6 Zusammenfassung

Zur Darstellung der Diphthalocyanine des Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums und Ytterbiums wurde die klassische Methode, die von MOSKALEV u.a. [9] entwickelt worden war, angewandt. Dabei wurden die entsprechenden Seltenerdmetallacetate mit o-Phthalsäuredinitril umgesetzt.
Die wasserfreien Acetate waren durch die Reaktion des entsprechenden Metalls beziehungsweise Metalloxides mit Essigsäure hergestellt worden. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels Thermogravimetrie und IR-Spektroskopie. Aus den Ergebnissen ist zu schlußfolgern, daß die Acetate entsprechend ihrer Koordination zueinander zwei Gruppen zuzuordnen sind: die Acetate des Dysprosiums, Holmiums und Erbiums - der polymerischen Form; die Acetate des Thuliums und Ytterbiums - der Bidentatform. Kriterien der jeweiligen Zuordnung sind das differenzierte thermische Zersetzungsverhalten und das Vorhandensein einer asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe bei 1640 cm^{-1}. Die unterschiedlichen Koordinationen der Acetate haben jedoch keinen Einfluß auf den weiteren Syntheseweg der Diphthalocyanine.
Die Diphthalocyanine der Seltenerdmetalle können in zwei Formen vorliegen: in der Radikalform ($Ln(pc)_2\cdot$) und in der Wasserstofform ($Ln(pc)_2H$). Das ungepaarte Elektron der Radikalform ist über das π-Elektronensystem eines Phthalocyaninliganden, vermutlich sogar über beide Liganden, delokalisiert. Bei der Wasserstofform ist ein zusätzliches Wasserstoffatom an ein Stickstoffatom eines Phthalocyaninliganden gebunden, wobei unklar ist, ob die Protonierung an einem Methin-Stickstoffatom oder an einem Isoindolstickstoffatom stattfindet.
Die beiden Formen wurden durch IR-Spektroskopie - insbesondere anhand der Doppelbande bei 1061 cm^{-1} und 1073 cm^{-1} - und durch UV/VIS/NIR-Spektroskopie bezüglich des Intensitätsverhältnisses der Banden bei 630 nm und 660 nm deutlich unterschieden. Der direkte Nachweis des ungepaarten Elektrons und somit der Radikalform gelang mit der Elektronenspinresonanzspektroskopie bei den Diphthalocyaninen des Holmiums und Erbiums.
Die gegenseitige Umwandlung beider Formen ist durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel möglich. Die Radikalform kann durch Umsetzen mit Elektronendonatoren (DMF, Hydrazin oder Triethylamin) in die Wasserstofform und die Wasserstofform durch Umsetzen mit Elektronenakzeptoren (α-Chlornaphthalen, TCNE) in die Radikalform überführt werden. Diese Umwandlungen sind UV/VIS-spektroskopisch detektierbar.

Das die Diphthalocyanine auszeichnende elektrochrome Verhalten wurde für dünne Schichten umfassend untersucht. Zur Schichtherstellung wurden das Sublimationsverfahren und die Langmuir-Blodgett-Technik angewandt. Die Struktur der durch Sublimation abgeschiedenen Diphthalocyaninschichten wurde mit Hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Danach bilden die Diphthalocyaninmoleküle neben orthorhombischen bevorzugt tetragonale Kristallgitterstrukturen aus.

Aus UV/VIS/NIR spektroskopischen Untersuchungen der hergestellten Schichtsysteme konnten die optischen Funktionen Brechungsindex ($n(\lambda)$) und Absorptionskoeffizient ($\alpha(\lambda)$) sowie die Schichtdicken (d) berechnet werden.

Die während des elektrochromen Prozesses zu beobachtenden Farbänderungen haben ein Anwendungspotential für mögliche Displaytechnologien. Die bei Anlegen einer Spannung auftretenden Farbänderungen von grün zu Rot beziehungsweise Blau sind auf Oxidations- und Reduktionsreaktionen innerhalb der Diphthalocyaninschicht zurückzuführen.

Bei der Untersuchung des jeweiligen spektralen Verhaltens der Schichtsysteme Glas / ITO / $Ln(pc)_2$ / Elektrolyt / ITO / Glas wurden sowohl der Einfluß der unterschiedlichen Elektrolyte als auch der Einfluß der verschiedenen Schichtherstellungsverfahren diskutiert. Insbesondere bei Verwendung eines flüssigen Elektrolyten war es möglich, die bei Anliegen verschiedener Spannungen visuell wahrnehmbaren Farbänderungen Änderungen des spektralen Verhaltens bei beiden Diphthalocyaninformen zuzuordnen. Bei einem elektrochromen System, das die Wasserstofform als “aktive” Schicht enthält, reicht die Farbpalette von violett über blau, grün, blaß-gelb, orange nach rot. Bei der Radikalform wird selbst bei Anliegen der maximalen negativen Spannung nur ein blauer Farbton erkennbar. Im Bereich positiver Spannungen hingegen verhalten sich die Systeme beider Diphthalocyaninformen identisch. Die zu beobachtenden Farbabstufungen und die unterschiedlichen UV/VIS-Spektren lassen auf die Existenz mehrstufiger Oxidations- oder Reduktionsreaktionen schließen, welche durch die Anzahl der an den Reaktionen beteiligten Elektronen gekennzeichnet sind.

Unter dem Aspekt der möglichen Nutzung des elektrochromen Effektes für ein Display wurde der Einsatz fester Elektrolyte untersucht. Erstmals wurde bei organischen elektrochromen Systemen die Verwendung von p-AMPS als ein solcher fester Elektrolyt geprüft. Die Ergebnisse bezüglich des spektralen Verhaltens und der Umschaltzeit wurden mit denen, die bei Einsatz von PVA+KBr als Elektrolyt erhalten wurden, verglichen. Dabei zeigte sich, daß p-AMPS als Elek-

trolyt auch in organischen Systemen einsetzbar ist.
Der mit den Oxidations- und Reduktionsreaktionen notwendig werdende Ladungsausgleich wird durch die Migration von Elektrolytionen in die Diphthalocyaninschicht realisiert. Dieser Prozeß konnte mit Hilfe von XPS-Untersuchungen nachgewiesen werden. In den XPS-Spektren der Diphthalocyaninschichten traten die entsprechenden Peaks der Elektrolytelemente auf.
Die vorliegenden Ergebnisse zur Untersuchung der Seltenerdmetalldiphthalocyanine sind ein Beitrag zur Erforschung des faszinierenden und an Farben reichen Gebietes der Chemie dieser Verbindungen. Die gewonnenen Erkenntnisse und auch das Aufzeigen noch offener Fragen dienen dazu, die Entwicklung der Sensor- und Displaytechnologie voranzutreiben.