Phthalocyaninmakrozyklus der Verbindung **8** erhält man im wesentlichen die gleichen Verschiebungen wie für das Edukt **2**. Diese sind unter 7.4.3 genau ausgeführt.

Die zwei erwarteten Signale des axialen Brückenliganden erkennt man bei 164.2 ppm (C-j) und 131.3 ppm (C-i), diese sind zwar nur wenig intensiv, lassen sich jedoch eindeutig vom Rauschen unterscheiden. Die Zuordnung wird durch den Vergleich mit dem simulierten Spektrum des Brückenligand getroffen.

## 5 Untersuchung des Optical Limiting Verhaltens von **4d**, **4e** und **4h**

Die im nachfolgenden beschriebenen Messungen wurden am Trinity College der Universität Dublin in Irland ausgeführt. Dank gebührt an dieser Stelle Prof. Werner Blau und seinen Mitarbeitern für die intensive Zusammenarbeit und die Durchführung der nichtlinear optischen Experimente.

Im folgenden werden einige Experimente zur Messung verschiedener nichtlinear optischer Daten in Theorie und Praxis vorgestellt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf einem Vergleich der nichtlinear optischen Eigenschaften axial unterschiedlich substituierter Titan(IV) Phthalocyanine. Ausgewählt wurden hierfür die Verbindungen **4d**, **4e** und **4h**, weil sie unterschiedliche Dipolmomente senkrecht zum Phthalocyaninmakrozyklus aufweisen.

Die berechneten Dipolmomente<sup>100</sup> sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Zur Bestimmung des Vorzeichens und der Größe sowohl des Realteils (nichtlinearer Brechungsindex) als auch des Imaginärteils (nichtlinearer Absorptionskoeffizient) der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  wurden Z-Scan Experimente durchgeführt.

Damit sollen die Annahmen bezüglich des Einflusses des Dipolmoments senkrecht zum Phthalocyanin verifiziert werden. Je größer das Dipolmoment ist, desto größer sollte  $\chi^{(3)}$  sein.

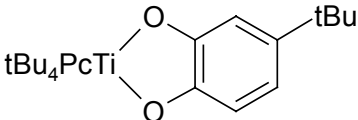
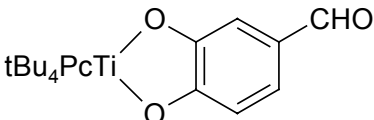
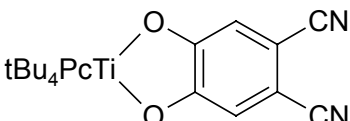
Bezifferung	Struktur	ber. Dipolmoment [D]
<b>4d</b>		6.7
<b>4e</b>		13.2
<b>4h</b>		20.4

Tabelle 7: Berechnete Dipolmomente der untersuchten Verbindungen **4d**, **4e** und **4h**

## 5.1 Z-Scan Experimente

Aus den Z-Scan Messungen können Vorzeichen und Größe der Real- und Imaginärteile der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$  abgeleitet werden. Der Realteil repräsentiert den nichtlinearen Brechungsindex und der Imaginärteil den nichtlinearen Absorptionskoeffizienten des nichtlinear optisch aktiven Materials. Der apparative Aufbau eines Z-Scan Experiments ist in Abbildung 59 gezeigt. Hier wird ein einzelner Laserstrahl (mit z.B. 532 nm Wellenlänge) auf die nichtlinear absorbierende Probe fokussiert und die relative Transmission ( $D_2/D_1$ ) in Abhängigkeit der Probenposition  $z$  aufgezeichnet. Dabei entspricht  $z = 0$  dem Brennpunkt des auftreffenden Lichtstrahls.

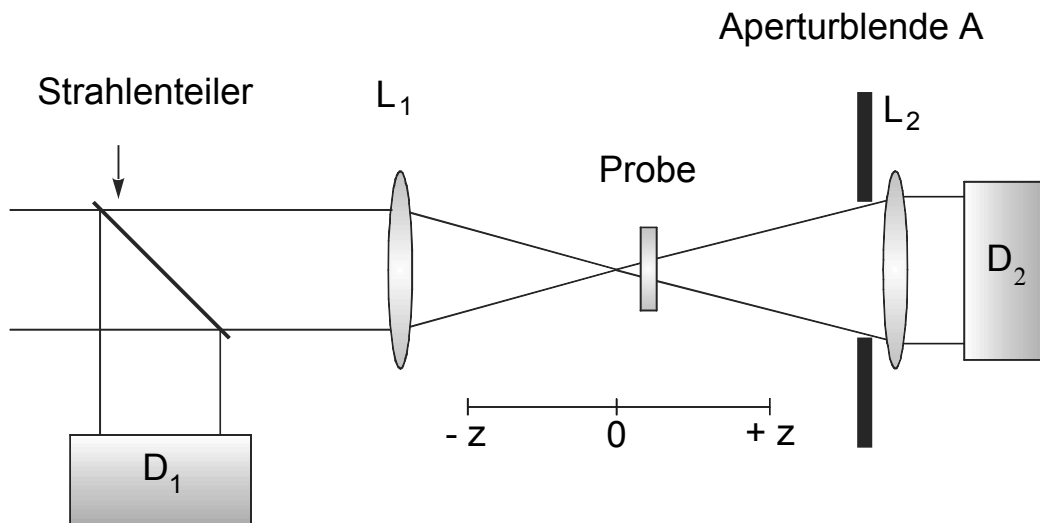


Abbildung 59: experimenteller Aufbau für Z-Scan Messungen

Die Werte sowohl für nichtlineare Brechung als auch nichtlineare Absorption eines Materials steigen mit zunehmender Bestrahlungsintensität. Sie sind somit für Probenpositionen nahe des Brennpunkts bei  $z = 0$  am größten.

Prinzipiell lassen sich zwei Arten von Z-Scan Experimenten durchführen, je nachdem ob eine Aperturblende nach der Probendurchstrahlung eingesetzt wird oder nicht. Verwendet man eine Aperturblende A, so erhält man aus den Messergebnissen Informationen über nichtlineare Absorption und nichtlineare Brechung. Ohne eine Blende gelangt die gesamte durchgelassene Lichtintensität auf den Detektor  $D_2$  und die Empfindlichkeit des Experiments gegenüber nichtlinearer Brechung geht verloren, so daß der Verlauf der relativen Transmission allein durch nichtlineare Absorption bestimmt wird.

Im folgenden werden schematische Beispiele angeführt, um qualitativ die Änderungen der relativen Transmission bei Verschieben der Probe entlang der z-Achse zu zeigen.

Zuerst wird ein Experiment mit Aperturblende A durchgeführt (Abbildung 60). Dazu wird eine nichtlinear absorbierende Probe mit *positivem* nichtlinearem Brechungsindex beginnend bei großen negativen z-Werten über  $z = 0$  bis zu großen positiven z-Werten durch den fokussierten Laserstrahl bewegt. Man darf davon ausgehen, daß bei großen (negativen oder positiven) z-Werten keine nichtlineare Absorption stattfindet.

Weit vom Brennpunkt entfernt, bei schwachen Lichtintensitäten des Laserstrahls, tritt keine nichtlineare Brechung auf, d.h. die relative Transmission bleibt konstant. In der Nähe des Brennpunkts steigt die Strahlungsintensität und man beobachtet Selbstfokussierung des Laserstrahls aufgrund des positiven nichtlinearen Brechungsindex der Probe. Dadurch verschiebt sich der Brennpunkt des Strahls näher an die Probe, weg von der Aperturblende. Als Folge davon trifft ein verbreiteter Strahl auf die Blende und ein größerer Anteil der Strahlungsintensität wird ausgeblendet, so daß die gemessene relative Transmission sinkt. Bewegt man die Probe weiter in Richtung positiver z-Werte wird der Strahldurchmesser durch den positiven nichtlinearen Brechungsindex verkleinert und ein größerer Teil der Strahlungsintensität trifft auf den Detektor  $D_2$ , was die relative Transmission ansteigen läßt.

Führt man dasselbe Experiment mit einer Probe mit *negativem* nichtlinearem Brechungsindex durch, erreicht man eine Selbstdefokussierung des Laserstrahls, so daß die relative Transmission ein Maximum vor  $z = 0$  (Brennpunkt) und ein Minimum nach  $z = 0$  zeigt (Abbildung 61).

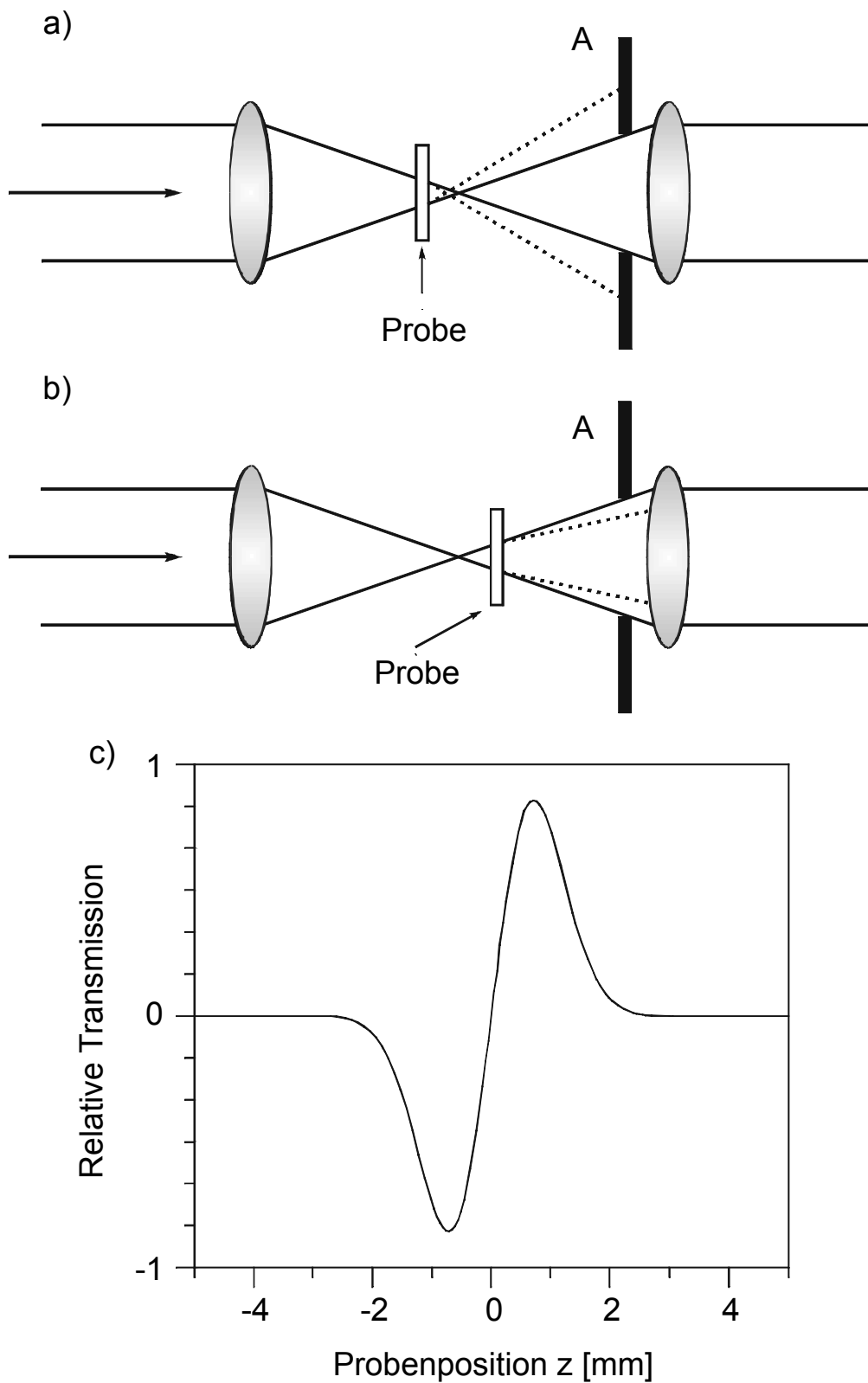


Abbildung 60: Z-Scan Experiment mit Aperturblende A und Probe mit positivem nichtlinearem Brechungsindex: a) Probenposition  $z \leq 0$ ; b) Probenposition  $z \geq 0$ ; c) relative Transmission als Funktion der Probenposition  $z$



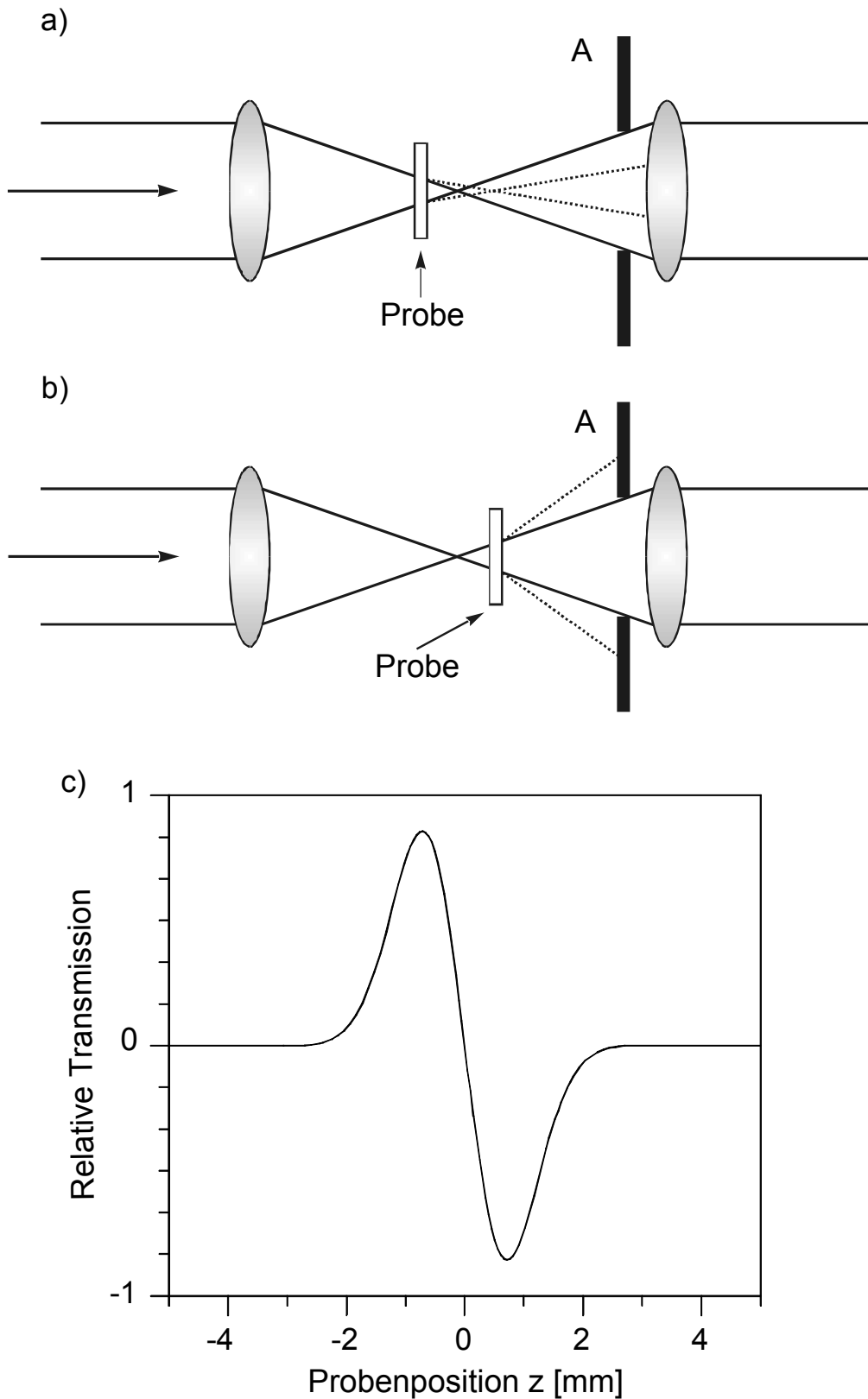


Abbildung 61: Z-Scan Experiment mit Aperturblende A und Probe mit negativem nichtlinearem Brechungsindex: a) Probenposition  $z \leq 0$ ; b) Probenposition  $z \geq 0$ ; c) relative Transmission als Funktion der Probenposition  $z$

In der zweiten möglichen Z-Scan Meßanordnung wird die Aperturblende A entfernt und man erhält Informationen, die nur von der nichtlinearen Absorption abhängen. Typische Z-Scans einer Probe mit positivem und einer Probe mit negativem nichtlinearen Absorptionskoeffizienten sind in Abbildung 62 gezeigt. Fällt und steigt die Transmission symmetrisch um  $z = 0$  und hat ihr Minimum im Brennpunkt (Abbildung 62a) handelt es sich um sog. umgekehrt sättigbare Absorption (**R**everse **S**aturable Absorption, RSA) oder um Mehrphotonenabsorption.

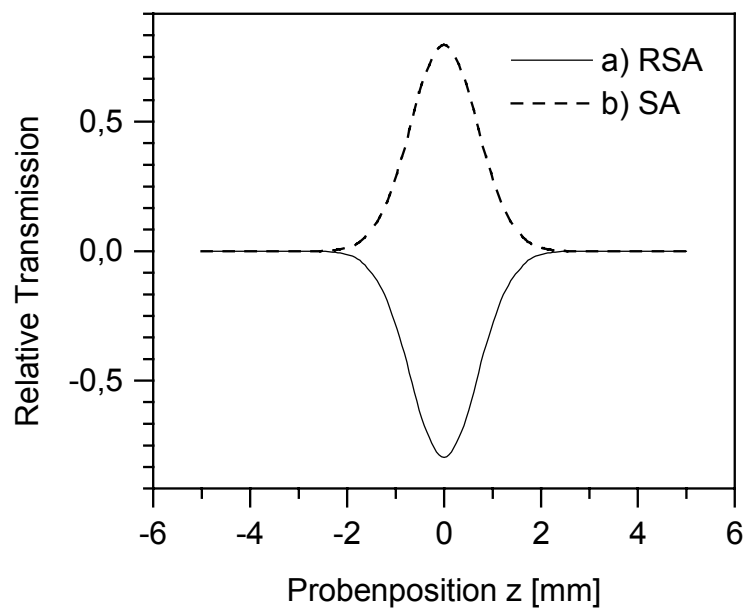


Abbildung 62: Relative Transmission als Funktion der Probenposition  $z$  eines Z-Scan Experiments mit offener Apertur; Probe mit a) positivem und b) negativem nichtlinearen Absorptionskoeffizienten

Der entgegengesetzte Effekt in Abbildung 62b wird sättigbare Absorption (**S**aturable Absorption, SA) genannt und findet sich bei Materialien mit negativem nichtlinearen Absorptionskoeffizienten. Hier steigt die relative Transmission in der Nähe von  $z = 0$  an und hat im Brennpunkt ihr Maximum.

## 5.2 Ergebnisse der Z-Scan Messungen

Die Z-Scan Messungen wurden bei 532 nm und mit einer Pulsdauer von 6 ns bei einer Wiederholungsrate von 10 Hz durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, das ein in Abbildung 63 gezeigtes Z-Scan Profil besitzt. Diese Messungen wurde kurz unterhalb des Schwellwertes zum Zerstören der Quarzküvetten durch geführt.

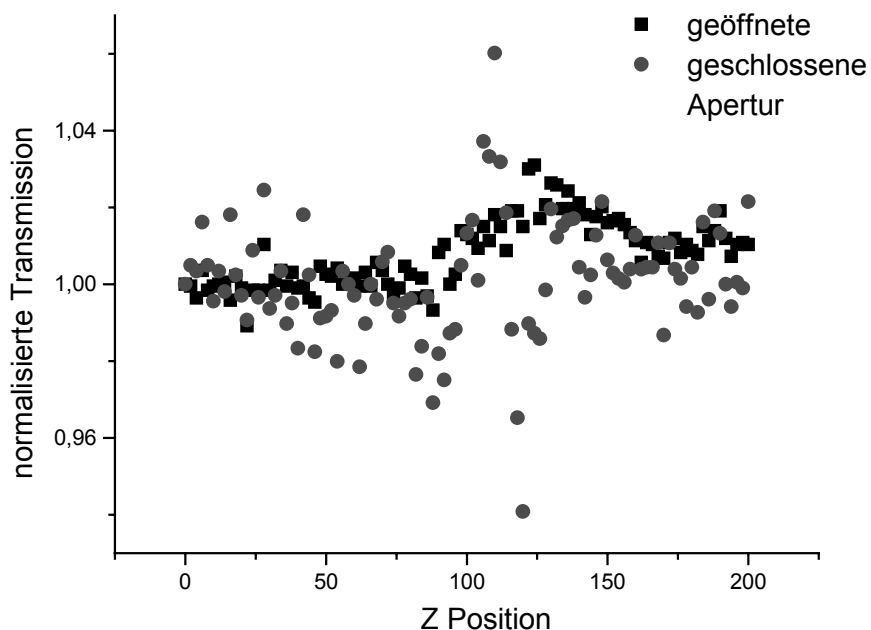


Abbildung 63: Z-Scan von Toluol

Toluol selbst zeigt einen positiven Anteil nichtlineare Absorption (gezeigt im geschlossenen Z-Scan) und keine nichtlineare Absorption (dargestellt im offenen Z-Scan Experiment).

Als Beispiele eines Z-Scan Experiments ist in Abbildung 64 der Z-Scan von **4d** ausgewählt. Alle Z-Scan Experimente wurde mit  $1 \times 10^{-3}$  molaren Lösungen durchgeführt, die Laserwellenlänge betrug 532 nm. Die Energie des eingestrahlt Lichts beträgt hier 0.12 mJ. Aus Abbildung 64 wird deutlich, daß es sich bei den untersuchten Verbindungen um solche mit positivem nichtlinearen Absorptionskoeffizienten handelt. Für die Bestimmung der Optical Limiting Eigenschaften sind nur die Messungen mit offener Aperturblende in der Z-Scan Messanordnung nötig.

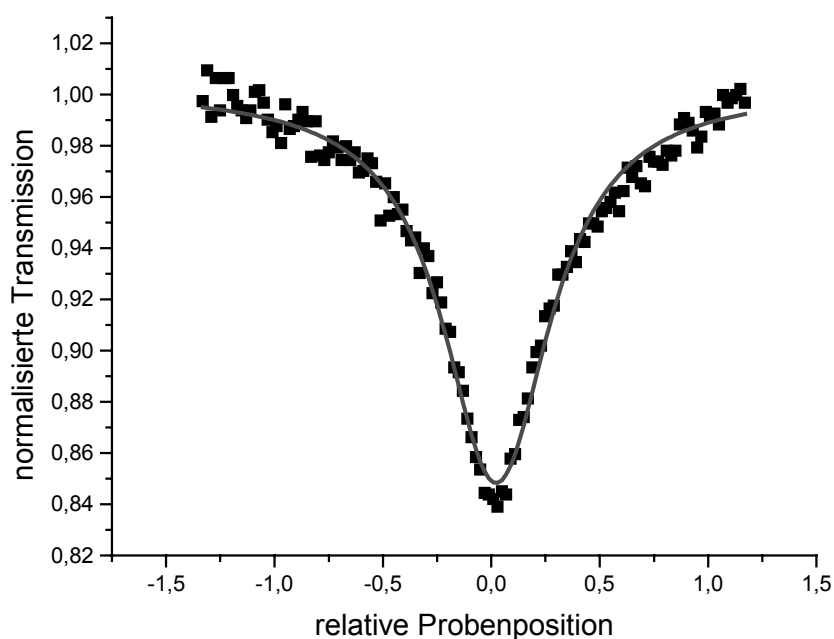


Abbildung 64: Z-Scan von **4d** (Meßpunkte und Fit-Funktion)

Durch die unten gezeigte Beziehung der Transmission im Grund- und angeregten Zustand ( $\tau_0$  und  $\tau_e$  sind die Transmission im Grundzustand und die Transmission im angeregten Zustand,  $\sigma_0$  und  $\sigma_e$  stellen den Absorptionsquerschnitt des Grund- und angeregten Zustands dar) läßt sich das Verhältnis  $\kappa$  berechnen, welches ein Maß für die Güte des Optical Limiters ist. Je höher das Verhältnis, desto besser die Leistungsfähigkeit dieses Materials (bei *t*Bu<sub>4</sub>PcInCl, einem der besten Optical Limiter, besitzt  $\kappa$  den Wert 33; gemessen wurde in Chloroform). Grund für diesen kleinen Wert von  $\kappa$  ist sehr wahrscheinlich die geringere Stabilität der Verbindungen in Toluol.

$$\frac{\ln \tau_e}{\ln \tau_0} = \frac{\sigma_e}{\sigma_0} = \kappa$$

Verbindung	Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	Kappa
<b>4d</b>	0.232	1.17
<b>4e</b>	1.617	1.73
<b>4h</b>	0.99	2.17

Tabelle 8: Absorptionskoeffizienten und  $\kappa$  für die vermessenen Komplexe

### 5.3 Optical Limiting der Phthalocyanine 4d, 4e und 4h

Die im offenen Z-Scan Experiment gemessenen Daten können in nichtlineare Transmission als Funktion der eingestrahltten Energie umgewandelt werden. In Abbildung 65 sind die Messkurven für die untersuchten Phthalocyanine und die angefitteten Funktionen aufgetragen.

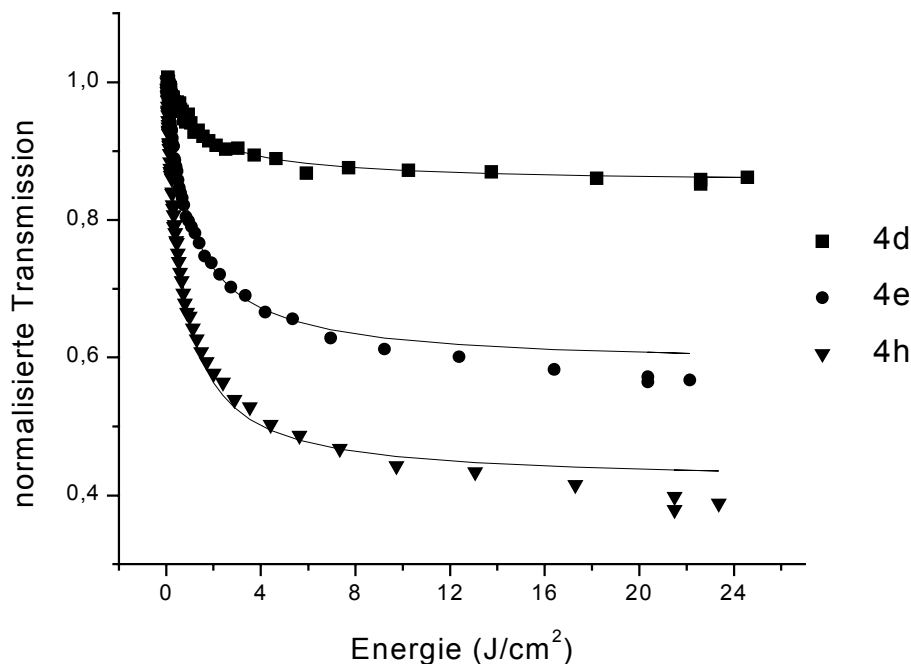


Abbildung 65: nichtlineare Transmission der untersuchten Phthalocyanine bei verschiedenen Energien (hier Fluss in  $\text{J}/\text{cm}^2$ )

Die Fitfunktion der Z-Scan Experimente mit geöffneter Apertur ermöglichen eine Berechnung des Imaginärteils von  $\chi^{(3)}$ , der nichtlinear optischen Suszeptibilität dritter Ordnung. Tabelle 9 zeigt die Werte von  $\chi^{(3)}$  von **4d** bei verschiedenen Bestrahlungsintensitäten ( $I_0$  ist das Maximum der eingestrahltten Energie im Brennpunkt). Die Bedingung, um  $\beta$  aus den Z-Scan Experimenten mit geöffneter Apertur zu bestimmen, ist, daß das Signal in einem  $\pm 20\%$  Meßbereich bleibt<sup>101</sup>. Wegen der größeren linearen Absorptionskoeffizienten erfüllen die anderen Phthalocyanine **4e** und **4h** diese  $\pm 20\%$  Bedingung nicht. Weitere Messungen bei geringerer Intensität der eingestrahltten Energie oder eine größerer Verdünnung sind notwendig, um im gewünschten Meßbereich zu bleiben.

Konzentration [M]	Eingestrahlte Energie [mJ]	$I_0$ [GW]	$\chi(3)$ [ $10^{-13}$ esu]
$1 \times 10^{-3}$	0.1174	3.08	3.41
$1 \times 10^{-3}$	0.0884	2.27	4.04
$1 \times 10^{-3}$	0.1027	2.39	4.09
$1 \times 10^{-3}$	0.052	1.467	4.55

Tabelle 9: Meßwerte des Imaginärteils von  $\chi^{(3)}$  des Phthalocyanins **4d**

Gemäß der in Tabelle 7 beschriebenen, theoretisch berechneten Dipolmomente, wurde die Annahme getroffen, daß die nichtlineare Transmission qualitativ in der Reihenfolge **4d**, **4e** und **4h** zunimmt. Diese Annahme konnte mittels Z-Scan Experimenten bestätigt werden (s. Abbildung 65). Die Qualität eines Optical Limiters (hier die von axial substituierten Titanphthalocyaninen) hängt also neben seiner Löslichkeit, dem Zentralmetallatom und den elektronischen Effekten der peripheren Substituenten, auch sehr stark vom Dipolmoment senkrecht zum Makrozyklus ab. Je höher dieser durch elektronenziehende Substituenten in dieser Position ist, desto besser eignet sich die entsprechende Verbindung als Optical Limiter, denn das Dipolmoment dient gleichsam als Antenne um mit der eingestrahnten Energie in Wechselwirkung zu treten. Sicherlich sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig, um diesen Trend zu verifizieren und ggf. noch stabilere Verbindungen dieses Typs darzustellen. Ein Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß Verbindungen mit elektronenziehenden, funktionellen Gruppen in axialer Position einerseits größere Nichtlinearitäten in ihren optischen Eigenschaften bergen, andererseits aber auch die Stabilität der Ti-O Bindungen und somit des ganzen Komplexes stark erhöht werden können.

## IV Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollten neue, axial substituierte Titan(IV)-Phthalocyanine synthetisiert werden. Dies wurde in zwei verschiedenen Serien dieser Verbindungsklasse ausgeführt, einerseits in einer Serie schwerlöslicher Phthalocyanine **3a-k** (S. 33) und analog dazu einer Serie entsprechender, sehr gut löslicher tetra-*tert.*-butylsubstituierter Titan(IV)-Phthalocyanine **4a-i** (S.50). Zum Einsatz kamen dabei axiale Liganden, die sich vom Brenzkatechin ableiten, aber unterschiedlich derivatisiert sind. Als funktionelle Gruppen wurden dabei von elektronenschiebend (*tert.*-Butyl) hin zu tetrabromsubstituierten, also stark elektronenziehenden Funktionen, verschiedene Chelatliganden verwendet. Es wurden Synthesemethoden entwickelt, die es möglich machen, auf einfache Art und Weise die Oxogruppe mit dem axialen Ligand durch Substitution, bzw. Eliminierung eines Wassermoleküls auszutauschen. Die resultierenden Produkte lassen sich einfach und in hoher Reinheit isolieren und charakterisieren.

Verwendet man 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (**5**) bzw. Tetrahydroxy-*p*-benzoquinon (**6**) als axiale Substituenten, so fungieren diese Verbindungen als Brückenliganden und man erhält dimere Komplexe (S. 40 und S. 78). Durch geringe Modifikation des Synthesewegs lassen sich auch hier gute Ausbeuten und hohe Reinheit der Produkte erhalten. Die dimeren Produkte **7a-b** resultieren aus der Umsetzung des Edukts **1** mit dem jeweiligen Brückenligand (S. 40), **8** wird durch Umsetzung von **2** mit Tetrahydroxy-*p*-benzoquinon (**6**) gewonnen (S. 78). Die Reaktion von **2** mit 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (**5**) ergibt kein eindeutig charakterisierbares Produkt, daß es in Lösung wenig stabil ist.

Die Produkte **3a-k**, sowie **7a-b** zeigen je nach axialem Substituenten unterschiedliche Löslichkeit. Die *tert.*-Butylgruppen sorgen für eine vergleichsweise gute Löslichkeit (im Vergleich zum Edukt **1**), wohingegen das tetrabromsubstituierte Produkt **3k** sehr schwerlöslich ist. Die dimeren Komplexe **7a-b** zeigen erwartungsgemäß durch ihr hohes Molekulargewicht und die fehlenden löslichkeitsvermittelnden Substituenten eine sehr geringe Löslichkeit. Auch bei den gut löslichen Komplexen **5a-i** läßt sich eine analoge Tendenz die Löslichkeit betreffend erkennen: **4d** (*t*Bu funktionalisiert, S. 61) zeigt eine größere Löslichkeit als **4e** (CHO, S. 64) und **4h** (dicyanosubstituiert, S. 73). Die Schmelzpunkte liegen alle über 300°C und konnten damit nicht mehr bestimmt werden, bei noch höheren Temperaturen tritt langsame Zersetzung ein, ohne dabei nur den axialen Ligand zu verlieren. Massenspektrometrische Untersuchungen konnten nur von den löslichen Komplexen **4a-i** und **8** durchgeführt werden, **3a-k** konnten nicht mit dieser Methode

untersucht werden. Die elementaranalytischen Untersuchungen ergaben in der Regel zufriedenstellende Ergebnisse, jedoch konnten durch die bekannten Schwierigkeiten bei der Verbrennung von Phthalocyaninen nicht durchweg optimale Ergebnisse erhalten werden.

Die Stabilität der dargestellten Komplexe folgt der gleichen Reihenfolge des elektronenziehenden Charakters der axialen, funktionellen Gruppen. Je stärker der elektronenziehende Effekt dieser Gruppen, desto stabiler ist der Komplex in Lösung. Dies ist eine Folge der Elektronendichte an den Ti-O Bindungen, die, umso geringer sie ist, deren Stabilität erhöht. Deshalb ist **4d** (S. 61) in Lösung relativ wenig stabil, wohingegen **4h** (S. 73) und **4i** (S. 75) stabil sind. Das dimere Produkt **8** ist von mittlerer Stabilität, die große Anzahl von Sauerstoffatomen im Brückenligand macht anfällig für Radikalbildung und damit für ein schnelles Zerfallen des Moleküls (S. 78).

Die elektronischen Effekte der verschiedene axialen Substituenten lassen sich an den gut löslichen Komplexen **4a-i** beobachten. Mit größer werdendem elektronenziehendem Charakter der Substituenten werden die Q- und B-Banden um bis zu 7 nm rotverschoben (**4h** S. 73 und **4i** S. 75). Dieser Effekt ist bei **4d** (*t*Bu substituiert S. 61) am geringsten. Allgemein kann beobachtet werden, daß eine Q-Bandenverbreiterung bei den dargestellten Produkten auftritt. Dies wird durch Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen miteinander verursacht, dieser Effekt ist bei **4e** (CHO substituiert) sehr groß. Die bathochrome Verschiebung ist im größten Fall immer noch unter einer Verschiebung von 10 nm, also relativ gering. Die Farbe der in Lösung befindlichen Komplexe ändert sich aber von blau (**1**) nach grün für die axial substituierten Produkte.

Zur endgültigen Strukturaufklärung der schwerlöslichen Komplexe wurden drei Verbindungen ausgewählt und mittels EXAFS Spektroskopie untersucht. Es handelt sich dabei um das unsubstituierte Edukt PcTiO (**1**), das schon früher<sup>9a,c</sup> dargestellte Brenzkatechin substituierte Derivat von **1**, und den dimeren Komplex **7a**. Die Ergebnisse zeigen, daß die Komplexe denselben Titan-Sauerstoffabstand besitzen und die gemessenen EXAFS Funktionen gut mit den angepassten Funktionen korrelieren.

Zur Strukturaufklärung der gutlöslichen Komplexe **4a-i** wurde in der Hauptsache die NMR Spektroskopie herangezogen. <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie zeigt durch den Phthalocyanin-ringstromeffekt Signale der axialen Protonen, die hochfeldverschoben sind. Dies zeigt deutlich die erfolgreiche Substitution, andererseits lässt sich durch die Abwesenheit weiterer, nicht hochfeldverschobener Protonensignale, zeigen, das neben einer hohen Reinheit auch die Stabilität in Lösung gut ist. Auch durch <sup>13</sup>C NMR Spektroskopie läßt sich einfach zeigen, dass die Umsetzung der verwendeten Chelatliganden mit dem Edukt **2** erfolgreich ist. In allen



Spektren von **4a-i** und **8** konnten, die Signale des Phthalocyaninmakrozyklus von denen des axialen Liganden getrennt werden. Diese Signale zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit immer dieselben Verschiebungen, unabhängig vom axialen Substituenten. Die  $^{13}\text{C}$  Signale dieser Molekülteile sind in der Regel wenig intensiv und lassen sich gut durch den Vergleich mit simulierten  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren sehr gut zuordnen, insofern sie nicht von den intensiveren Signalen des Makrozyklus überdeckt werden. Durch zusätzliche DEPT<sup>135</sup> Experimente wurden diese Ergebnisse unterstützt und verifiziert.

Von den Verbindungen der gut löslichen Serie wurden drei ausgewählt, um den Einfluß des axialen Substituenten auf die Optical Limiting Eigenschaften dieses Verbindungstyps aufzuzeigen. Durch Berechnung der Dipolmomente dieser Verbindungen (**4d**: *t*Bu, **4e**: CHO, **4h**: (CN)<sub>2</sub> funktionalisiert) wurde vermutet, dass sich das Optical Limiting Verhalten in dieser Reihenfolge qualitativ verbessert. Diese Vorhersagen wurden durch Z-Scan Experimente bestätigt, die getroffenen Vorhersagen des Zusammenwirkens des Dipolmoments, das senkrecht zum Phthalocyaninmakrozyklus steht, und des Betrags der nichtlinearen Transmission sind miteinander korreliert. Je höher der elektronenziehende Charakter des axialen Substituenten, desto höher das Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse, desto besser das Optical Limiting Verhalten.

In Zukunft wäre es interessant, weitere axial substituierte Verbindungen nichtlinear optisch zu vermessen, um die oben beschriebenen Annahmen zu stützen. Ein großes Potential bieten die in axiale Position eingeführten funktionellen Gruppen. Weiterführende Reaktionen zur Verknüpfung zu größeren Molekülkomplexen sind sicher ein vielversprechendes Vorhaben. Dabei sollte man in Erwägung ziehen, peripher unterschiedlich substituierte Titanphthalocyanine miteinander zu verknüpfen (*t*Bu ↔ CF<sub>3</sub>, etc.), hierdurch lassen sich noch höhere Dipolmomente erzeugen und das Optical Limiting Verhalten verbessern.

## V Experimenteller Teil

### 6 Vorbemerkungen

Die Reaktionen wurden nicht unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, sofern keine anderen Angaben gemacht werden. Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Verfahren.

Käufliche Chemikalien wurden wie erhalten eingesetzt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

Phthalocyaninatotitan(IV)oxid<sup>47</sup> **1**

1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol<sup>102</sup> **5**

Tetrahydroxy-*p*-benzochinon<sup>103</sup> **6**

4-*tert.*-Butyl-phthalonitril<sup>89</sup> **9**

(3,4-Dihydroxyphenyl)-acetonitril<sup>104</sup> **10**

4,5-Dihydroxyphthalonitril<sup>105</sup> **11**

Die Schmelzpunkte der Substanzen sind unkorrigiert. Zur Analyse wurden folgende Geräte benutzt:

#### IR Spektroskopie

Bruker IFS 48

Die Spektren wurden als KBr-Preßlinge aufgenommen. Für die Intensität der Absorptionsbanden gilt folgende Notation: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), vw (sehr schwach).

#### UV/Vis Spektroskopie

Shimadzu UV 2102 PC

Die UV-Spektren wurden als verdünnte Lösungen der Verbindungen in Chloroform aufgenommen, sofern keine anderen Angaben gemacht werden.

Die Zellenlänge der Küvetten betrug für  $10^{-3}$  mM Lösungen 1 cm.

**Massenspektrometrie**

EI: Finnigan TSQ 70 MAT (direkt), Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV.  
FD: Finnigan MAT 711A, Ionenquellentemperatur 30°C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie**

Bruker AC250 (250,131 MHz)

Alle <sup>1</sup>H-NMR Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen. Als interner Standard wurde jeweils CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel benutzt. Angabe der Daten: chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm (Multiplizität, Integral, zugeordnete Protonen).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie**

Bruker AC250 (62,902 MHz)

Alle <sup>13</sup>C-NMR Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen. Als interner Standard wurde jeweils CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel benutzt. Angabe der Daten: chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm (Multiplizität, zugeordnetes Kohlenstoffatom).

**Elementaranalyse:**

Carlo Erba Elemental Analyzer 1104, 1106.

Für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit durch die Aufnahme von Spektren sowie die Durchführung von Messungen und Analysen danke ich den Damen und Herren:

H. Bartholomä, W. Bock, Dr. B. Görlach, Dr. R. Müller, Dr. M. Pfaff, Dr. S. Vagin

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Thorsten Schneider und Mirjam Pfaff für die gute Aufnahme in 12M14 und die schöne gemeinsame Zeit. Weiterhin gilt mein Dank Heiko Krempl, Yu Chen, Sanjiv Verma und Sergej Vagin für die stete Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ferner bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Folgenden Kooperationspartnern im In- und Ausland möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit danken:

- Margaret Brennan und Prof. Werner Blau vom Trinity College der Universität Dublin in Irland für NLO Messungen an ausgewählten Verbindungen;

- Andre Zeug, Jürgen Schnorr und Prof. Beate Röder von der Humboldt Universität Berlin
- Dr. Martin Brinkmann vom CNRS in Strasbourg, Frankreich, für Untersuchungen an  $\text{PcTiO}$  und (Tetrabrombrenzkatecolato) $\text{PcTi(IV)}$ ;
- Michael Seiler und Prof. Herbert Bertagnolli von der Universität Stuttgart für die EXAFS Untersuchungen an schwerlöslichen  $\text{PcTiX}$ ;
- Prof. Tomas Torres von der Universidad Autonoma de Madrid, Spanien
- Dr. James S. Shirk (Naval Research Laboratory, Washington, DC, USA) gilt mein Dank für die Hilfsbereitschaft bei Fragen zur Theorie und Messungen

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt vom Graduiertenkolleg der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Chemie in Interphasen: Synthese – Dynamik – Struktur“ und durch das DFG Projekt „Phthalocyanine und Naphthalocyanine des Titans und Indiums für Optical Limiting“, Ha 280/65-1.

## 7 Synthesen

### 7.1 Synthesen der Ausgangsverbindungen

#### 7.1.1 2,(3)-Tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV)oxid (2)

1.0 g 4-*tert.*-Butylphthalonitril (**9**, 5.44 mmol), 180 mg Harnstoff (3 mmol) und 3 Tropfen DBU werden in 15 ml 1-Pentanol gelöst und auf 120°C erhitzt. Dann werden mittels einer Spritze 0.51 ml (1.5 mmol)  $\text{Ti(OBu)}_4$  zugegeben und die Reaktionsmischung für 7 h zum Sieden auf 155°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Reaktionslösung in 400 ml Methanol geschüttet. Durch tropfenweise, langsame Zugabe von ca. 50 ml Wasser wird das Rohprodukt ausgefällt, später abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene feste Rohprodukt wird säulenchromatographisch auf Kieselgel gereinigt. Als Eluent wird zunächst ein Gemisch von Toluol/Chloroform (1:1) verwendet, um das als Nebenprodukt anfallende metallfreie Phthalocyanin zu entfernen. Danach wird mit Chloroform das auf der Säule verbliebene  $t\text{Bu}_4\text{PcTiO}$  eluiert. Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol erhält man reines **2**.



### 7.2.1 Darstellung von (Dithiobrenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) (3a)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** Dithiobrenzkatechin 142 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 511 mg (73%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 696.0, 656.0, 628.5, 348.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1607w, 1504m, 1466w, 1381w, 1333vs, 1304m, 1288vs, 1161m, 1119vs, 1076s, 1057m, 895m, 831w, 798w, 779m, 750m, 731vs

**EA:** C<sub>38</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Ti ber.: C=64.14% H=2.88% N=16.00% S=9.13%  
(M=700.63 g/mol) gef.: C=64.98% H=3.08% N=16.42% S=7.02%

### 7.2.2 Darstellung von (2,3-Naphthalindiolato)phthalocyaninatotitan(IV) (3b)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** 2,3-Dihydroxynaphthalin 160 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 217 mg (58%); blauschwarzes Pulver

**UV/Vis:** 696.0, 663.0, 628.5, 348.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1609w, 1506m, 1447m, 1421m, 1387w, 1333vs, 1288vs, 1256s, 1161m, 1119vs, 1074s, 1053m, 897m, 870m, 858m, 830m, 775m, 750m, 731vs, 636s

**EA:** C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=70.18% H=3.09% N=15.60%  
(M=718.57 g/mol) gef.: C=69.83% H=2.83% N=14.87%

### 7.2.3 Darstellung von (3,5-Di-*tert.*-butylbrenzkateolato)phthalocyaninatotitan(IV) (3c)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** 3,5-Di-*tert.*-butylbrenzkatechin 222 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 591 mg (76%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 696.0, 661.0, 628.5, 348.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2957m, 1609w, 1529w, 1504m, 1466w, 1419m, 1410w, 1389w, 1362w, 1333vs, 1314m, 1286vs, 1248w, 1161m, 1117vs, 1076s, 1061m, 989w, 895m, 852w, 829m, 777m, 752m, 731vs, 634m

**EA:** C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=70.93% H=4.40% N=14.39%  
(M=778.71 g/mol) gef.: C=70.60% H=4.02% N=14.59%

### 7.2.4 Darstellung von (3-Formyl-brenzkateolato)phthalocyaninatotitan(IV) (3d)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** 2,3-Dihydroxybenzaldehyd 138 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 481 mg (69%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 694.5, 661.0, 629.5, 348.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1678s, 1607w, 1593w, 1506m, 1481w, 1466w, 1441w, 1419m, 1383w, 1333vs, 1313m, 1288vs, 1261m, 1252m, 1231m, 1163m, 1119vs, 1076s, 1053m, 892m, 781m, 750m, 731vs, 683 w

**EA:** C<sub>39</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Ti ber.: C=67.23% H=2.90% N=16.09%  
(M=696.52 g/mol) gef.: C=66.37% H=2.53% N=16.26%

### 7.2.5 Darstellung von (4-Formyl-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) (3e)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 138 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 501 mg (72%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 695.0, 661.0, 630.0, 348.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1676s, 1652w, 1606w, 1560w, 1522w, 1506m, 1468w, 1437m, 1419m, 1387w, 1333vs, 1312m, 1274vs, 1161m, 1116vs, 1072s, 1049m, 894m, 827m, 810w, 781m, 773m, 750m, 727vs, 654s

**EA:** C<sub>39</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Ti ber.: C=67.23% H=2.90% N=16.09%  
(M=696.52 g/mol) gef.: C=66.37% H=2.45% N=16.12%

### 7.2.6 Darstellung von (4-[E-2-Carboxyethenyl]-1,2-benzendiolat)phthalocyaninatotitan(IV) (3f)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** *trans*-3,4-Dihydroxymzimtsäure 180 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 491 mg (65%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 693.0, 627.0, 347.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1703s, 1628s, 1607w, 1504m, 1477s, 1435m, 1423m, 1387m, 1333vs, 1315s, 1288vs, 1267vs, 1236s, 1221m, 1204m, 1163m, 1142s, 1119vs, 1074s, 1049m, 897m, 854m, 839m, 829s, 812m, 775m, 752m, 731vs, 642s

**EA:** C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Ti ber.: C=66.76% H=3.60% N=14.83%  
(M=755.63 g/mol) gef.: C=65.33% H=2.87% N=15.03%



**7.2.7 Darstellung von (4-Carboxy-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) (3g)****Darstellung:** s. 7.2**Ansatz:** 3,4-Dihydroxybenzoesäure 154 mg (1 mmol)**Ausbeute:** 534 mg (75%); blaugrünes Pulver**UV/Vis:** 696.0, 660.0, 631.5 (in CHCl<sub>3</sub>)**IR (KBr):** 3437w, 1713m, 1684m, 1674m, 1653w, 1539w, 1522m, 1506m, 1473w, 1437m, 1421m, 1389w, 1364m, 1333vs, 1279s, 1275vs, 1177m, 1163m, 1118vs, 1076s, 1053m, 895m, 827m, 773m, 752m, 731vs, 650m**EA:** C<sub>39</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Ti ber.: C=65.72% H=2.83% N=15.73%  
(M=712.52 g/mol) gef.: C=65.19% H=2.52% N=15.82%**7.2.8 Darstellung von (4-Cyanomethyl-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) (3h)****Darstellung:** s. 7.2**Ansatz:** 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-acetonitril<sup>104</sup> (**10**) 149 mg (1 mmol)**Ausbeute:** 537 mg (76%); blaugrünes Pulver**UV/Vis:** 695.0, 628.5, 349.0 (in CHCl<sub>3</sub>)**IR (KBr):** 1726w, 1607w, 1504m, 1475vs, 1421m, 1389m, 1331vs, 1313vs, 1288vs, 1263vs, 1219m, 1161m, 1117vs, 1074s, 1051m, 895m, 827s, 779m, 750m, 731vs, 648s**EA:** C<sub>40</sub>H<sub>21</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=67.90% H=2.99% N=17.89%  
(M=707.13 g/mol) gef.: C=66.23% H=2.80% N=17.16%

### 7.2.9 Darstellung von (4-Cyano-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) (3i)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** 3,4-Dihydroxybenzonnitril 135 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 658 mg (95%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 695.0, 660.0, 630.0, 352.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 3445w, 2214w, 1608w, 1506m, 1469s, 1421m, 1333vs, 1311m, 1279vs, 1161m, 1119vs, 1074s, 1049m, 895m, 879w, 827m, 812m, 775m, 750m, 731vs, 651m

**EA:** C<sub>39</sub>H<sub>19</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=67.52% H=2.76% N=18.18%  
(M=693.52 g/mol) gef.: C=67.69% H=2.74% N=18.45%

### 7.2.10 Darstellung von (4,5-Dicyano-brenzkatecholato)phthalocyaninatotitan(IV) (3j)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** 4,5-Dihydroxyphthalonitril<sup>105</sup> (**11**) 160 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 495 mg (69%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 697.5, 633.5, 354.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2226m, 1609w, 1539w, 1506m, 1481vs, 1421m, 1356m, 1333vs, 1304vs, 1161m, 1119vs, 1076s, 1055m, 901w, 893m, 872w, 829w, 777m, 752m, 733vs

**EA:** C<sub>40</sub>H<sub>18</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=66.84% H=2.53% N=19.50%  
(M=718.53 g/mol) gef.: C=66.31% H=2.58% N=19.33%

### 7.2.11 Darstellung von (Tetrabrombrenzkatecolato)phthalocyaninatotitan(IV) (3k)

**Darstellung:** s. 7.2

**Ansatz:** Tetrabrombrenzkatechin 426 mg (1 mmol)

**Ausbeute:** 774 mg (79%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 694.5, 636.5, 347.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1606w, 1506m, 1479w, 1468m, 1419m, 1385s, 1333vs, 1288s, 1252m, 1234w, 1304s, 1161m, 1116vs, 1072s, 1049m, 1005m, 952m, 901m, 894m, 829w, 781m, 750m, 727vs

**EA:** C<sub>38</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=46.38% H=1.64% N=11.39% Br=32.48%  
(M=979.76 g/mol) gef.: C=47.43% H=1.56% N=11.93% Br=34.21%

### 7.3 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der axial substituierten Phthalocyanine 4a-i

100 mg (0.125 mmol) der Ausgangsverbindung *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (**2**) und 0.25 mmol der entsprechenden Brenzkatechin analogen Verbindung als axialer Ligand werden in 100 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Erkalten der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das so getrocknete Rohprodukt aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Nach Absaugen und Waschen mit Methanol wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

### 7.3.1 Darstellung von (Dithiobrenzkatecolato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninato-titan(IV) (4a)

**Darstellung:** s. 7.3

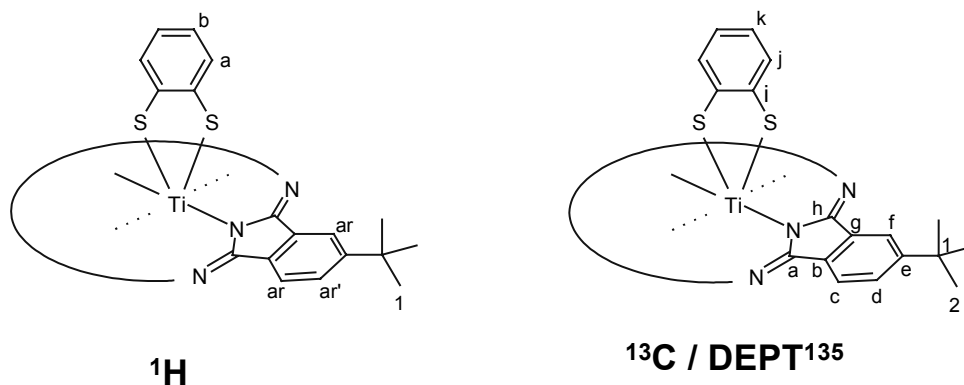
**Ansatz:** Dithiobrenzkatechin 36 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 82 mg (71%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.58-9.12 [m, 8H, H-ar], 8.42-8.33 [m, 4H, H-ar'], 5.99-5.84 [m, 2H, H-a], 5.34-5.17 [m, 2H, H-b], 1.97-1.80 [s, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 155.0-154.7 [C-e], 152.0-151.0 [C-a,h], 149.4 [C-i], 137.1-136.5 [C-g], 134.7-134.3 [C-b], 129.1 [C-d], 124.9 [C-j], 123.6-123.2 [C-c], 122.8 [C-k], 120.0-119.5 [C-f], 36.3 [C-1], 32.0 [C-2]

**DEPT<sup>135</sup>:** 129.5 [C-d], 125.3 [C-j], 123.8-123.6 [C-c], 122.8 [C-k], 120.4-120.0 [C-f], 32.5 [C-2]



**UV/Vis:** 697.0, 631.0, 497.0, 347.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 3146m, 3063m, 2957vs, 2866s, 2550m, 2388m, 1506m, 1483m, 1458s, 1394s, 1366m, 1327vs, 1281m, 1256vs, 120m, 1151m, 1078vs, 928m, 829m, 758m

**EA:** C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Ti ber.: C=70.11% H=5.67% N=12.11% S=6.96%  
(M=924.32 g/mol) gef.: C=66.00% H=5.72% N=11.18% S=5.91%

**MS (FD):** m/e = 923.9 (M<sup>+</sup>)

### 7.3.2 Darstellung von (Brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninato-titan(IV) (4b)

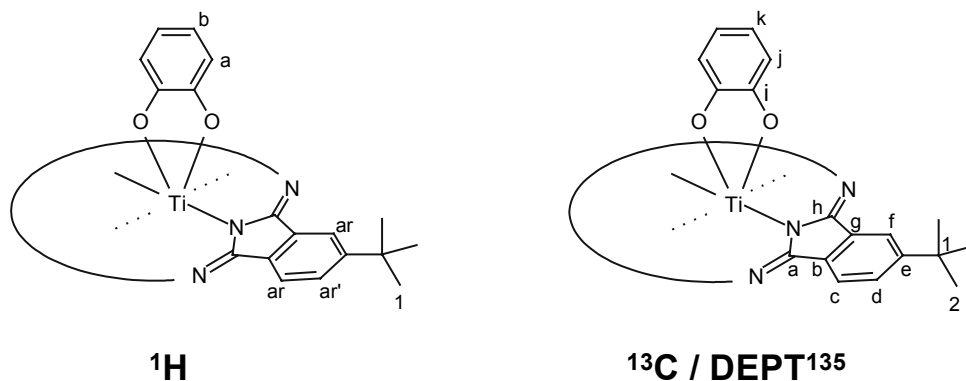
**Darstellung:** s. 7.3

**Ansatz:** Brenzkatechin 27.5 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 78 mg (70%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.57-9.18 [m, 8H, H-ar], 8.42-8.32 [m, 4H, H-ar'], 5.46-5.27 [m, 2H, H-a], 4.38-4.17 [m, 2H, H-b], 1.98-1.79 [s, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 157.5 [C-i], 154.9-154.6 [C-e], 152.6-151.6 [C-a,h], 136.7-136.2 [C-g], 134.3-133.9 [C-b], 128.9-128.8 [C-d], 123.3-123.1 [C-c], 119.8-119.5 [C-f], 119.3 [C-j], 108.2 [C-k], 36.2 [C-l], 32.1 [C-2]



**UV/Vis:** 702.0, 633.0, 347.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2957vs, 2903s, 2864s, 1612s, 1504s, 1483s, 1460s, 1394s, 1364s, 1325vs, 1281s, 1254vs, 1200m, 1151s, 1097m, 1078vs, 1024w, 926s, 914w, 893m, 860w, 849w, 829s, 820s, 756vs, 694m, 669m, 646m

**EA:** C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=72.64% H=5.87% N=12.55%  
(M=892.94 g/mol) gef.: C=68.58% H=5.81% N=11.45%

**MS (FD):** m/e = 892.5 (M<sup>+</sup>)

### 7.3.3 Darstellung von (2,3-Naphthalindiolato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninato-titan(IV) (4c)

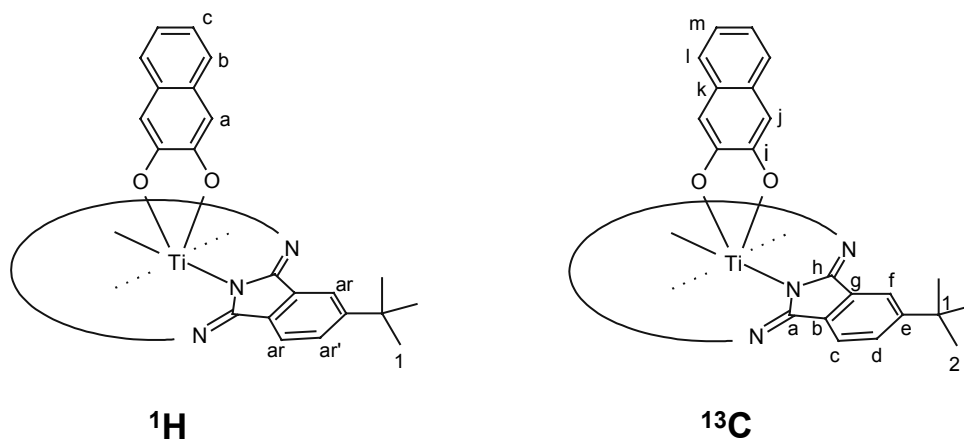
**Darstellung:** s. 7.3

**Ansatz:** 2,3-Dihydroxynaphthalin 40 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 81 mg (70%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.58-9.25 [m, 8H, H-ar], 8.42-8.32 [m, 4H, H-ar'], 6.59-6.45 [m, 4H, H-b,c], 4.63-4.49 [s, 2H, H-a], 1.91-1.83 [s, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 158.4-158.3 [C-l], 155.1-154.8 [C-e], 152.7-151.5 [C-a,h], 136.7-136.2 [C-g], 134.3-133.8 [C-b], 129.1-128.9 [C-d], 126.7-126.5 [C-k], 123.5-123.1 [C-c], 122.7-122.5 [C-j], 120.0-119.5 [C-f], 101.9-101.7 [C-i], 36.3 [C-l], 32.0 [C-2]



**UV/Vis:** 703.0, 634.0, 352.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2961s, 2866w, 1612w, 1506w, 1483m, 1447m, 1420w, 1406m, 1394m, 1366m, 1325vs, 1281m, 1256vs, 1151m, 1099w, 1080s, 1063s, 928m, 858m, 829m, 758s, 694w, 669m, 640s

**EA:** C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti      ber.: C=73.87%    H=5.77%    N=11.88%  
(M=942.38 g/mol)      gef.: C=72.10%    H=5.08%    N=11.09%

**MS (FD):** m/e = 942.5 (M<sup>+</sup>)

### 7.3.4 Darstellung von (4-*tert.*-Butyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (4d)

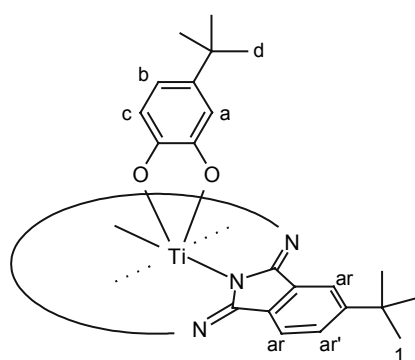
**Darstellung:** s. 7.3

**Ansatz:** 4-*tert.*-Butylbrenzkatechin 42 mg (0.25 mmol)

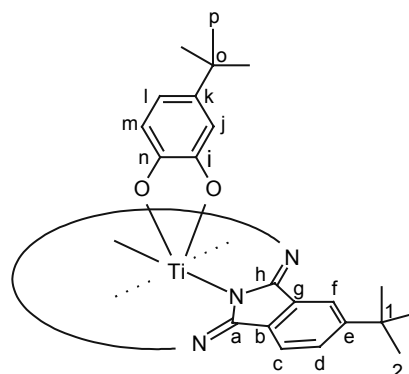
**Ausbeute:** 93 mg (79%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.58-9.26 [m, 8H, H-ar], 8.41-8.31 [m, 4H, H-ar'], 5.71-5.57 [d, 1H, H-c], 4.47-4.24 [m, 2H, H-a,b], 1.99-1.73 [s, 36H, H-1], 0.60-0.40 [s, 9H, H-d]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 154.8-154.5 [C-e], 152.6-151.5 [C-a,h], 136.8-136.3 [C-g], 134.4-134. [C-b], 128.9-128.6 [C-d], 123.6-123.0 [C-c], 119.9-119.4 [C-f], 118.7-118.4 [C-l], 110.2-109.6 [C-m], 108.4-107.9 [C-j] 36.2 [C-1], 32.5-31.8 [C-2], 31.1 [C-o], 30.8-30.4 [C-p]



**<sup>1</sup>H**



**<sup>13</sup>C**

**UV/Vis:** 695.5, 631.0, 347.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2957vs, 2903s, 2866s, 1735m, 1664m, 1612s, 1504m, 1481s, 1464s, 1394s, 1364s, 1325vs, 1281s, 1256vs, 12000m, 1151m, 1099w, 10078vs, 10024w, 925s, 893m, 862w, 829s, 758s, 694m, 669m, 644w

**EA:** C<sub>58</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=73.40% H=6.37% N=11.81%  
(M=949.05 g/mol) gef.: C=72.25% H=6.72% N=11.61%

**MS (FD):** m/e = 948.7 (M<sup>+</sup>)





### 7.3.6 Darstellung von (4-[*E*-2-carboxyethenyl]-1,2-benzdiolat)-2,(3)-tetra-*tert*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (4f)

**Darstellung:** s. 7.3

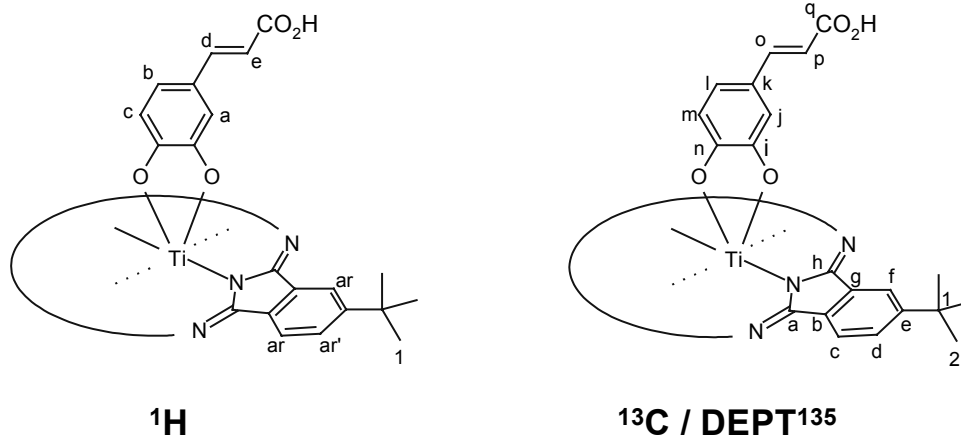
**Ansatz:** *trans*-3,4-Dihydroxymizimsäure 45 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 78 mg (65%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.57-8.95 [m, 8H, H-ar], 8.42-8.21 [m, 4H, H-ar'], 6.55-6.40 [d, 1H, H-d], 5.50-5.30 [d, 1H, H-b], 5.10-4.91 [d, 1H, H-e], 4.53 [s, 1H, H-a], 4.26-3.93 [d, 1H, H-c], 2.24-1.60 [s, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 171.7 [C-q], 161.0 [C-n], 158.0 [C-i], 155.0-154.2 [C-e], 152.2-150.4 [C-a,h], 146.8 [C-o], 136.8-135.5 [C-g], 134.0-133.3 [C-b], 129.0 [C-d], 124.9 [C-k], 123.5-122.8 [C-c], 121.8 [C-l], 120.1-119.2 [C-f], 112.3 [C-p], 107.6 [C-m], 105.7 [C-j], 36.3 [C-1], 32.1 [C-2]

**DEPT<sup>135</sup>:** 146.5 [C-o], 129.9-129.0 [C-d], 124.0-123.1 [C-c], 121.5 [C-l], 120.6-119.5 [C-f], 112.0 [C-p], 107.3 [C-m], 105.5 [C-j], 31.8 [C-2]



**UV/Vis:** 702.0, 634.5, 347.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 3159m, 3064m, 2958s, 2904s, 2866s, 1778m, 1717s, 1684s, 1616s, 1568s, 1504vs, 1483s, 1433s, 1394m, 1365m, 1327vs, 1256vs, 1072s, 831m, 756m, 671s, 644m

**EA:** C<sub>57</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Ti ber.: C=71.07% H=5.66% N=11.64%  
(M=962.99 g/mol) gef.: C=56.25% H=4.33% N=9.28%

**MS (FD):** m/e = 944.0 (M<sup>+</sup> -H<sub>2</sub>O), FAB: 962.3 (M<sup>+</sup>)

### 7.3.7 Darstellung von (4-Cyanomethyl-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butyl-phthalocyaninatotitan(IV) (4g)

**Darstellung:** s. 7.3

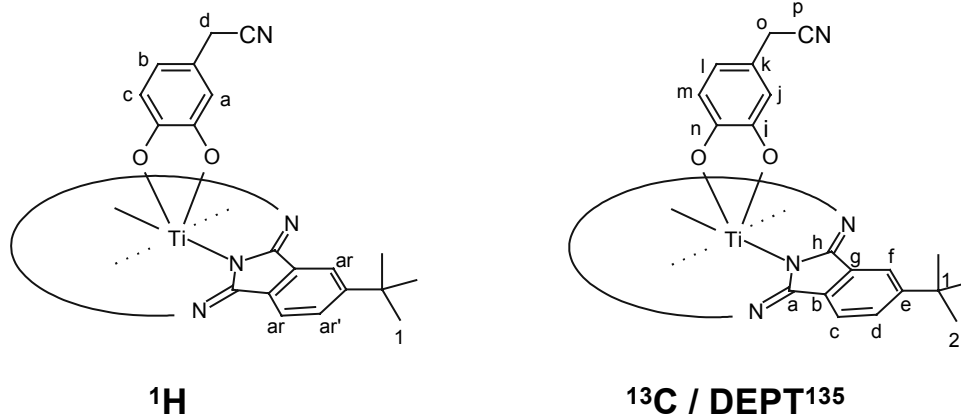
**Ansatz:** 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-acetonitril<sup>104</sup> (**10**) 38 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 88 mg (76%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.56-9.03 [m, 8H, H-ar], 8.44-8.27 [m, 4H, H-ar<sup>β</sup>], 5.30-5.11 [s, 1H, H-a], 4.25-4.00 [m, 2H, H-b,c], 2.58-2.48 [s, 2H, H-d], 2.07-1.79 [m, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 158.2 [C-i], 157.4 [C-n], 155.0-154.5 [C-e], 152.3-151.9 [C-a,h], 136.6-135.9 [C-g], 134.1-133.6 [C-b], 128.1-128.8 [C-d], 123.5-123.0 [C-c], 120.0-119.3 [C-f], 118.1-117.8 [C-l], 117.6 [C-p], 107.6-107.2 [C-m,j], 36.25 [C-1], 32.10 [C-2], 21.9 [C-o]

**DEPT<sup>135</sup>:** 129.7-129.2 [C-d], 123.9-123.3 [C-c], 120.4-119.7 [C-f], 118.5-118.2 [C-l], 108.0-107.3 [C-m,j], 32.5 [C-2], 22.3 [C-o]



**UV/Vis:** 701.5, 633.0, 348.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2959vs, 2903m, 2363s, 2338m, 1734s, 1717s, 1701m, 1684m, 1653m, 1616m, 156s, 1474s, 1466m, 1458m, 1394m, 1364m, 1325vs, 1281m, 1256vs, 1148m, 1063vs, 1022m, 926m, 829s, 808m, 756s, 692m, 667s, 652s, 548w

**EA:** C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=72.17% H=5.73% N=13.53%  
(M=931.38 g/mol) gef.: C=71.20% H=5.58% N=13.31%

**MS (FD):** m/e = 931.0 (M<sup>+</sup>)

### 7.3.8 Darstellung von (4,5-Dicyano-brenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV) (4h)

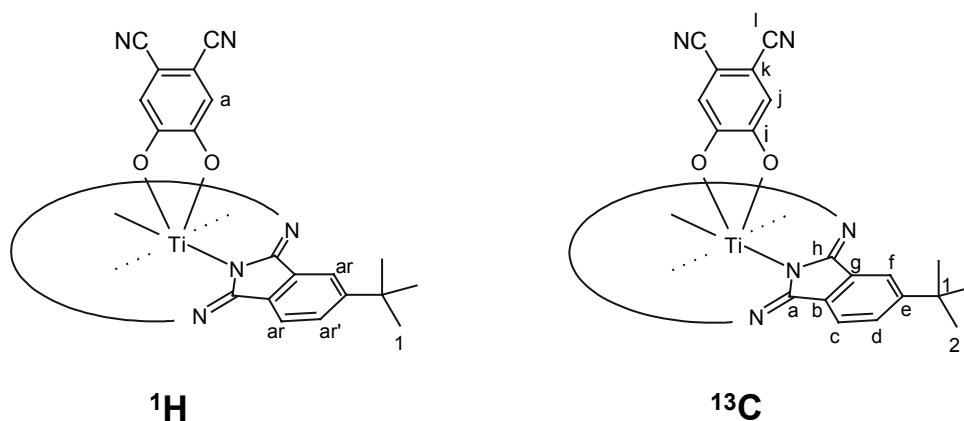
**Darstellung:** s. 7.3

**Ansatz:** 4,5-Dihydroxyphthalonitril<sup>105</sup> (**11**) 40 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 77 mg (66%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.51-8.90 [m, 8H, H-ar], 8.50-8.29 [m, 4H, H-ar'], 4.52 [s, 2H, H-a], 2.02-1.91 [m, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 160.5 [C-i], 155.8-155.3 [C-e], 152.1-150.9 [C-a,h], 135.9-135.0 [C-g], 133.5-132.8 [C-b], 129.8-129.4 [C-d], 123.7-123.0 [C-c], 120.1-119.3 [C-f], 115.6 [C-j], 111.9 [C-l], 105.1 [C-k], 36.4 [C-1], 32.0 [C-2]



**UV/Vis:** 705.0, 639.0, 371.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2961vs, 2905w, 2868w, 2363m, 2338m, 2226m, 1734m, 1717s, 1701m, 1684w, 1653w, 1612w, 1539w, 1522m, 1506m, 1487vs, 1458m, 1394m, 1364s, 1327s, 1298vs, 1256s, 1067s, 928w, 860m, 831m, 756m, 667m, 598s, 536w

**EA:** C<sub>56</sub>H<sub>50</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=71.33% H=5.34% N=14.85%  
(M=942.35 g/mol) gef.: C=66.88% H=4.74% N=13.66%

**MS (FD):** m/e = 942.3 (M<sup>+</sup>)

### 7.3.9 Darstellung von (Tetrabrombrenzkatecholato)-2,(3)-tetra-*tert.*-butyl-phthalocyaninatotitan(IV) (4i)

**Darstellung:** s. 7.3

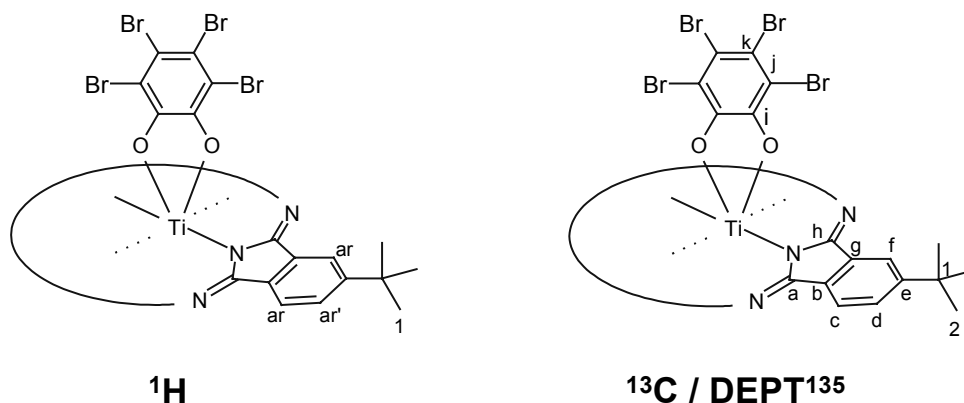
**Ansatz:** Tetrabrombrenzkatechin 107 mg (0.25 mmol)

**Ausbeute:** 125 mg (83%); grünes, mikrokristallines Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.55-8.97 [m, 8H, H-ar], 8.45-8.27 [m, 4H, H-ar'], 1.99-1.86 [s, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 155.5-154.9 [C-e], 152.6 [C-i], 152.5-150.7 [C-a,h], 136.4-135.1 [C-g], 133.9-132.8 [C-b], 129.2 [C-d], 123.9-123.0 [C-c], 120.1-119.2 [C-f], 115.7 [C-j], 103.0 [C-k] 36.3 [C-1], 32.1 [C-2]

**DEPT<sup>135</sup>:** 129.9-129.5 [C-d], 124.2-123.4 [C-c], 120.5-119.7 [C-f], 32.5 [C-2]



**UV/Vis:** 707.5, 639.5, 359.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 3429m, 2959s, 2928m, 2864m, 2363m, 2340w, 1726m, 1612m, 1508w, 1483m, 1460m, 1414s, 1394m, 1366s, 1325vs, 1281m, 1256vs, 12002m, 1171w, 1151m, 1146m, 1101w, 1090m, 1063vs, 1045m, 1028m, 953m, 926m, 914w, 893w, 829m, 752s, 690s, 667s, 588m, 530w, 480w, 418w, 405w

**EA:** C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti ber.: C=53.67% H=4.00% N=9.27%  
(M=1208.52 g/mol) gef.: C=53.68% H=3.94% N=9.05%

**MS (FD):** m/e = 1208.1 (M<sup>+</sup>)

## 7.4 Darstellung der dimeren Komplexe 7a-b und 8

### 7.4.1 Darstellung von Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-1,2,4,5-benzotetrolat (7a)

**Darstellung:** 300 mg PcTiO (**1**, 0.52 mmol) werden in 200 ml CHCl<sub>3</sub> suspendiert und unter Rückfluß stark gerührt. Innerhalb von 2 h werden 37 mg 1,2,4,5-Tetrahydroxybenzol (**5**, 0.26 mmol), gelöst in 100 ml Diethylether, langsam per Tropftrichter zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird eine weitere halbe Stunde bei RT weitergerührt, danach werden die Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und das Rohprodukt hintereinander mit Toluol, Essigester und Methanol gewaschen. Abschließend wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 288 mg (88%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 691.0, 657.0, 624.0, 345.5 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1609w, 1502m, 1331vs, 1286s, 1159m, 1119vs, 1057vs, 893m, 750s, 729vs, 1722w, 1547w, 1535w, 1489m, 1477m, 1414m, 1366w, 1261s, 1094s, 1070vs, 1011s, 964s, 874m, 800s, 773m

**EA:** C<sub>70</sub>H<sub>34</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub> ber.: C=66.79% H=2.72% N=17.80%  
(M=1258.90 g/mol) gef.: C=63.49% H=2.96% N=17.21%

### 7.4.2 Darstellung von Bis-[phthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat (7b)

**Darstellung:** 300 mg PcTiO (**1**, 0.52 mmol) werden in 200 ml CHCl<sub>3</sub> suspendiert und unter Rückfluß stark gerührt. Innerhalb von 2 h werden 45 mg Tetrahydroxy-*p*-benzochinon (**6**, 0.26 mmol), gelöst in 100 ml Aceton, langsam per Tropftrichter zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird eine weitere halbe Stunde bei RT weitergerührt, danach werden die Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und das Rohprodukt hintereinander mit Toluol, Essigester und Methanol gewaschen. Abschließend wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 284 mg (85%); blaugrünes Pulver

**UV/Vis:** 691.0, 656.5, 623.5, 346.00 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 1609w, 1508w, 1333vs, 1286s, 1159m, 1119vs, 893s, 750s, 729vs  
2963m, 1489m, 1475m, 1460w, 1414m, 1261vs, 1069vs, 1020vs, 972s, 964s,  
874m, 800s

**EA:** C<sub>70</sub>H<sub>32</sub>N<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Ti ber.: C=65.23% H=2.50% N=17.39%  
(M=1288.89 g/mol) gef.: C=60.27% H=3.44% N=15.61%

### 7.4.3 Darstellung von Bis-[2,(3)-tetra-*tert.*-butylphthalocyaninatotitan(IV)]-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadien-1,2,4,5-tetrolat (8)

**Darstellung:** 100 mg *t*Bu<sub>4</sub>PcTiO (2, 0.125 mmol) werden in 200 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst, und unter Rückfluß stark gerührt. Innerhalb von 2 h werden 11 mg Tetrahydroxy-p-benzochinon (6, 0.062 mmol), gelöst in 100 ml Aceton, langsam per Tropftrichter zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird eine weitere halbe Stunde bei RT weitergerührt, danach werden die Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und das Rohprodukt hintereinander mit Toluol, Essigester und Methanol gewaschen. Abschließend wird im Vakuum getrocknet.

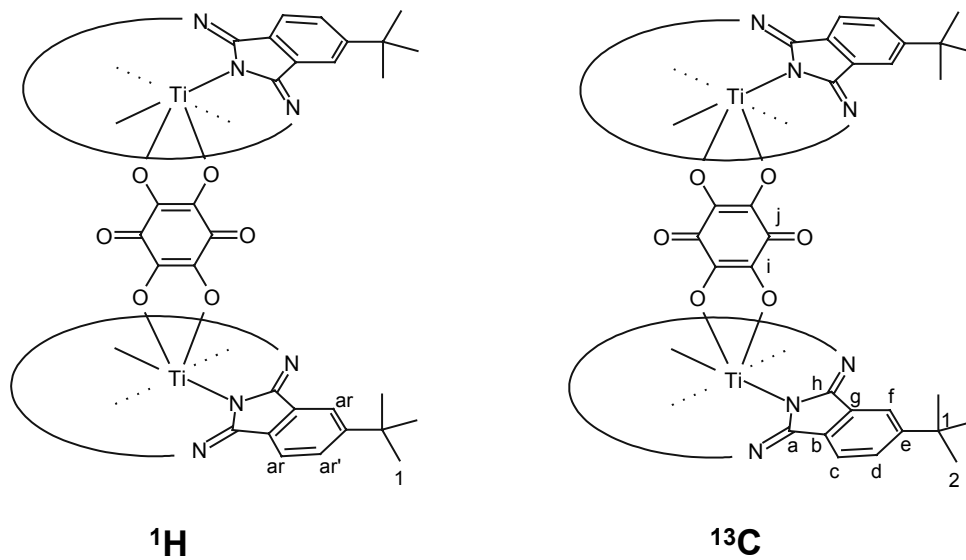
**Ausbeute:** 76 mg (70%); grünes, mikrokristallines Pulver

**UV/Vis:** 699.5, 630.5, 346.0 (in CHCl<sub>3</sub>)

**IR (KBr):** 2959vs, 2905m, 2868m, 1780w, 1717s, 1684s, 1614s, 1483s, 1464s, 1394s,  
1366s, 1327vs, 1281s, 1256vs, 1202m, 1151m, 1074vs, 1026w, 975m, 928s,  
893m, 849w, 831s, 760s, 694m, 671m

**<sup>1</sup>H-NMR:** 9.51-8.69 [m, 8H, H-ar], 8.43-7.95 [m, 4H, H-ar'], 1.97-1.67 [d, 36H, H-1]

**<sup>13</sup>C-NMR:** 164.2 [C-j], 154.5 [C-e], 152.3-150.4 [C-a,h], 137.3-136.6 [C-g], 136.1-134.2 [C-b], 131.3 [C-i], 128.8 [C-d], 123.5-122.4 [C-c], 120.2-119.0 [C-f], 36.3-36.0 [C-1], 32.3-31.7 [C-2]



**EA:**  $\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{N}_{16}\text{O}_6\text{Ti}_2$  ber.: C=70.50% H=5.57% N=12.90%  
(M=1736.66 g/mol) gef.: C=65.74% H=5.34% N=12.28%

**MS (FD):**  $m/e = 1736.4 (\text{M}^+)$

## VI Literaturverzeichnis

- 1 a) H.S. Nalwa, J.S. Shirk in *Phthalocyanines: Properties and Applications* (Hrsg.: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever), VCH Publishers, Inc.: New York, **1996**, Vol. 4, S. 79ff.  
b) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1671.  
c) J.S. Shirk, R.G.S. Pong, F.J. Bartoli, A.W. Snow, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1880.  
d) D.R. Coulter, V.M. Miskowski, J.W. Perry, T. Wie, E.W. Van Stryland, D.J. Hagan, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, *1105*, 42.  
e) J.W. Perry, L.R. Khundkar, D.R. Coulter, D. Alvarez, S.R. Marder, T. Wei, M.J. Sence, E.W. Van Stryland, D.J. Hagan in *Organic Materials for Nonlinear Optics and Photonics* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P.N. Prasad), NATO ASI ser. E; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**, Vol. 194, S. 369ff.  
f) T.H. Wie, D.J. Hagan, M.J. Sence, E.W. Van Stryland, J.W. Perry, D.R. Coulter, *Appl. Phys. B* **1992**, *54*, 46.
- 2 a) W. Su, T.M. Cooper, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1212.  
b) D.N. Rao, S.V. Rao, F.J. Aranda, D.V.G.L.N. Rao, M. Nakashima, J.A. Akkara, *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 2710.  
c) P. Chen, I.V. Tomov, A.S. Dvornikov, M. Nakashima, J.F. Roach, D.M. Alabran, P.M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17507.  
d) G.L. Wood, M.J. Miller, A.G. Mott, *Opt. Lett.* **1995**, *20*, 973.
- 3 a) J.W. Perry, K. Mansour, P. Miles, C.T. Chen, S.R. Marder, G. Kwag, M. Kenney, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *72*, 222.  
b) H.S. Nalwa, S. Kobayashi, A. Kakuta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. B* **1993**, *6(2)*, 169.  
c) S.N. Hari, A. Tsunoda (Hitachi Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP06222409, **1994**; *Chem. Abstr.* 122:302441.  
d) Y. Suda (Toyo Ink Co., Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP03211532, **1991**; *Chem. Abstr.* 116:244840.
- 4 a) L.W. Tutt, S.W. McCahon, M.B. Klein, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, *1307*, 315.  
b) S.W. McCahon, L.W. Tutt, M.B. Klein, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, *1307*, 304.  
c) X.M. Shang, G.L. Zhang, Y.Q. Liu, G.Q. Tang, W.J. Chen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7487.  
d) S. Shi, H.W. Hou, X.Q. Xin, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4050.  
e) W. Ji, S. Shi, H.J. Du, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17297.  
f) T. Xia, A. Dogariu, K. Mansour, D.J. Hagan, A.A. Said, E.W. Van Stryland, S. Shi, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 1497.
- 5 a) L. Smilowitz, D. McBranch, V. Klimov, J.M. Robinson, A. Koskelo, M. Grigorova, B.R. Mattes, R.C.H. Wang, F. Wudl, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 922.



- b) A. Kost, J.E. Jensen, M.B. Klein, S.W. McCahon, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2229, 78.
- c) R.C. Hoffman, K.A. Stetyick, R.S. Potember, D.G. McLean, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, 6, 772.
- d) W. Healy, G.S. Bahra, C.R. Brown, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2229, 100.
- e) S. Hughes, G. Spruce, B.S. Wherrett, K.R. Welford, A.D. Lloyd, *Opt. Commun.* **1993**, 100, 113.
- f) A. Hochbaum, Y.Y. Hsu, J.L. Fergason, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2229, 48.
- g) B.L. Justus, Z.H. Kafafi, A.L. Huston, *Opt. Lett.* **1993**, 18, 1603.
- h) A. Kost, L. Tutt, M.B. Klein, T.K. Dougherty, W.E. Elias, *Opt. Lett.* **1993**, 18, 334.
- 6 J.S. Shirk, R.G.S. Pong, S.R. Flom, F.J. Bartoli, M.E. Boyle, A.W. Snow, *Pure Appl. Opt.* **1996**, 5, 701.
- 7 J.W. Perry, K. Mansour, I.-Y.S. Lee, X.-L. Wu, P.V. Bedworth, C.-T. Chen, D. Ng, S.R. Marder, P. Miles, T. Wada, M. Tian, H. Sasabe, *Science* **1996**, 273, 1533.
- 8 a) P. Haisch, *Dissertation*, Universität Tübingen **1994**.  
b) G. Winter, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **1995**.  
c) G. Winter, *Dissertation*, Universität Tübingen **1998**.  
d) P. Haisch, G. Winter, M. Hanack, L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Adv. Mater.* **1997**, 9(4), 316.  
e) G. Winter, H. Heckmann, P. Haisch, W. Eberhardt, M. Hanack, L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11663.
- 9 a) V.L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, I. Gastaldi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 991.  
b) W.-F. Law, R.C.W. Liu, J. Jiang, D.K.P. Ng, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 147.  
c) M. Barthel, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 635.
- 10 A. v. Braun, J. Tcherniak, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2709.
- 11 H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta* **1927**, 10, 886.
- 12 G. Dandridge, H.A.E. Drescher, J. Thomas, *BP 322 U.K.* **1929**, 169.
- 13 "Phthalocyanins: Properties and Applications", C.C. Leznoff und A.B.P. Lever (Hrsg.), VCH New York, **1989-1994**, Vol. 1-4.
- 14 a) F.H. Moser, A.L. Thomas, "The Phthalocyanines", Vol.1 und 2, CRC Press, Boca Raton **1983**.  
b) K. Venkataram (Hrsg.), "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol.5, Academic Press, New York **1971**.  
c) R. Sappok, "Phthalocyanine" in "Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage; Band 18, München **1980**.  
d) F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 133.
- 15 J.F. van der Pol, E. Neeleman, J.W. Zwickler, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser, S.J. Picken, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 577.
- 16 J.E. Kuder, *J. Imag. Sci.* **1988**, 32, 51.

- 17 M. Kato, Y. Nishioka, K. Kaifu, K. Kamamura, S. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 86, 196.
- 18 P. Gregory, "High-Technology Applications of Organic Colorants", Plenum, New York, **1991**, Chap. 7, 59.
- 19 J.R. Ellis in: "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skotheim (Hrsg.) Vol. I, Marcel Dekker Inc., New York **1986**.
- 20 M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 487.
- 21 D. Wöhrle, G. Meyer, *Kontakte* **1985**, 38.
- 22 D. Wöhrle, *Kontakte* **1986**, 24.
- 23 J.J. Simon, H.J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag Berlin **1985**.
- 24 H. Tomoda, E. Hibiya, Nakamura, H. Ito, S. Saito, *Chem. Lett.* **1976**, 1003.
- 25 H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, 1277.
- 26 A.B.P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1965**, 7, 27.
- 27 S.A. Mihalenko, S. V. Barkanova, *J. Gen. Chem. USSR* **1971**, 41, 2270.
- 28 J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1065
- 29 M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2836.
- 30 J. Metz, J. Pawlowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 378.
- 31 M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1499.
- 32 M. Hanack, A. Hirsch, S. Kamenzin, R. Thies, *Synth. Met.* **1991**, 42, 2633.
- 33 M. Hanack, P. Vermehren, *Synth. Met.* **1989**, 32, 257.
- 34 A. Beck, K.-M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2315.
- 35 S.A. Mihalenko, E.A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **1969**, 39, 2081.
- 36 M. Hanack, G. Pawlowski, *Syn. Commun.* **1981**, 11, 351.
- 37 a) T.W. Hall, S. Greenberg, *Nouv. J. Chim.* **1982**, 6, 653.  
b) C.C. Leznoff, T.W. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3023.  
c) C.C. Leznoff, S.M. Maruccio, *Can. J. Chem.* **1985**, 623.  
d) S. Greenberg, A.B.P. Lever, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1059.  
e) M. Hanack, S. Knecht, E. Wittke, P. Haisch, *Synth. Met.* **1993**, 55, 873.
- 38 H. Shirai, A. Maruyama, *Makromol. Chem.* **1980**, 181, 575.
- 39 M. Hanack, R. Großhans, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1665.
- 40 a) P.J. Brach, S.J. Grammatica, *J. Heterocyclic Chem.* **1970**, 7, 1403.  
b) S.W. Oliver, T.D. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. II* **1987**, 1579.  
c) M. Hanack, R. Fay, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, 105, 427.
- 41 S.A. Mihalenko, V.M. Derkacheva, *J. Gen. Chem. USSR* **1981**, 51, 1405.
- 42 a) R.P. Linstead, F.T. Weiss, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2975.  
b) J.H. Weber, D.H. Busch, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 469.  
c) A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 833.
- 43 I. Chambrier, M. Cook, P.T. Wood, *Chem. Commun.* **2000**, 2133.
- 44 a) M. Hanack, G. Schmid, M. Sommerauer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1540.  
b) M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10085.

- 45 B. Görlach, M. Dachtler, T. Glaser, K. Albert, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2459.
- 46 B.P. Block, E.G. Meloni, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 111.
- 47 J. Yao, H. Yonehara, C. Pac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1001.
- 48 W. Kobel, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen **1980**.
- 49 W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, *Z. Krist.* **1982**, *159*, 173.
- 50 T.J. Klofta, J. Danziger, P. Lee, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1486.
- 51 K. Watanabe, *Konica Tech. Prep.* **1990**, *3*, 108.
- 52 T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8026.
- 53 Z.D. Popovic, A. Hor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *28*, 75.
- 54 K.M. Engel, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1998** (46), *10*, 943.
- 55 K.Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449.
- 56 a) T. Saito, Y. Iwakabe, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem* **1994**, *98* (11), 2726.  
b) H. Nukada, A. Tokida, Y. Sakaguchi, K. Daimon, K. Nukada, Patenschrift, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1991**, JP 03269062 und JP07008961.
- 57 C.H. Griffith, M.S. Walker, P. Goldstein, *Mol. Cryst. Liq Cryst.* **1976**, *33*, 149.
- 58 H.-T. Macholdt, *Ch. i. u. Z.* **1990** (24), *4*, 176.
- 59 M. Kurihara, N. Katoh, T. Kojima, Y. Ishii, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4888.
- 60 W.-F. Law, R.C.W. Liu, J. Jiang, D.K.P. Ng, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 147.
- 61 E. Ortí, J.L. Brédas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1228.
- 62 E. Ortí, M.C. Piqueras, R. Crespo, J.L. Brédas, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 110.
- 63 E. Ortí, J.L. Brédas, M.C. Piqueras, R. Crespo, *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 2647.
- 64 a) N. Kobayashi, A. Muranaka, K. Ishii, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2256.  
b) C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, A.J. Stone, *J. Chem. Phys.* **1989**, *133*, 395.  
c) F. London, *J. Phys. Chem.* **1942**, *46*, 305.
- 65 T.H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493.
- 66 P.A. Franken, A.E. Hills, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118.
- 67 D.S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, Florida, **1987**.
- 68 H.S. Nalwa, S. Miyata (Hrsg.), *Nonlinear Optics of Organic Molecular and Polymeric Materials*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1996**.
- 69 a) J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 1918.  
b) N. Bloembergen, Y.R. Shen, *Phys. Rev.* **1964**, *133*, A37.  
c) J.F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **1965**, *37*, 1.  
d) J.B. Orr, J.F. Ward, *Mol. Phys.* **1971**, *20*, 513.
- 70 a) J.R. Heflin, A.F. Garito in *Polymers for Lightwave and Integrated Optics; Technology and Applications* (Hrsg.: L.A. Hornak), Marcel Dekker, Inc.: New York, **1992**, S. 501ff.  
b) M.A. Díaz-García, F. Agulló-López, W.E. Torruellas, G.I. Stegeman, *Chem. Phys. Lett. A* **1995**, *235*, 535.

- c) F. Kajzar, *Nonlinear Optics* **1993**, 5, 329.
- 71 Y.R. Shen in *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley: New York, **1984**.
- 72 Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  [ $\text{cm}^2$ ] ist dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  vergleichbar. Das Lambert-Beersche Gesetz kann durch die Konzentration  $c$  des Absorbers ( $\log(T) = -\epsilon c l$ ) oder durch die Teilchenzahl des Absorbers ( $\ln(T) = -\sigma N l$ ) ausgedrückt werden, wobei  $l$  die durchstrahlte Strecke angibt.
- 73 S.R. Flom, J.S. Shirk, R.G.S. Pong, J.R. Lindle, F.J. Bartoli, M.E. Boyle, A.W. Snow, *Technical Digest of the International Quantum Electronics Conference (IQEC)*, Anaheim, Kalifornien **1994**, 9, 95.
- 74 J.S. Shirk, S.R. Flom, J.R. Lindle, F.J. Bartoli, A.W. Snow, M.E. Boyle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 661.
- 75 a) F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 3040.  
b) G.R. Meredith, B. Buchalter, C. Hanzlik, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1533.
- 76 a) J.F. Reintjes in *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic Press: New York, **1984**, pp. 327.  
b) *Optical Phase Conjugation* (Ed.: R.A. Fisher), Academic Press: New York, **1984**.  
c) R.C. Lind, D.G. Steel, G.J. Dunning, *Opt. Eng.* **1982**, 21, 190.  
d) A. Yariv, *IEEE J. Quant. Electr.* **1978**, QE-14, 650.
- 77 a) E.W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae, A.A. Said, D.J. Hagan, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1993**, 27, 279.  
b) M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electr.* **1990**, QE-26, 760.  
c) M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 955.
- 78 B.F. Levine, C.G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 24, 445.
- 79 H.S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349.
- 80 N.J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37.
- 81 H.S. Nalwa, M. Hanack, G. Pawlowski, M.K. Engel, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 17.
- 82 S. Couris, E. Koudoumas, A.A. Ruth, S. Leach, *J. Phys. B* **1995**, 28, 4537.
- 83 F.Z. Henari, J. Callghan, W.J. Blau, P. Haisch, M. Hanack, *Pure Appl. Opt.* **1997**, 6, 741.
- 84 F.P. Strohkendl, T.J. Axenson, R.J. Larsen, L.R. Dalton, R.W. Hellwarth, Z.H. Kafafi, *Chem. Phys.* **1995**, 245, 285.
- 85 F.P. Strohkendl, L.R. Dalton, R.W. Hellwarth, H.W. Sarkas, Z.H. Kafafi, *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, 14, 92.
- 86 W. Sun, C.M. Lawson, G.M. Gray, *Opt. Comm.* **2000**, 180, 361.
- 87 D. Neher, G.I. Stegeman, F.A. Tinker, N. Peyghambarian, *Opt. Lett.* **1992**, 17, 1491.
- 88 a) H. Heckmann, M. Hanack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 367.  
b) J.S. Shirk, R.G.S. Pong, S.R. Flom, H. Heckmann, M. Hanack, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1438.  
c) T. Schneider, H. Heckmann, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3055.  
d) T. Schneider, M. Barthel, M. Hanack, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, im Druck.  
e) D. Dini, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, im Druck.

- 89 a) S.A. Mikhailenko, S.V. Barkanova, O.L. Lebedev, E.A. Luk'yanets, *Zh. Obshch. Khim.* **1971**, *41*, 2735; *J. Gen. Chem. USSR* **1971**, *41*, 2770.  
b) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2836.
- 90 Y. Yonehara, M. Shimizu, S. Boku, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP06293769, **1994**.
- 91 B.K. Teo, „EXAFS: Basic Principles and Data Analysis“, Springer Verlag, Berlin **1986**.
- 92 H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 15.
- 93 J.A. Victoreen, *Appl. Phys.* **1948**, *28*, 855.
- 94 G.D. Rick, „Tables Relating to the Production, Wavelength and Intensities of X-Rays“ in *International Tables of X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham **1962**.
- 95 E.A. Stern, *Phys. Rev.* **1974**, *B 10*, 3027.
- 96 a) D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *27*, 1024.  
b) C.A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev.* **1975**, *B 11*, 1279.  
c) P.A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev.* **1975**, *B 11*, 2795.  
d) P.A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev.* **1977**, *B 15*, 2862.
- 97 M. Hees, Dissertation, Universität Tübingen **1998**.
- 98 a) M. Hanack, P. Vermehren, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1733.  
b) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38g*, 378.  
c) M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chemie* **1990**, *102*, 1499.  
d) M. Hanack, A. Hirsch, S. Kamenzin, R. Thies, P. Vermehren, *Synth. Met.* **1991**, *42*, 2633.
- 99 ACD <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H NMR Predictor, Version 3.5 (ACD Labs). Dabei wird eine Datenbank benutzt, die sowohl bekannte Inkremente als auch komplette NMR Spektren beinhaltet. NMR Verschiebungen neuer Moleküle werden aus einer Kombination der Datenbank und eigener Berechnungsverfahren erzeugt.
- 100 M. Barthel, M. Hanack, M. Brennan, W. Blau, *J. Phys. Chem.* **2001**, vorbereitet zur Publikation.
- 101 M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, Y.Y. Wu, D.J. Hagan, M. Soileau, E.W. Van Stryland, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, *1148*, 41.
- 102 R. Nietzki, F. Schmidt, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2377.
- 103 a) P.R. Wieder, L.S. Hegedus, H. Asada, S.V. D'Andreq, *J. Org. Chem* **1985**, *50*, 4276.  
b) *Organic Syntheses* **1962**, *42*, 1011.
- 104 A. Carlsson, H. Corrodi, B. Waldeck, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *253*, 2271.
- 105 I. Cho, Y. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1988**, *9*, 154.



Meine akademische Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel<sup>†</sup>, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack<sup>†</sup>, W. Koch, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, V. Schurig, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, C. Ziegler.





# Lebenslauf

## Zur Person

---

Markus Barthel

geb. am 04.07.1971 in Chemnitz

ledig

## Schulbildung

---

1978 – 1981	Polytechnische Oberschule in Chemnitz
1981 – 1982	Grundschule in Filderstadt-Plattenhardt
1982 – 1991	Naturwissenschaftlich-mathematisches Gymnasium in Filderstadt-Bernhausen, Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

## Zivildienst

---

08/1991 – 10/1998	Zivildienstleistender im einem Alten- und Pflegeheim der Arbeiterwohlfahrt in Stuttgart-Möhringen
-------------------	--

## Studium

---

10/1992 - 04/1998	Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
04/1998 – 01/1999	Diplomprüfungen und Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen bei Prof. Dr. Dr. h.c. M. Hanack Thema: „Synthese und Charakterisierung axial substituierter Titan-Phthalocyanine“

## Promotion

---

01/1999 - 12/2001	Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit an der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe Prof. M. Hanack.
10/2000 - 12/2001	Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft