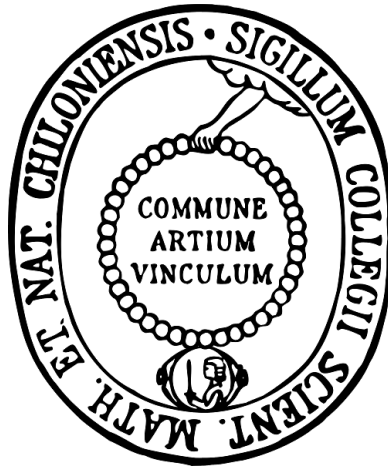


Photoschaltbare Moleküle auf Oberflächen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Marscha Ried

Kiel 2012

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Korreferent: Prof. Dr. U. Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 04.09.2012

Zum Druck genehmigt: 06.09.2012

gez. Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. R. Herges
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von Oktober 2008 bis Juni 2012 angefertigt.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.

Hiermit erkläre ich, Marscha Ried, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde noch kein früherer Promotionsversuch von mir unternommen.

Kiel, 12.07.2012

Marscha Ried

„Fair is foul, and foul is fair:

Hover through the fog and filthy air.”

William Shakespeare, Macbeth

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die Bereitstellung des interessanten und abwechslungsreichen Themas.

Ich möchte mich auch ganz herzlich bei Milko van der Boom, Graham de Ruiter und dem gesamten Arbeitskreis am Weizmann Institute of Science, Israel bedanken. Es war eine aufregende Zeit mit vielen neuen Erfahrungen und Eindrücken. Toda!

Prof. Dr. Christian Näther danke ich für die Röntgenstrukturanalyse.

Dem technischen Personal möchte ich für die Messung unzähliger Spektren sowie die Bereitstellung von Chemikalien danken.

Meinen OCF3-Praktikanten Melanie Hammerich und Benjamin Winter danke ich für ihre Mitarbeit.

Meinem Arbeitskreis danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen.

Dr. Jens Eckelmann und Dr. Torsten Winkler danke ich recht herzlich für die Durchsicht dieser Arbeit und das Finden vieler versteckter Fehler.

Adrian Frej gehört ein ganz großer Dank; drei Jahre ohne Sticheleien aber vor allem großen Spaß wären nicht dasselbe gewesen. Und auch Hannelore Pohl muss ich danken, die das alles mit uns ertragen hat. Es kann kein besseres Labor geben!

Anika Gehl, Franziska Otte, Sandra Ulrich, Michelle Holz und Eva-Katrin Mucke danke ich für viele tolle Stunden außerhalb der Chemie, wie die Plätzchen-Aktionen zur Weihnachtszeit oder die perfekten Dinner.

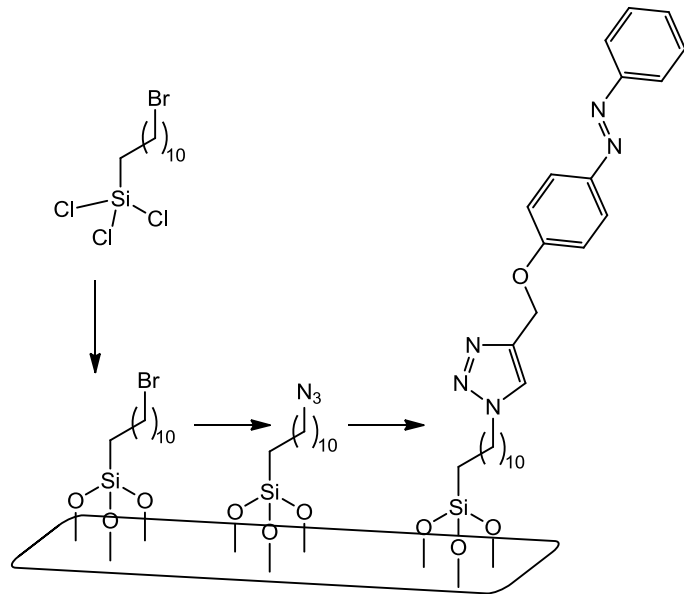
Danken möchte ich auch meiner Mannschaft, durch die ich den Kontakt zu Nicht-Chemikern nie verloren habe. Ganz besonders möchte ich Ninke und Ylva danken, die durch die gemeinsamen Spaziergänge immer für Ablenkung gesorgt haben.

Meiner Familie möchte ich zum Schluss ganz besonders danken. Ihr habt mich die letzten Jahre immer unterstützt, immer ein offenes Ohr und ein zu Hause für mich gehabt.

Kurzdarstellung

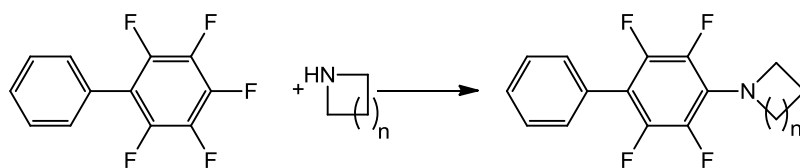
Die Funktionalisierung von Oberflächen ist ein interdisziplinäres Arbeitsgebiet mit einer Vielzahl von Anwendungen. Die Qualität der Oberflächen ist dabei immer zu berücksichtigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Quarzoberflächen mit photoschaltbaren Molekülen funktionalisiert. Dabei wurde die bisher häufig verwendete Kupplung über ein Amid durch die 1,3-dipolare Cycloaddition ersetzt. Die aus ω -Bromundecyltrichlorsilan



bestehenden Monolagen wurden nach erfolgreicher Azidsubstitution mit Azobenzolen mit terminaler Dreifachbindung zum Triazol umgesetzt. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgte hauptsächlich durch UV/Vis-Spektroskopie. Neben der UV/Vis-Spektroskopie wurden zur weiteren Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit XPS- und NEXAFS-Messungen gemacht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden kinetische Messungen zur Reaktion von pentafluorsubstituierten Aromaten mit cyclischen Aminen durchgeführt. Durch

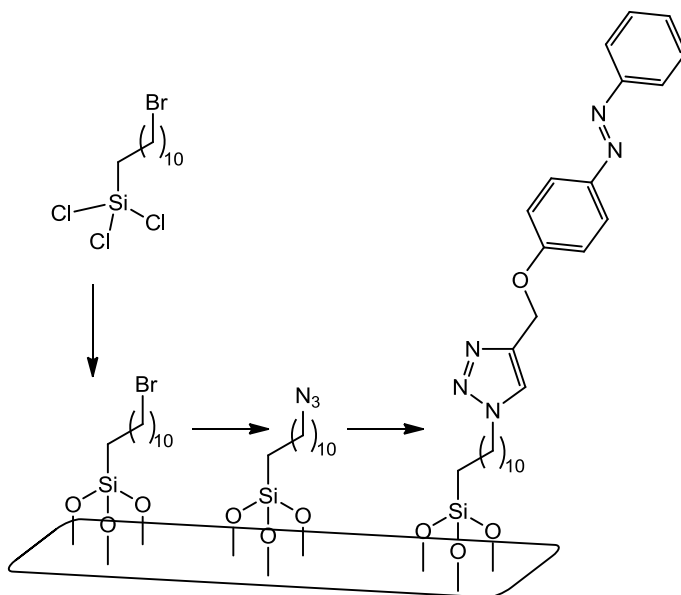


^{19}F -NMR-Spektroskopie-Messungen ließen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Halbwertszeiten bestimmen. Aufgrund der Ergebnisse wurde anschließend das Modellsystem auf die Oberfläche übertragen. Dafür wurde Azetidin auf der Oberfläche fixiert und mit 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin zur Reaktion gebracht. Das UV/Vis-Spektrum liefert den Beweis für den Erfolg dieser Synthese.

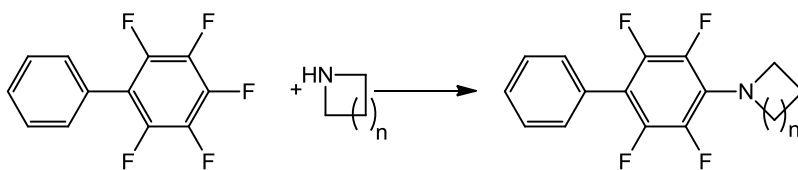
Abstract

The functionalization of surfaces is an interdisciplinary field of research which includes a number of applications. The quality of the surfaces must be controlled due to the number of surface modification.

In this work, quartz surfaces were functionalized with photo switchable molecules, like azobenzenes. The frequently used coupling via acylation of aminopropylated surfaces was replaced by azide-alkyne [2+3] cycloaddition (click chemistry). The azide-terminated monolayers were coupled with acetylene-terminated azobenzene molecules. The characterization of the monolayers was carried out by UV/Vis spectroscopy. Other methods like XPS or NEXAFS were also applied.



In the second part kinetic measurements were performed on the reaction of pentafluoro compounds with cyclic amines. The reaction rates of these reactions were determined by ¹⁹F-NMR spectroscopy. Based on these results the model was transferred to the quartz surface. Finally an azetidine-terminated surface was modified with 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)nickel(II)porphyrine and analyzed by UV/Vis spectroscopy.



Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	AZOBENZOL ALS MOLEKULARER PHOTOSCHALTER	1
1.2	SELBSTORGANISIERENDE MONOSCHICHTEN	2
2	AUFGABENSTELLUNG	5
3	SYNTHESEN	8
3.1	SYNTHESE VON AZOBENZOLEN	8
3.2	SYNTHESE EINES SPIROPYRANS	14
3.3	FUNKTIONALISIERUNG DER QUARZOBERFLÄCHE	16
3.4	NUCLEOPHILE SUBSTITUTION AUF OBERFLÄCHEN	19
4	SCHALTEN IN LÖSUNG	22
5	OBERFLÄCHENANALYTIK	29
5.1	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	29
5.1.1	SCHALTEN AUF OBERFLÄCHEN	29
5.1.2	BESETZUNGSDICHTE	32
5.2	KONTAKTWINKEL	34
5.3	RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM)	36
5.4	RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS)	38
5.5	RÖNTGEN-NAHKANTEN-ABSORPTIONS-SPEKTROSKOPIE (NEXAFS)	43
5.6	RÖNTGENREFLEKTOMETRIE (XRR)	46
5.7	SCHICHTDICKENBESTIMMUNG	47
6	NUCLEOPHILE SUBSTITUTION ALS NEUE CLICK-CHEMIE	50
6.1	CLICK-CHEMIE	50
6.2	BESTIMMUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT UND DER HALBWERTSZEIT	53
6.2.1	REAKTION 2. ORDNUNG MIT UNGLEICHEN ANFANGSKONZENTRATIONEN	53
6.2.2	REAKTION PSEUDO 1. ORDNUNG	56
6.2.3	REAKTION 2. ORDNUNG MIT GLEICHEM VERHÄLTNIS	57
6.3	UMSETZUNG AUF DER OBERFLÄCHE	60

7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	65
8	EXPERIMENTELLER TEIL	73
8.1	HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL	73
8.1.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	73
8.1.2	VERWENDETE LÖSUNGSMITTEL	75
8.1.3	CHROMATOGRAPHIE	75
8.1.4	QUARZGLAS	76
8.1.5	VERWENDETE GERÄTE ZUR ANALYTIK	76
8.2	SYNTHESEN	78
8.2.1	1-PHENYL-2-(4-(2-PROPIN-1-YLOXY)PHENYLDIAZEN ^[35] (11)	78
8.2.2	4-(2-(4-HEXYLPHENYL)DIAZENYL)PHENOL ^[17] (8)	79
8.2.3	1-(4-HEXYL)PHENYL-2-(4-(2-PROPIN-1-YLOXY)PHENYLDIAZEN (10)	80
8.2.4	4-(2-(4-(TRIFLUORMETHYL)PHENYL)DIAZENYL)PHENOL ^[34] (7)	81
8.2.5	(4-PENT-4-INYLOXY-PHENYL)-(4-TRIFLUOROMETHYL-PHENYL)DIAZEN (12)	82
8.2.6	1-(4-(4-PENTIN-1-YLOXY)PHENYL)-2-PHENYLDIAZEN (13)	83
8.2.7	1-AZIDOCTAN ^[38] (14)	85
8.2.8	(4-(3-(1-OCTYL-1 <i>H</i> -1,2,3-TRIAZOL-4-YL)METHOXY)PHENYL)PHENYLDIAZEN (16)	85
8.2.9	(4-(3-(1-OCTYL-1 <i>H</i> -1,2,3-TRIAZOL-4-YL)PROPOXY)PHENYL)(4-TRIFLUORMETHYLPHENYL)- DIAZEN (17)	87
8.2.10	1-(4-IODPHENYL)-2-PHENYLDIAZEN ^[41] (19)	88
8.2.11	1-PHENYL-2-(4-((TRIMETHYLSILYL)ETHINYL)PHENYL)DIAZEN ^[42] (20)	89
8.2.12	1-PHENYL-2-(4-ETHINYLPHENYL)DIAZEN ^[43] (21)	90
8.2.13	5-IOD-1-(DIMETHYLTHEXYLSILYL)PENT-1-IN (26)	91
8.2.14	1-(5-(DIMETHYL-(1,1,2-TRIMETHYLPROPYL)SILANYL)PENT-4-INYL)-2,3,3-TRIMETHYL-3 <i>H</i> - INDOLIUMIODID (28)	92
8.2.15	1',3'-DIHYDRO-3',3'-DIMETHYL-6-NITRO-1'-(5-(DIMETHYL-(1,1,2- TRIMETHYLPROPYL)SILANYL)PENT-4-INYL)-SPIRO(2 <i>H</i> -1-BENZOPYRAN-2,2'-(2 <i>H</i>)-INDOL) (29)	93
8.2.16	1',3'-DIHYDRO-3',3'-DIMETHYL-6-NITRO-1'-(PENT-4-INYL)-SPIRO[2 <i>H</i> -1-BENZOPYRAN-2,2'- [2 <i>H</i>]-INDOL] (30)	95
8.2.17	5,10,15,20-TETRAKIS(PENTAFLUORPHENYL)PORPHYRIN ^[51] (38)	96
8.2.18	5,10,15,20-TETRAKIS(PENTAFLUORPHENYL)NICKEL(II)PORPHYRIN ^[45] (39)	97
8.2.19	3-(PROP-2-INOXY)-AZETIDIN-1-CARBONSÄURE- <i>TERT</i> -BUTYLESTER (34)	98
8.2.20	3-PROP-2-INYLOXYAZETIDINIUMTRIFLUORACETAT (35)	99
8.2.21	1-IOD-4-NITROBENZOL (23)	100
8.2.22	4-(PROP-2-INOXY)-PIPERIDIN-1-CARBONSÄURE- <i>TERT</i> -BUTYLESTER	100
8.3	REAKTIONEN AUF OBERFLÄCHEN	101
8.3.1	REINIGUNG DER QUARZOBERFLÄCHEN	101
8.3.2	REINIGUNG UND OXIDATION DER SILIZIUMOBERFLÄCHEN	102

8.3.3	FUNKTIONALISIERUNG MIT 11-BROMOUNDECYLTRICHLOROSILAN (31)	102
8.3.4	NUCLEOPHILE SUBSTITUTION AUF DER OBERFLÄCHE	102
8.3.5	CLICK-CHEMIE AUF OBERFLÄCHEN (ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT, AAV)	102
8.4	¹⁹ F-NMR-MESSUNGEN	103
9	ANHANG	105
9.1	BESTIMMUNG DER EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN	105
9.2	BESTIMMUNG DER THERMISCHEN HALBWERTSZEIT DER CIS-ISOMERE	108
9.3	BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER NUCLEOPHILEN SUBSTITUTION AM AROMATEN	110
9.3.1	REAKTION 2. ORDNUNG MIT UNGLEICHEN ANFANGSKONZENTRATIONEN	110
9.3.2	REAKTION PSEUDO 1. ORDNUNG	111
9.3.3	REAKTION 2. ORDNUNG MIT GLEICHEM VERHÄLTNIS	112
9.4	RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	113
9.4.1	1-PHENYL-2-(4-(2-PROPIN-1-YLOXY)PHENYL-DIAZEN	113
10	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	118
11	LITERATUR	120

1 Einleitung

Molekulare Maschinen können wahrgenommen werden als ein Zusammenschluss von einzelnen molekularen Komponenten, die in Folge eines äußeren Reizes (input) einen mechanischen Vorgang nachahmen (output).^[1] In vielen biologischen Prozessen kommen molekulare Maschinen zur Anwendung. Beispiele für natürliche Maschinen stellen die F_1 -ATPase als rotierender und das Myosin als linearer Motor dar.^[2] Neben der gerichteten Bewegung spielen auch die Wahrnehmung von Licht und die Signalübertragung eine wichtige Rolle. Diese erfolgen sowohl in biologischen als auch in artifiziellen Systemen und setzt sich aus einfachen Schaltprozessen zusammen. Der in artifiziellen Systemen am häufigsten verwendete molekulare Schalter ist Azobenzol.

1.1 Azobenzol als molekularer Photoschalter

Bereits 1937 beschrieb HARTLEY^[3] die lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol (1). Durch das Einstrahlen von UV-Licht (365 nm) wird das *cis*-Isomer angereichert. Die Rückisomerisierung ist durch Bestrahlung mit blauem Licht (440 nm) oder durch thermische Relaxation möglich.

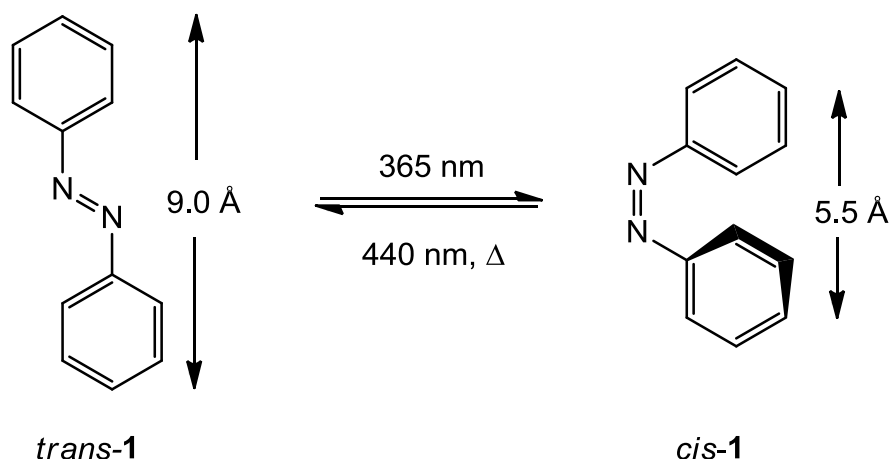


Abb. 1.1: *Trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol (1).

Änderungen in der Konfiguration gehen einher mit Veränderungen der physikalischen Eigenschaften. Ist das *trans*-Isomer ein planares Molekül,

welches ein Dipolmoment von 0 Debye aufweist, so hat das *cis*-Isomer die Planarität verloren und besitzt ein Dipolmoment von 3.2 Debye. Auch der Abstand der beiden Kohlenstoff-Atome in *para*-Position verringert sich von 9.0 Å zu 5.5 Å für das *cis*-Isomer. Außerdem zeigen beide Isomere unterschiedliche UV/Vis-Absorptionsspektren.

Zum Mechanismus der photochemischen Isomerisierung können keine allgemein gültigen Angaben gemacht werden. Als mögliche Grenzfälle stehen ein Inversions- und ein Rotationsmechanismus zur Diskussion. Bei der Rotation geht man von einer Reduktion der N=N-Bindungsordnung aus, analog zur Isomerisierung von Stilben.^[4] Der Inversionsmechanismus verläuft über die Rehybridisierung eines Stickstoff-Atoms.^[5,6] Es konnte gezeigt werden, dass bei einem Kronenether-verbrückten Azobenzol der Rotationsmechanismus aus sterischen Gründen als unwahrscheinlich erscheint.^[7] Daraus kann aber nicht geschlossen werden, dass der Inversionsmechanismus für alle Azobenzolderivate gilt.

1.2 Selbstorganisierende Monoschichten

Voraussetzung für die erfolgreiche Funktion des molekularen Photoschalters auf der Oberfläche ist neben einer festen Verankerung der Azobenzol-Einheiten auch die gleichmäßige Verteilung der Moleküle. Ein solches dichtgepacktes System mit hohem Ordnungsgrad stellen die selbstorganisierenden Monoschichten dar. Diese werden durch spontane Adsorption organischer Moleküle auf einer Substratoberfläche gebildet. Dabei kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen. Die Moleküle einer selbstorganisierten monomolekularen Schicht bestehen aus drei Grundbausteinen (s. Abb. 1.2):

- oberflächenaktive Ankergruppe
- Spacer-Einheit
- funktionelle Kopfgruppe

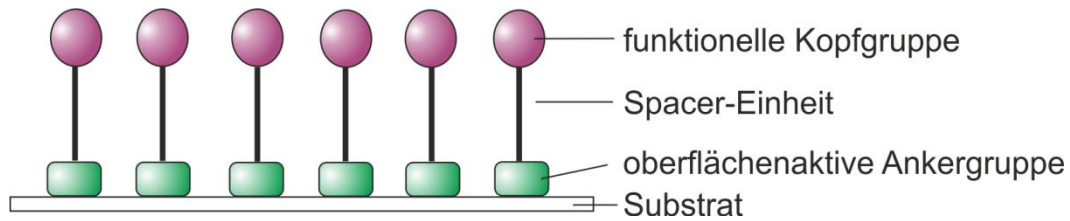


Abb. 1.2: Schematischer Aufbau einer selbstorganisierten Monoschicht.

Die Art der Ankergruppe wird durch die Wahl der Oberfläche beeinflusst. So können auf Goldoberflächen Thiole, Disulfide oder Sulfide gebunden werden. Organische Trialkoxysilan- und Trichlorsilan-Verbindungen können dagegen nur auf hydroxylierten Oberflächen wie z. B. Siliziumdioxid auf Silizium, Glas oder Quarz kovalente Bindungen ausbilden. In diesen Systemen haben starke Substrat-Molekül-Wechselwirkungen als Ergebnis die Bildung chemischer Bindungen.

Im Jahr 1983 berichteten ALLARA und NUZZO^[8] über die erste Gold-Alkylthiol-Monolage. Seitdem wurden an diesen Monolagen eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Auch die Bildung von azobenzolhaltigen Thiolat-SAMs ist bereits gelungen.^[9-11] Daran konnten Untersuchungen sowohl zur Struktur als auch zum elektrochemischen Verhalten durchgeführt werden.^[12] Ein Photoschalten auf der Goldoberfläche konnte an diesen Oberflächen aufgrund der dichten Packung und der daraus resultierenden sterischen Hinderung allerdings nicht nachgewiesen werden. Durch die Co-Adsorption von kurzkettigen Alkylthiolen können gemischte Monolayer gebildet werden, in denen die sterische Hinderung vermieden wird und eine Isomerisierung des Azobenzols möglich ist.

Die Bildung von SAMs auf oxidiertem Silizium wurde von ZISMAN et al.^[13] erstmals 1946 erwähnt und von SAGIV et al.^[14,15] weiter entwickelt. Hierbei kommt es bei der Verwendung von Chlor- und Alkoxysilanen zur Bildung von kovalenten Siloxanbindungen (Si-O-R). Es gilt zu beachten, dass der Wassergehalt bei der Reaktion weder zu hoch noch zu niedrig ist. In Abwesenheit von Wasser werden nur unvollständige Monolagen gebildet, bei einem zu hohen Wassergehalt kommt es zu einer Polymerisation der Silan-Verbindung in Lösung, was ein Abscheiden von Polysiloxanen auf der Oberfläche zur Folge hat.^[16]

Die Präparierung von azobenzolhaltigen Siloxan-SAMs kann sowohl durch die Adsorption von Azobenzol-Triethoxysilanen auf der Oberfläche erfolgen^[17,18] als auch durch die Reaktion von aktivierten Azobenzolmolekülen mit bereits präparierten Oberflächen.^[19] Ein Großteil dieser Kupplungen besteht aus der Reaktion eines Azobenzol-Carbonsäurechlorids mit einem Amin, z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan, zu einem Amid. Die entstandenen Amid-Bindungen sind in der Lage, untereinander Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, was die Bildung eines Netzwerkes zur Folge hat.^[20] Das Schaltverhalten der Azobenzolmoleküle wird durch diese Ausrichtung gestört.

Bei der Wahl der funktionellen Kopfgruppe muss darauf geachtet werden, dass diese keine störenden Nebenreaktionen mit der Ankergruppe eingeht. Somit können nicht alle gewünschten Oberflächeneigenschaften entwickelt werden. Um dieses zu verhindern, wird mit Vorstufen gearbeitet, die in der Lage sind, gut geordnete und dicht gepackte Monolagen zu bilden, aber im Anschluss durch Oberflächenreaktionen leicht zu verändern sind. Wichtig für diese Reaktionen sind die quantitative Umsetzung unter milden Bedingungen sowie der Ausschluss von störenden Nebenprodukten. Auch sollten katalytische Methoden ausgeschlossen sein. Diese Kriterien werden von der „Click“-Chemie, welche von SHARPLESS 2001 eingeführt wurde, alle erfüllt.^[21] Sie beruht auf der 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Alkylazid und einer Acetylenkomponente unter Bildung eines 1,2,3-Triazol-Ringes. Erstmals wurde diese Reaktion auf Oberflächen von LUMMERSTORFER und HOFFMANN durchgeführt.^[22] Als Precursor für die Bildung von geordneten Monolagen wurde ein ω -Bromalkylsilan verwendet. In einer anschließenden nucleophilen Substitution wurde die Kopfgruppe gegen eine Azid-Gruppe ausgetauscht, welche dann mit einer Acetylen-Verbindung reagierte. Auf diese Weise konnte eine Vielzahl von Funktionalitäten eingeführt werden.^[23-27]

2 Aufgabenstellung

Das reversible photochemische Schalten von Azobenzolen und anderen photochromen Molekülen ist in Lösung gut untersucht. Diese Moleküle haben ein großes Potential in der Datenspeicherung und vielen anderen Anwendungen. Um das Schaltverhalten auf Oberflächen zu untersuchen, ist es zweckmäßig, strukturell eindeutige Oberflächen zu verwenden. Dafür werden vorzugsweise selbstorganisierende Monolagen genutzt.

Eine Vielzahl von azobenzolhaltigen Monolagen wurde bereits auf Gold hergestellt. Die Untersuchung des Schaltverhaltens mittels UV/Vis-Spektroskopie ist hier nur bedingt möglich. Messungen in Reflexion zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer.^[28] Transmissionsmessungen an Goldoberflächen sind dagegen möglich, allerdings darf die Schichtdicke des Goldes 10 nm nicht überschreiten.^[29-32] Doch selbst bei dünneren Schichten ist die Plasmonenresonanzfrequenz des Goldes nicht zu vernachlässigen, so dass aus diesem Grund kein Unterschied zwischen dem unbelichteten und dem belichteten Azo-Molekül sichtbar ist.

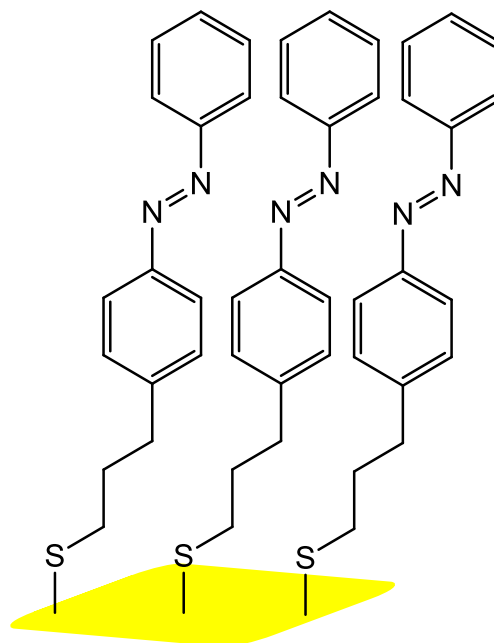


Abb. 2.1: Azobenzol-Moleküle, die über eine Thiol-Einheit auf einer Gold-Oberfläche gebunden sind.

Ein Substrat, welches auch UV/Vis-Spektroskopie in Transmission zulässt, ist Quarz. Zahlreiche azobenzolfunktionalisierte Monolagen wurden bereits spektroskopisch untersucht, und es konnten sowohl das *trans*- als auch das *cis*-Isomer nachgewiesen werden. Die für Azobenzole häufigste Verknüpfung mit der Oberfläche erfolgt über eine Amid-Bindung. Diese stellt sich aber als nicht geeignet für eine große Zahl an Schaltzyklen heraus.

In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, die bisher bekannte Verknüpfung über eine Amid-Bindung durch die 1,3-dipolare Cycloaddition abzulösen. Dazu galt es zunächst, entsprechende photochrome Verbindungen mit einer Dreifachbindung zu synthetisieren. Durch die Einführung einer funktionellen Gruppe in *para*-Position lässt sich außerdem die Eigenschaft der Monolage variieren. Um die hergestellten Azobenzol-Moleküle mit der Oberfläche zu verknüpfen, mussten diese zunächst nach bekannten Vorschriften azidfunktionalisiert werden. Nach erfolgreicher Click-Reaktion auf der Oberfläche sollten die entstandenen azofunktionalisierten Oberflächen auf ihre photoschaltbaren Fähigkeiten sowie auf ihre chemische Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht werden (s. Abb. 2.2).

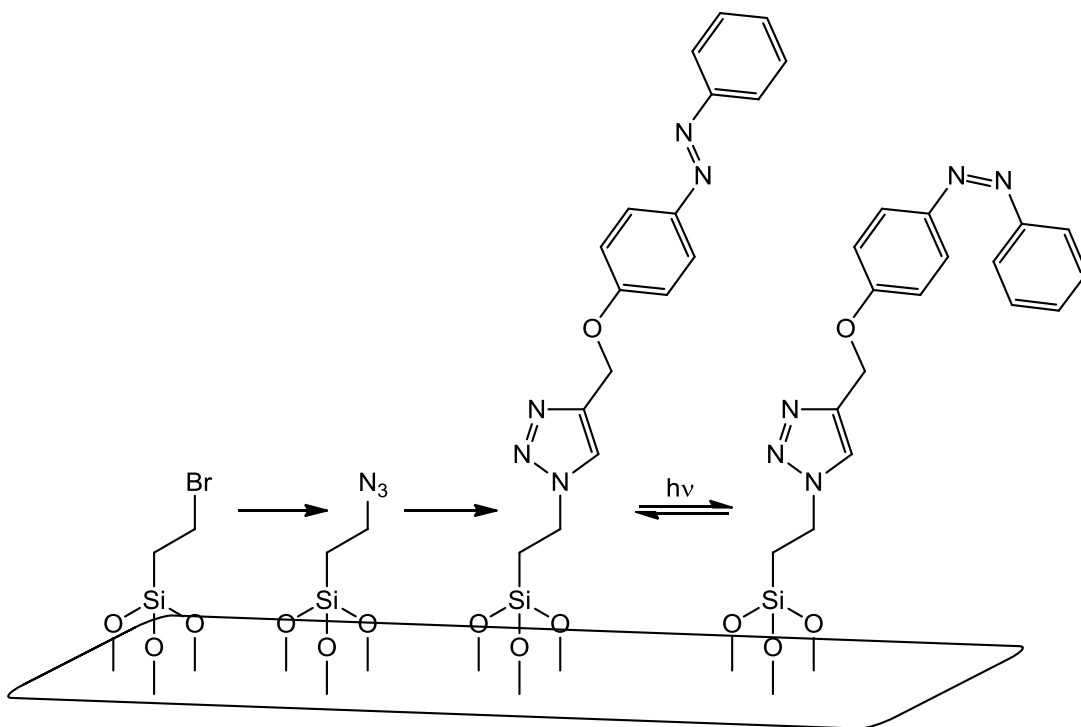


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Reaktionen auf der Oberfläche.

Neben der 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin galt eine weitere Überlegung zur Click-Reaktion der nucleophilen Substitution zwischen pentafluorierten Aromaten mit Aminen. In diesem zweiten Teil der Arbeit wurden dabei besonders die cyclischen Amine betrachtet. Es sollten zunächst mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie kinetische Daten hinsichtlich der Reaktivität verschiedener sekundärer, cyclischer Amine erhoben werden. Aus diesen Ergebnissen sollte dann als Vorarbeit ein Konzept zur Funktionalisierung von Oberflächen durch diese Reaktion erfolgen. Wichtig dabei war, die Befestigung des Amins auf der Oberfläche zu gewährleisten. Dafür sollte zunächst auf die bekannte 1,3-dipolare Cycloaddition zurückgegriffen werden.

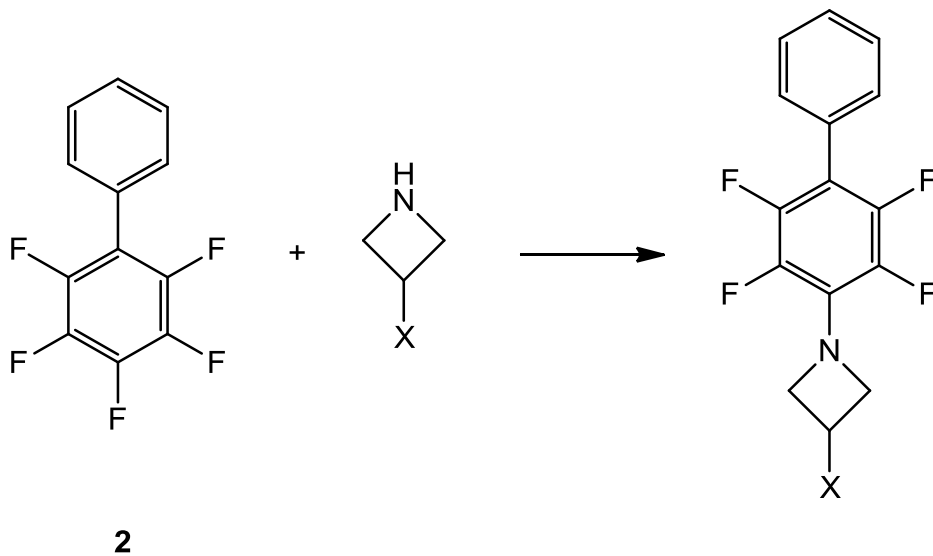


Abb. 2.3: Darstellung der Reaktion eines pentafluorsubstituierten Aromaten in *para*-Position mit einem sekundären, cyclischen Amin, wobei X die Verbindung mit der Oberfläche darstellt.

3 Synthesen

Azobenzole gehören zu den am besten untersuchten photoschaltbaren Molekülen. Auch die *trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol-Molekülen auf Oberflächen ist gut untersucht. Dabei werden die Moleküle über eine Amid-Bindung mit der Oberfläche verbunden. Der Nachteil der Amid-Bindung ist die Bildung eines Wasserstoff-Brücken-Netzwerkes,^[20] welches ein wiederholtes Schalten auf der Oberfläche verhindert. Aus diesem Grund wurde versucht, die Azobenzole via Click-Chemie auf der Oberfläche zu fixieren. Durch Azid-funktionalisierung der Oberfläche kann diese mit einem Azobenzol mit terminaler Dreifachbindung zur Reaktion gebracht werden. Die Dreifachbindung wurde über Methylengruppen als Spacer mit dem Azobenzol-Molekül verbunden. Neben den verschiedenen Azobenzol-Molekülen wurde auch versucht, ein Spiropyran auf der Oberfläche zu verankern, um durch das Schalten auf der Oberfläche einen größeren Kontrast zwischen lipophiler und hydrophiler Benetzbarkeit zu erreichen.

3.1 Synthese von Azobenzolen

Im Jahre 1861 wird erstmals die Synthese eines Azobenzols von MÈNE erwähnt.^[33] Er beschrieb die Synthese eines gelben Farbstoffes, bei dem es sich um 4-Aminoazobenzol handelt, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin entstand. Durch diese Azotierung lassen sich viele Azobenzol-Derivate herstellen.

Die Synthese wurde analog zu SEKI *et al.*^[17] durchgeführt und verläuft in zwei Schritten. Zunächst wird das aromatische Anilin-Derivat mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung zum Diazoniumsalz umgesetzt, um dann in einem zweiten Schritt in einer elektrophilen Substitution mit Phenol zum Azobenzol-Derivat zu reagieren. Die Azokupplung von *p*-Trifluormethylanilin (**3**) mit Phenol zu 4-(2-(4-(Trifluormethyl)phenyl)diazenyl)phenol (**7**) gelang in einer Ausbeute von 77 %, ^[34] während die Umsetzung von 4-Hexylanilin (**4**) mit Phenol nur 50 % Ausbeute ergab.

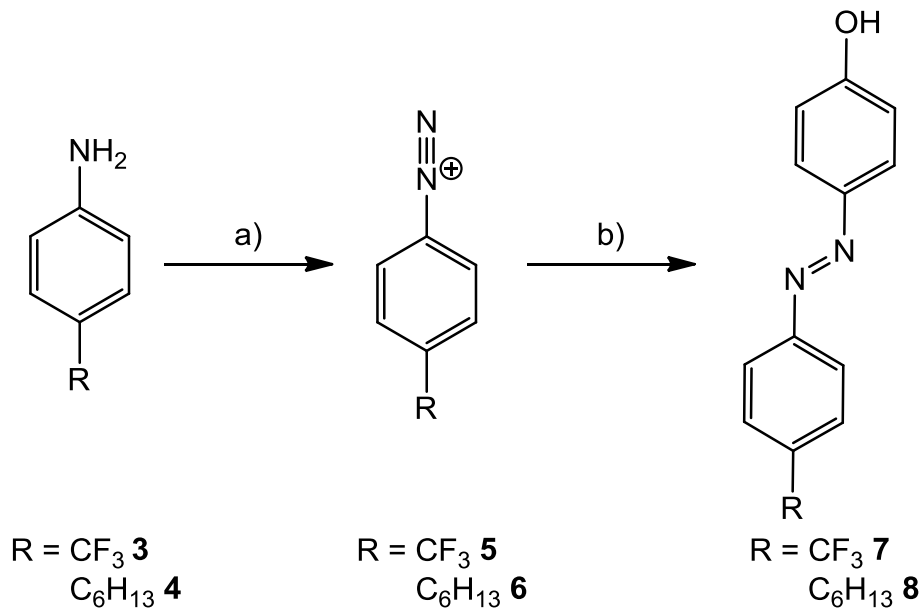


Abb. 3.1: Synthese von Azobenzolen über das Diazoniumsalz als Zwischenstufe, a) NaNO₂, HCl, Aceton, 0-5 °C, 30 min; b) Phenol, NaOH, NaHCO₃, Raumtemp., 3 h, R = CF₃: 77 %, R = C₆H₁₃: 50 %.

Die Einführung einer terminalen Dreifachbindung kann durch zwei verschiedene Synthesewege erreicht werden. Die phenolische Hydroxygruppe konnte mit Kaliumcarbonat deprotoniert werden und dann in einer Williamson-Ethersynthese mit Propargylbromid oder einem anderen längerkettigem Halogenalkan umgesetzt werden. Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von VARGAS-BERENGUEL *et al.*^[35]

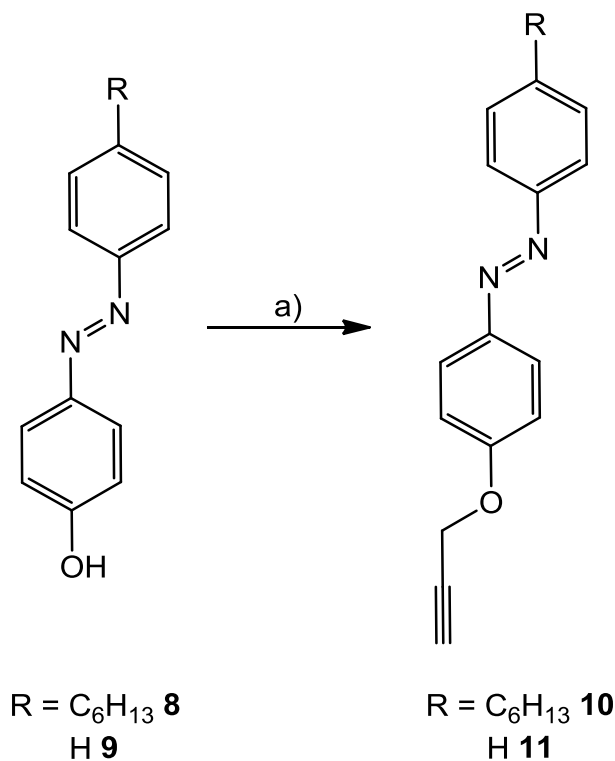


Abb. 3.2: Nucleophile Substitution an der phenolischen Hydroxygruppe zur Einführung der terminalen Dreifach-Bindung, a) Propargylbromid, K_2CO_3 , Aceton, Raumtemp., 24 h, R = H: 50 %, R = C_6H_{13} : 81 %.

Die Ausbeute für die Synthese von 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazenen (**11**) mittels Williamson-Ethersynthese beträgt 50 %. Für die Umsetzung von 4-(4'-Hexylphenyl)azophenol (**8**) mit Propargylbromid konnte eine Ausbeute von 81 % erreicht werden.

Die Struktur von **11** konnte röntgenkristallographisch bestätigt werden. Es kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_{1/c}$, das Kristallsystem ist monoklin.

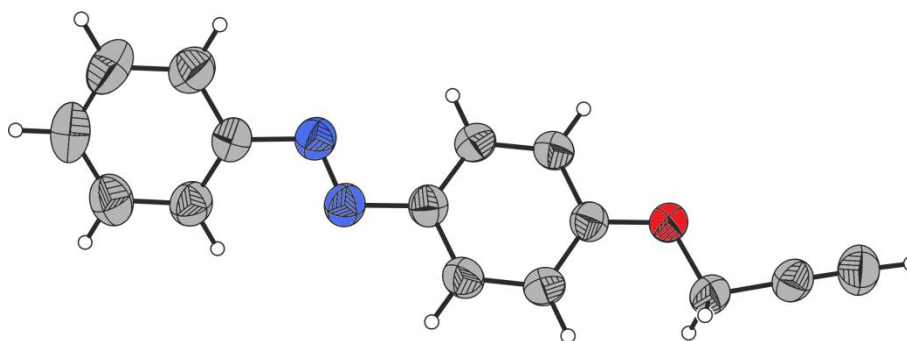


Abb. 3.3: Röntgenstruktur von **11**.

Die Umsetzung von 4-Hydroxyazobenzol (**9**) mit 5-Chlorpentin zur Kettenverlängerung verlief für diesen Syntheseweg nur mit einer Ausbeute von 21 %. Eine weitere Möglichkeit, die Azo-Verbindung **13** in guten Ausbeuten zu erzielen, stellt die Reaktion nach MITSUNOBU^[36] dar. Hierbei macht man sich die

Azidität der phenolischen Hydroxygruppe zu Eigen, so dass eine Umsetzung mit 4-Pentin-1-ol möglich ist. Die Veretherung zwischen der Azo-Komponente und einem Alkohol erfolgte in Gegenwart von Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) analog zu einer Vorschrift von EGGERS.^[37] Auf diesem Weg konnte für 1-(4-(4-Pentin-1-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen (**13**) eine Ausbeute von 87 % erzielt werden. Das trifluormethylsubstituierte Derivat **12** ergab eine Ausbeute von 57 %.

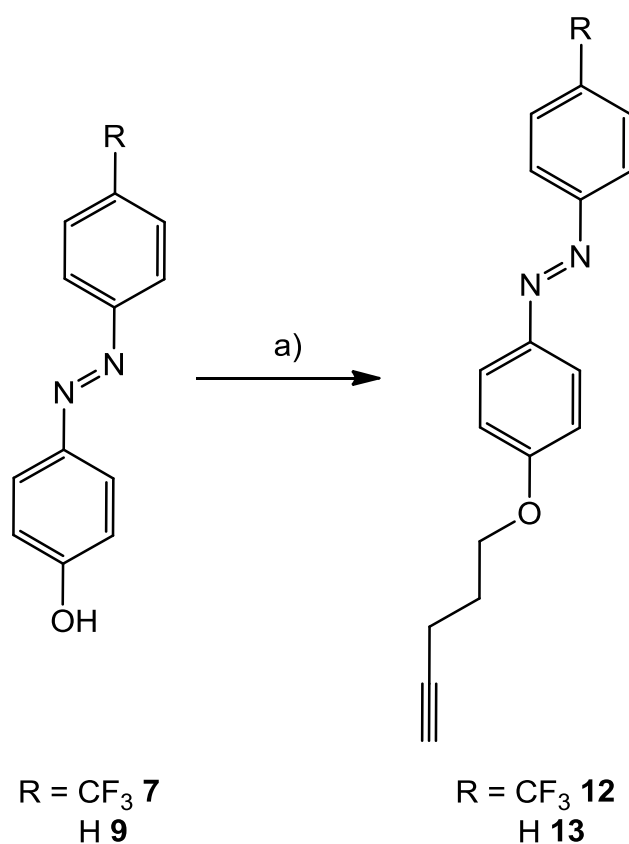


Abb. 3.4: MITSUNOBU-Reaktion zur Einführung einer terminalen Dreifachbindung
a) 4-Pentin-1-ol, DIAD, PPh_3 , THF, Raumtemp., 18 h, $R = \text{H}$: 87 %, $R = \text{CF}_3$: 57 %.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition, die mit den Azobenzolen auf Oberflächen durchgeführt werden soll, wurde zunächst in Lösung getestet. Dafür wurde 8-Bromooctan in einer nucleophilen Substitution mit Natriumazid in das 8-Azidoctan (**14**) überführt.^[38] Dieses wurde dann mit dem Azobenzol **12** in Ethanol gelöst und unter Zugabe der Katalysatoren Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat zur Reaktion gebracht. Die Click-Reaktion wurde analog zu einer Vorschrift von KOVENSKY *et al.*^[39] durchgeführt.

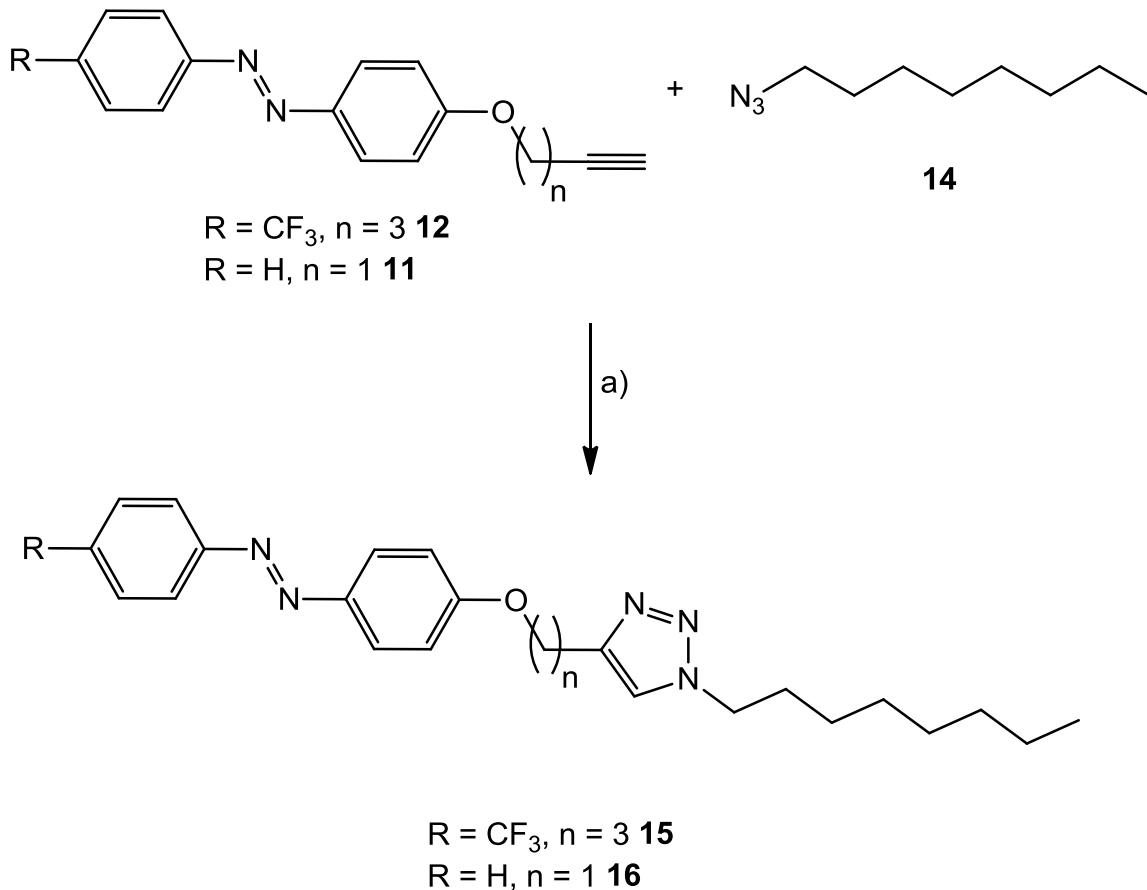


Abb. 3.5: Click-Chemie in Lösung a) $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, Natriumascorbat, EtOH, Raumtemp., 2 d.

Ein weiterer Weg, Azobenzole herzustellen, besteht in der 1874 von BAEYER^[40] entdeckten Kondensationsreaktion von Anilin- mit Nitroso-Derivaten in essigsaurer Lösung. 4-Iodazobenzol (**19**) konnte durch Kondensation von Nitrosobenzol (**17**) mit 4-Iodanilin (**18**) in 40 % Ausbeute dargestellt werden.^[41]

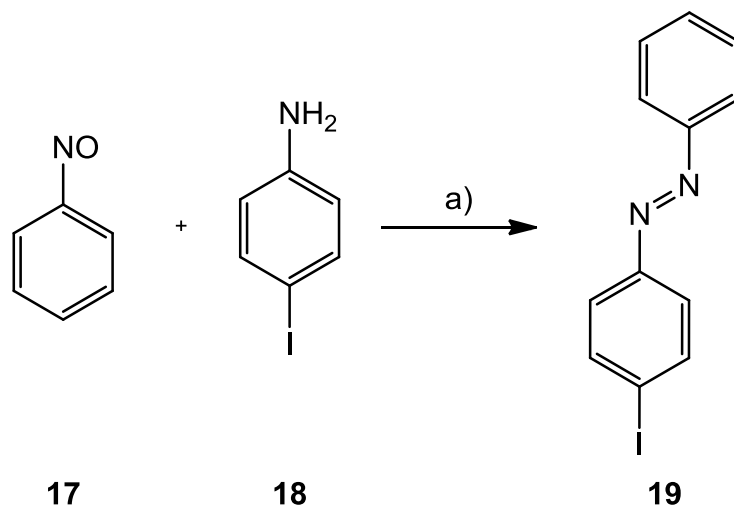


Abb. 3.6: Kondensationsreaktion a) Eisessig, Raumtemp., 72 h, 40 %.

Durch die Funktionalisierung mit Iod ist an dieser Stelle über eine SONOGASHIRA-Reaktion die Einführung einer direkt gebundenen Dreifachbindung möglich. Die Kupplung mit Trimethylsilylacetylen ergab 1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**20**) mit einer Ausbeute von 60 %.^[42,43] Die anschließende Entschützung erfolgte mit Kaliumhydroxid durch Einwirkung von Ultraschall und ergab für das Azobenzol-Derivat **21** eine Ausbeute von 89 %.

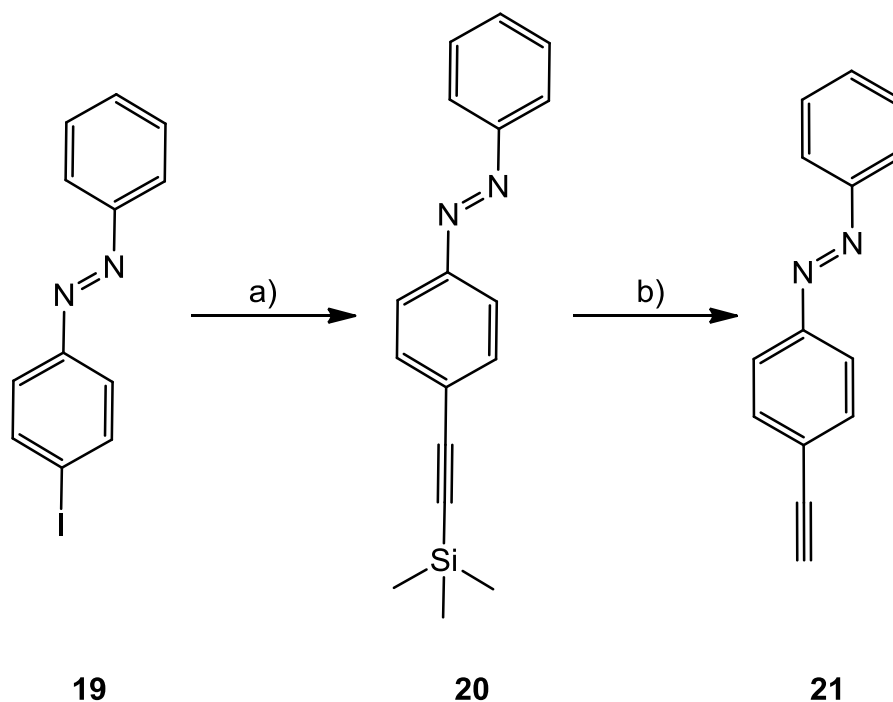


Abb. 3.7: Einführung einer Dreifach-Bindung über eine SONOGASHIRA-Reaktion a) Trimethylsilylacetylen, Pd(PPh₃)Cl₂, CuI, Triethylamin, Raumtemp., 48 h, 60 %; b) KOH, ((, THF, 0 °C, 40 min, 89 %.

Die Synthese der Nitroso-Verbindung kann sowohl durch die Oxidation der Anilin-Verbindung mit Oxon[®],^[41] als auch durch Reduktion der entsprechenden Nitro-Verbindung mit Zink erfolgen.^[44] Durch den Einsatz von Ultraschall zur Aktivierung des Zinks konnte die Ausbeute für 4-Iodnitrosobenzol (**23**) von 12 %^[45] auf 24 % verdoppelt werden.

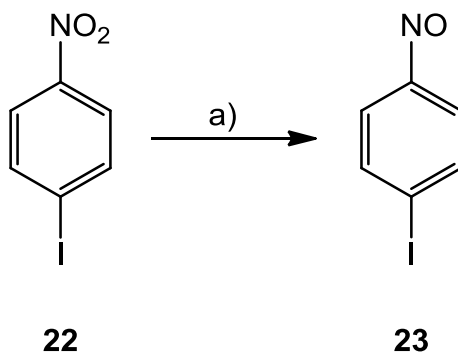


Abb. 3.8: Reduktion a) NH_4Cl , Zn, THF, Raumtemp., 2 h, 24 %.

3.2 Synthese eines Spiropyrans

Neben den Azobenzol-Derivaten als molekularer Schalter wurde auch ein Spiropyran synthetisiert. Für die Einführung der endständigen Dreifachbindung wurde analog zu HODGSON *et al.*^[46] ausgehend von 5-Chlorpentin (**24**) zunächst die Dreifachbindung mit Dimethylthexylsilylchlorid geschützt und in einem zweiten Schritt durch eine Finkelstein-Reaktion in das geschützte Iodalkin **26** überführt.

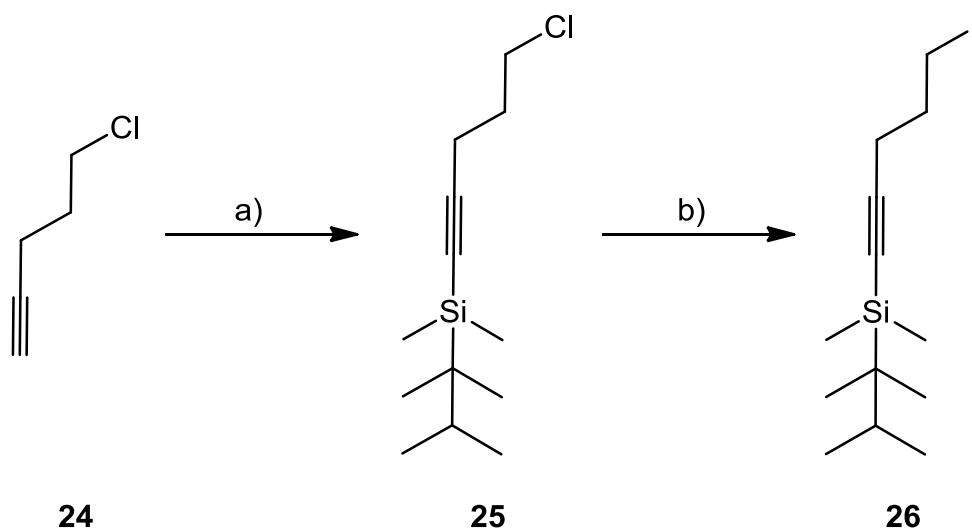


Abb. 3.9: Schützung und FINKELSTEIN-Reaktion a) $n\text{-BuLi}$, Dimethylthexylsilylchlorid, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min, Raumtemp., 12 h; b) NaI , Aceton, Rückfluß, 24 h.

Die dreistufige Synthese eines Spiropyrans orientiert sich an einer Vorschrift von WU *et al.*^[47] Ausgehend von 2,3,3-Trimethylindolenin (**27**) erfolgt eine nucleophile Substitution am Halogenalkin zum Ammoniumsalz **28**.

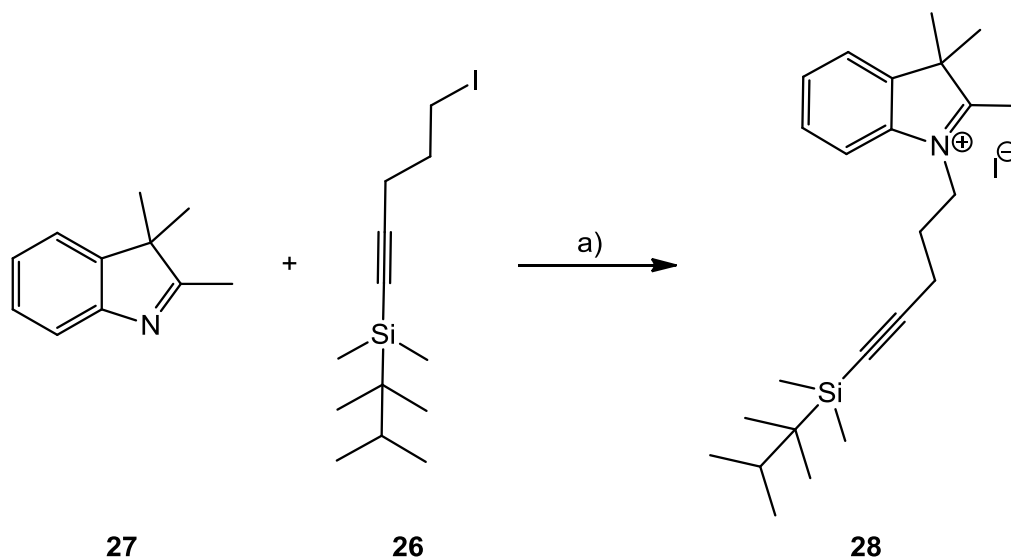


Abb. 3.10: Umsetzung des Halogenalkins **26** mit 2,3,3-Trimethylindolenin (**27**) a) CHCl₃, 95 °C, 24 h, 37 %.

Das entstandene Ammonium-Salz **28** wurde mit 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd in einer Kondensationsreaktion zu dem Spiropyran-Derivat **29** umgesetzt. Die Entschützung der Dreifachbindung mit Tetrabutylammoniumfluorid folgte als abschließender Schritt.

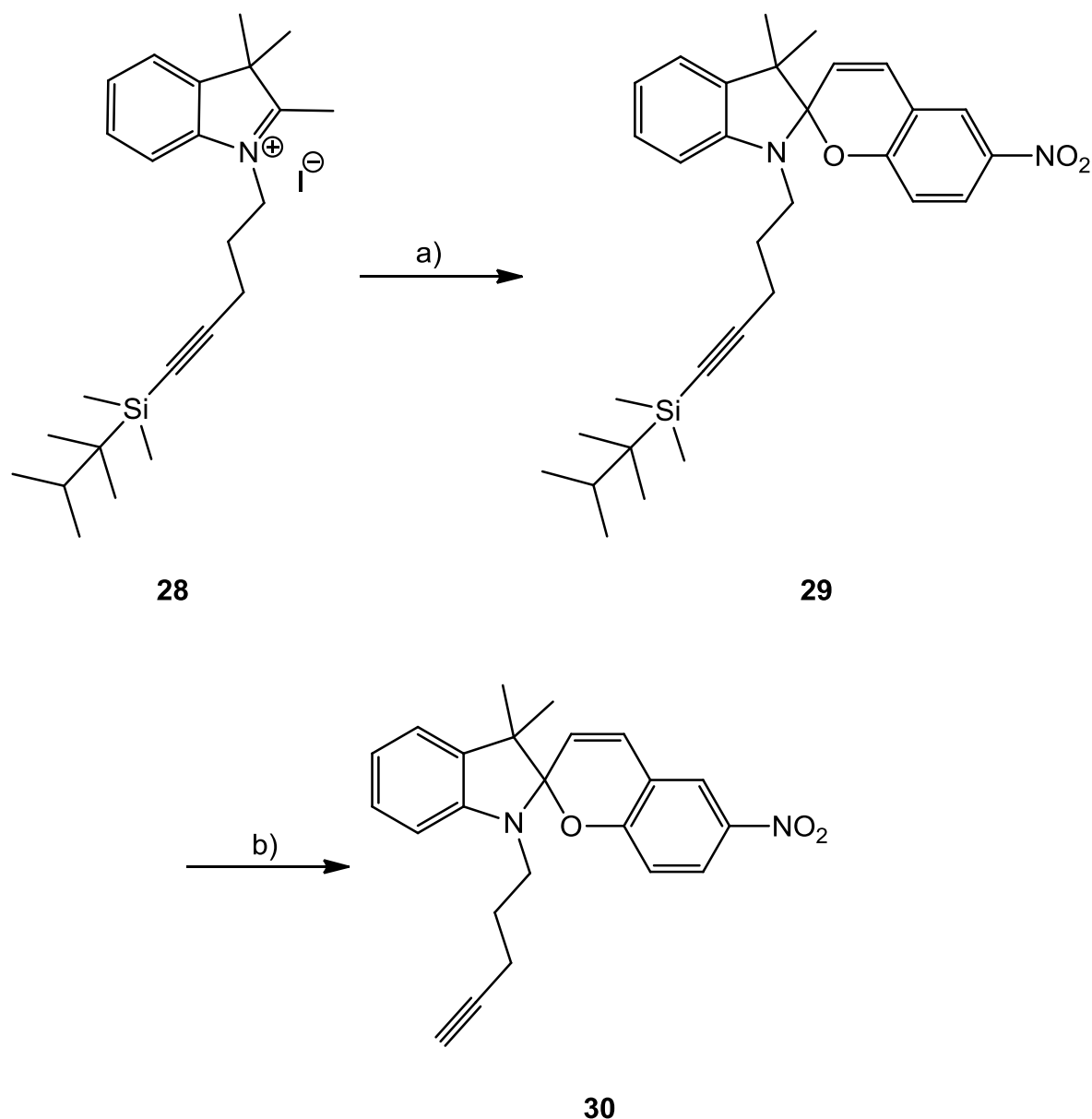


Abb. 3.11: Synthese des Spiropyrans **30** a) Piperidin, Rückfluß, 10 h, 48 %; b) TBAF, THF, 0 °C, 20 min → Raumtemp., 2 h, 22 %.

3.3 Funktionalisierung der Quarzoberfläche

Die Funktionalisierung von Quarzoberflächen mit Azobenzolen setzt sich aus vier Schritten zusammen. Der erste Schritt ist zunächst die Reinigung der Oberfläche mit „Piranha“-Lösung (konz. Schwefelsäure : Wasserstoffperoxid, 7:3), um die Quarzoberfläche von Schmutzpartikeln zu befreien und eine gleichmäßig hydroxylierte Oberfläche zu schaffen. Die Funktionalisierung der Oberfläche mit 11-Bromundecyltrichlorsilan (**31**) erfolgte nach einer Vorschrift von LUMMERSTORFER und HOFFMANN.^[22] Um eine Hydrolyse oder die

Polymerisation des Ankermoleküls zu verhindern, muss wasserfrei gearbeitet werden.

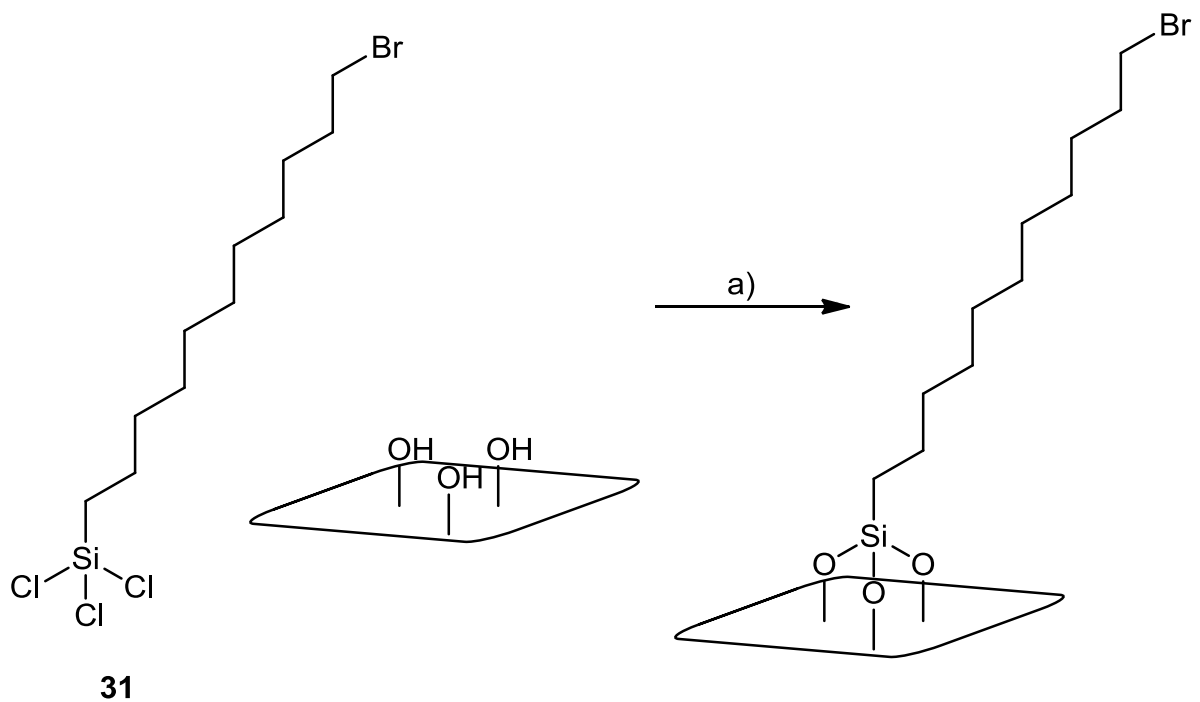


Abb. 3.12: Funktionalisierung einer gereinigten Quarzoberfläche mit 11-Bromundecyltrichlorsilan, a) Toluol, N₂, Raumtemp., 30 min.

Der dritte Reaktionsschritt ist eine nucleophile Substitution auf der Oberfläche. Dabei wird das Bromid gegen ein Azid-Anion ausgetauscht. Diese Reaktion wird in trockenem *N,N*-Dimethylformamid und in einem Glas-Druckrohr durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion hat sich am Boden des Reaktionsgefäßes ein weißer Niederschlag abgesetzt. Dieser Niederschlag war das in *N,N*-Dimethylformamid schwerlösliche Natriumbromid. Anhand dieses Niederschlags konnte festgestellt werden, ob die Reaktion stattgefunden hat.

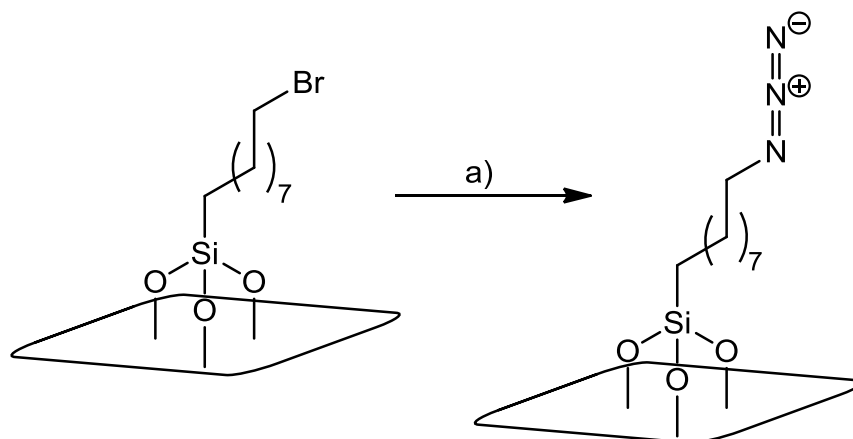


Abb. 3.13: Nucleophile Substitution auf der Oberfläche a) NaN_3 , DMF, 70°C , 2 d.

Die Umsetzung der azidterminierten Quarzoberfläche mit einem Alkin-Derivat erfolgte ebenfalls nach der Vorschrift von LUMMERSTORFER und HOFFMANN.^[22] Dazu wurde das entsprechende Alkin in Ethanol gelöst und mit den katalytischen Mengen von Natriumascorbat und Kupfersulfat-Pentahydrat in Wasser versetzt. Das Kupfer(II)-Kation wird *in situ* durch das Natriumascorbat zu Kupfer(I) reduziert und dirigiert die Reaktion zum gewünschten 1,4-Regioisomer.^[48]

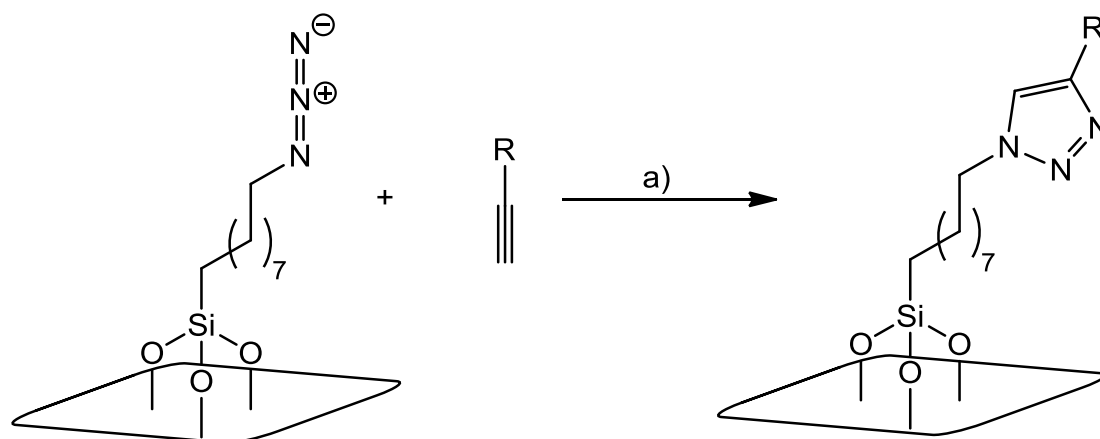


Abb. 3.14: Click-Chemie auf der Oberfläche a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaAscorbat, EtOH, Raumtemp., 3 d.

Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Azobenzole mit der Oberfläche reagieren, die über eine Alkoxy-Kette verfügen, sondern auch solche, bei denen die Dreifachbindung direkt an den Phenyl-Ring gebunden ist. Auf diese Weise konnten auch zwei „Plattenspielmoleküle“ (s. Abb. 3.15) auf der Oberfläche fixiert werden. Diese wurden von DOMMASCHK^[49] synthetisiert. Da diese

Moleküle durch Einstrahlung von UV-Licht ihre magnetische Eigenschaft ändern, konnten somit magnetisch schaltbare Oberflächen hergestellt werden.

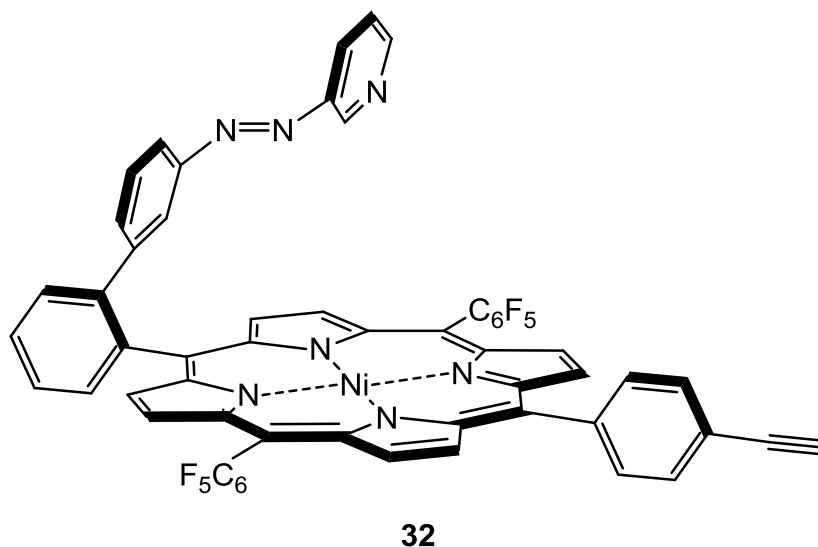


Abb. 3.15: Ein sogenanntes Plattenspieler-Molekül.

3.4 Nucleophile Substitution auf Oberflächen

Für die Fixierung der Stickstoff-Heterocyclen auf der Quarzoberfläche wurde zunächst der schon bekannte Ansatz über die 1,3-dipolare Click-Chemie gewählt. Dafür wurde wie schon bei den Azobenzol-Derivaten die Dreifachbindung durch eine nucleophile Substitution an Propargylbromid analog zu OBALLA *et al.*^[50] eingeführt. Da die Deprotonierung der Hydroxygruppe durch Natriumhydrid erfolgte, musste die Aminofunktion des Azetidins **33** geschützt werden.

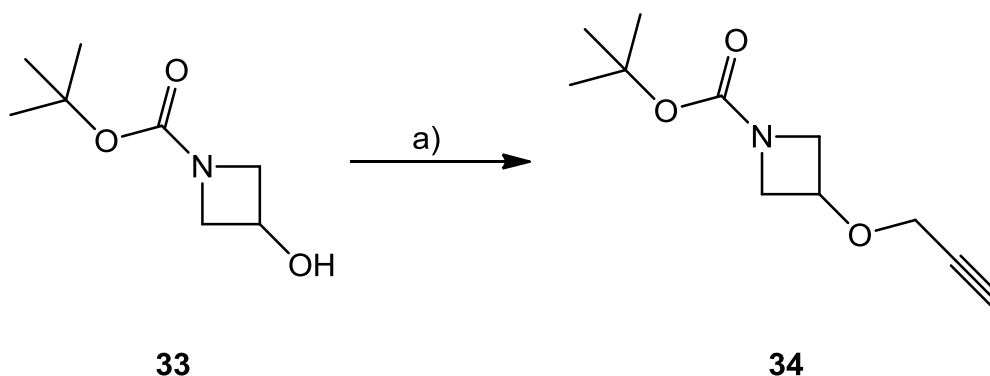


Abb. 3.16: Einführung der terminalen Dreifach-Bindung durch nucleophile Substitution
a) 1. NaH, THF, 0 °C, 30 min, 2. Propargylbromid, 0 °C, 2 h → Raumtemp., 12 h, 90 %.

Die Gewinnung des freienamins durch Entschützung mit Trifluoressigsäure und anschließender basischer Aufarbeitung führte nicht zum gewünschten Produkt. Daher wurde nach der sauren Entschützung nicht weiter aufgearbeitet und das Ammoniumsalz **35** als Endstufe gewonnen.

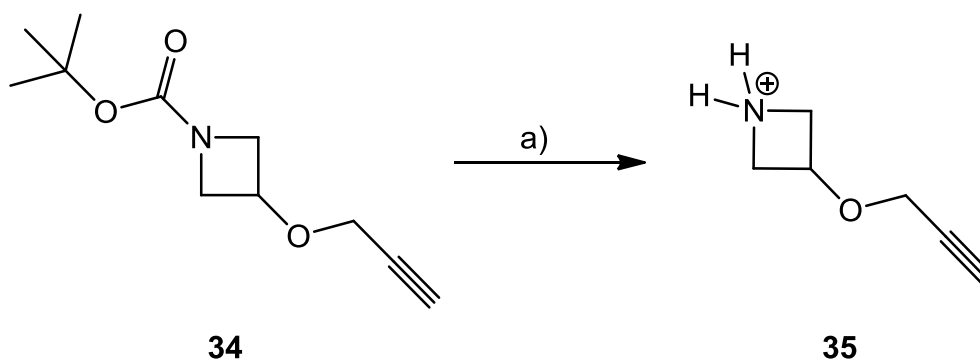


Abb. 3.17: Entschützung der Amin-Funktion a) TFA, CH₂Cl₂, Raumtemp., 12 h.

Die Umsetzung des Ammoniumsalzes **35** mit der azidterminierten Oberfläche erfolgte nach der oben erwähnten Vorgehensweise.

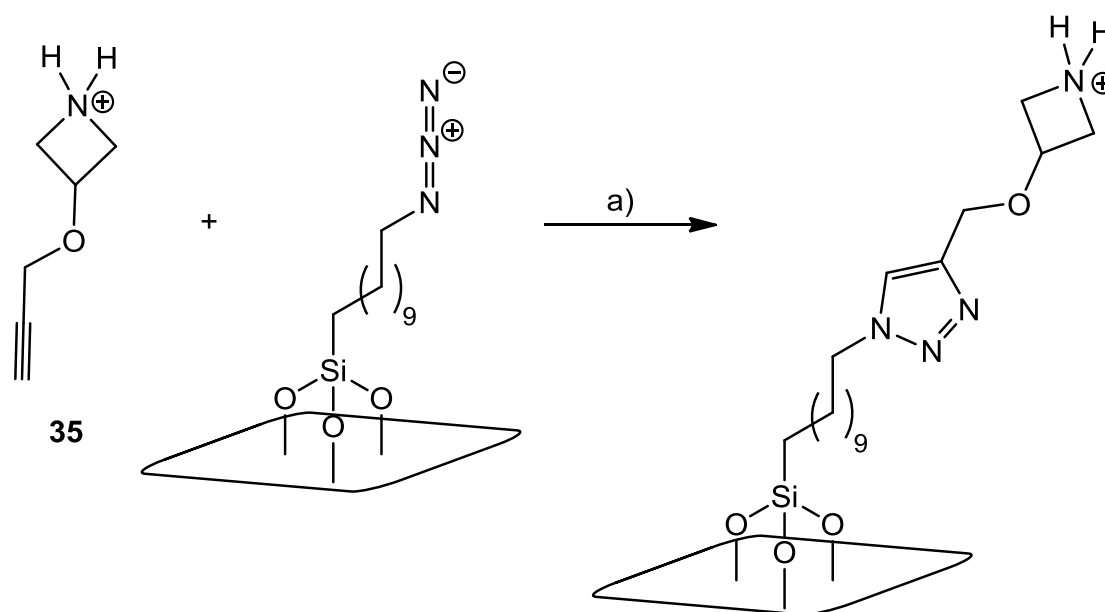


Abb. 3.18: Click-Reaktion auf der Oberfläche mit dem entschützten Amin **35** a) CuSO₄·5H₂O, Natriumascorbat, EtOH, Raumtemp., 3 d.

Für die Reaktion mit einem Pentafluorporphyrin ist diese Oberfläche natürlich nicht geeignet. Die entsprechende Deprotonierung auf der Oberfläche erfolgt durch Kaliumcarbonat mit einer sich anschließenden Umsetzung der Oberfläche mit einer pentafluorsubstituierten Verbindung. Als geeignete Verbindung wurde 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin (**38**)

gewählt. Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten lässt sich diese Verbindung trotz geringer Konzentration auf der Oberfläche immer noch gut mittels UV/Vis-Spektroskopie nachweisen. Die Synthese des fluorierten Porphyrins **39** erfolgte nach einer Methode von OBATA *et al.*^[51] ausgehend von Pyrrol (**36**) und Pentafluorbenzaldehyd (**37**). Durch Zugabe von *p*-Chloranil wird das entstandene Porphyrinogen zum Porphyrin **38** oxidiert. Zum Einbau von Nickel(II) in das Porphyrin wurde Nickel(II)acetylacetonat eingesetzt.^[45]

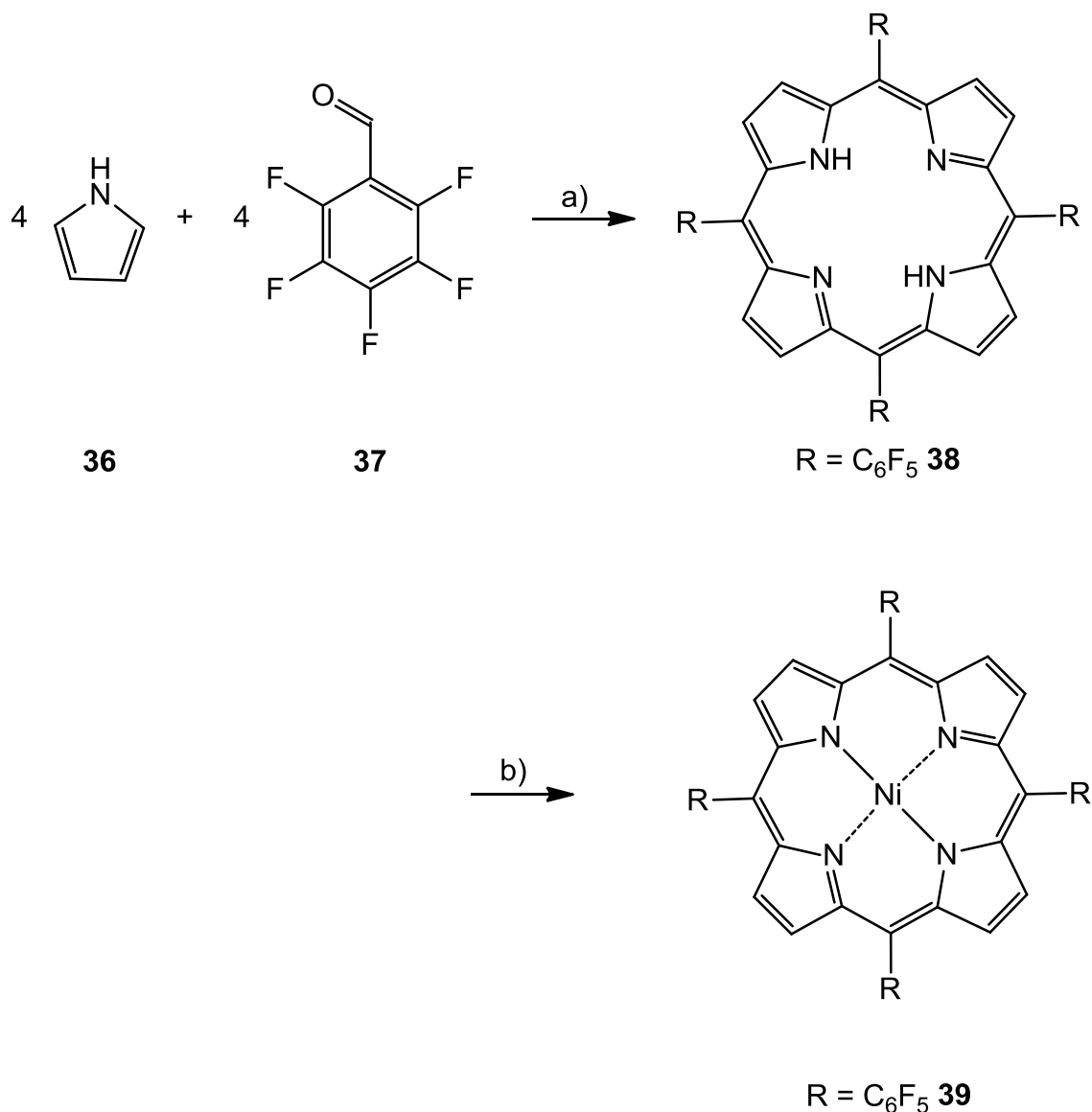


Abb. 3.19: Synthese von 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin (**39**)
a) BF₃·Et₂O, CH₂Cl₂, 40 °C, 3 h, *p*-Chloranil 40 °C, 12 h, 90 %, b) Nickel(II)acetylacetonat, Toluol, 5 d, 57 %.

4 Schalten in Lösung

Das Schaltverhalten sowie die thermische Halbwertszeit der synthetisierten Azobenzole kann in Lösung sowohl mittels UV/Vis- als auch NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Belichtung der entsprechenden Azobenzol-Lösungen erfolgte durch lichtemittierende Dioden (engl. light-emitting diode, LED) der Wellenlänge 365 bzw. 440 nm. Zur Einstellung des photostationären Gleichgewichts wurden die Proben jeweils 20 min mit der entsprechenden Wellenlänge bestrahlt, wobei Chloroform als Lösungsmittel verwendet wurde.

Das NMR-Spektrum von 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazen (**11**) zeigte nach Belichtung mit 365 nm einen neuen Satz an Signalen (rot), welcher zu höherem Feld verschoben ist (s. Abb. 4.1). Diese neuen Signale lassen sich dem *cis*-Isomer zuordnen. Durch Integration der Signale ergibt sich ein *cis*-Anteil von 89 % (Tab. 4.1).

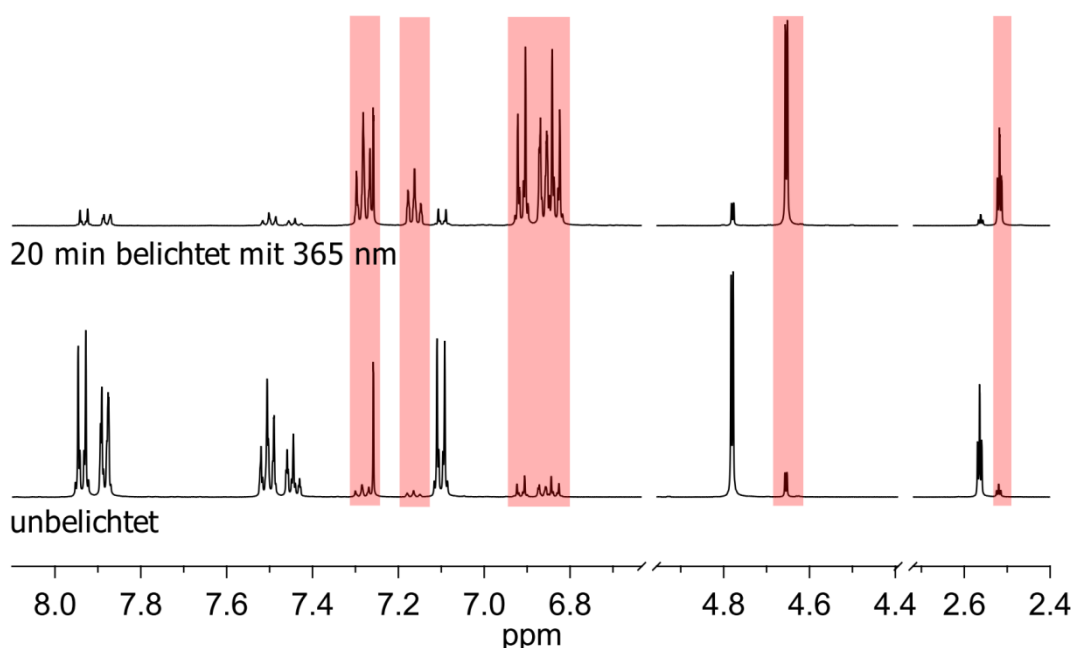


Abb. 4.1: NMR-Spektrum von 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazen (**11**) unbelichtet (unten) und nach 20minütiger Belichtung mit 365 nm (oben).

Das UV/Vis-Spektrum (s. Abb. 4.2) von 1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazen (**10**) zeigt für das *trans*-Isomer eine intensive Bande (π - π^* -Übergang) bei 348 nm und eine schwächere, da symmetrieverbotene, Bande

bei 438 nm ($n\text{-}\pi^*$ -Übergang). In Folge der Belichtung mit 365 nm ist eine Abnahme in der Intensität des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs sowie eine Zunahme in der Absorption des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs zu beobachten. Die Lage dieses Absorptionsmaximums verschiebt sich um wenige nm zu kleineren Wellenlängen. Durch Belichtung mit 440 nm kann das *trans*-Isomer wieder gebildet werden. Dabei kommt es allerdings zur Einstellung des photostationären Gleichgewichts, so dass eine vollständige Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer nicht mehr möglich ist. Die Reversibilität dieses Schaltprozesses konnte durch mehrere Schaltzyklen bestätigt werden.

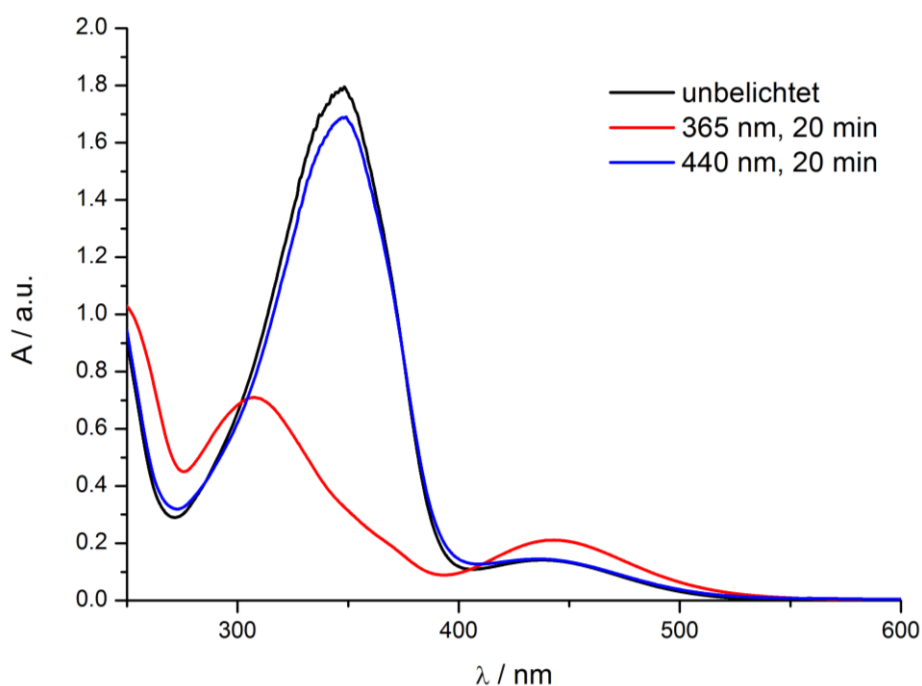


Abb. 4.2: UV/Vis-Spektren von 1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazen (**10**) in *trans* (schwarz) sowie nach Belichten mit Licht der Wellenlängen 365 nm in *cis* (rot) und mit 440 nm zu *trans* (blau), $c = 8.68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus der zeitlichen Abnahme des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs des *cis*-Isomers (s. Abb. 4.3) lässt sich die Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung bei Raumtemperatur bestimmen.

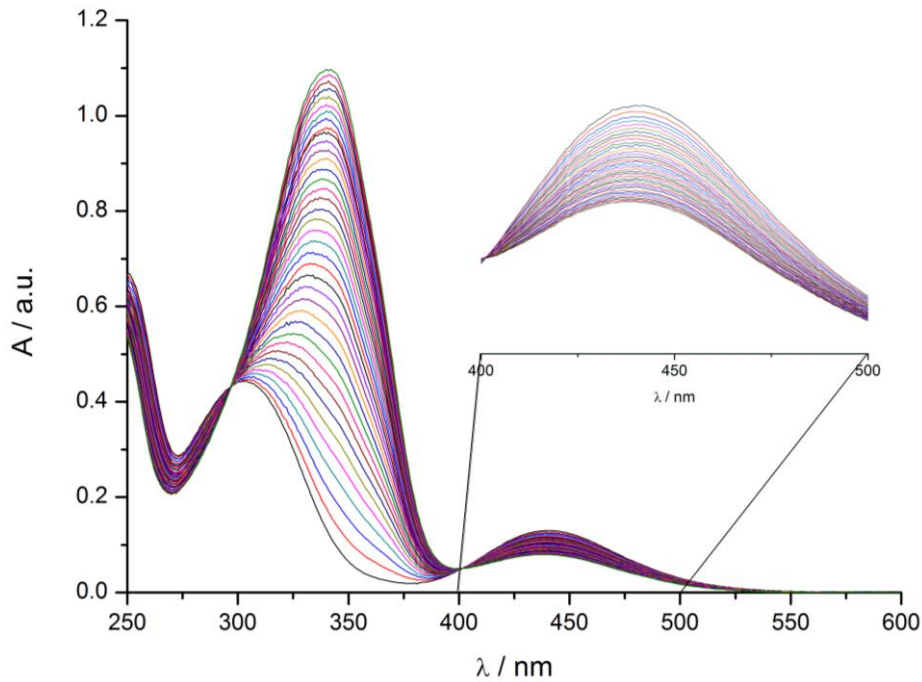


Abb. 4.3: Zeitlicher Verlauf der thermischen Rückisomerisierung von 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyldiazen) (**11**).

Da es sich bei der thermischen Rückisomerisierung um eine Reaktion erster Ordnung handelt, gilt für die Abnahme der Konzentration:

$$[c]_t = [c]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad 4.1$$

mit c_t : Konzentration zum Zeitpunkt t

c_0 : Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$

k : Geschwindigkeitskonstante

Nach Logarithmieren der Gleichung ergibt sich:

$$\ln \frac{[c]_t}{[c]_0} = -k \cdot t \quad 4.2$$

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante mittels UV/Vis-Spektroskopie lässt sich der Ausdruck $\ln([c]_t/[c]_0)$ durch $\ln(A_t/A_0)$ ersetzen, da man aus dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz die Proportionalität zwischen Absorption und Konzentration ableiten kann.

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = -k \cdot t \quad 4.3$$

Durch Auftragung von $\ln([c]_t/[c]_0)$ bzw. $\ln(A_t/A_0)$ gegen die Zeit t erhält man eine Gerade, deren negative Steigung der Geschwindigkeitskonstante k entspricht. Daraus lässt sich anschließend die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bestimmen.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 4.4$$

In Tab. 4.1 sind die thermischen Halbwertszeiten sowie der maximale *cis*-Anteil nach 20 minütiger Belichtung der unterschiedlichen Azobenzol-Derivate aufgeführt. Die *cis*-Azo-Verbindungen lassen sich in Chloroform mit Anteilen über 80 % anreichern.

Tab. 4.1: Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung und der durch Belichtung mit 365 nm erhaltene *cis*-Anteil.

	Molekül	$t_{1/2}$ / d	<i>cis</i> _{max}
10	1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl-diazen	2.3	87 %
11	1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl-diazen	4.5	89 %
12	1-(4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-diazen	1.4	85 %
13	1-(4-(4-Pentin-1-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen	2.5	90 %
16	1-((1-Octyl-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-ylmethoxy)phenyl)-2-phenyldiazen	6.5	54 %
15	1-((1-Octyl-1 <i>H</i> -[1,2,3]triazol-4-ylmethoxy)phenyl)-2-(4-trifluormethyl-phenyl)-diazen	3.4	93 %

UV/Vis-Aufnahmen des Methoxy-Phenylethynyl-Plattenspielers **41** weisen für Porphyrine charakteristische Banden auf (s. Abb. 4.4). Die intensive Absorptionsbande bei 410 nm ist die SORET-Bande ($S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang) und die zwei Banden bei 525 nm bzw. 558 nm werden als Q-Banden ($S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang und Progression) bezeichnet. Der π - π^* -Übergang des Azopyridins ist bei 350 nm angedeutet. Um den Plattenspieler zu schalten, wird mit Licht der Wellenlänge 530 nm in den Bereich der ersten Q-Bande eingestrahlt. Durch die *trans/cis*-Isomerisierung des Azopyridins kommt es zu einer Koordinierung des Pyridin-Stickstoffs an das Nickel(II)-Atom. Durch die Veränderung der

Ligandenzahl von vier auf fünf kommt es zu einer Änderung des magnetischen Zustandes des Nickel(II)-Atoms. Im low-spin-Zustand ist das Zentralatom diamagnetisch, im high-spin-Zustand liegt es paramagnetisch vor. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Soret-Bande zu größeren Wellenlängen (424 nm). Die Q-Banden verschmelzen zu einer Bande bei 545 nm. Die Verschiebungen der Porphyrin-Banden entstehen durch die zusätzliche Koordination des Pyridin-Ringes an das Nickel(II)-Atom, welches bereits koordinativ im Porphyrin gebunden ist. Der π - π^* -Übergang des Azopyridins bei Wellenlängen < 350 nm verschwindet.

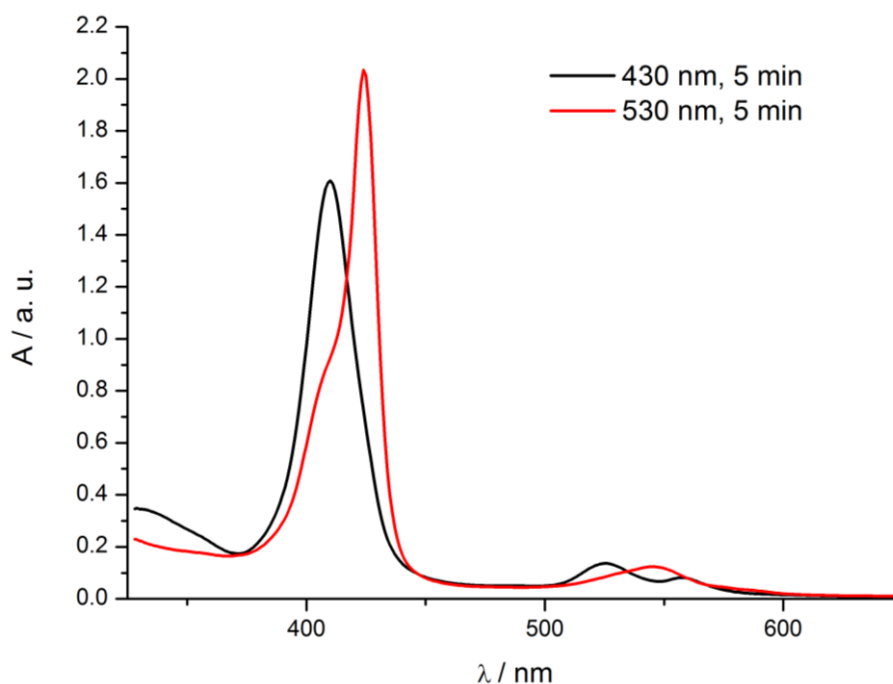


Abb. 4.4: UV/Vis-Spektren des MeO-Phenylethynyl-Plattenspielers **41** in Aceton.

Das Schaltverhalten des Phenylethynyl-Plattenspielers **32** in Lösung ist nicht sehr gut im Vergleich mit einem „normalen“ Plattenspieler **40**. Da hier eine Pentafluorphenylgruppe gegen eine Phenylethynyl-Einheit ausgetauscht wurde, ist das Porphyrin **32** nicht mehr elektronenarm genug und eine intramolekulare Koordination zu schwach. Pyridin ist in diesem Fall als Ligand nicht geeignet, und eine gute Koordination ist nicht mehr möglich. Die Einführung einer Methoxygruppe in 4-Position zu dem Pyridin-Stickstoff sorgt für eine Verstärkung der Ligandenstärke und somit für eine stärkere Koordination an das Nickel-Atom.

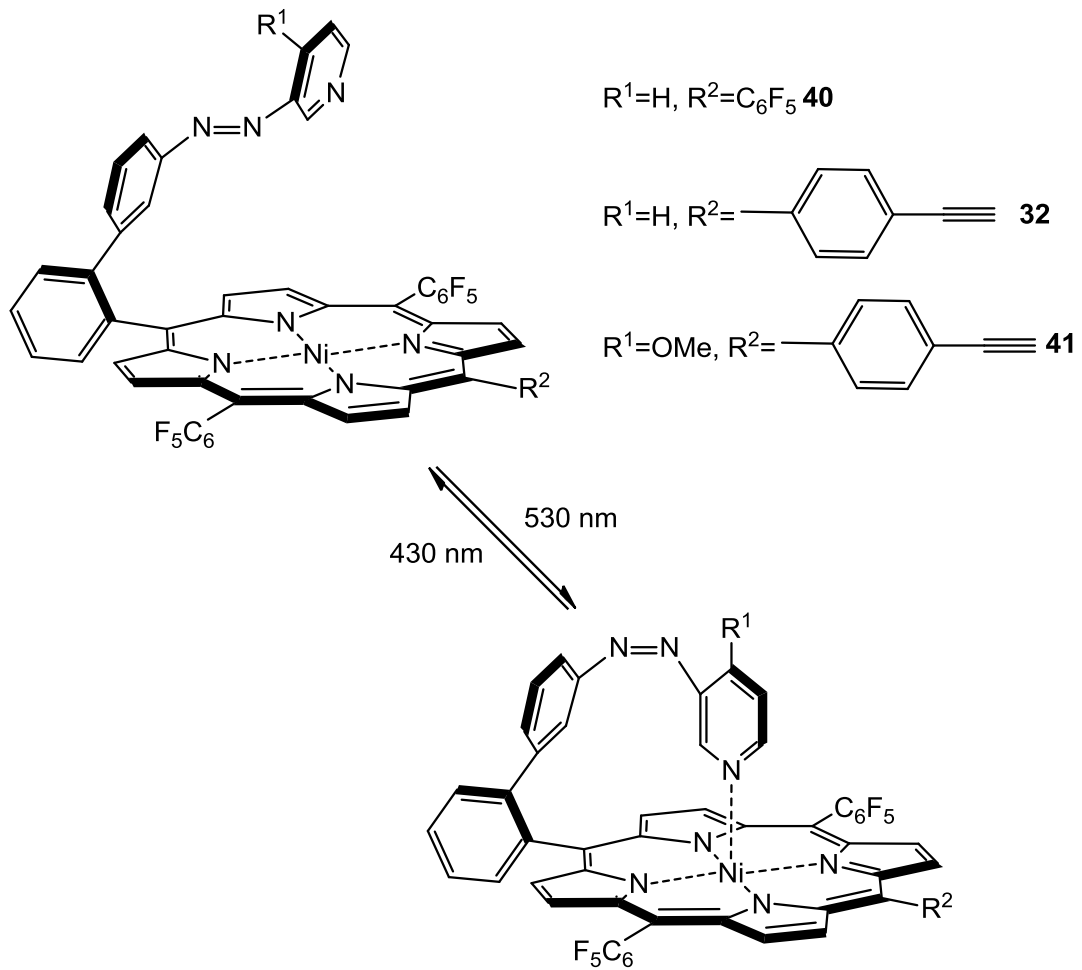


Abb. 4.5: *Trans/cis*-Isomerisierung der funktionalisierten Plattenspieler.

Neben den Azobenzolen und den Plattenspieler-Molekülen wurde auch das Schaltverhalten des Spiropyrans **30** in Lösung untersucht. In Abb. 4.6 sind die UV/Vis-Spektren einer unbelichteten (schwarz) und einer mit 365 nm belichteten Probe (rot) des Spiropyrans **30** in Chloroform abgebildet. Die unbelichtete Probe zeigt eine Absorption bei 343 nm und bei 268 nm. Nach dem Belichten tritt eine weitere Bande bei 588 nm auf.

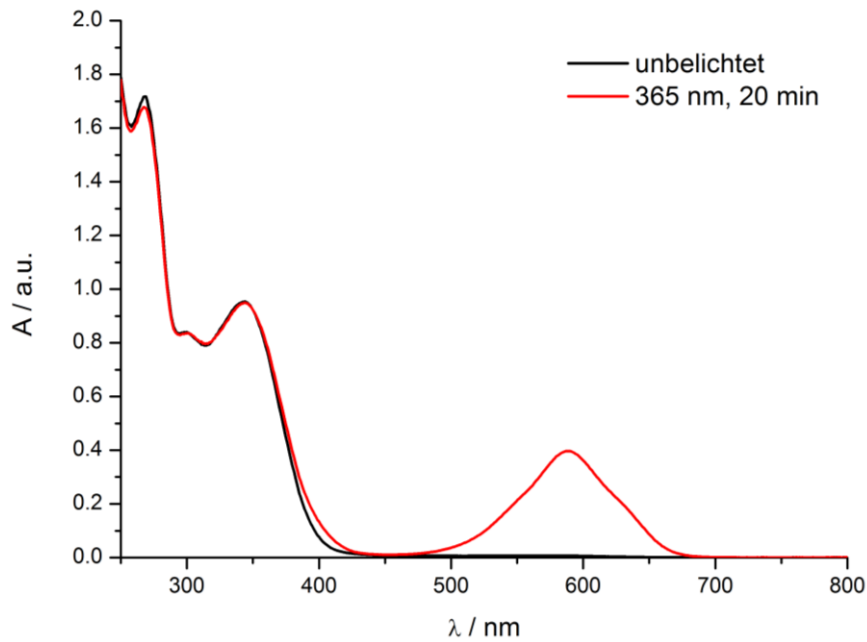


Abb. 4.6: UV/Vis-Spektren des Spiropyrans **29** in Chloroform, $c = 6,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, vor dem Belichten (schwarz) und nach Belichten mit Licht der Wellenlänge 365 nm (rot).

Anders als beim Azobenzol kommt es hier durch die Einwirkung von UV-Licht nicht zu einer Konfigurationsänderung. Die ungeladene, geschlossene Spiropyran-Form **SP-30** geht durch einen Bindungsbruch zwischen dem Sauerstoff-Atom und dem Spiro-Kohlenstoff-Atom in eine offene, zwitterionische Merocyanin-Form **MC-30** über (s. Abb. 4.7). Dadurch entsteht ein großes konjugiertes π -System, welches im Bereich des blauen Lichts absorbiert. Der Ringschluß erfolgt durch das Einstrahlen von sichtbarem Licht.

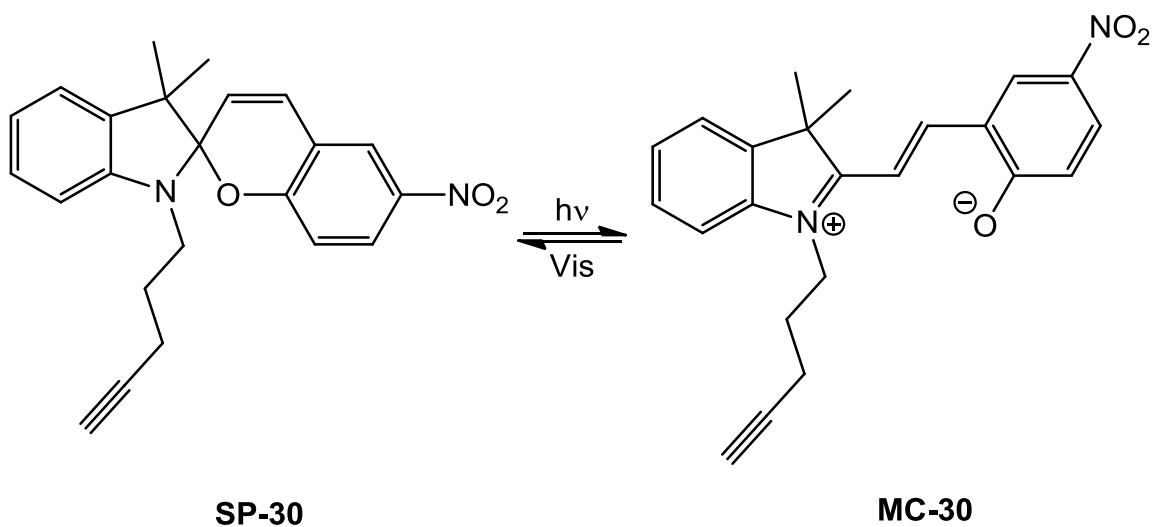


Abb. 4.7: Änderung des Spiropyrans **30** durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 365 nm.

5 Oberflächenanalytik

5.1 UV/Vis-Spektroskopie

5.1.1 Schalten auf Oberflächen

UV/Vis-Spektroskopie von funktionalisierten Oberflächen ist sowohl in Reflexion als auch in Transmission möglich. Aufgrund der Durchlässigkeit für UV-Strahlen eignet sich Quarzglas für die Spektroskopie in Transmission.

Vergleicht man das UV-Spektrum einer azobenzolfunktionalisierten Oberfläche (s. Abb. 5.1) mit demselben Molekül in Lösung (vgl. Abb. 4.2) ist eine Übereinstimmung in der Absorption zu erkennen. Trotz der geringen Konzentration auf der Oberfläche ist sowohl der π - π^* -Übergang als auch der n - π^* -Übergang deutlich zu erkennen. Allerdings ist aufgrund der geringen Absorption zusätzlich starkes Rauschen zu beobachten.

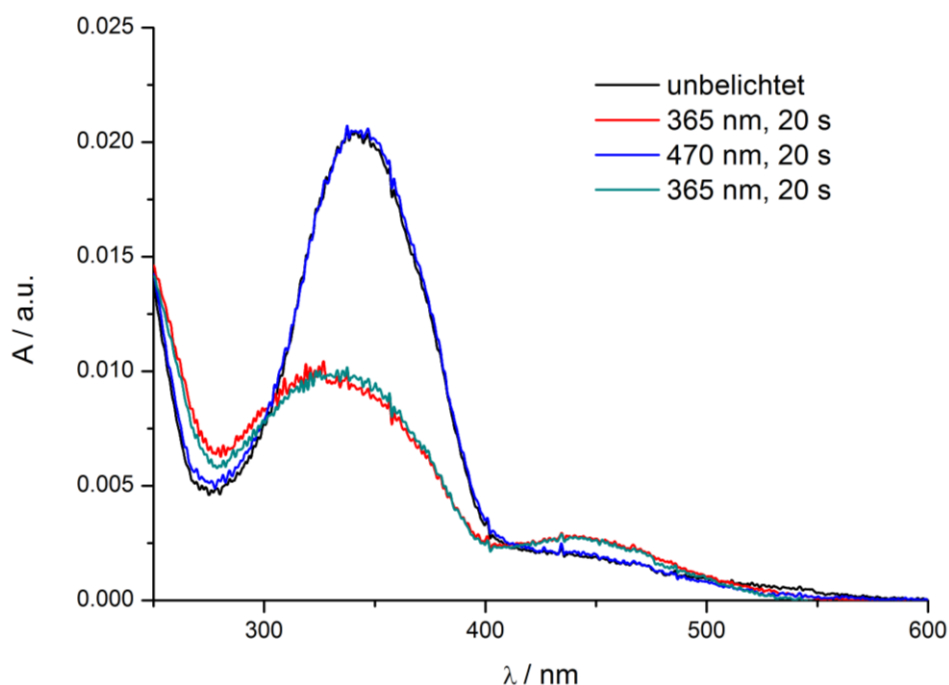


Abb. 5.1: Schaltzyklus von 1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazen (**10**) auf der Quarzoberfläche.

Nach 30 sekundigem Belichten mit Licht der Wellenlänge 365 nm ist eine Änderung des Absorptionsspektrums zu erkennen. Die Intensität des π - π^* -

Übergangs hat deutlich abgenommen, die des $n-\pi^*$ -Übergangs hat zugenommen. Die Absorptionsmaxima haben sich, wie auch in Lösung zu beobachten, verschoben. Allerdings hat sich im Vergleich zur Lösung das Maximum der Absorption des $\pi-\pi^*$ -Übergangs nicht so weit zu kleineren Wellenlängen verschoben. Dies deutet darauf hin, dass hier der Schaltprozess durch Hinderungen nicht vollständig stattfindet. Die Rückisomerisierung mit 440 nm führt auf der Oberfläche zum *trans*-Isomer. Die Reversibilität des Schaltvorgangs konnte durch mehrere Schaltzyklen gezeigt werden.

Um zu testen, ob auch Verbindungen, bei denen die Dreifach-Bindung direkt an den Phenylring gebunden ist, mit der Oberfläche reagieren, wurde die azid-terminierte Oberfläche mit 1-Phenyl-2-(4-ethinylphenyl)diazon (**21**) umgesetzt. Aus dem UV/Vis-Spektrum lässt sich schließen, dass das Azobenzol **21** auf der Oberfläche gebunden ist. In Folge dieser Ergebnisse wurden die Quarzoberflächen mit ethinylsubstituierten Plattenspielern funktionalisiert.

Der Plattenspieler **41** verhält sich bezüglich des Schaltens auf der Oberfläche anders als in Lösung (s. Abb. 5.2). Es ist nach Belichten mit Licht der Wellenlänge 530 nm zwar eine Abnahme der Intensität der Soret-Bande zu beobachten, allerdings fällt diese Abnahme sehr gering aus. Es bildet sich keine neue Bande bei größeren Wellenlängen, wie es in Lösung zu beobachten ist.

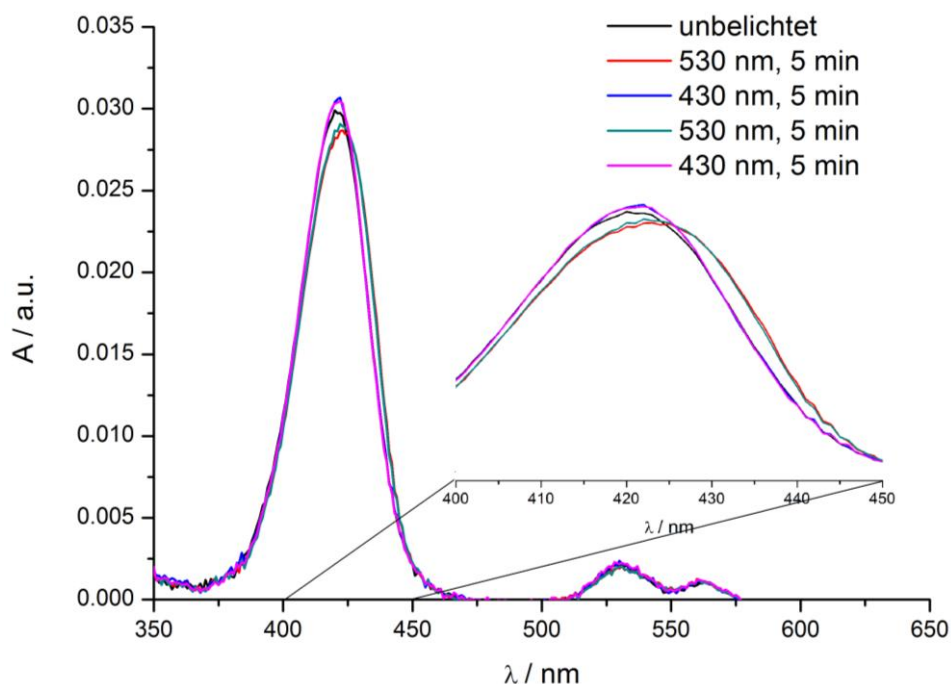
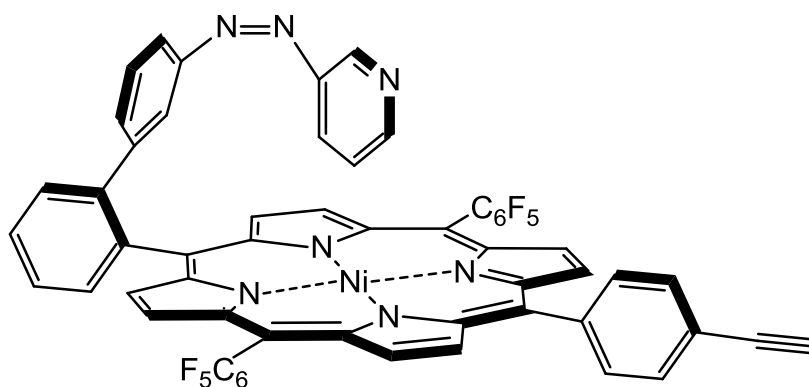


Abb. 5.2: UV/Vis-Spektren des Methoxy-Phenylethynyl-Plattenspiellers **41** auf der Oberfläche vor und nach der Belichtung mit 530 nm bzw. 430 nm.

Ein möglicher Grund für das Ausbleiben der Koordination liegt im fehlenden Platz auf der Oberfläche. Den Azopyridin-Einheiten ist es aufgrund der sterischen Hinderung nicht möglich, die *trans/cis*-Isomerisierung durchzuführen. Eine weitere Erklärung kann die falsche Orientierung des Pyridin-Stickstoffs darstellen (s. Abb. 5.3). Zwar ist es möglich, dass das Azopyridin in das *cis*-Isomer schaltet, allerdings hat sich das Pyridin-Stickstoff-Atom nicht zum Nickel-Atom orientiert und wird somit auch nicht koordiniert.



32

Abb. 5.3: Phenylethynyl-Plattenspieler **32** mit falscher Orientierung des Azopyridins.

Der Versuch, den Plattenspieler auf der Oberfläche zunächst in der Umgebung eines Lösungsmittels nach *cis* zu schalten, um eine Vororientierung zu erleichtern, brachte auch keinen Erfolg. Anschließend sollte im Trockenen wieder nach *trans* und dann zurück nach *cis* geschaltet werden, um diese Vororientierung an Luft zu erhalten. Hier konnte kein positives Ergebnis erzielt werden.

5.1.2 Besetzungsdichte

Um die Konzentration der Azobenzole auf der Oberfläche zu bestimmen, muss zunächst der Extinktionskoeffizient der Moleküle in Lösung bestimmt werden. Dazu werden Lösungen verschiedener Konzentrationen vermessen und die maximale Absorption gegen die Konzentration aufgetragen. Nach dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz ergibt sich eine Gerade, deren Steigung dem Extinktionskoeffizienten entspricht (s. Tab. 5.1).

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad 5.1$$

mit A : Absorption
 ε : Extinktionskoeffizient
 c : Konzentration
 d : Schichtdicke

Tab. 5.1: Extinktionskoeffizienten der Moleküle, mit denen Oberflächen funktionalisiert wurden.

MolekülNr.	π - π^* -Übergang		n - π^* -Übergang	
	λ / nm	ε / L mol ⁻¹ cm ⁻¹	λ / nm	ε / L mol ⁻¹ cm ⁻¹
10	348	20611 ± 79	438	1625 ± 11
11	341	18753 ± 224	438	1339 ± 7
12	352	20786 ± 59	440	1502 ± 11
13	345	22053 ± 1001	435	1544 ± 23
21	334	21670 ± 297	443	1018 ± 11
	SORET-Bande			
32	414	137339 ± 684		
41	414	213040 ± 5082		
39	407	242044 ± 10971 ^[45]		

Durch Umstellen der Gleichung lässt sich mit Hilfe des nun bestimmten Extinktionskoeffizienten die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche bestimmen. Die Einheit des Extinktionskoeffizienten muss in Moleküle pro Fläche umgewandelt werden.^[52] Dafür wird zunächst Liter durch 1000 cm^3 ersetzt, so dass die Einheit des Extinktionskoeffizienten $[\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$ entspricht. Auf der Oberfläche entspricht das Produkt $c \cdot d$ der Variablen s , der Oberflächendichte in der Einheit $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}]$.

$$A = \varepsilon \cdot s \quad 5.2$$

Es gilt die Annahme, dass der Extinktionskoeffizient in Lösung dem auf der Oberfläche entspricht. Zu beachten ist außerdem noch, dass die Quarzoberflächen stets beidseitig funktionalisiert sind, so dass sich für die Besetzungsdichte folgender Ausdruck ergibt:

$$s = \frac{A}{2\varepsilon} \quad 5.3$$

Anschließendes Multiplizieren mit der AVOGADRO-Konstante N_A liefert die Anzahl der einzelnen Moleküle pro Flächeneinheit.

Tab. 5.2: Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit

Nr.	Molekül	Moleküle / cm^2	Å^2 / Molekül
11	1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazon	$3.19 \cdot 10^{14}$	31
13	1-(4-(4-Pentin-1-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazon	$2.16 \cdot 10^{14}$	46
10	1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazon	$3.41 \cdot 10^{14}$	29
12	1-(4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-diazon	$1.51 \cdot 10^{14}$	66
21	1-Phenyl-2-(4-ethinylphenyl)diazon	$1.45 \cdot 10^{14}$	68
32	Ethinylphenyl-Plattenspieler	$0.33 \cdot 10^{14}$	303
41	Methoxy-ethinylphenyl-Plattenspieler	$0.37 \cdot 10^{14}$	270
39	5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)nickel(II)porphyrin	$0.10 \cdot 10^{14}$	1000

Für thiofunktionalisierte Azobenzole auf Gold wurden etwas größere Belegungsdichten gemessen.^[53,54] Die aus den UV/Vis-Spektren berechneten

Besetzungsdichten (s. Tab. 5.2) für die verschiedenen Azobenzole liegen alle in der gleichen Größenordnung. Auch für Octadecyltrichlorsilane,^[55] Silane, welche eine Phenyl-Gruppe tragen^[52] sowie mit anthracenfunktionalisierte Fettsäuren wurden ähnliche Werte bestimmt.^[56] Für größere Moleküle wie z. B. Triazatriangulene wurde auf Goldoberflächen eine Besetzungsdichte von $0.7 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro cm^2 ausgemacht.^[57]

5.2 Kontaktwinkel

Mit der Kontaktwinkelmessung lassen sich durch die Benetzbarkeit Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit ziehen und anhand der Tropfenform auch auf die Oberflächenpolarität. Hydrophile Kopfgruppen zeigen bei Verwendung von Wasser gute Benetzbarkeit und somit kleine Kontaktwinkel, wohingegen hydrophobe Kopfgruppen große Kontaktwinkel ergeben.

Auf den verschiedenen Oberflächen wurde der statische Kontaktwinkel von Wasser untersucht. Die Ergebnisse der Monolagen sind in Tab. 5.3 dargestellt. Die mit „Piranha“-Lösung gereinigte Oberfläche bildet einen sehr geringen, z. T. nicht mehr messbaren Kontaktwinkel (s. Abb. 5.4), was für Hydroxy-Gruppen auch zu erwarten ist.^[58,59] Nach der Funktionalisierung mit 11-Bromundecyltrichlorsilan (**31**) zeigt die Oberfläche hydrophobe Eigenschaften, da sich der Kontaktwinkel zu ca. 86° verändert.^[58,60] Die Substitution durch Azid-Ionen verändert den Kontaktwinkel nur um wenige Grad. Er verringerte sich auf 82° .^[58,61]

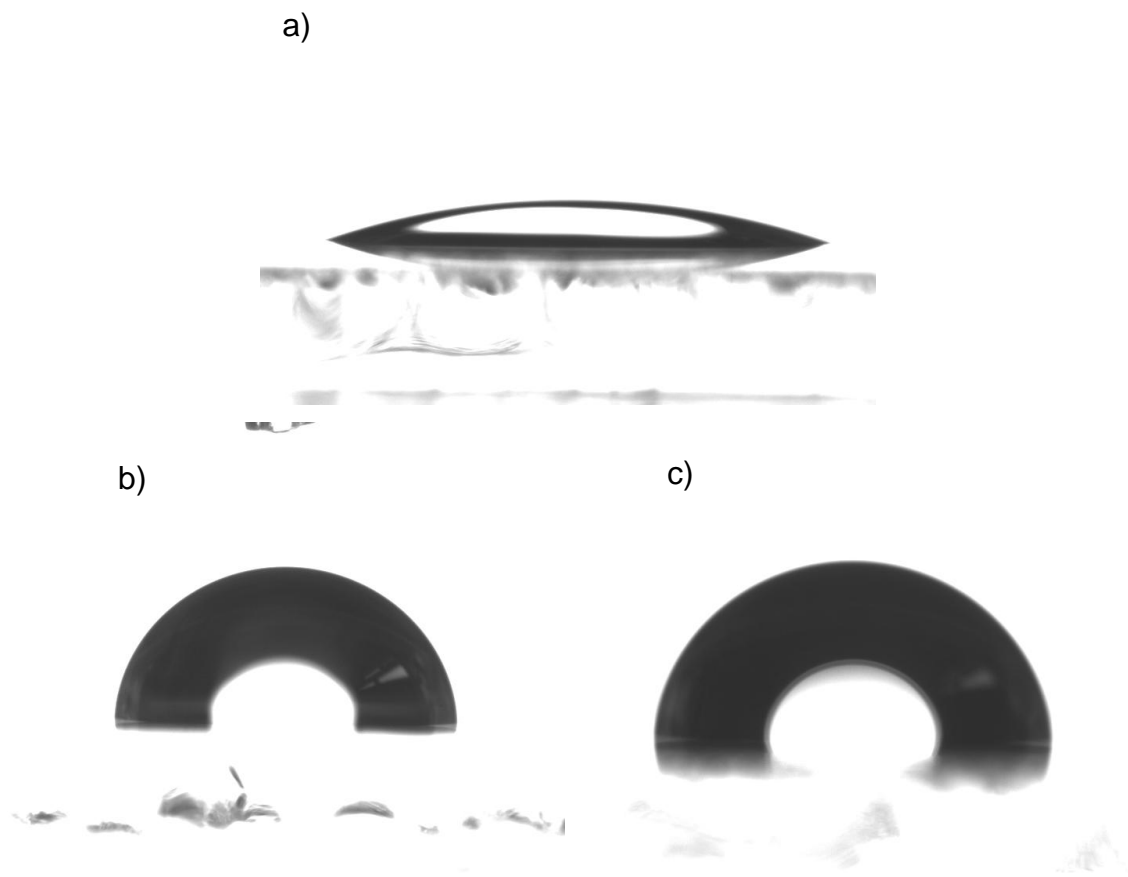


Abb. 5.4: Kontaktwinkelaufnahmen einer gereinigten (a), einer bromterminierten (b) und einer azidterminierten Oberfläche (c).

Die Werte der Benetzungswinkel der azobenzolfunktionalisierten Oberfläche liegen mit Werten von 81° bis 93° im Bereich für vergleichbare Monolagen. Die Belichtung mit Licht der Wellenlänge von 365 nm induziert die *trans*→*cis*-Isomerisierung. Mit der dadurch verbundenen Konfigurationsänderung geht auch eine Änderung des Dipolmomentes einher. Dies sollte zu einer Verkleinerung des Kontaktwinkels führen. Für die meisten azobenzolfunktionalisierten Oberflächen konnten durch UV-Licht initiierte Kontaktwinkeländerungen von weniger als 10° erreicht werden.^[62,63] Wie aus Tab. 5.3 hervorgeht, sind die Änderungen des Kontaktwinkels gegenüber der unbelichteten Oberfläche gering und lassen daher keinen Rückschluss auf das Schaltverhalten zu.

Tab. 5.3: Kontaktwinkel der funktionalisierten Oberflächen vor und nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm.

Molekül	Winkel	Nach Belichtung mit 365 nm
OH	< 5°	-
Br	86°	-
N ₃	82°	-
10	92°	83°
11	81°	87°
12	85°	78°
13	93°	77°

5.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) wurden am Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel durchgeführt. Dazu wurden Silicium(111)-Oberflächen während des ersten Reinigungsschrittes, dem RCA-Verfahren, mit einer dünnen Siliciumdioxidschicht überzogen. Auf so präparierten Oberflächen kann die Funktionalisierung nun analog zur Quarzoberfläche durchgeführt werden. Vor der Messung wurden die Siliciumoberflächen erhitzt und durch einen Kohlenstoffdioxid-Strom gereinigt. Die AFM-Messungen wurden im non-contact mode durchgeführt. Die AFM-Aufnahmen von frisch präparierten Oberflächen zeigen, dass die Monolagen sehr homogen und gleichmäßig gebildet wurden (s. Abb. 5.5). Es waren weder Löcher noch Einschnitte erkennbar.

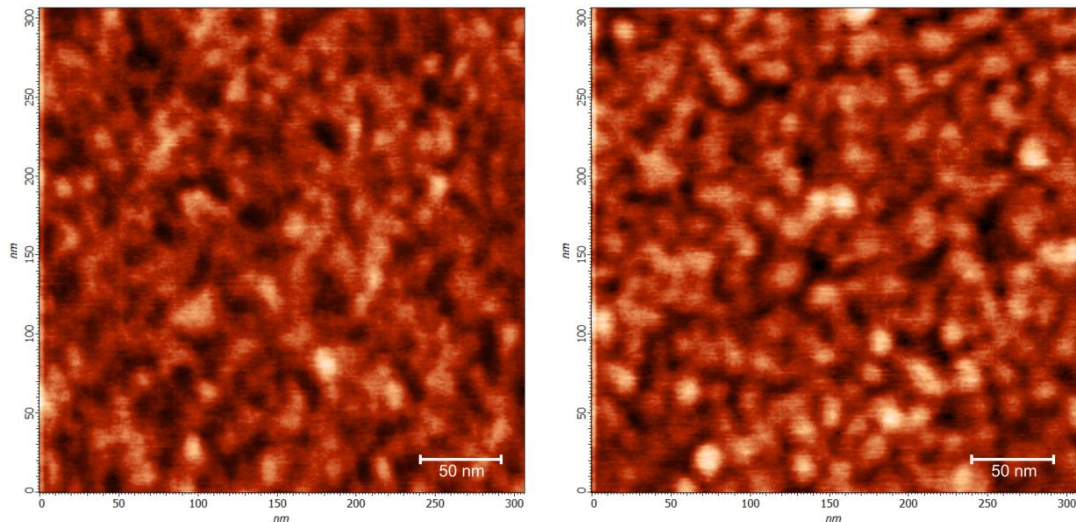


Abb. 5.5: Charakteristische AFM-Aufnahmen von brom- (links) und azidterminierten (rechts) Oberflächen (300x300 nm).

Betrachtet man großflächigere Aufnahmen der azidterminierten Oberfläche, so sind deutlich weiße Flecken zu erkennen (s. Abb. 5.6). Diese sind vermutlich Staubanhaftungen, die auch durch die Behandlung mit dem Kohlenstoffdioxid-Strahl nicht zu entfernen waren. Es kann hier zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem dipolaren Azid und dem Staubkorn gekommen sein.

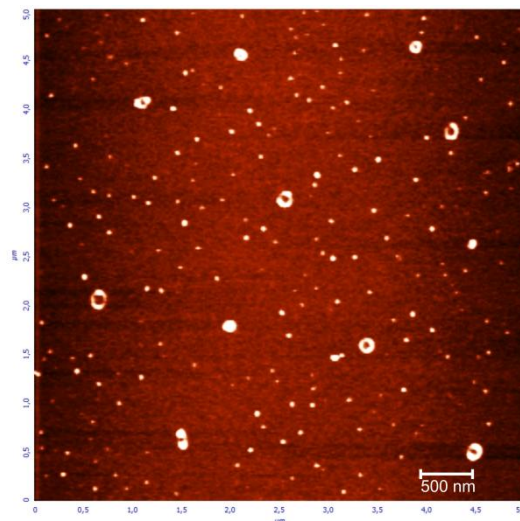


Abb. 5.6: AFM-Aufnahme einer $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ azidterminierten Oberfläche mit deutlich erkennbaren Verunreinigungen.

Die Werte für die quadratische Rauheit (root-mean-square (rms) roughness) betragen für die Brom-Oberfläche 1.9 \AA und für die Azid-Monolage 2.1 \AA auf einer Scanfläche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Die Aufnahmen von azobenzolfunktionalisiertem Silicium zeigen ebenfalls gleichmäßig aussehende Oberflächen (s. Abb. 5.7). Hier beträgt die quadratische Rauheit für **13** 1.6 Å, für **10** 1.4 Å und für **11** 0.9 Å.

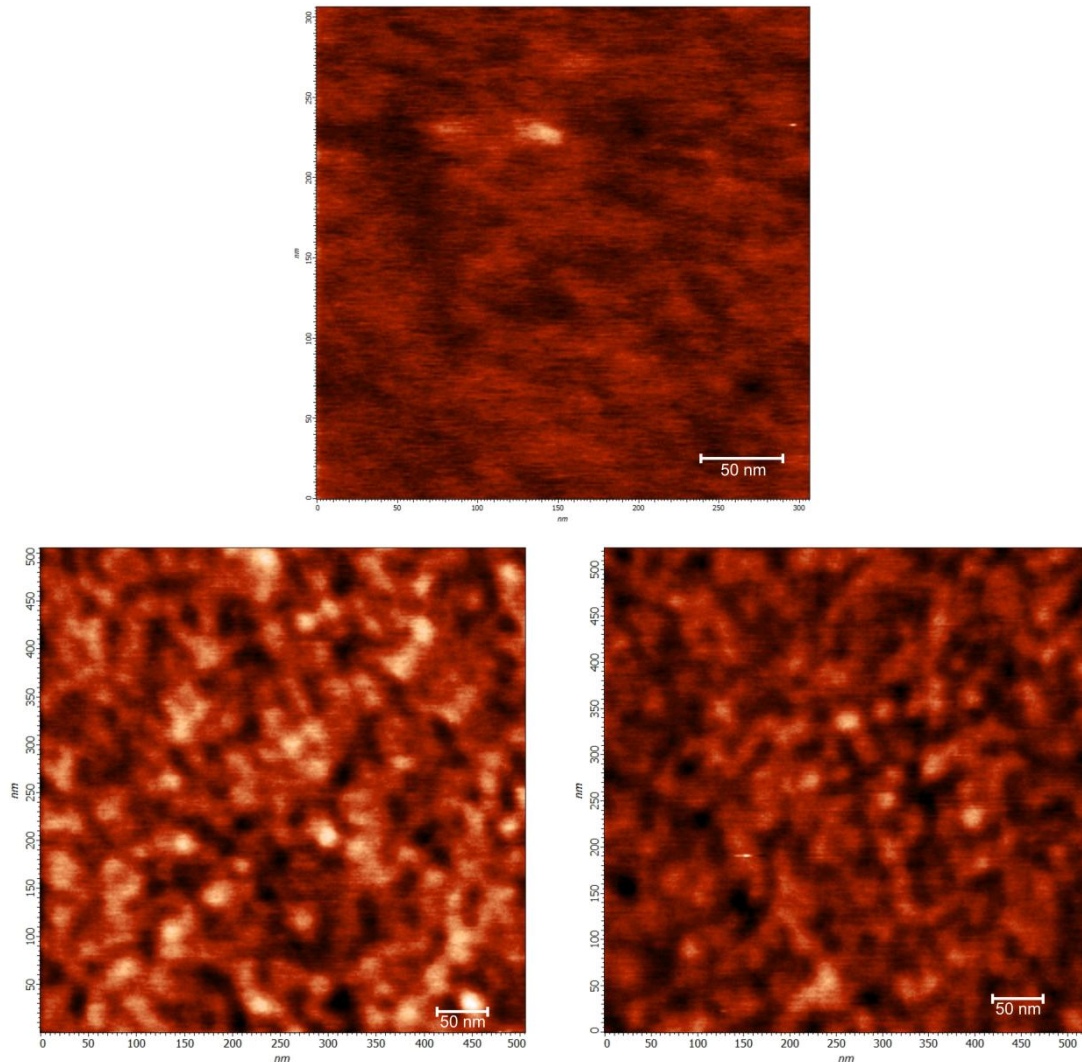


Abb. 5.7: AFM-Aufnahmen von verschiedenen Azobenzol-Derivaten auf Silicium(111)-Oberflächen: **11** (oben, $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}^2$), **13** (unten links, $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$) und **10** (unten rechts, $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$).

5.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Elementzusammensetzung von Oberflächen kann durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) zerstörungsfrei bestimmt werden. Dabei werden durch Einwirkung von Röntgenstrahlen auf die Probe kernnahe Elektronen emittiert. Aus der kinetischen Energie dieser Elektronen kann auf die Bindungsenergie geschlossen werden. Diese ist charakteristisch für jedes Atom.

Die Messungen der folgenden Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit von ULRICH (Arbeitskreis Prof. HERGES) mit Dr. STRUNSKUS (Arbeitskreis Prof. FAUPEL, Technische Fakultät der Universität Kiel) durchgeführt. Die Messungen wurden an oxidierten und funktionalisierten Si(111)-Oberflächen vorgenommen. Die XPS Messungen wurden für das trifluormethylsubstituierte Azobenzol **12** an der HE-SGM Beamline und für den Plattenspieler **41** sowie die Azid- und Bromterminierten Oberflächen an der PM-4 Beamline des Synchrotronspeicherrings BESSY II in Berlin aufgenommen. Die HRXPS-Spektren wurden in normaler Emissionsgeometrie bei Photonenenergien von 200 eV für Br 3d, 350 eV für C 1s, 400 eV für N 1s, 700 eV für F 1s und 1050 eV für Ni 2p aufgenommen.

Für die azid- und bromterminierten Oberflächen wurde zunächst jeweils ein Übersichtsspektrum aufgenommen (s. Abb. 5.8a). Zu erkennen sind darin die Signale für Sauerstoff (O 1s, 535 eV), Kohlenstoff (C 1s, 287 eV), Silicium (Si: 2s, 153 eV, 2p, 101 eV), Stickstoff (N 1s, 403 eV) und Brom (Br 3d, 70 eV). Die Messung im Bereich des Br 3d Signals auf der bromterminierten Oberfläche zeigt bei 70 eV das Br 3d_{5/2} Signal (s. Abb. 5.8b). Die Schulter bei 71 eV ist dem Br 3d_{3/2} zuzuordnen. Der Peak bei 74 eV wird durch AUGER-Elektronen verursacht. Die Silylierung der Oberfläche mit 11-Bromoundecyltrichlorosilan ist somit erfolgreich. Die Aufnahme der azidterminierten Oberfläche zeigt in diesem Bereich keine Signale (s. Abb. 5.8b, rote Linie), somit kann gezeigt werden, dass die nucleophile Substitution von Azid auf der Oberfläche quantitativ verlaufen ist.

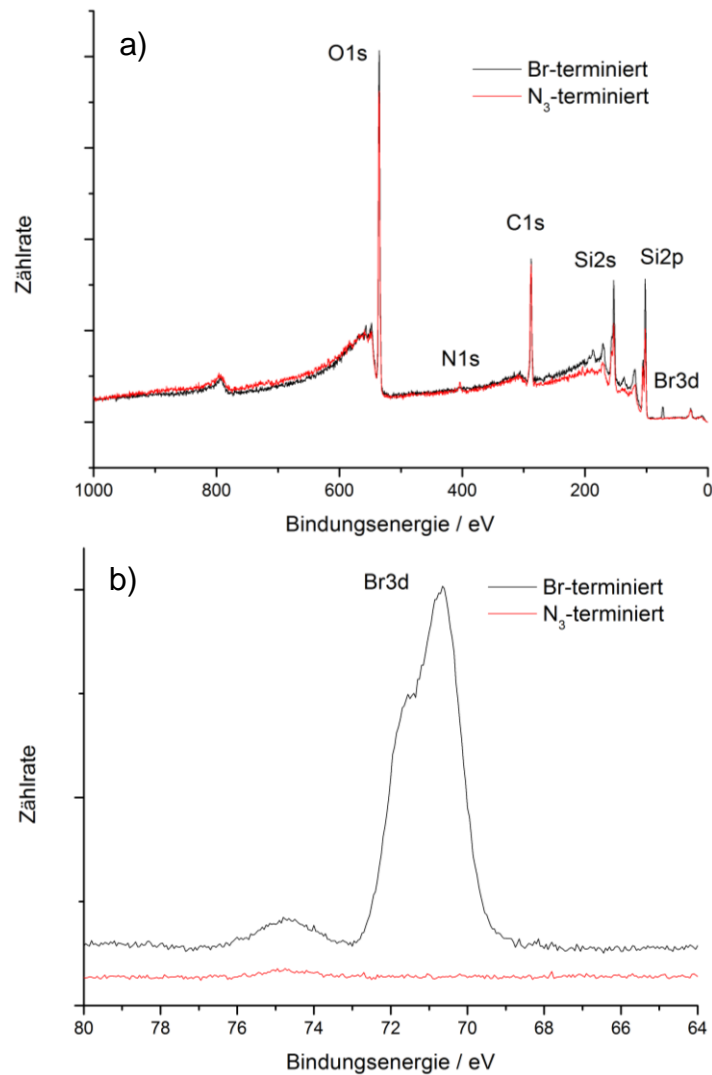


Abb. 5.8: XPS-Spektren von brom- (schwarz) und azidterminierten (rot) Oberflächen, a) Übersichtsspektrum, b) Bereich um das Br 3d-Signal.

Die XPS-Messungen der trifluormethylsubstituierten Azobenzoloberfläche zeigten die für die chemische Zusammensetzung erwarteten Signale. Für Kohlenstoff wurde bei 285 eV ein Signal für C 1s beobachtet (s. Abb. 5.9b). Das Signal erscheint zwar als Singulett, durch die Asymmetrie des Signals lassen sich aber mehrere Kohlenstoff-Spezies darunter vermuten. Das Signal des fluorierten Kohlenstoffatoms ist von den übrigen entkoppelt und erscheint bei 293 eV. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ist durch die partielle positive Ladung des Kohlenstoffatoms zu erklären. Auch das Stickstoff N 1s-Signal bei 400 eV ist kein Singulett (s. Abb. 5.9c). Hier sind auch mehrere Stickstoff-Spezies enthalten. Die Messungen des Fluor-Signals ergaben für F 1s ein Singulett-Signal bei 689 eV (s. Abb. 5.9d).

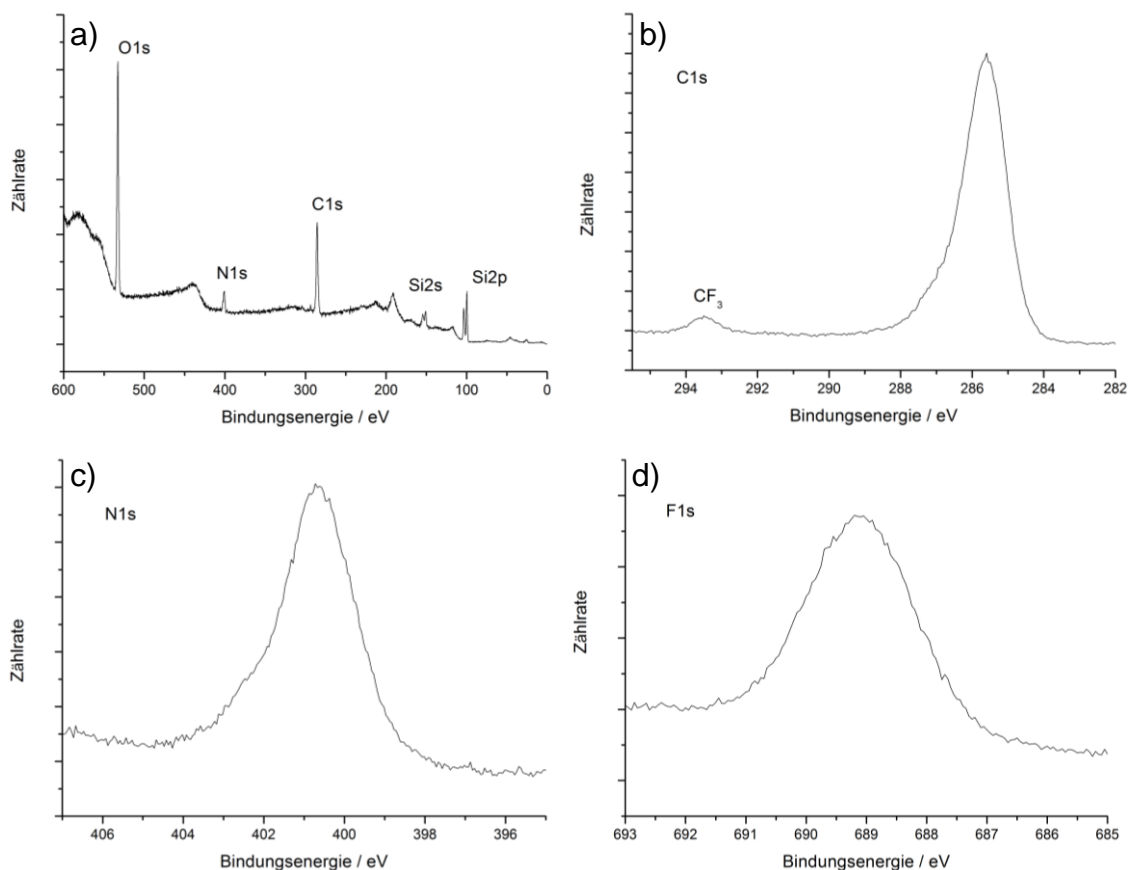


Abb. 5.9: XPS-Messungen von **12** auf Silicium(111), a) Übersichtsspektrum, b) C 1s-Spektrum, c) N 1s-Spektrum, d) F 1s-Spektrum.

Für den Methoxy-Phenylethinyl-Plattenspieler **41** ergaben die XPS-Messungen der chemischen Struktur entsprechende Signale. Für Kohlenstoff wurden zwei Signale für C 1s gefunden. Das kleine Signal bei 288 eV ist den fluorierten, aromatischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Das große Signal bei 285 eV sieht aus wie ein Singulett, enthält aber verschiedene Kohlenstoff-Spezies (s. Abb. 5.10b). Das N 1s-Signal erscheint nicht ganz eindeutig. Es sind zwei Signale bei 405 eV und 401 eV, sowie eine Schulter bei 399 eV zu erkennen (s. Abb. 5.10c). Das Signal bei 401 eV ist den Stickstoffatomen zuzuordnen. Das Signal bei 405 eV ist nicht genau zu erklären. Da es zu größeren Bindungsenergien verschoben ist, müsste es sich um eine positive Stickstoff-Spezies handeln. Es kann sich bei diesem Signal aber auch um einen AUGER-Peak oder um einen Oberflächeneffekt handeln. Um dieses Signal eindeutig zuzuordnen zu können, müssen weitere Messungen vorgenommen werden. Kongruent zu nur einer im Molekül vorhandenen Fluorspezies wird für das F 1s Signal ein symmetrisches Singulett erhalten (s. Abb. 5.10d). Die Ni 2p_{1/2} und

Ni $2p_{3/2}$ Signale sind sehr gering (s. Abb. 5.10e). Aufgrund der geringen Oberflächenbelegung ist die Anzahl an Nickel(II)-Atomen auf der Oberfläche sehr begrenzt (vgl. Tab. 5.2). Ein weiterer Grund für die intensitätsschwachen Signale ist die inhärente Problematik von Nickelatomen, die von Liganden umgeben sind. Bei Messungen mit Synchrotronstrahlung wird sehr oberflächenempfindlich gemessen, so dass Nickelatome, die in der Schicht eingebaut vorliegen, nicht erfasst werden können.

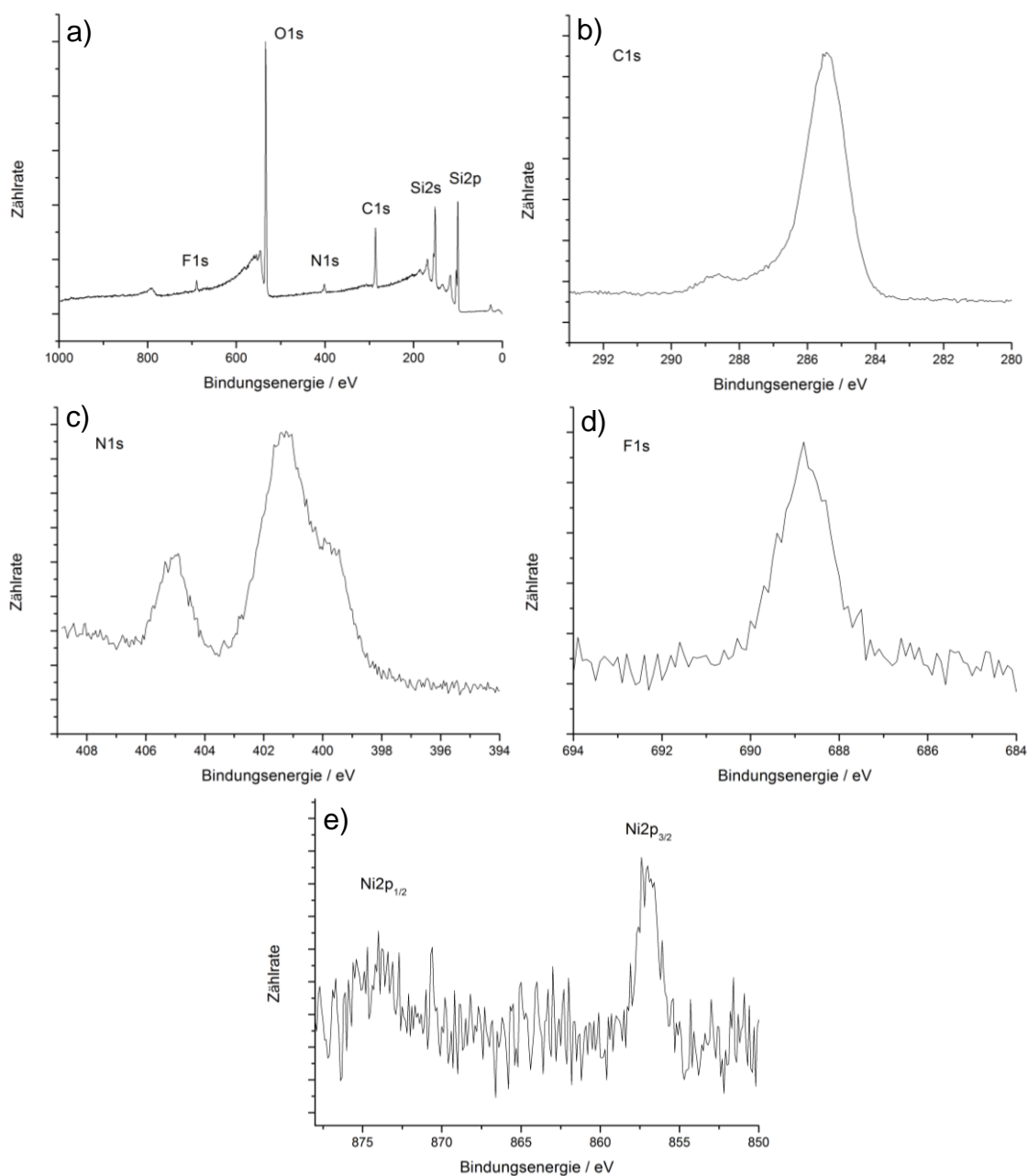


Abb. 5.10: XPS-Spektren des Methoxy-Phenylethynyl-Plattenspielers **41** a) Übersichtsspektrum, b) C 1s-Spektrum, c) N 1s-Spektrum, d) F 1s-Spektrum, e) Ni 2p-Spektrum.

5.5 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near-edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS) ist eine Methode zur Untersuchung der unbesetzten Niveaus in Atomen und Molekülen. Dabei werden durch Einstrahlung von Röntgenstrahlen Elektronen in höhere, unbesetzte Niveaus angeregt. Durch winkelabhängige Messungen kann die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche bestimmt werden. Die Detektion erfolgt über freigesetzte AUGER-Elektronen. Diese Methode erlaubt die Messung der Orientierung von Molekülen auf Oberflächen.

Die NEXAFS-Spektroskopie Messungen wurden für das trifluormethylsubstituierte Azobenzol an der HE-SGM Beamline und für den Plattenspieler an der PM-4 Beamline am Synchrotronspeicherring BESSY II in Berlin durchgeführt. Die Spektrenaufnahme wurde an der C K α -Kante im Modus mit partieller Elektronenausbeute mit einer Gegenspannung von -150 V, für die N K α -Kante mit einer Gegenspannung von -250 V und für die Ni L-Kante mit einer Gegenspannung von -1050 V gemessen. Es wurde linear polarisiertes Licht mit einem Polarisationsfaktor $P = 91\%$ verwendet. Die Energieauflösung betrug 0.40 eV. Der Einfallswinkel des Lichtes wurde von 90° zu 30° variiert. Die Rohdaten wurden auf den eintreffenden Photonenfluss normiert durch Division durch ein Spektrum einer reinen Silicium-Probe. Die Energieskala wurde auf die σ^* Resonanz von Au 4f referenziert.

An der azobenzolfunktionalisierten Oberfläche wurden Messungen an der Kohlenstoff K α - und der Stickstoff K α -Kante durchgeführt. Für die Kohlenstoff K α -Kante konnte ein repräsentatives Kohlenstoff-Spektrum gemessen werden (s. Abb. 5.11a). Bei Messungen aus fünf verschiedenen Winkeln konnte keine Winkelabhängigkeit festgestellt werden. Somit können keine Rückschlüsse auf die Orientierung formuliert werden. Das kann zum einen an der statistischen Orientierung der einzelnen Moleküle liegen, bei der sich die unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle mitteln, zum anderen könnten die Moleküle ungünstig zur Oberfläche geneigt sein. Ein für NEXAFS-Messungen ungünstiger Winkel ist der sog. magische Winkel von ca. 54° , bei dem keine Orientierung festgestellt werden kann.^[64] Die Messung der Stickstoff K α -Kante zeigte für den π^* -Übergang drei Signale, von denen das erste Signal durch

Vergleichsmessungen den Stickstoffatomen der Azo-Gruppe zugeordnet werden kann (s. Abb. 5.11b). Die beiden anderen Signale gehören zu der Triazol-Gruppe. Auch an dieser Kante konnte keine Orientierung gemessen werden. Das System wurde auch *in situ* mit 365 nm belichtet, allerdings konnte auch nach dem Schalten keine Orientierung festgestellt werden. Durch Multi-Schicht-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass das Substrat keinen Einfluss auf das System ausübt, da die Vergleichsmessungen konsistent zu denen aus der Monolage waren.

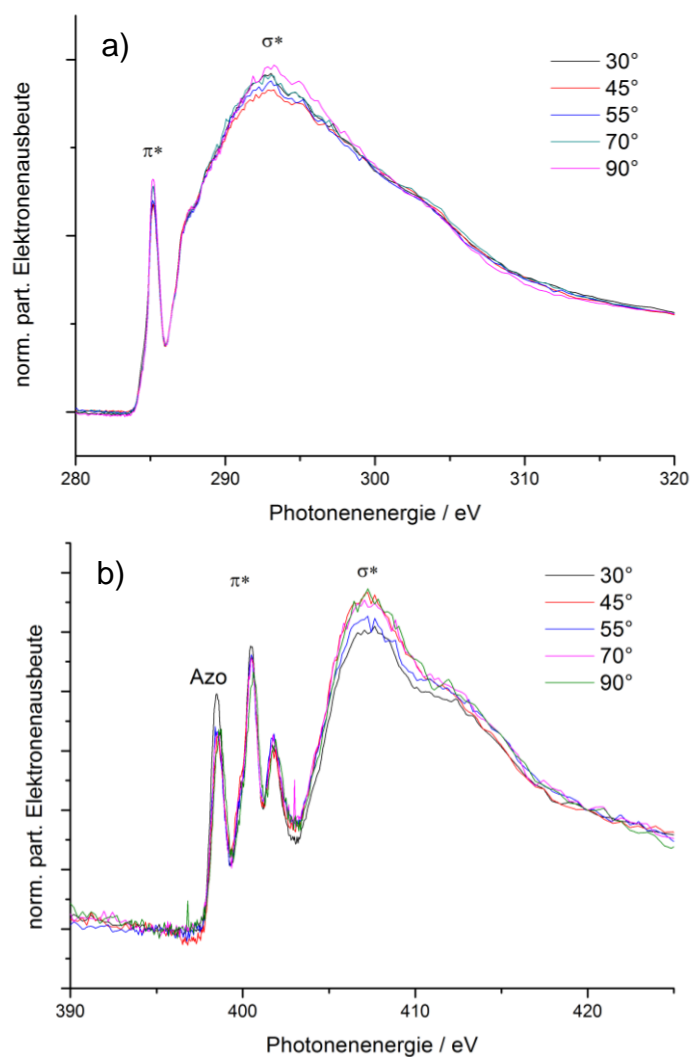


Abb. 5.11: Winkelabhängige NEXAFS-Messungen von **12** auf Silicium(111), a) Kohlenstoff K α -Kante, b) Stickstoff K α -Kante.

Auch an dem Methoxy-Phenylethynyl-Plattenspieler **41** auf Silicium wurden NEXAFS-Messungen durchgeführt. An der Nickel L-Kante konnte ein Nickel-Signal beobachtet werden. Bei 869 eV ist das Signal für die Ni2p $_{1/2}$ und bei 852 eV das für Ni2p $_{3/2}$ zu erkennen (s. Abb. 5.12a). Nach dem Belichten der

Probe mit 530 nm waren in den Spektren keine Unterschiede zu erkennen (s. Abb. 5.12b). Normalerweise wäre eine andere Aufspaltung als Ergebnis der Koordination zu erwarten gewesen.^[65] Für dieses Verhalten kann es mehrere Gründe geben. Die Probe kann durch mehrere Einflüsse bereits zurück geschaltet sein. So kann durch sekundäre Elektronen die Rückisomerisierung initiiert werden, die durch den auf die Probe gerichteten Strahl erzeugt werden. Da die Belichtung der Probe nicht *in situ* erfolgte und zwischen der Bestrahlung und der Messung ca. 1 h verging, kann das *cis*-Isomer auch thermisch zurückschalten. Wie schon im UV/Vis-Spektrum (vgl. Abb. 5.2) zu beobachten war, zeigt sich auf der Oberfläche nur geringes Schaltverhalten. Dieses kann wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben durch eine falsche Orientierung des Pyridinringes zum Nickel-Atom bedingt sein. Vergleichsspektren der Multilage zeigen auch kein Schaltverhalten, was auf sterische Hinderungen im Festkörper zurückzuführen ist.

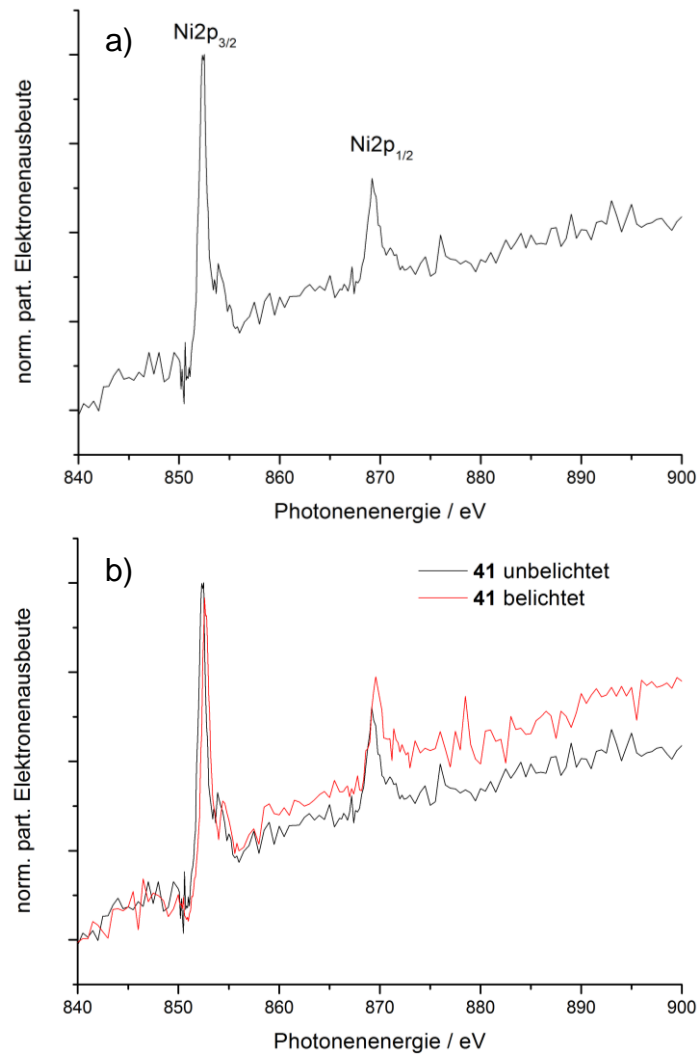


Abb. 5.12: NEXAFS-Messungen der Nickel L-Kante einer mit Methoxy-phenylethynyl-Plattenspieler **41** funktionalisierten Oberfläche, a) Nickel L-Kante des *trans*-Isomers mit den Signalen für Ni2p_{3/2} und Ni2p_{1/2}, b) Spektren der unbelichteten (schwarz) und der belichteten (rot) Verbindung.

5.6 Röntgenreflektometrie (XRR)

Um die strukturellen Eigenschaften der Monolagen zu erfahren, wurden an diesen Röntgenreflektometrie- (engl. X-ray reflectivity, XRR) Messungen durchgeführt. Diese wurden an der Beamline X18A, National Synchrotron Light Source (NSLS), Brookhaven National Laboratory, USA von EVMENENKO durchgeführt. Dabei werden Röntgenstrahlen von einer Oberfläche reflektiert, um dann die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlen zu messen. Die normierten Reflektometriedaten (R/R_F) sind in Abb. 5.13 gezeigt. Die durchgehenden Linien stellen die besten Fits dar.

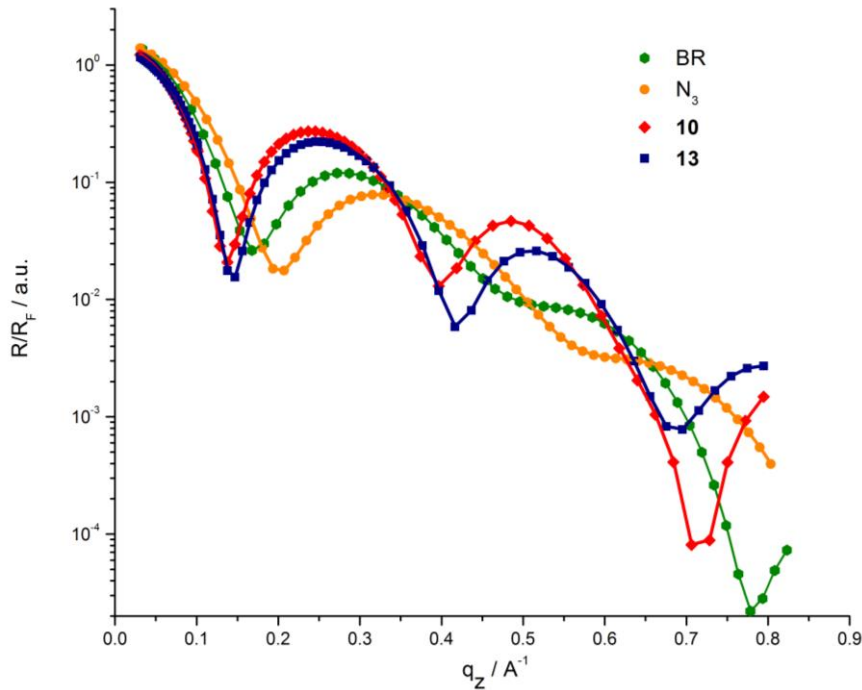


Abb. 5.13: Charakteristische normierte Synchrotron-XRR Daten für die Oberflächen Br, N₃, **10** und **13**.

In Tab. 5.4 sind die Messergebnisse zusammengefasst. Die Elektronendichte (ρ) ist für alle Monolagen näherungsweise $0.41 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, mit einer Schichtdicke (T) von 15-23 \AA . Die Molekülfläche verändert sich bei der Reaktion von Bromid zu Azid nicht, was eine vollständige Substitution bezeugt. Dabei verringert sich die Schichtdicke geringfügig. Die Funktionalisierung der Oberfläche via Click-Chemie wird ebenfalls durch die Zunahme der Molekülfläche von 22 \AA auf 55 \AA angezeigt. Für Stilbene wird eine Fläche von ca. 50 \AA erwartet.^[66]

Tab. 5.4: Strukturelle Parameter für die Monolagen Br, N₃, **10**, **13** auf Silicium-Oberfläche

	$\rho_{\text{Film}} / \text{e}\text{\AA}^{-3}$	$\sigma_{\text{Film-Luft}} / \text{\AA}$	$T_{\text{Film}} / \text{\AA}$	Footprint / \AA^2	$N_s / \text{Moleküle}\cdot\text{cm}^{-2}$
Br	0.41	9.2	18	22	$4.5 \cdot 10^{14}$
N ₃	0.43	8.1	15	22	$4.6 \cdot 10^{14}$
10	0.42	6	23	55	$1.8 \cdot 10^{14}$
13	0.41	6	22	55	$1.8 \cdot 10^{14}$

5.7 Schichtdickenbestimmung

Mit den oben genannten Messmethoden lässt sich auch die Schichtdicke von Monolagen bestimmen. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

wird die Schichtdicke über die Abschwächung der Intensität eines Signals der reinen Oberfläche gegenüber der Abschwächung des Signals der funktionalisierten Oberfläche bestimmt. Bei der Röntgenreflektometrie (XRR) ergibt sich aus der winkelabhängigen Reflexion von Röntgenstrahlen die Dicke. Eine weitere, häufig verwendete Methode ist die Ellipsometrie. Dabei wird die Änderung von polarisiertem Licht bei Reflexion an einer Oberfläche gemessen. Dafür muss allerdings der Brechungsindex der Probe bekannt sein. Die Messung von XRR und Ellipsometrie erfolgten auf oxidierten Silicium(111)-Oberflächen. Für die XPS-Messungen wurden ITO-Oberflächen mit den entsprechenden Molekülen funktionalisiert. Diese XPS-Messungen wurden am Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel durchgeführt.

Wie aus Tab. 5.5 hervorgeht, stimmen die gemessenen Daten von XPS und XRR gut überein. Die Differenz zwischen der berechneten und der experimentell bestimmten Schichtdicke für die brom- und azidfunktionalisierten Monolagen weichen nicht stark voneinander ab. Der Unterschied zwischen der berechneten und der ermittelten Schichtdicke der azobenzolfunktionalisierten Monolagen weist darauf hin, dass die Moleküle geneigt auf der Oberfläche stehen, da die erwartete Dicke (berechnet) viel größer ist als die experimentell bestimmten Werte. Der hohe XPS-Wert für das Azobenzol **11** konnten leider nicht durch eine XRR-Messung bestätigt werden, so dass hier keine Aussage über die Richtigkeit des Wertes getroffen werden kann. Auch können Verunreinigungen der Proben nicht ausgeschlossen werden, da diese an der Luft gelagert wurden.

Tab. 5.5: Gemessene und berechnete Schichtdicken der verschiedenen Monolagen. Die berechneten Schichtdicken beziehen sich auf den Abstand zwischen dem Siliciumatom und dem entsprechenden Endatom.

	XPS	XRR	Ellipsometrie	berechnet
	Å	Å	Å	Å
Br	17	18	8	15
N ₃	16	15	13	17
10	21	23	12	36
13	24	22	12	33
11	33	-	11	31

Die Ergebnisse der Ellipsometrie-Messung fallen gegenüber den beiden oben beschriebenen Messmethoden kleiner aus. Dadurch, dass die Oberfläche nicht dicht gepackt mit Azobenzol-Molekülen ist, sondern Freiräume zwischen diesen sind, wird nur eine mittlere Schichtdicke gemessen. Auch wurde bei dieser Messmethode der charakteristische Brechungsindex der einzelnen Substanzen nicht bestimmt. Es wurde für den Brechungsindex ein fester Wert für organische Substanzen von $n = 1.50$ angenommen.^[67]

6 Nucleophile Substitution als neue Click-Chemie

6.1 Click-Chemie

Das Konzept der Click-Chemie, welches von SHARPLESS^[21] eingeführt wurde, wird oft auf die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin reduziert.^[68] Mittlerweile wurden viele neue Reaktionen entwickelt, die die von SHARPLESS aufgestellten Kriterien für Click-Reaktionen erfüllen.^[69-71] Dazu gehört neben einer Vielzahl an kupferfreien Azid-Alkin-Cycloadditionen^[72,73] die radikalische Addition von Thiolen an Alkene.^[74-76] Sie zeichnet sich unter anderem durch eine hohe Reaktivität und ein breites Spektrum an verfügbaren Reagentien aus. Die Anwendung ohne Inertbedingungen macht sie zu einer vielversprechenden Synthese für organische Verbindungen. Auch weitere Cycloadditionen wie die Reaktion von Tetrazinen mit Alkenen^[77] oder Anthracen mit Maleimid^[78] erfüllen die Kriterien der Click-Reaktionen. Eine weitere interessante Möglichkeit der Click-Chemie ist die nucleophile Substitution an pentafluorsubstituierte Aromaten mit Aminen oder Thiolen. In diesem Fall wird die Labilität von *para*-Fluorsubstituenten gegenüber nucleophiler Substitution genutzt. Eine Vielzahl von Reaktionen zwischen Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrinen und primären Aminen ist bereits bekannt.^[79-84] Daneben können auch sekundäre Amine,^[85] Hydroxy-Gruppen^[84,86] oder Thiole^[87] substituiert werden. Bei diesen Reaktionen werden für die Umsetzung allerdings hohe Temperaturbedingungen benötigt. Es ist bekannt, dass die Zugabe einer Base die Nucleophilie des Stickstoff- oder eines Sauerstoff-Atoms erhöht und die Reaktion somit bei Raumtemperatur ablaufen kann.^[88] FUJI *et al.*^[89] haben gezeigt, dass aber nicht jede Pentafluorphenyl-Verbindung für diese Synthese geeignet erscheint. Bei der Reaktion von Imidazol mit verschiedenen Pentafluorbenzolen kann beobachtet werden, dass der sechste Substituent auch einen elektronenziehenden Effekt ausüben muss, um eine Substitution zu ermöglichen.

Um auch bei mildereren Reaktionsbedingungen arbeiten zu können, wurden kinetische Untersuchungen an einer Modellverbindung, 2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl (**2**), durchgeführt. Als reaktive Nucleophile wurden Azetidin (**42**), Pyrrolidin (**43**) und Piperidin (**44**) verwendet.

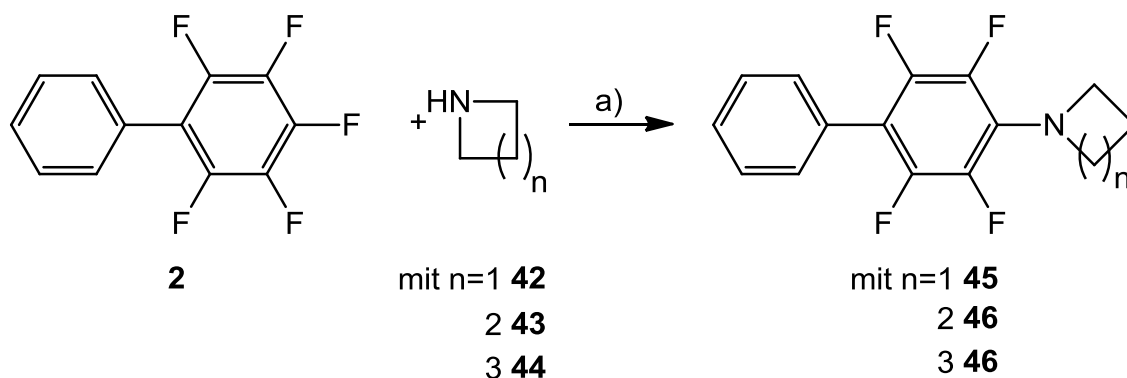


Abb. 6.1: Nucleophile Substitution am Aromaten durch sekundäre Amine, a) THF, 20 °C.

Von den cyclischen Aminen wird erwartet, dass sie eine größere Reaktivität in Bezug auf eine nucleophile Substitution aufweisen. So ist bekannt, dass 3-Hydroxymethyl-3-phenylazetidin bereits durch Extraktion mit Ethylacetat eine Acetylierung eingeht.^[90] Es wurde angenommen, dass die ungewöhnlich hohe Reaktivität entweder durch die Beteiligung der Hydroxygruppe oder durch die Einschränkung im CNC-Bindungswinkel bedingt ist. MEINWALD *et al.*^[91] konnten zeigen, dass die erhöhte Nucleophilie durch eine geringere Einschränkung in der Bildung des Übergangszustands zustande kommt. Die Zunahme des s-Charakters des freien Elektronenpaars im Stickstoff-Atom ist von geringerer Bedeutung. Auch wenn der pK_a -Wert aufgrund der CNC-Bindungswinkelbeschränkung abnimmt, nimmt die Nucleophilie zu. Daher ist zu erwarten, dass für die cyclischen Amine Azetidin (**42**), Pyrrolidin (**43**) und Piperidin (**44**) abnehmende Geschwindigkeitskonstanten mit Zunahme der Ringgröße eintreten.

Als Fluorkomponenten wurden neben 2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl (**2**) auch 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol verwendet. Als sekundäre Amine standen Azetidin (**42**), Pyrrolidin (**43**), Piperidin (**44**) sowie Diethylamin zur Verfügung. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Halbwertszeit wurde die Pentafluorphenyl-Komponente vorgelegt und in deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Amin-Komponente wurde nach der Messung einer

„Blindprobe“ hinzu gegeben und erneut gemessen ($t = 0$). Das Spektrum der Ausgangsverbindung (Abb. 6.2) weist drei Signale auf. Bei -144.7 ppm erscheint das Signal für die Fluoratome in *ortho*-Position. Das *meta*-Fluoratom gibt ein Signal bei -164.7 ppm, und bei -158.4 ppm erscheint das Signal des *para*-Fluoratoms. Das Integralverhältnis *ortho* : *meta* : *para* von 2:2:1 stimmt mit dem erwarteten Verhältnis überein.

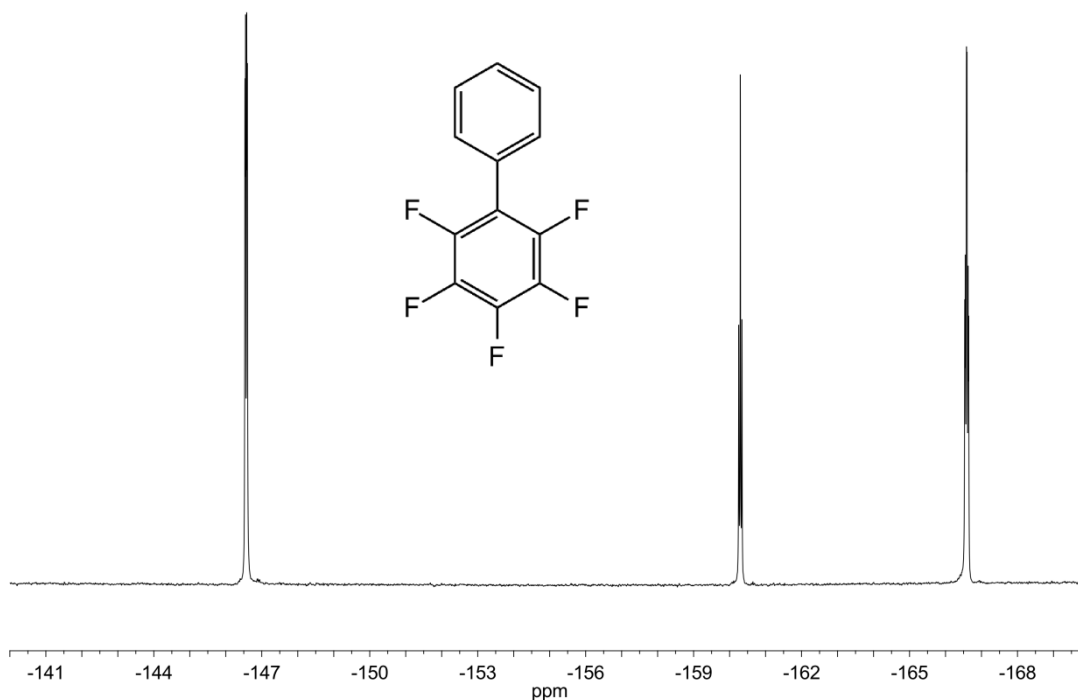


Abb. 6.2: ^{19}F -NMR-Spektrum von 2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl (**2**).

Um die Reaktionsgeschwindigkeit und die Halbwertszeit zu bestimmen, wurde die Amin-Komponente einmal im gleichen Verhältnis und einmal im dreifachen Überschuss zugegeben. Im Folgenden werden die Ergebnisse einzeln betrachtet.

6.2 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Halbwertszeit

6.2.1 Reaktion 2. Ordnung mit ungleichen Anfangskonzentrationen

Bei der nucleophilen Substitution am Aromaten handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung, so dass für den allgemeinen Fall einer Reaktion zwischen A und B ($[B] > [A]$) gilt:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit gegeben durch:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B] \quad 6.2$$

Da zu Reaktionsbeginn die Reaktanden mit unterschiedlicher Anfangskonzentration vorliegen, muss die Umsatzvariable x eingeführt werden. Unter der Beachtung, dass $d[A] = -dx$, kann die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung wie folgt formuliert werden:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x) \quad 6.3$$

Nach Variablentrennung und Integration ergibt sich für die Reaktion 2. Ordnung

$$\ln \frac{[B]}{[A]} = k \cdot t \cdot ([B]_0 - [A]_0) + \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} \quad 6.4$$

Durch die Auftragung von $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \cdot \left(\ln \frac{[B]}{[A]} - \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} \right)$ gegen die Zeit t ergibt sich aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante k .

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 6.3) ist zu beobachten, dass die drei Fluor-Signale von 2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl bei -144.7 (*ortho*), -158.4 (*para*) und -164.7 ppm (*meta*) in ihrer Intensität abnehmen und zwei neue Signal bei -148.5 und -164.6 ppm entstehen.

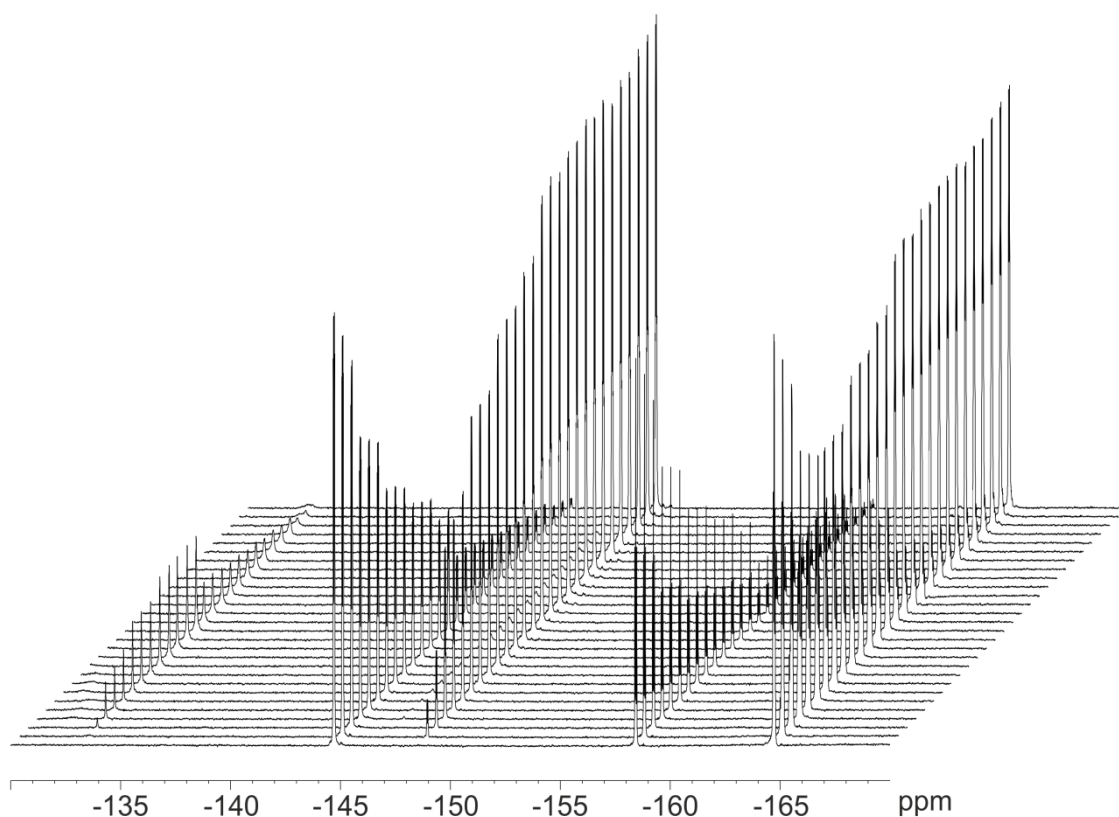


Abb. 6.3: Zeitliche ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktion von Pentafluorbiphenyl **2** mit Azetidin (**42**).

Eine weitere Auffälligkeit ist das Entstehen eines Singulett bei -133.2 ppm, welches zunächst zunimmt und nach Erreichen eines Maximums nach ca. 4.1 d wieder abnimmt.

Aus den Integralen der *ortho*-Signale lässt sich das Verhältnis von Edukt (-144.7 ppm) zu Produkt (-148.5 ppm) bestimmen und somit auch die Konzentrationen. Die Auftragung $[A]_t$ gegen die Zeit t zeigt einen exponentiellen Verlauf der Abnahme des Edukts.

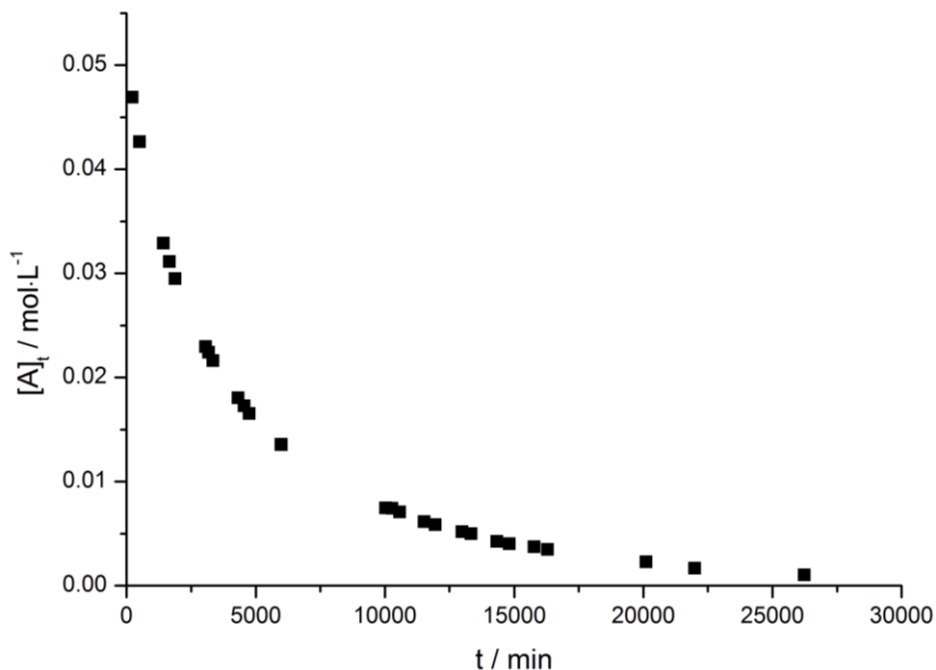


Abb. 6.4: Exponentieller Abfall der Konzentration des Produkts **45**.

Durch Auftragen nach Gleichung 6.4 ergibt sich eine Gerade, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante darstellt.

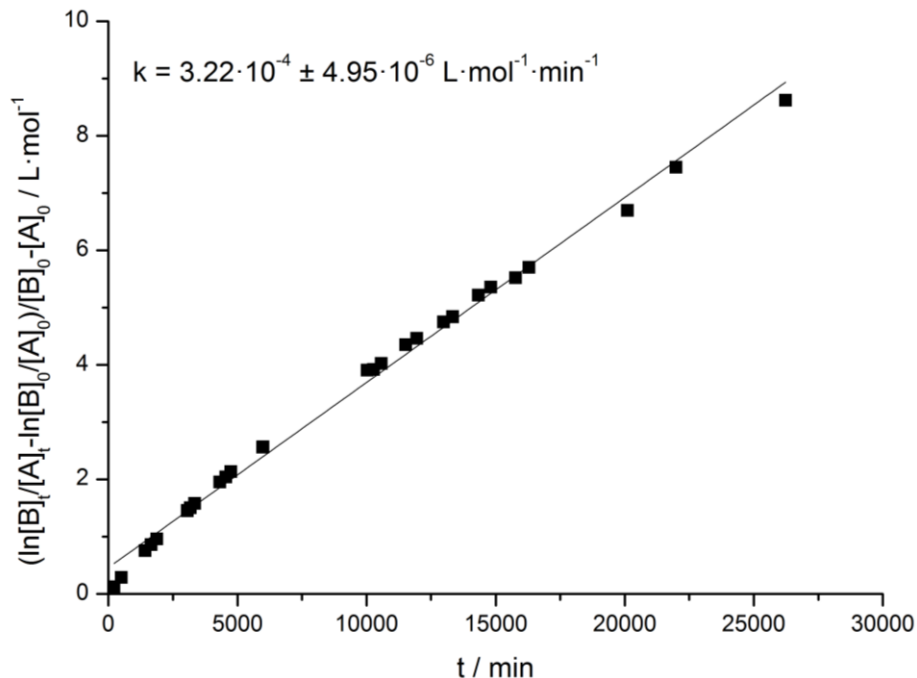


Abb. 6.5: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k von Azetidin (**42**) mit Pentafluorbiphenyl **2** nach 2.Ordnung mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen.

Die aus der Steigung resultierende Geschwindigkeitskonstante beträgt für die Reaktion mit Azetidin (**42**) $3.22 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Vergleicht man nun die

Geschwindigkeitskonstanten von Azetidin (**42**), Pyrrolidin (**43**) und Piperidin (**44**), so ist zu erkennen, dass eine Abnahme in der Reaktionsgeschwindigkeit von Azetidin (**42**) über Pyrrolidin (**43**) zu Piperidin (**44**) erfolgt (vgl. Tab. 6.1). Azetidin (**42**) reagiert ca. fünf Mal schneller als Pyrrolidin (**43**) und 19 Mal schneller als Piperidin (**44**) mit der Pentafluor-Verbindung **2**.

Tab. 6.1: Geschwindigkeitskonstanten der drei heterocyclischen Verbindungen.

	$k / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Azetidin (42)	$3.22 \cdot 10^{-4} \pm 4.95 \cdot 10^{-6}$
Pyrrolidin (43)	$6.01 \cdot 10^{-5} \pm 7.93 \cdot 10^{-7}$
Piperidin (44)	$1.63 \cdot 10^{-5} \pm 1.46 \cdot 10^{-7}$

6.2.2 Reaktion pseudo 1. Ordnung

Liegt bei einer Reaktion von A und B ein Reaktant im Überschuss vor, so ändert sich dessen Konzentration nur in geringem Maße ($[B] \gg [A]$). Die Konzentration bleibt annähernd konstant. Der Einfluss des Reaktanten B auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit Hilfe einer Proportionalitätskonstante berücksichtigt werden.

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k' \cdot [A] \quad \text{mit } k' = k \cdot [B] \quad 6.5$$

Man spricht bei diesen Bedingungen von einer Reaktion pseudo-1. Ordnung. Somit gilt für die Abnahme von A:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k' \cdot t \quad 6.6$$

Betrachtet man die Reaktion 2. Ordnung aus Kap. 6.2.1, so ist bei einem dreifachen Überschuss der Komponente B sicher nicht zu vernachlässigen, dass die Änderung von B während der Reaktion groß gegenüber der Ausgangskonzentration ist. Es ist aber trotzdem möglich, bis zur ersten Halbwertszeit die Reaktion als Reaktion pseudo-1. Ordnung zu betrachten. Die Auftragung von $\ln([A]_t/[A]_0)$ gegen die Zeit t liefert die Proportionalitätskonstante k' . Aus dieser lässt sich dann auch die Geschwindigkeitskonstante k berechnen. Diese sind in Tab. 6.2 gezeigt.

Tab. 6.2: Geschwindigkeitskonstanten k' und k nach pseudo 1. Ordnung.

	k' / min^{-1}	$k / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
Azetidin (42)	$2.45\cdot 10^{-4} \pm 9.56\cdot 10^{-6}$	$3.71\cdot 10^{-5}$
Pyrrolidin (43)	$3.47\cdot 10^{-5} \pm 7.12\cdot 10^{-7}$	$5.25\cdot 10^{-6}$
Piperidin (44)	$6.41\cdot 10^{-6} \pm 6.14\cdot 10^{-8}$	$9.46\cdot 10^{-7}$

Da sich für Reaktionen 2. Ordnung mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen keine Halbwertszeiten bestimmen lassen, ist die Auswertung nach pseudo-1. Ordnung hilfreich. Aus der bestimmten Proportionalitätskonstante k' lässt sich nach folgender Gleichung die Halbwertszeit bestimmen:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad 6.7$$

Die aus k' bestimmten Halbwertszeiten sind in Tab. 6.3 dargestellt.

Tab. 6.3: Halbwertszeiten der Reaktionen nach pseudo 1. Ordnung.

	$t_{1/2} / \text{d}$
Azetidin (42)	1.9
Pyrrolidin (43)	13.8
Piperidin (44)	75.1

6.2.3 Reaktion 2. Ordnung mit gleichem Verhältnis

Haben die Reaktanten zu Beginn der Reaktion die gleiche Konzentration ($[A] = [B]$), kann man Gleichung 6.2 wie folgt umschreiben:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \quad 6.8$$

Die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes ergibt sich mit:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad 6.9$$

Die Geschwindigkeitskonstante k lässt sich somit durch Auftragung von $1/[A]$ gegen die Zeit t bestimmen.

Wird die Stickstoff-Komponente nicht im Überschuss eingesetzt, sondern äquimolar, wird im ^{19}F -NMR der gleiche Effekt beobachtet. Betrachtet man den Verlauf der Reaktion von Pentafluorbiphenyl **2** mit Pyrrolidin (**43**) anhand der ^{19}F -NMR-Spektren, so lässt sich beobachten, dass zu Beginn der Reaktion ($t = 0$), wie nicht anders zu erwarten, nur drei Signale für die *ortho*- (-144.5 ppm), *meta*- (-164.6 ppm) und *para*- (-158.3 ppm) Fluorsubstituenten vorhanden sind. Mit fortschreitender Reaktionsdauer treten zwei neue Signale bei -148.0 (*ortho*) und -156.7 (*meta*) auf. Diese sind dem Reaktionsprodukt der nucleophilen Substitution zuzuschreiben.

Nach Berechnung der Konzentration lässt sich durch Auftragung nach Gleichung 6.9 die Geschwindigkeitskonstante k bestimmen. Da die Reaktion in einem Gleichgewicht endet, wurden nur die Werte berücksichtigt, bei denen eine lineare Auftragung möglich ist. Das Verhalten der Stickstoff-Komponenten bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit weist auch in diesem Fall die gleiche Tendenz auf.

Tab. 6.4: Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Anfangskonzentration.

	$k / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
Azetidin (42)	$1.52\cdot 10^{-3} \pm 1.03\cdot 10^{-4}$
Pyrrolidin (43)	$3.18\cdot 10^{-4} \pm 6.11\cdot 10^{-6}$
Piperidin (44)	$4.49\cdot 10^{-5} \pm 5.79\cdot 10^{-7}$

Die Bestimmung der Halbwertszeit $t_{1/2}$ ist in diesem Fall möglich und lässt sich berechnen nach:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} \quad 6.10$$

Tab. 6.5: Halbwertszeiten der Reaktion nach 2. Ordnung mit gleichen Anfangskonzentrationen.

	$t_{1/2} / \text{d}$
Azetidin (42)	8.3
Pyrrolidin (43)	63.8
Piperidin (44)	444.4

Auch bei der Reaktion mit gleichen Anfangskonzentrationen der Edukte ist die gleiche Tendenz zu beobachten. Das Azetidin (**42**) reagiert schneller mit der Pentafluorphenyl-Verbindung **2** als das Pyrrolidin (**43**) und das Piperidin (**44**). Im Vergleich zu Kapitel 6.2.2 sind die Halbwertszeiten aber wie erwartet geringer. Es wurde auch eine Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl (**2**) mit Diethylamin bei Raumtemperatur durchgeführt. Es zeigte sich auch nach 21 d kein Beginn des Umsatzes, so dass diese Reaktion nicht weiter verfolgt wurde. Eine Verwendung von offenkettigen, aliphatischen Aminen zur nucleophilen Substitution am Aromaten ist unter Anwendung hoher Temperaturen aber möglich.^[92] Als weitere Fluor-Komponente stand 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol zur Verfügung. Schon bei der Reaktion mit Azetidin (**42**) zeigte sich, dass hier die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner ist als im Verhältnis zu der Biphenyl-Reaktion. Das wird durch die elektronenschiebende Wirkung der Methyl-Gruppe hervorgerufen. Für nucleophile Substitutionen sind elektronenziehende Gruppen unterstützend.^[89]

Bei der Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol mit Azetidin (**42**) liegt beim Start der Reaktion ($t = 0$) nur das Edukt 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol vor. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind drei Signale für die *ortho*- (-144.9 ppm), *meta*- (-165.7 ppm) und *para*-Fluoratome (-161.3 ppm) zu beobachten. Mit fortschreitender Reaktionszeit entstehen zwei neue Signale bei -148.4 ppm und -164.8 ppm. Es handelt sich hierbei um die *ortho*- und *meta*-Fluoratome des entstandenen Produktes. Für die Geschwindigkeitskonstante k wurde ein Wert von $7.72 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ berechnet (Abb. 6.6). Daraus lässt sich eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ von 139 d ableiten.

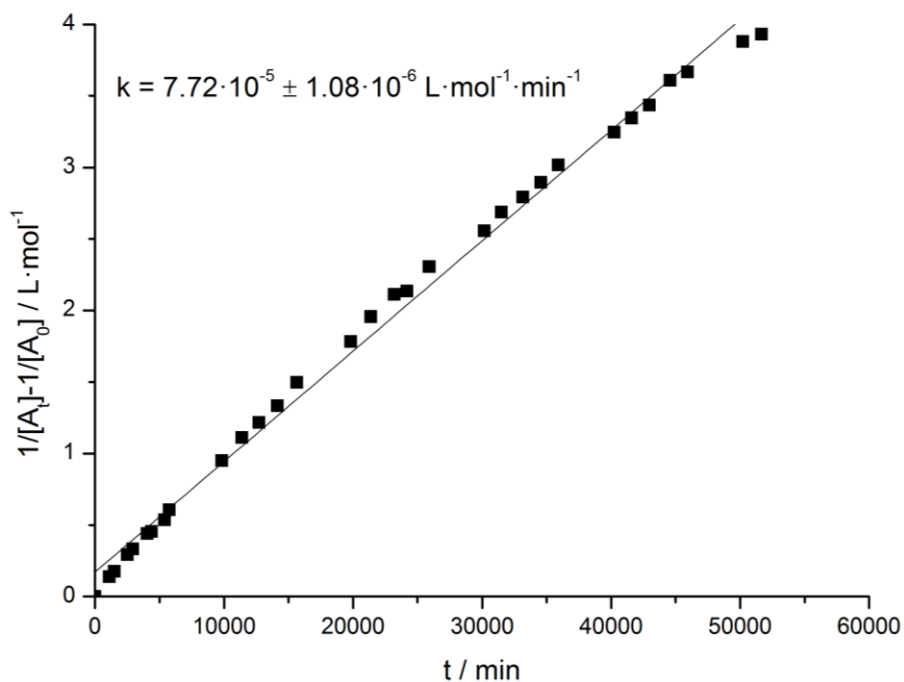


Abb. 6.6: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Azetidin (**42**) und 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol.

6.3 Umsetzung auf der Oberfläche

Für die Umsetzung auf Oberflächen müssen die cyclischen Amine an Quarz gebunden werden. Dazu wurden auf bereits bekannte Mechanismen, nämlich die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Aziden und Alkinen, zurückgegriffen. Ausgehend von 3-Hydroxyazetidin-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**32**) wurde in einer nucleophilen Reaktion mit Propargylbromid eine Dreifach-Bindung eingeführt. Die anschließende Entschützung des Amins erfolgte mit Trifluoressigsäure und wurde nicht basisch aufgearbeitet, so dass statt des freien Amins das Ammonium-Salz **34** gewonnen wurde.

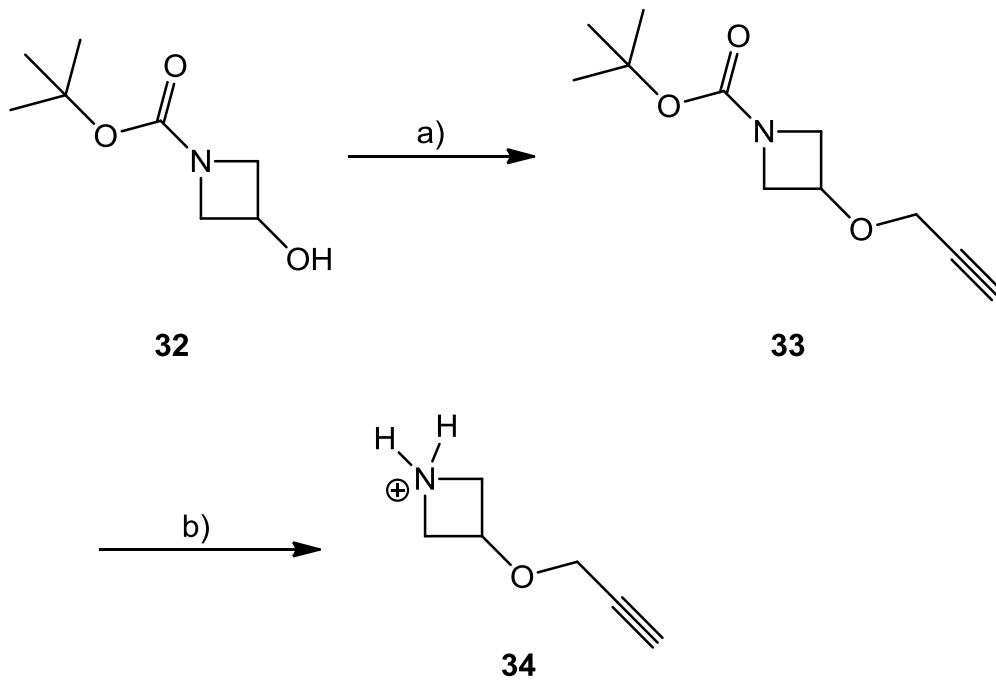


Abb. 6.7: Funktionalisierung des Boc-geschützten Azetidins **32** mit Propargylbromid und anschließende Entschützung: a) NaH, Propargylbromid, THF, 0 °C, 2 h → Raumtemp., 12 h, 90 %, b) TFA, CH₂Cl₂, Raumtemp., 12 h.

Dieses Ammonium-Salz **34** wurde nun in einer Click-Reaktion mit der azid-terminierten Quarzoberfläche umgesetzt. Dazu wurde das Ammoniumsalz **34** in Ethanol gelöst und in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat mit der Oberfläche zur Reaktion gebracht.

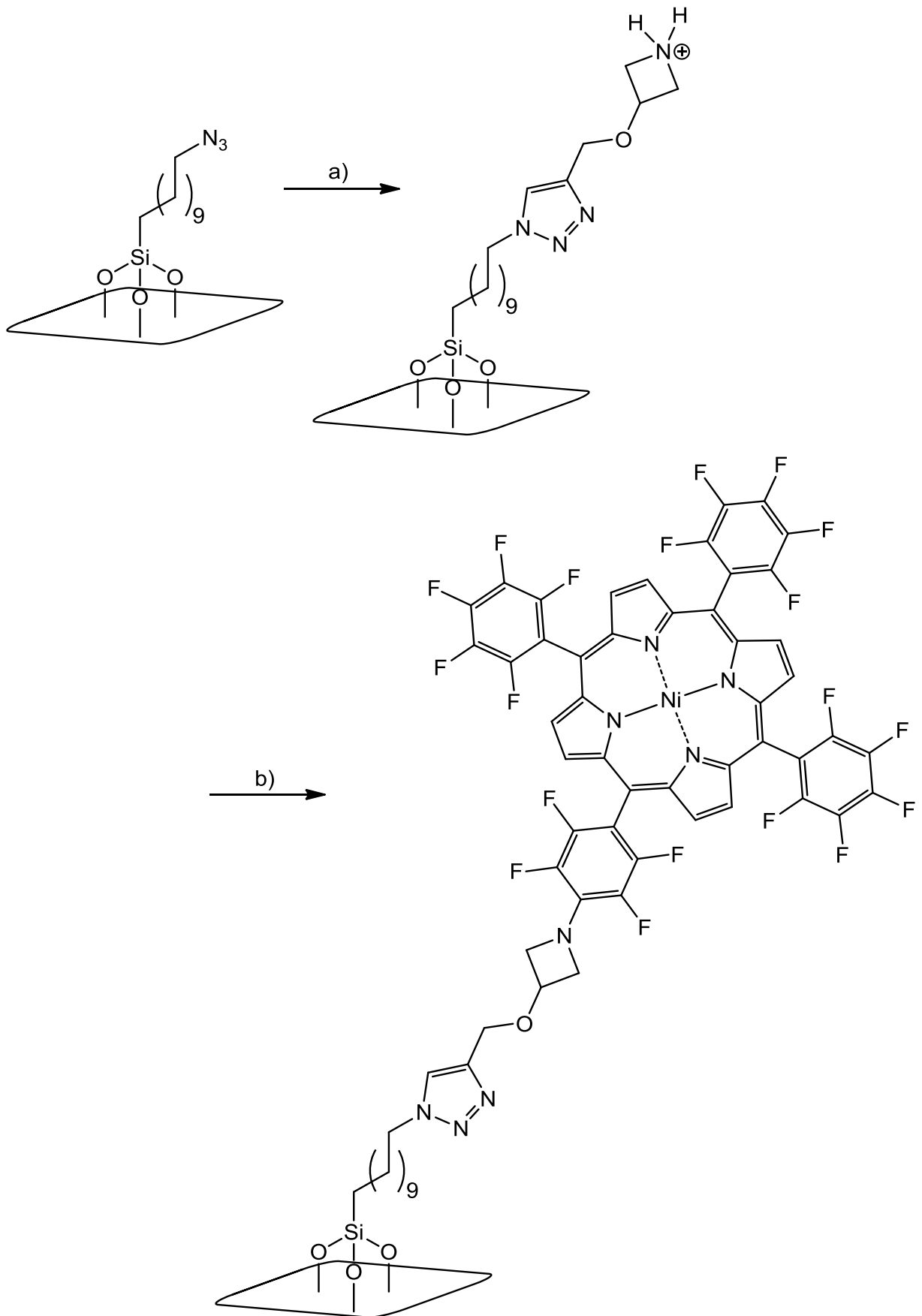


Abb. 6.8: Funktionalisierung der Quarzoberfläche mit Nickelporphyrin **39** mittels nucleophiler Substitution: a) **34**, CuSO₄·5 H₂O, Natriumascorbat, EtOH, Raumtemp., 3 d, b) NiTPPF₂₀, K₂CO₃, THF, Raumtemp., 5 d.

Eine anschließende Aufbringung des Porphyrins **39** setzt eine Deprotonierung des Stickstoff-Atoms voraus. Dazu wird das Porphyrin **39** in mit Kaliumcarbonat gesättigtem Tetrahydrofuran gelöst und zu den Quarzoberflächen gegeben. Nach Reinigung der Oberflächen konnte im UV/Vis-Spektrum (Abb. 6.9) die charakteristische Soret-Bande des Nickel-Porphyrins **39** bei 410 nm beobachtet werden. Die Lage der Bande zeigt deutlich, dass das Porphyrin **39** kovalent über die Pentafluorphenyl-Einheit gebunden ist und nicht koordinativ über das Nickel-Atom. Bei einer koordinativen Bindung wäre eine Verschiebung der Soret-Bande zu 429 nm zu erwarten gewesen.^[93]

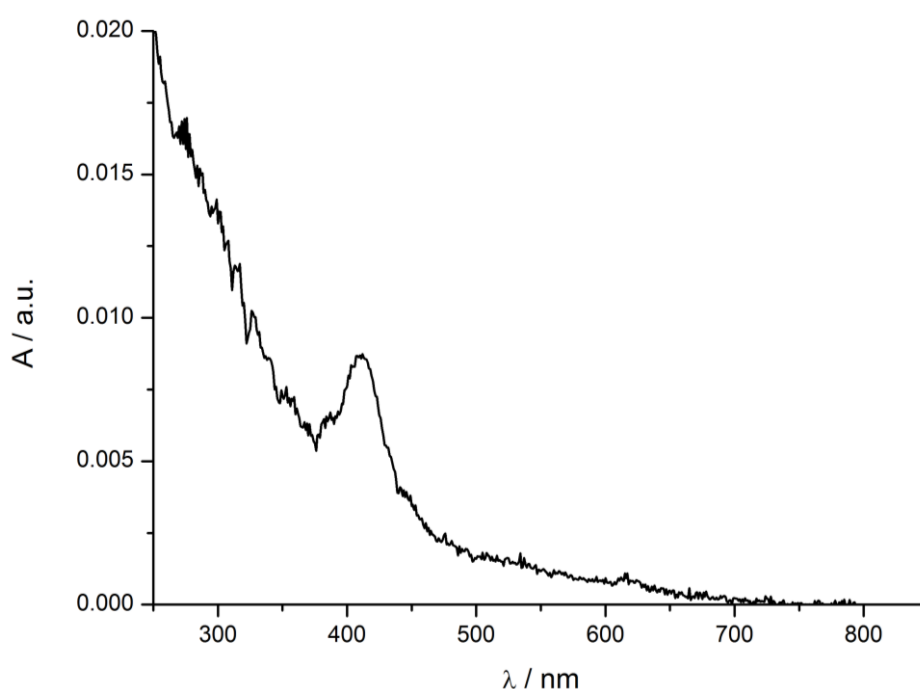


Abb. 6.9: UV/Vis-Spektrum des Nickel-Porphyrins **39** auf Quarz.

Für Triazatriangulen-Moleküle auf Gold-Oberflächen werden Werte von $0,7 \cdot 10^{14}$ Moleküle·cm⁻² gefunden.^[57] Die Belegungsdichte des Porphyrins **39** auf der Oberfläche ist mit $0,10 \cdot 10^{14}$ Moleküle·cm⁻² sehr gering, liegt aber in derselben Größenordnung. Bei dieser Oberflächenfunktionalisierung ist es schwer, sich über den Erfolg der Reaktionsschritte ein Bild zu machen, da hier erst nach zwei Reaktionsschritten mittels UV/Vis-Spektroskopie eine Aussage über die Qualität der Oberflächen getroffen werden kann. Dem Schritt der Cycloaddition schließt sich ohne konkrete Untersuchungsmöglichkeit direkt die Substitution des Porphyrins **39** an und erst hier ist eine Kontrolle der Reaktionen durch UV/Vis-Spektroskopie möglich. Natürlich können

Fehlerquellen nicht ausgeschlossen werden. So kann die Beschaffenheit der Azetidin-Monolage nicht untersucht werden. Es ist die Frage, ob überhaupt alle Azid-Stellen reagiert haben oder ob nur vereinzelte Moleküle auf die Oberfläche geklickt wurden. Dadurch verringern sich schon die möglichen Reaktionsstellen für das Porphyrin. Auch kann die Deprotonierung durch Kaliumcarbonat auf der Oberfläche nicht komplett abgelaufen sein, so dass auch dadurch womöglich nicht alle Bindungsstellen zur Verfügung standen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die häufig verwendete Funktionalisierung von Quarzoberflächen mit Azobenzolen über Amid-Verknüpfung abgelöst und durch die 1,3-dipolare Cycloaddition ersetzt werden. Für die Click-Reaktion auf der Oberfläche gibt es zwei Wege. Zum einen kann die Oberfläche azidfunktionalisiert sein und mit einem Azobenzol reagieren, das eine terminale Dreifachbindung enthält, zum anderen kann die Ethinyl-Einheit auf der Oberfläche befestigt sein, und die Azid-Einheit ist an das Azobenzol gebunden. In dieser Arbeit wurde der erste Weg verfolgt. Die Synthese der Azobenzole erfolgte über das Diazoniumsalz, welches mit Phenol umgesetzt wurde. An der phenolischen Hydroxygruppe konnte dann anschließend durch nucleophile Substitution oder mittels MITSUNOBU-Reaktion eine terminale Dreifachbindung eingeführt werden.

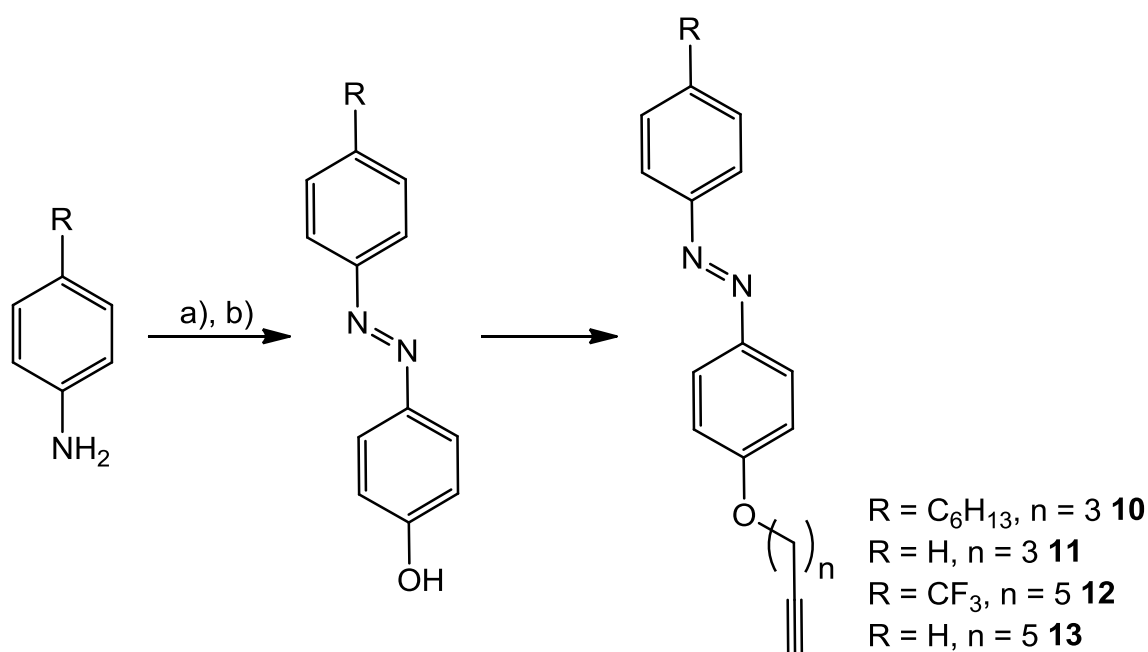


Abb. 7.1: Synthese von Azobenzolen mittels Diazoniumsalz und anschließende Funktionalisierung mit einer terminalen Dreifachbindung, a) NaNO₂, HCl, Aceton, 0-5 °C, 30 min; b) Phenol, NaOH, NaHCO₃, Raumtemp., 3 h; c) n = 3: Propargylbromid, K₂CO₃, Aceton, Raumtemp., 24 h, n = 5: 4-Pentin-1-ol, DIAD, PPh₃, THF, Raumtemp., 18 h.

Die Präparation der Quarzoberfläche konnte erfolgreich nach der Literaturvorschrift durchgeführt werden (s. Abb. 7.2).^[22] Die gereinigte Quarzoberfläche wurde mit dem Precursor 11-Bromundecyltrichlorsilan (**31**) umgesetzt und die entstandene Monolage reagierte mit Natriumazid zu der azidterminierten Oberfläche. Für die finale Click-Reaktion an der Oberfläche wurde diese in eine Lösung des Azobenzols getaucht und zur Reaktion gebracht.

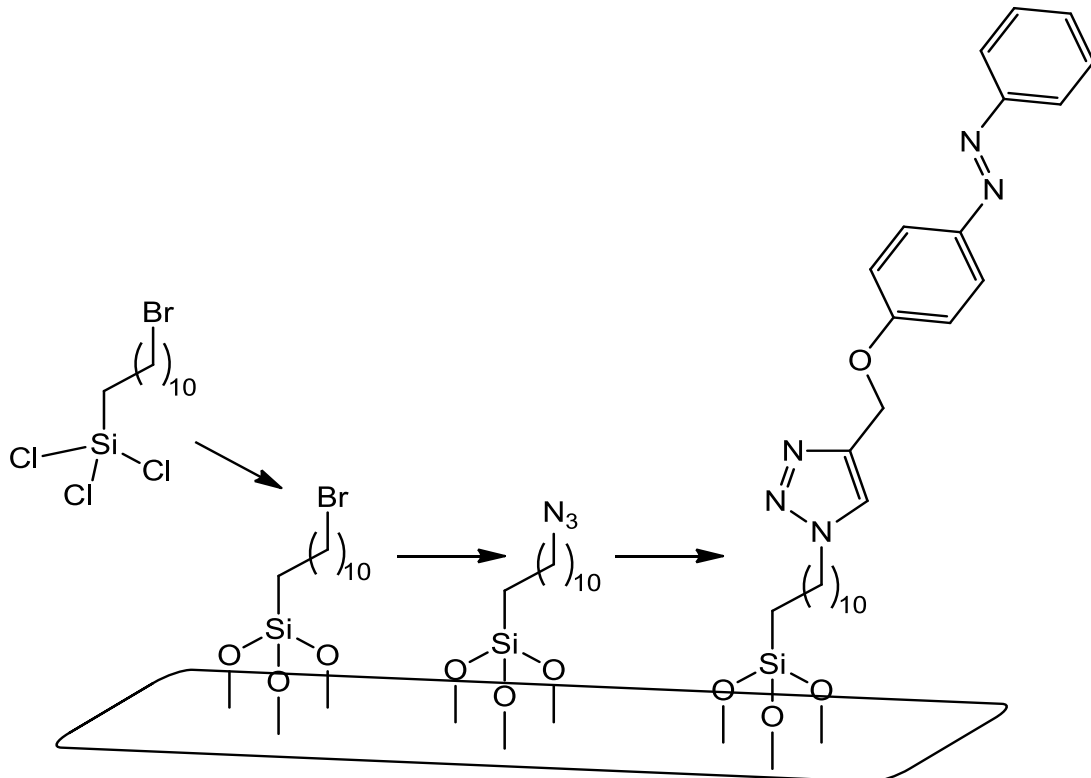


Abb. 7.2: Darstellung der Schritte zur Oberflächenfunktionalisierung mit Azobenzolen durch 1,3-dipolare Cycloaddition.

Der erste Reaktionsschritt konnte durch die Veränderung des Kontaktwinkels auf der Oberfläche gezeigt werden. Die gereinigte, hydroxylierte Oberfläche ist sehr polar und weist daher einen sehr geringen Kontaktwinkel auf ($< 5^\circ$). Durch die Umsetzung mit dem Bromsilan **31** erhöhte sich dieser aufgrund der geringeren Hydrophilie auf 86° . Durch XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich Brom auf der Oberfläche befindet. Es wurde bei 70 eV das Signal für Br 3d beobachtet. Nach der Substitution mit Natriumazid konnte beim Kontaktwinkel keine signifikante Änderung gemessen werden. Allerdings war im XPS-Spektrum im Bereich um 70 eV kein Signal für das Bromid mehr zu

erkennen (s. Abb. 7.3). Dieses zeigt deutlich, dass die Substitution quantitativ stattgefunden hat.

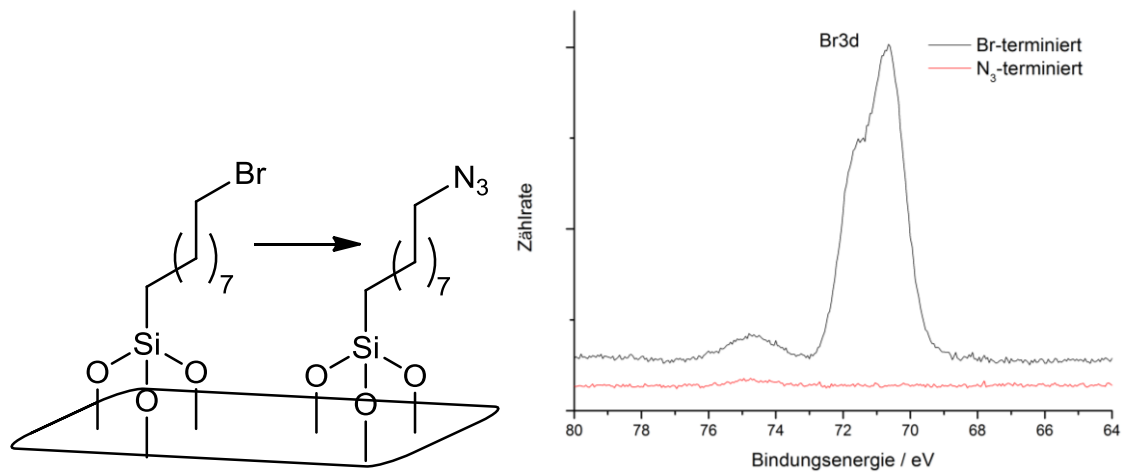


Abb. 7.3: Darstellung des Brom/Azid-Austauschs auf der Oberfläche (rechts) und die XPS-Spektren bei 70 eV der beiden Oberflächen (links).

Nach der Click-Reaktion auf der Oberfläche, konnte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie das Azobenzol nachgewiesen werden. Die UV/Vis-Spektren der Oberflächen zeigten die charakteristischen Banden, die auch in Lösung zu sehen waren. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm ließ das Azobenzol in die *cis*-Form übergehen. Die Rückisomerisierung erfolgte mit Licht der Wellenlänge 440 nm. Dieser Schaltzyklus konnte mehrfach wiederholt werden (s. Abb. 7.4). Vergleicht man die UV/Vis-Spektren der Oberfläche mit den dazugehörigen Molekülen in Lösung, so stellte man fest, dass die Absorption des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nicht in dem Maße zu kleineren Wellenlängen verschoben ist wie in Lösung. Dieses deutet darauf hin, dass das Schalten nicht vollständig stattfindet.

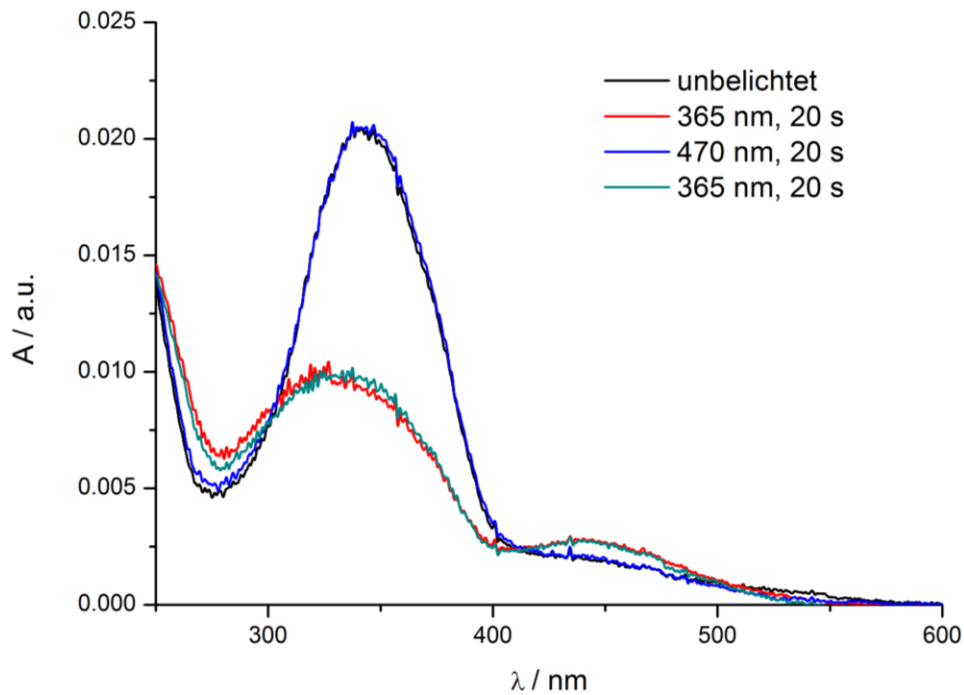


Abb. 7.4: UV/Vis-Spektren von **11** auf der Quarzoberfläche vor und nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 bzw. 440 nm.

Durch NEXAFS-Messungen an einer trifluormethylsubstituierten Azobenzoloberfläche konnte zwar gezeigt werden, dass dieses auf der Oberfläche vorhanden ist, allerdings konnte trotz *in situ*-Belichtung kein Schaltverhalten nachgewiesen werden. Sowohl an der Kohlenstoff K α - als auch an der Stickstoff K α -Kante zeigten die Messungen keine Winkelabhängigkeit, eine Orientierung der Moleküle konnte nicht festgestellt werden. Die Messungen an der Stickstoff K α -Kante zeigen allerdings drei Signale für den π^* -Übergang der Stickstoff-Atome, von denen das erste der Azo-Gruppe zugeordnet werden kann (s. Abb. 7.5).

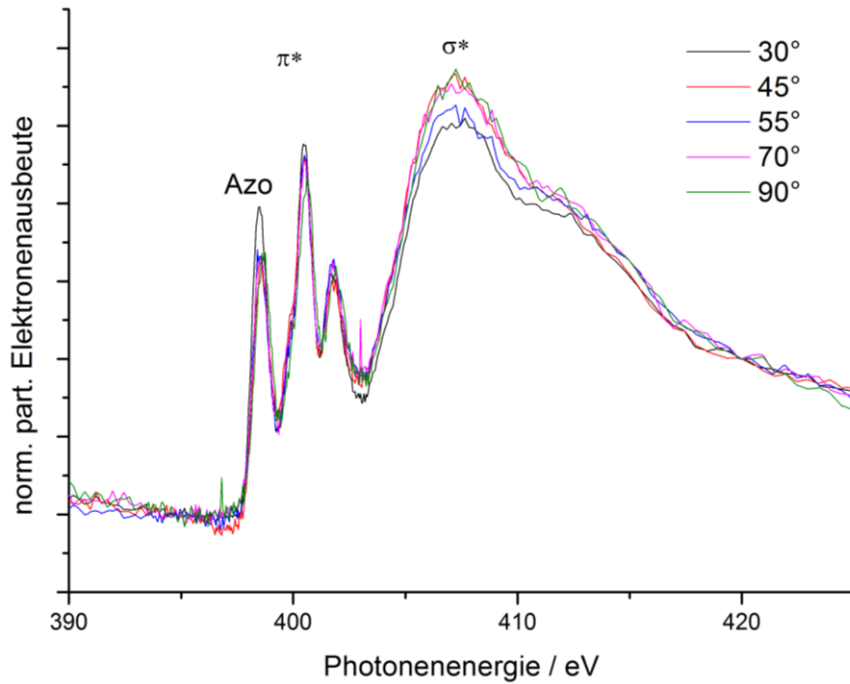


Abb. 7.5: Winkelabhängige NEXAFS-Messungen von **12** auf Silicium(111) an der Stickstoff K α -Kante.

Auch die Funktionalisierung der Oberfläche mit einem Methoxy-Phenylethynyl-Plattenspieler **41** konnte durch UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden (s. Abb. 7.6). Die *trans/cis*-Isomerisierung der Azopyridin-Einheit wird über die Verschiebung der Soret-Bande des Porphyrins beobachtet. Allerdings war die Verschiebung, anders als in Lösung, sehr gering, so dass zu vermuten ist, dass nicht alle Pyridin-Einheiten mit dem Nickel koordinieren.

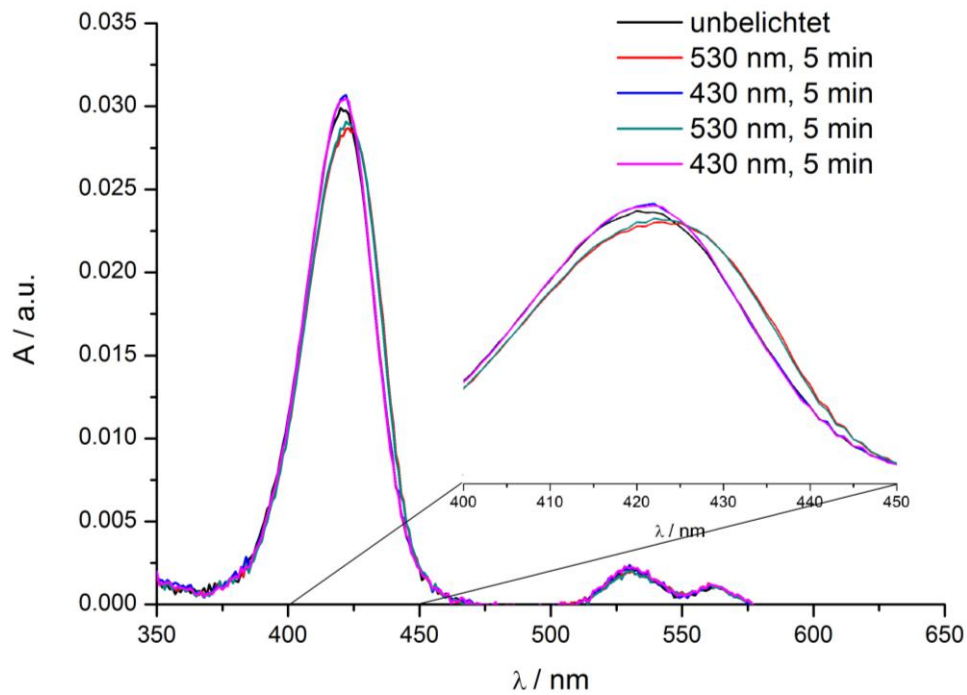


Abb. 7.6: UV/Vis-Spektren von **41** auf einer Quarzoberfläche vor und nach Belichtung mit 530 bzw. 430 nm.

Dieses konnte durch NEXAFS-Messungen an der Nickel L-Kante bestätigt werden. Würde das Nickel(II)-Atom nach Belichten fünffach koordiniert vorliegen, so müsste es zu einer Verschiebung der $\text{Ni}2p_{1/2}$ und $\text{Ni}2p_{3/2}$ kommen. Dieses war allerdings nicht zu beobachten (s. Abb. 7.7).

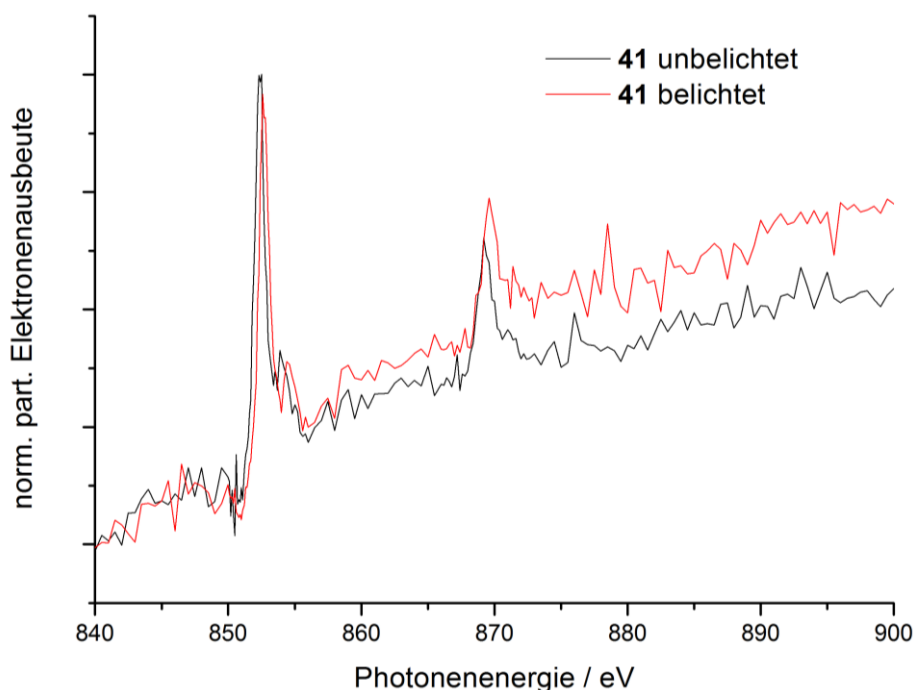


Abb. 7.7: NEXAFS-Messungen der Nickel L-Kante des Methoxy-Phenylethynyl-Plattenspiellers **41** auf Silicium(111) unbelichtet und belichtet.

An den Oberflächen wurden außerdem weitere Messungen durchgeführt, so z. B. AFM-Aufnahmen zur Bestimmung der Rauheit der Oberflächen sowie Röntgenreflektometrie-Messungen, unter anderem zur Bestimmung der Schichtdicke der Monolagen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von cyclischen Aminen gegenüber einer pentafluorsubstituierten, aromatischen Verbindung durchgeführt. 2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl (**2**) wurde als vereinfachte Testsubstanz mit den drei cyclischen Aminen Azetidin (**42**), Pyrrolidin (**43**) und Piperidin (**44**) umgesetzt. Die Kinetik der Reaktion wurde mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte sowohl für die Messungen mit Überschuss an Amin-Komponente als auch für die Messungen mit gleicher Konzentration festgestellt werden, dass die zu erwartende Reihenfolge für die Geschwindigkeitskonstante k Azetidin > Pyrrolidin > Piperidin zutrifft. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde versucht, mit Azetidin diese Reaktion auf die Oberfläche umzusetzen. Dafür musste ein Weg gefunden werden, das Azetidin (**42**) mit der Oberfläche zu verknüpfen. Dazu wurde zunächst die Methode der 1,3-diploaren Cycloaddition gewählt, da diese bereits bekannt war. Dafür wurde in 3-Position des geschützten Hydroxyazetidins **33** durch Reaktion

mit Propargylbromid eine terminale Dreifachbindung eingeführt. Der Versuch zur Gewinnung des freien Azetidins durch Entschützung und anschließender basischer Aufarbeitung gelang nicht. Stattdessen wurde nach der Entschützung das Ammoniumsalz **35** mit der azidterminierten Oberfläche umgesetzt. Die für die Reaktion mit dem Porphyrin benötigte nucleophile Oberfläche wurde dann durch Deprotonierung erreicht. Die erfolgreiche Synthese einer porphyrinsubstituierten Oberfläche durch nucleophile Substitution am Aromaten konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden (s. Abb. 7.8). Die Lage der Soret-Bande zeigt deutlich, dass es sich hierbei um eine kovalente und nicht um eine koordinative Bindung handelt.

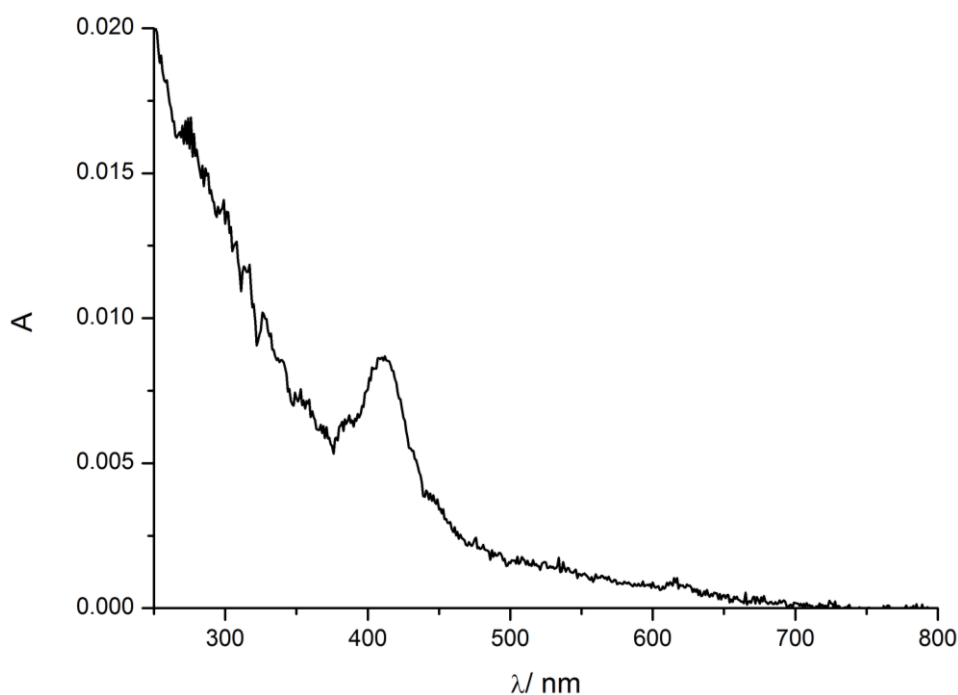


Abb. 7.8: UV/Vis-Spektrum des Nickel(II)porphyrins **39** auf einer Quarzoberfläche nach nucleophiler Substitution am Aromaten.

Weiterführendes Ziel sollte es sein, die 1,3-dipolare Cycloaddition zur Anbringung des Azetidins auf der Oberfläche zu umgehen und eine direkte Anbringung zu bevorzugen. Desweiteren muss die Verbesserung des Reaktionsnachweises auf der Oberfläche vorangetrieben werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Hinweise zum experimentellen Teil

8.1.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Chemikalie	Firma	Reinheit
Ammoniumchlorid	Laborbestand	
Ammoniumhydroxid	VWR	32 %
Azetidin	Aldrich	98 %
Borfluorid-diethyletherat	ABCR	
11-Bromundecyltrichlorsilan	ABCR	95 %
1-Bromooctan	Aldrich	99 %
n-Butyllithium	Acros	2.5 M in Hexan
p-Chloranil	Merck	
5-Chlorpentin	Acros	98 %
Diethylamin	Merck	
Diisopropylazodicarboxylat	Merck	95 %
Dimethylhexylchlorsilan	ABCR	95 %
Eisen(III)chlorid	Fluka	≥ 97 %
4-Hexylanilin	Aldrich	90 %
3-Hydroxyazetidin-1-carbonsäure- <i>tert</i> -butylester	Aldrich	
4-Hydroxyazobenzol	Fluka	90 %
2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd	Acros	99%
5-Hydroxy-1-pentin	ABCR	97 %
4-Iodanilin	Aldrich	98 %
1-Iod-4-nitrobenzol	Aldrich	
Kaliumcarbonat	Laborbestand	
Kaliumhydroxid	Laborbestand	

Kupferiodid	Riedel-deHaën	rein
Kupfersulfat-Pentahydrat	Laborbestand	
Magnesiumsulfat	Laborbestand	
Natriumascorbat	Laborbestand	
Natriumazid	Acros Organics	99 %
Natriumcarbonat	Laborbestand	
Natriumchlorid	Laborbestand	
Natriumhydrid	Laborbestand	60 % in Mineralöl
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand	
Natriumhydroxid	Laborbestand	
Natriumiodid	Aldrich	99.99+ %
Natriumnitrit	Laborbestand	
Natriumsulfat	Laborbestand	
Nickel(II)-acetylacetonat	AlfaAesar	95 %
Nitrosobenzol	Merck	98 %
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	ABCR	98 %
Pentafluorbenzaldehyd	AlfaAesar	98 %
2,3,4,5,6-Pentafluorbiphenyl	AlfaAesar	
Phenol	Merck	
Piperidin	Acros Organics	99 %
Propargylbromid	Acros Organics	80 wt % in Toluol
Pyrrol	AlfaAesar	98 %
Pyrrolidin	Acros Organics	99 %
Salzsäure	Laborbestand	
Schwefelsäure	Grüssing	95 – 97 %
Tetrabutylammoniumfluorid	ABCR	1M in THF
Trifluoressigsäure	Sigma Aldrich	
<i>p</i> -Trifluormethylanilin	Acros Organics	99 %
2,3,3-Trimethylindolenin	Acros	97 %
Trimethylsilylacetylen	ABCR	98 %
Triphenylphosphin	Laborbestand	
Wasserstoffperoxid	Acros	30 %
Zink	Laborbestand	

8.1.2 Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destillativ bei vermindertem Druck gereinigt.

Bei angegebenem Trocknungsmittel wurde mehrere Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend durch Destillation gereinigt.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Firma	Reinheit
Aceton	Phosphorpentoxid	Laborbestand	
Chloroform		Laborbestand	
Cyclohexan		Laborbestand	
Dichlormethan		Laborbestand	
Diethylether		Laborbestand	
Dimethylsulfoxid		Laborbestand	
Eisessig		Merck	99.8 %
Ethanol		Laborbestand	
Ethylacetat		Laborbestand	
Isopropanol		Laborbestand	
Methanol		Laborbestand	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		Acros	Puriss. absolute
Pentan		Laborbestand	
Tetrahydrofuran	Natrium	Laborbestand	
Toluol	Natrium	Laborbestand	
Triethylamin		Acros	95 %

8.1.3 Chromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.04-0.063) verwendet.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden von der Fa. Macherey-Nagel die DC-Plastikfolien Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄ verwendet.

8.1.4 Quarzglas

Das verwendete Quarzglas wurde von der Fa. Chemglass Life Science bezogen (Schichtdicke 1 mm). Sie wurden auf das Maß 2.5 x 1 cm zugeschnitten.

8.1.5 Verwendete Geräte zur Analytik

8.1.5.1 Schmelzpunkt

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

8.1.5.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit dem 1600 Series FT-IR Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit A531-G aufgenommen. Die bei der Auswertung der Infrarotspektren verwendeten Abkürzungen w, m, s, ss stehen für die Signalintensität schwach, mittel, stark und sehr stark sowie b für ein breites Signal.

8.1.5.3 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden bei 300 K mit Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.

Die Abkürzungen s, d, t, q und quin beziehen sich in den ^1H -NMR-Spektren auf die Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett und Quintett. Die Bezeichnungen C_p , C_s , C_t und C_q geben den Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms, primär, sekundär, tertiär oder quartär im ^{13}C -NMR-Spektrum an.

Bruker AC 200	^1H -NMR (200.1 MHz)	^{13}C -NMR (50.3 MHz)
Bruker ARX 300	^1H -NMR (300.1 MHz)	^{13}C -NMR (75.5 MHz)
Bruker DRX 500	^1H -NMR (500.1 MHz)	^{13}C -NMR (125.8 MHz)
Bruker AV 600	^1H -NMR (600.1 MHz)	^{13}C -NMR (150.9 MHz)

8.1.5.4 Massenspektrometrie

Die EI- und CI-Massenspektren wurden am Massenspektrometer MAT 8230 (EI, 70 eV) bzw. MAT 8200 (CI, Isobutan) der Fa. Finnigan aufgenommen.

8.1.5.5 Elementaranalysen

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden quantitativ mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität bestimmt.

8.1.5.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Es wurden Quarzglas-Küvetten mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet.

8.1.5.7 UV-Lampen

Für die Belichtungsexperimente wurden LEDs mit verschiedenen Wellenlängen verwendet.

Wellenlänge	Firma
365 nm	Nichia Typ NC4U-133A
430 nm	Marubeni Typ LED-430-66-60
470 nm	LED-Modul
530 nm	Reflektor

8.1.5.8 Kontaktwinkelmessungen

Die statischen Kontaktwinkel wurden mit einem Easy Drop Tropfenkonturanalyse-System der Krüss GmbH aufgenommen und über das Kreissegmentverfahren der dazugehörigen Drop Shape Analysis Software DSA2 ausgewertet.

8.2 Synthesen

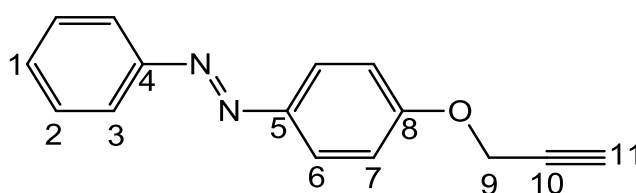
8.2.1 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyldiazen)^[35] (11)

500 mg (2.52 mmol) 4-(2-Phenyldiazenyl)phenol (**9**) und 1.74 g (12.6 mmol) Kaliumcarbonat wurden unter Stickstoffatmosphäre in 30 mL trockenem Aceton gelöst und 30 min gerührt. Nach der Zugabe von 1.40 mL (12.6 mmol) Propargylbromid wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Diethylether : Pentan = 1:1, R_f = 0.56) gereinigt. Man erhielt 296 mg eines orangen Feststoffs.

Ausbeute: 296 mg (1.25 mmol, 50 %) Lit.:³⁵ 99 %

Schmp.: 90 °C

Lit.:³⁵ 90 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.93 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, 6-H), 7.89-7.86 (m, 2H, 3-H), 7.52-7.48 (m, 2H, 2-H), 7.44 (tt, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, 1-H), 7.09 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H, 7-H), 4.77 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2H, 9-H), 2.56 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, 11-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.8 (C_q, C-8), 152.7 (C_q, C-4), 147.5 (C_q, C-5), 130.5 (C_t, C-1), 129.0 (C_t, C-2), 124.6 (C_t, C-6), 122.6 (C_t, C-3), 115.1 (C_t, C-7), 78.0 (C_q, C-10), 76.0 (C_t, C-11), 56.0 (C_s, C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3264 (m) (C≡C-H-Valenz.), 3072 (w) (arom. C-H-Valenz.), 1599 (m), 1581 (m) (arom. C=C-Valenz.), 1230 (s) (C-O-Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (100) [M]⁺, 197 (7) [M-CH₂CCH]⁺, 159 (64) [M-Ph]⁺, 131 (91) [M-PhN₂]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 237 (100) [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₁₅H₁₂N₂O (236.27), ber. C 76.25, H 5.12, N 11.86,
exp. C 75.75, H 5.12, N 11.69 %.

8.2.2 4-(2-(4-Hexylphenyl)diazenyl)phenol^[17] (8)

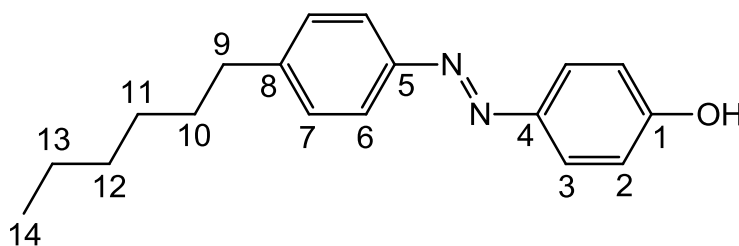
Zu einer Mischung aus 2.5 mL Salzsäure, 2.5 mL Aceton und 5 mL dest. Wasser wurden 1.20 mL (6.00 mmol) 4-Hexylanilin (4) bei 0-5 °C hinzugegeben. 590 mg (8.90 mmol) Natriumnitrit in 1.5 mL dest. Wasser wurden zugetropft. Anschließend wurde 40 mL einer wässr. Lösung von 670 mg (5.90 mmol) Phenol, 330 mg (8.20 mmol) Natriumhydroxid und 3.00 g (28.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugetropft. Die Lösung wurde mit 2 N Salzsäure bis pH 3 angesäuert, filtriert, und der Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Cyclohexan : Essigester = 4 : 1, R_f = 0.46) gereinigt. Man erhielt 850 mg (3.00 mmol) eines orange-roten Feststoffes.

Ausbeute: 850 mg (50 %)

Lit.:^[17] 30 %

Schmp.: 75 °C

Lit.:^[17] 74-76 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7.86 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 3-*H*), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 6-*H*), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 7-*H*), 6.93 (d, J = 8.9 Hz, 2H, 2-*H*), 5.06 (s, 1H, OH), 2.67 (t, J = 7.7 Hz, 2H, 9-*H*), 1.65 (quin, J = 7.5 Hz, 2H, 10-*H*), 1.40-1.27 (m, 6H, 11-*H*, 12-*H*, 13-*H*), 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 3H, 14-*H*).

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 157.9 (s, C-1), 151.0 (s, C-5), 147.4 (s, C-4), 145.9 (s, C-8), 129.0 (d, C-7), 124.8 (d, C-3), 122.6 (d, C-6), 115.7 (d, C-2), 35.9 (t, C-9), 31.7 (t, C-12), 31.2 (t, C-10), 28.9 (t, C-11), 22.6 (t, C-13), 14.0 (q, C-14).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2917 (w), 2359 (s) (aliph. C-H-Valenz.), 1588 (w, arom. C=C-Valenz.), 1240 (w, C-O-Valenz.), 837 (s, C-H-Deform.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 282 (100) [M]⁺, 161 (74) [C₆H₁₃Ph]⁺, 121 (89) [PhOH]⁺.

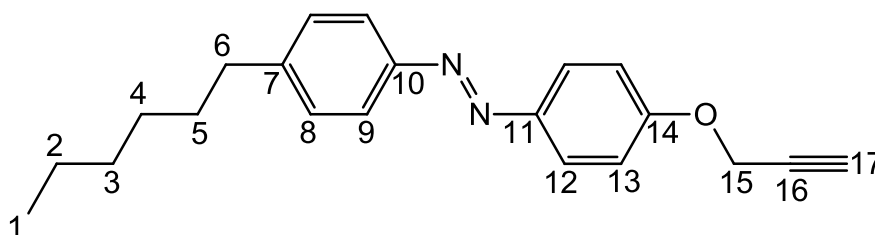
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 283 (100) [M+H]⁺.

8.2.3 1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyldiazen (10)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 162 mg (0.574 mmol) 4-(2-(4-Hexylphenyl)diazenyl)phenol (**8**) und 405 mg (2.89 mmol) Kaliumcarbonat vorgelegt. Nach Zugabe von 30 mL trockenem Aceton wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 400 μ L (2.89 mmol) Propargylbromid wurde für weitere 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Cyclohexan : Essigester = 1:1, R_f = 0.63) gereinigt. Man erhielt 150 mg eines orangen Feststoffs.

Ausbeute: 150 mg (0.468 mmol, 81 %)

Schmp.: 62 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.90 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, 12-H), 7.80 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, 9-H), 7.29 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, 8-H), 7.08 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, 13-H), 4.76 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 15-H), 2.67 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, 6-H), 2.55 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, 17-H), 1.68-1.61 (m, 2H, 5-H), 1.39-1.24 (m, 6H, 2-H, 3-H, 4-H), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 159.6 (C_q , C-14), 150.9 (C_q , C-10), 147.6 (C_q , C-11), 146.0 (C_q , C-7), 129.0 (C_t , C-8), 124.4 (C_t , C-12), 122.6 (C_t , C-9), 115.1 (C_t , C-13), 78.1 (C_q , C-16), 75.9 (C_t , C-17), 56 (C_s , C-15), 35.8 (C_s , C-6), 31.7 (C_s , C-3), 31.3 (C_s , C-5), 28.9 (C_s , C-4), 22.6 (C_s , C-2), 14.1 (C_p , C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3278 (m) ($\text{C}\equiv\text{C-H-Valenz.}$), 3051 (w) (arom. C-H-Valenz.), 2958 (m), 2922 (m), 2855 (m) (aliph. C-H-Valenz.), 1596 (m) (arom. C=C-Valenz.), 1242 (s) (C-O-Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320 (100) $[\text{M}]^+$, 281 (14) $[\text{M-CH}_2\text{CCH}]^+$, 161 (47) $[\text{PhC}_6\text{H}_{13}]^+$, 159 (64) $[\text{M-PhC}_6\text{H}_{13}]^+$, 131 (88) $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}\text{PhN}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 321 (100) $[\text{M+H}]^+$.

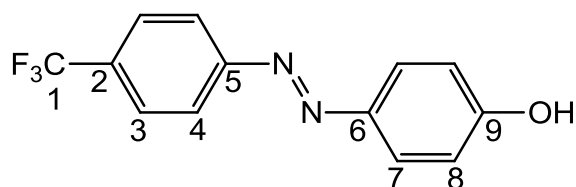
Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (320.43), ber. C 78.71, H 7.55, N 8.74,
exp. C 78.52, H 7.87, N 8.72 %.

8.2.4 4-(2-(4-(Trifluormethyl)phenyl)diazenyl)phenol^[34] (7)

Zu einer Mischung aus 14 mL deion. Wasser, 8.5 mL konz. Salzsäure, 7 mL Aceton und 2.50 mL (20.0 mmol) *p*-Trifluormethylanilin (**3**) wurden bei 0-5 °C 1.65 g (24 mmol) Natriumnitrit in 10 mL Wasser zugetropft. Anschließend wurden 60 mL einer wässrigen Lösung von 1.90 g (20.0 mmol) Phenol, 800 mg (20.0 mmol) Natriumhydroxid und 8.40 g (100 mmol) Natriumhydrogencarbonat unter Eis-Wasser-Kühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mit 2 N Salzsäure angesäuert, bis kein Feststoff mehr ausfällt, filtriert und der Feststoff i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Cyclohexan : Essigester = 1:1, R_f = 0.50) gereinigt. Man erhielt 4.15 g eines orangen Feststoffs.

Ausbeute: 4.15 g (15.0 mmol, 77 %)

Schmp.: 122 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.95 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 4-*H*), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 7-*H*), 7.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 3-*H*), 6.96 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 8-*H*), 5.42 (s, 1H, *OH*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.9 (C_q , C-9), 154.5 (C_q , C-5), 147.0 (C_q , C-6), 131.8 (C_q , C-1), 131.5 (C_q , C-2), 126.2 (C_t , C-3), 125.4 (C_t , C-7), 122.7 (C_t , C-4), 115.9 (C_t , C-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3258 (m) (O-H-Valenz.), 1588 (m) (arom. C=C-Valenz.), 1322, 1139, 1118 (s) (C-F-Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 (100) $[\text{M}]^+$, 145 (63) $[\text{M}]^+$, 121 (78) $[\text{M}]^+$.

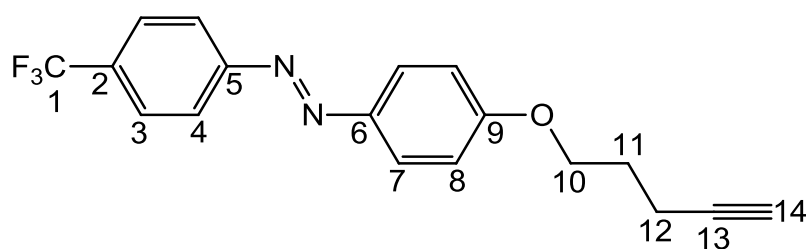
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 267 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

8.2.5 (4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)diazen (12)

Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden 1.34 g (5.06 mmol) 4-(2-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)diazenyl)phenol (**7**), 0.700 mL (7.56 mmol) 4-Pentin-1-ol und 1.33 g (5.06 mmol) Triphenylphosphin in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden langsam 1.50 mL (7.63 mmol) Diisopropylazodicarboxylat zugetropft und der Ansatz 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 2 mL 2 N Natronlauge und 15 mL deion. Wasser wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 30 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Cyclohexan : Essigester = 2:1, $R_f = 0.53$) gereinigt. Das im Laufmittel unlösliche Triphenylphosphinoxid wurde vorher filtriert. Man erhielt 964 mg eines orangen Feststoffs.

Ausbeute: 964 mg (2.90 mmol, 57 %)

Schmp.: 77 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94 (m, 4H, 4-*H*, 7-*H*), 7.75 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 3-*H*), 7.03 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 8-*H*), 4.18 (t, J = 6.1 Hz, 2H, 10-*H*), 2.44 (td, J = 6.9, 2.7 Hz, 2H, 12-*H*), 2.10 – 2.01 (m, 2H, 11-*H*), 1.99 (t, J = 2.7 Hz, 1H, 14-*H*).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.1 (C_q, C-9), 154.6 (C_q, C-5), 146.8 (C_q, C-6), 131.7 (C_q, C-1), 131.4 (C_q, C-2), 126.2 (C_t, C-3), 125.2 (C_t, C-7), 122.9 (C_t, C-4), 114.8 (C_t, C-8), 83.1 (C_q, C-13), 69.1 (C_t, C-14), 66.5 (C_s, C-10), 28.0 (C_s, C-12), 15.1 (C_s, C-11).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3312 (m) (C≡C-H-Valenz.), 2954, 2872 (w) (aliph. C-H-Valenz.), 1602, 1581 (m) (arom. C=C-Valenz.), 1319 (s) (C-F-Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 332 (100) [M]⁺, 187 (40) [M-C₇H₄F₃]⁺, 159 (88) [M-C₇H₄F₃N₂]⁺, 145 (75) [M-C₁₁H₁₁N₂O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 333 (100) [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₁₈H₁₅F₃N₂O (332.32), ber. C 65.06, H 4.55, N 8.43,
exp. C 64.64, H 4.59, N 8.28 %.

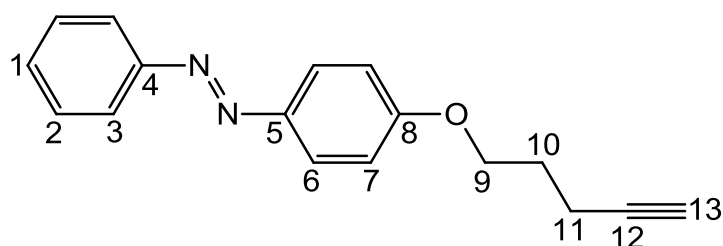
8.2.6 1-(4-(4-Pentin-1-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazene (13)

1.01 g (5.06 mmol) 4-(2-Phenyldiazanyl)phenol (**9**), 0.640 g (7.56 mmol) 4-Pentin-1-ol und 1.33 g (5.05 mmol) Triphenylphosphin wurden in 40 mL wasserfreiem THF gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden langsam 1.50 mL (7.63 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) zugetropft und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 1.50 mL

2 N Natronlauge und 15 mL deion. Wasser wurde der Ansatz weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 30 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Chloroform, $R_f = 0.83$) gereinigt. Man erhielt 1.17 g eines orangen Feststoffs.

Ausbeute: 1.17 g (4.42 mmol, 87 %)

Schmp.: 68 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, 6-*H*), 7.89 – 7.84 (m, 2H, 3-*H*), 7.54 – 7.46 (m, 2H, 2-*H*), 7.46 – 7.39 (m, 1H, 1-*H*), 7.01 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, 7-*H*), 4.16 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, 9-*H*), 2.44 (td, $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2H, 11-*H*), 2.09 – 2.01 (m, 2H, 10-*H*), 1.99 (t, $^4J = 2.6$ Hz, 1H, 13-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 161.4 (C_q , C-8), 152.8 (C_q , C-4), 147.0 (C_q , C-5), 130.3 (C_t , C-1), 129.0 (C_t , C-2), 124.7 (C_t , C-6), 122.5 (C_t , C-3), 114.7 (C_t , C-7), 83.2 (C_q , C-12), 69.0 (C_t , C-13), 66.4 (C_s , C-9), 28.1 (C_s , C-10), 15.1 (C_s , C-11).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3261 (m) ($\text{C}\equiv\text{C-H}$ -Valenz.), 1596, 1579 (m) ($\text{C}=\text{C}$ -Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (100) $[\text{M}]^+$, 187 (62) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 159 (48) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$, 105 (10) $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 265.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264.32), ber. C 77.25, H 6.10, N 10.60,
exp. C 76.10, H 6.07, N 10.39 %.

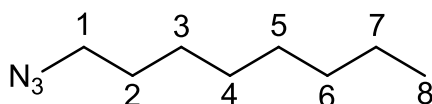
8.2.7 1-Azidoctan^[38] (14)

Variante A: In 35 mL DMSO wurden 290 mg (4.50 mmol) Natriumazid und 0.520 mL (3.00 mmol) 1-Bromooctan 3 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 mL Wasser wurde die Reaktionsmischung gerührt, bis Zimmertemperatur erreicht wurde. Es wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die Ether-Phase wurde dreimal mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 155 mg Rohprodukt

Variante B: 2.00 g (30.9 mmol) Natriumazid wurde unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Nach Zugabe von 1.78 mL (10.3 mmol) 1-Bromooctan und 10 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid wurde das Reaktionsgemisch 2 d bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 165 mg Rohprodukt



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.26 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2H, 1-*H*), 1.59 (dd, *J* = 13.7, 6.9 Hz, 2H, 2-*H*), 1.29 (m, 10H, 3-*H*, 4-*H*, 5-*H*, 6-*H*, 7-*H*), 0.90 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 3H, 8-*H*).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 51.3 (C_s, C-1), 31.7 (C_s, C-6), 29.1, 29.1 (C_s, C-4, C-5), 28.8 (C_s, C-2), 26.7 (C_s, C-3), 22.6 (C_s, C-7), 14.0 (C_p, C-8).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 156 (24) [M+H]⁺, 128 (53) [M-N₂]⁺, 113 (2) [M-N₃]⁺.

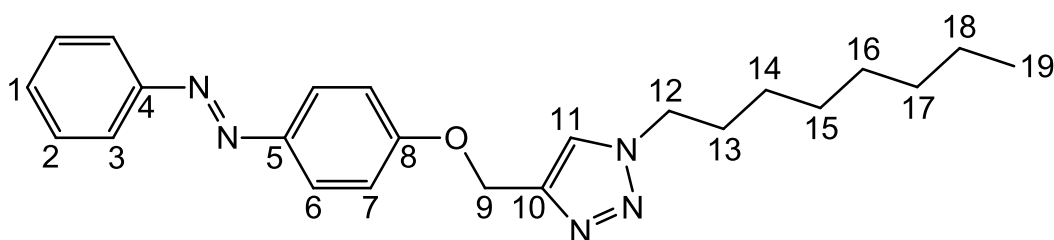
8.2.8 (4-(3-(1-Octyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)phenyldiazen (16)

236 mg (1.00 mmol) 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl-diazen (11) und 155 mg 1-Azidoctan (14) wurden in einem Gemisch aus 20 mL *N,N*-

Dimethylformamid und 6.5 mL Wasser gelöst. Nach Zugabe von 49 mg Kupfersulfat-Pentahydrat und 79 mg Natriumascorbat wurde das Reaktionsgemisch für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 10 mL Wasser wurde der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 420 mg eines orangen Feststoffs.

Ausbeute: 420 mg (1.00 mmol, 100 %)

Schmp.: 91 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.92 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, 6-H), 7.89-7.85 (m, 2H, 3-H), 7.61 (s, 1H, 11-H), 7.52-7.47 (m, 2H, 2-H), 7.45-7.41 (m, 1H, 1-H), 7.11 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H, 7-H), 5.30 (s, 2H, 9-H), 4.35 (t, ³J = 7.3 Hz, 2H, 12-H), 1.95-1.85 (m, 2H, 13-H), 1.36-1.19 (m, 10H, 14-H, 15-H, 16-H, 17-H, 18-H), 0.87 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, 19-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 160.6 (C_q, C-8), 152.7 (C_q, C-4), 147.3 (C_q, C-5), 143.6 (C_q, C-10), 130.4 (C_t, C-1), 129.0 (C_t, C-2), 124.7 (C_t, C-6), 122.6, 122.5 (C_t, C-3, C-11), 115.0 (C_t, C-7), 62.3 (C_s, C-9), 50.5 (C_s, C-12), 31.7 (C_s, C-17), 30.2 (C_s, C-13), 29.0, 28.9 (C_s, C-15, C-16), 26.4 (C_s, C-14), 22.6 (C_s, C-18), 14.0 (C_p, C-19).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070 (w) (arom. C-H-Valenz.), 2955, 2919, 2849 (m) (aliph. C-H-Valenz.), 1603, 1584 (m) (C=C-Valenz.), 839 (s) (1,4-Disubstitution), 761 (s) (Monosubstitution).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 391 (92) [M]⁺, 105 (8) [C₆H₅N₂]⁺.

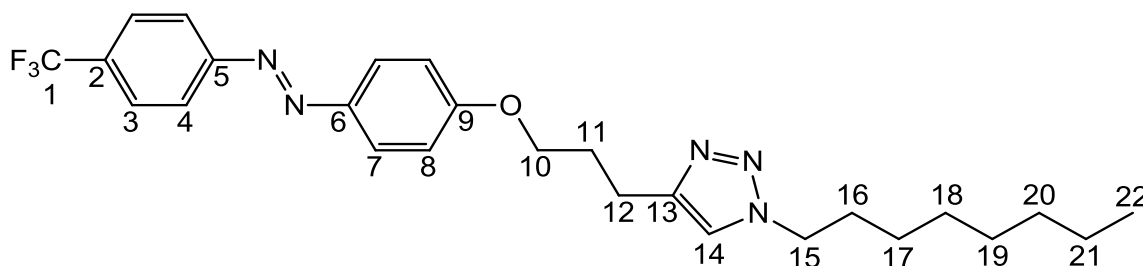
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 392 (100) [M+H]⁺.

8.2.9 (4-(3-(1-Octyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propoxy)phenyl)(4-trifluoromethylphenyl)diazen (17)

1-Azidoctan (14) wurde als Rohprodukt in 10 mL Ethanol gelöst. Nach der Zugabe von 135 mg (0.406 mmol) (4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethylphenyl)diazen (12) sowie je 10 mg Natriumascorbat und Kupfersulfat-Pentahydrat gelöst in je 0.5 mL Wasser wurde das Reaktionsgemisch 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit je 20 mL Chloroform und Wasser aufgenommen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. Entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Cyclohexan : Essigester = 1:1, $R_f = 0.53$) gereinigt.

Ausbeute: 87 mg (0.170 mmol, 41%)

Schmp.: 133 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.98 – 7.90 (m, 4H, 4-*H*, 7-*H*), 7.75 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, 3-*H*), 7.29 (s, 1H, 14-*H*), 7.01 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, 8-*H*), 4.31 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, 15-*H*), 4.12 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 2H, 10-*H*), 2.95 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, 12-*H*), 2.29 – 2.20 (m, 2H, 11-*H*), 1.87 (p, ³*J* = 7.4 Hz, 2H, 16-*H*), 1.34 – 1.19 (m, 10H, 17-*H*, 18-*H*, 19-*H*, 20-*H*, 21-*H*), 0.87 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3H, 22-*H*).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.1 (C_q, C-9), 154.6 (C_q, C-5), 146.8 (C_q, C-13), 146.8 (C_q, C-6), 131.6 (C_q, C-1), 131.4 (C_q, C-2), 126.2 (C_t, C-3), 125.2 (C_t, C-4), 122.7 (C_t, C-7), 120.7 (C_t, C-14), 114.8 (C_t, C-8), 67.2 (C_s, C-10), 50.2 (C_s, C-15), 31.6 (C_s, C-20), 30.3 (C_s, C-16), 29.0, 28.9, 28.8 (C_s, C-11, C-18, C-19), 26.5 (C_s, C-17), 22.5 (C_s, C-21), 22.0 (C_s, C-12), 14.0 (C_p, C-22).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2920, 2855 (m) (aliph. C-H-Valenz.), 1602, 1584 (w) (C=C-Valenz.), 1322, 1248 (m) (C-F-Valenz.)

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 487 (3) [M]⁺, 222 (100) [M-C₁₃H₈F₃N₂O]⁺, 110 (25) [M-C₁₉H₂₈N₅O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 488 (100) [M+H]⁺.

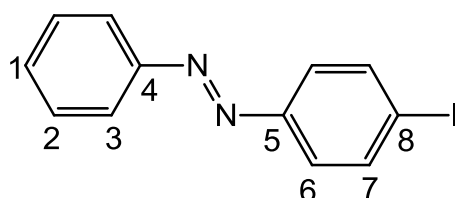
8.2.10 1-(4-Iodphenyl)-2-phenyldiazen^[41] (**19**)

Eine Lösung aus 1.15 g (10.7 mmol) Nitrosobenzol (**17**) und 2.32 g (10.5 mmol) 4-Iodanilin (**18**) in 60 mL Eisessig wurde 36 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit drei Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhielt man 2.35 g eines orangen Feststoffs.

Ausbeute. 2.35 g (7.62 mmol, 72 %)

Schmp.: 103 °C

Lit.: 89-90 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.92-7.89 (m, 2H, 3-H), 7.86 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, 6-H), 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, 7-H), 7.54-7.46 (m, 3H, 1-H, 2-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.4 (C_q, C-4), 151.9 (C_q, C-5), 138.3 (C_t, C-6), 131.3 (C_t, C-1), 129.1 (C_t, C-2), 124.4 (C_t, C-7), 122.9 (C_t, C-3), 97.6 (C_q, C-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3038 (w) (arom. C-H-Valenz.), 1575 (w) (N=N-Valenz.), 1563 (m) (C=C-Valenz.).

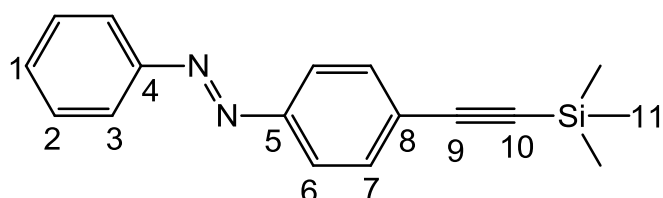
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 (100) $[M]^+$, 231 (29) $[M-Ph]^+$, 203 (66) $[M-PhN_2]^+$, 105 (39) $[M-PhI]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 309 (100) $[M+H]^+$.

8.2.11 1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazan^[42] (20)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 200 mg (0.650 mmol) 1-(4-Iodphenyl)-2-phenyldiazan (19) in 10 mL trockenem Triethylamin gelöst. Nach der Zugabe von 5 mg $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 2.5 mg Kupferiodid und 0.280 mL Trimethylsilylacetylen wurde das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 20 mL Dichlormethan wurde die org. Phase mit 20 mL Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 110 mg (0.390 mmol, 60 %)



¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.97 – 7.93 (m, 2H, 3-H), 7.90 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, 6-H), 7.64 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, 7-H), 7.58 – 7.49 (m, 3H, 1-H, 2-H), 0.30 (s, 9H, 11-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 152.7 (C_q , C-4), 151.9 (C_q , C-5), 132.8 (C_t , C-7), 131.3 (C_t , C-1), 129.2 (C_t , C-2), 125.8 (C_q , C-8), 123.0 (C_t , C-3), 122.8 (C_t , C-6), 104.7 (C_q , C-9), 97.1 (C_q , C-10), 0.2 (C_p , C-11).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (64) $[M]^+$, 173 (100) $[M-PhN_2]^+$, 105 (30) $[PhN_2]^+$.

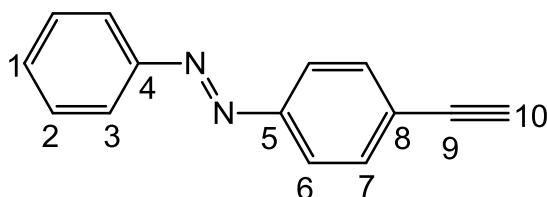
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 279 (100) $[M+H]^+$.

8.2.12 1-Phenyl-2-(4-ethinylphenyl)diazen^[43] (21)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 250 mg (0.897 mmol) 1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**20**) und 155 mg (2.78 mmol) Kaliumhydroxid vorgelegt. Nach Zugabe von 40 mL Tetrahydrofuran wurde das Reaktionsgemisch 40 min bei 0 °C mit dem Ultraschallfinger behandelt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 mL Wasser gegossen und zwei Mal mit je 70 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde mit 150 mL Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 0.004-0.0063, Cyclohexan : Dichlormethan = 3:1, $R_f = 0.57$) gereinigt. Man erhielt 165 mg eines orangen Feststoffes.

Ausbeute: 165 mg (0.800 mmol, 89 %)

Schmp.: 90 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.92 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, 3-*H*), 7.88 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, 6-*H*), 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, 7-*H*), 7.55-7.46 (m, 3H, 1-*H*, 2-*H*), 3.22 (s, 1H, 10-*H*).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.6 (C_q, C-4), 152.2 (C_q, C-5), 132.9 (C_t, C-7), 131.3 (C_t, C-1), 129.1 (C_t, C-2), 124.6 (C_q, C-8), 122.9 (C_t, C-6), 122.8 (C_t, C-3), 83.2 (C_q, C-9), 79.4 (C_t, C-10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3279 (m) (C≡C-H-Valenz.), 3041 (w) (arom. C-H-Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206 (60) [M]⁺, 129 (24) [M-Ph]⁺, 105 (25) [M-PhCCH]⁺, 101 (100) [M-PhN₂]⁺.

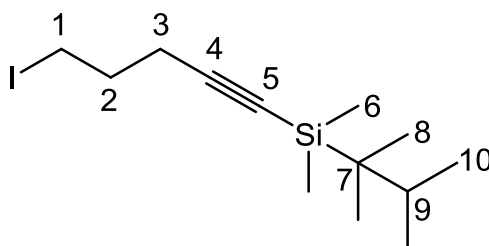
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 207 (100) [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₀N₂ (206.24), ber. C 81.53, H 4.89, N 13.58,
exp. C 81.41, H 4.93, N 13.48 %.

8.2.13 5-Iod-1-(dimethylhexylsilyl)pent-1-in (26)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.50 mL (14.0 mmol) 5-Chlorpentin in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -78 °C wurden 12.0 mL (18.0 mmol) n-Butyllithium tropfenweise hinzugegeben und 10 min bei -78 °C gerührt. Nach der Zugabe von 4.10 mL (21.0 mmol) Dimethylhexylchlorsilan wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 12 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit je 40 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 35 mL Aceton und mit 5.24 g (35.0 mmol) Natriumiodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 30 mL Petrolether und 50 mL Wasser hinzugegeben. Die org. Phase wurde mit 40 mL Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 40 mL Petrolether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Ausbeute: 2.00 g Rohprodukt



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.30 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, 1-H), 2.37 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, 3-H), 1.99 (p, ³J = 6.7 Hz, 2H, 2-H), 1.72 – 1.59 (m, 1H, 9-H), 0.93 – 0.85 (m, 12H, 8-H, 10-H), 0.13 (s, 6H, 6-H).

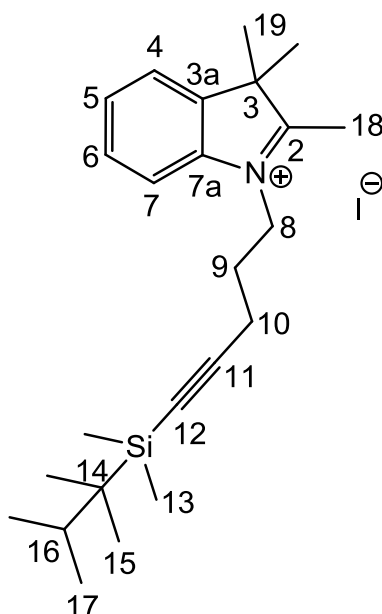
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 105.4 (C_q , C-4), 85.5 (C_q , C-5), 34.5 (C_t , C-9), 32.0 (C_s , C-2), 23.2 (C_q , C-7), 20.6 (C_s , C-3), 20.1 (C_p , C-10), 18.6 (C_p , C-8), 5.2 (C_s , C-2), -2.2 (C_p , C-6).

8.2.14 1-(5-(Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)silanyl)pent-4-ynyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid (**28**)

Eine Lösung aus 0.80 mL (4.98 mmol) 2,3,3-Trimethylindolenin, 2.00 g 5-Iod-1-(dimethylthexylsilyl)pent-1-in (**26**) in 5 mL Chloroform wurde 24 h bei 95 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss i. Vak. entfernt. Nach der Zugabe von 20 mL Diethylether wurde der Feststoff abfiltriert und nochmals in 50 mL Diethylether aufgekocht. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 922 mg eines violetten Feststoffs.

Ausbeute: 922 mg (1.86 mmol, 37 %)

Schmp.: 205 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.87 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, 7-*H*), 7.65 – 7.53 (m, 3H, 4-*H*, 5-*H*, 6-*H*), 4.84 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, 8-*H*), 3.23 (s, 3H, 18-*H*), 2.52 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, 10-*H*), 2.25 (m, 2H, 9-*H*), 1.75 – 1.63 (m, 7H, 16-*H*, 19-*H*), 0.93 (m, 12H, 15-*H*, 17-*H*), 0.23 – 0.17 (s, 6H, 13-*H*).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 196.5 (C_q, C-2), 141.6 (C_q, C-3a), 141.0 (C_q, C-7a), 130.2 (C_t, C-4*), 129.5 (C_t, C-5*), 123.4 (C_t, C-6*), 115.4 (C_t, C-7*), 104.9 (C_q, C-11), 87.1 (C_q, C-12), 54.8 (C_q, C-3), 48.4 (C_s, C-8), 34.4 (C_t, C-16), 27.0 (C_s, C-9), 23.3 (C_p, C-19), 23.2 (C_q, C-14), 20.7 (C_p, C-15), 18.6 (C_p, C-17), 17.4 (C_s, C-10), 17.3 (C_p, C-18), -2.1 (C_p, C-13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3025 (w) (arom. C-H-Valenz.), 2957, 2863 (m), (aliph. C-H-Valenz.), 2172 (m) (C≡C-Valenz.), 772 (s) (1,2-disubstitiert).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367 (14) [M]⁺, 282 (25) [M-C₆H₁₃]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 368 (100) [M+H]⁺.

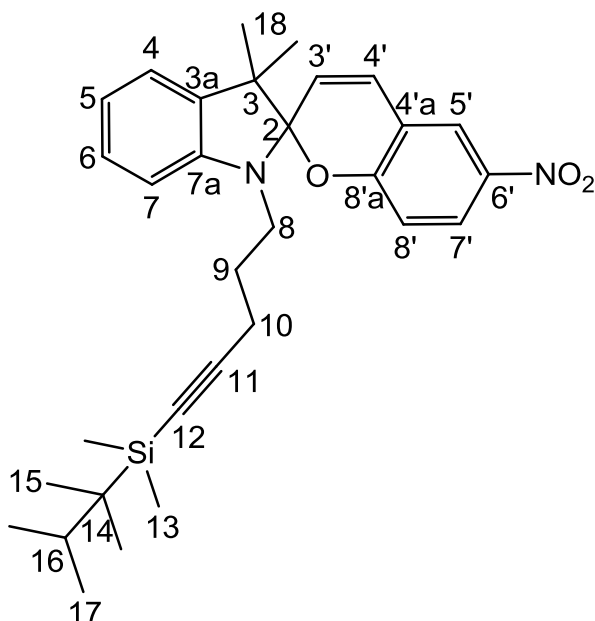
*Die Kohlenstoffatome können vertauscht sein.

8.2.15 1',3'-Dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'-(5-(dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)silanyl)pent-4-ynyl)-spiro(2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indol) (29)

In 30 mL Ethanol wurden 495 mg (1.00 mmol) 1-(5-(Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)silanyl)pent-4-ynyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indoliumiodid (**28**), und 167 mg (1.00 mmol) 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd gelöst. Nach der Zugabe von 0.100 mL (1.00 mmol) Piperidin wurde das Reaktionsgemisch für 10 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 30 mL Diethylether aufgekocht und der Feststoff filtriert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Ethylacetat : Cyclohexan = 1:2, R_f =) gereinigt. Man erhielt 252 mg eines violetten Feststoffs.

Ausbeute: 252 mg (0.487 mmol, 48 %)

Schmp.: 93 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.05 (dd, $3J = 8.9$, $4J = 2.7$ Hz, 1H, 7'-H), 8.02 (d, $4J = 2.7$ Hz, 1H, 5'-H), 7.22 (td, $3J = 7.7$, $4J = 0.9$ Hz, 1H, 6-H), 7.12 (d, $3J = 7.2$ Hz, 1H, 5-H), 6.92 (m, 2H, 4-H, 4'-H), 6.79 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, 8'-H), 6.72 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, 7-H), 5.90 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H, 3'-H), 3.43 – 3.25 (m, 2H, 8-H), 2.36 – 2.25 (m, 2H), 1.96 – 1.74 (m, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.6 (C_q, C-8'a), 147.0 (C_q, C-7a), 140.9 (C_q, C-6'), 135.8 (C_q, C-3a), 128.2 (C_t, C-4'), 127.7 (C_t, C-6), 125.9 (C_t, C-7'), 122.7 (C_t, C-5'), 121.9 (C_t, C-3'), 121.7 (C_t, C-5), 119.5 (C_t, C-4), 118.4 (C_q, C4'a), 115.5 (C_t, C-8'), 106.9 (C_t, C-7), 106.8 (C_q, C-2), 84.8 (C_q, C-11), 52.8, 42.6, 34.5, 27.7, 25.9, 20.6, 19.8, 18.6, 17.6, -2.1 (C_p, C-13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959, 2866 (w) (aliph. C-H-Valenz.), 2172 (w) (C≡C-Valenz.), 1609, 1576 (m) (arom. C=C-Valenz.), 1479, 1333 (s) (asym. und sym. N=O-Valenz.).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 516 (26) [M]⁺, 373 (100) [M-C₈H₁₉Si]⁺, 307 (25) [M-C₁₃H₂₅Si]⁺.

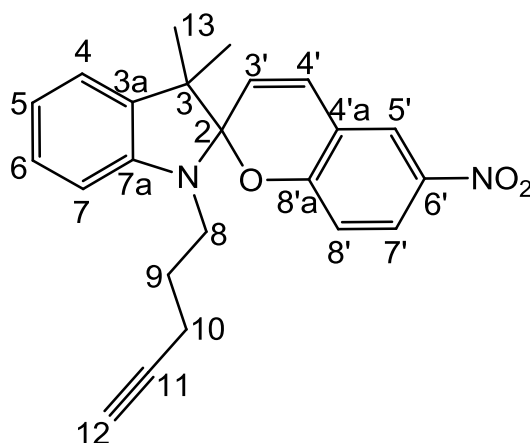
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 517 (100) [M+H]⁺.

8.2.16 1',3'-Dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'-(pent-4-ynyl)-spiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-[2*H*]-indol] (30)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 160 mg (0.309 mmol) 1',3'-Dihydro-3',3'-dimethyl-6-nitro-1'-(5-(dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)silanyl)pent-4-ynyl)-spiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-[2*H*]-indol] (**29**) in 30 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Bei 0 °C wurden 0.400 mL (0.464 mmol) einer 1M Lösung Tetrabutylammoniumfluorid hinzugegeben und 20 min gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde weitere 2 h gerührt. Nach der Zugabe von 40 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wurde nochmal 1 h gerührt. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt 28 mg eines violetten Feststoffes.

Ausbeute: 28 mg (0.0747 mmol, 22 %)

Schmp.: 102 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 – 7.97 (m, 2H, 5'-*H*, 7'-*H*), 7.19 (m, 1H, 6-*H*), 7.09 (d, ³*J* = 6.3 Hz, 1H, 5-*H*), 6.92 – 6.85 (m, 2H, 4-*H*, 4'-*H*), 6.75 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1H, 8'-*H*), 6.63 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1H, 7-*H*), 5.87 (d, ³*J* = 10.4 Hz, 1H, 3'-*H*), 3.28 (m, 2H, 8-*H*), 2.26 – 2.17 (m, 2H, 10-*H*), 1.95 (t, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H, 12-*H*), 1.93 – 1.70 (m, 2H, 9-*H*), 1.28 (s, 3H, 13-*H*), 1.18 (s, 3H, 13-*H*).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.5 (C_q, C-8'a), 146.9 (C_q, C-7a), 141.0 (C_q, C-6'a), 135.9 (C_q, C-3a), 128.2 (C_t, C-4'), 127.7 (C_t, C-6), 125.9 (C_t, C-7'), 122.7 (C_t, C-5'), 121.9 (C_t, C-3'), 121.7 (C_t, C-5), 119.6 (C_t, C-4), 118.5 (C_q, C-4'a), 115.5 (C_t, C-8'), 106.7 (C_q, C-2), 106.7 (C_t, C-7), 83.6 (C_q, C-11),

69.0 (C_t, C-12), 52.6 C_q, C-3), 42.5 (C_s, C-8), 27.6 (C_s, C-9), 25.9 (C_p, C-13), 19.8 (C_t, C-13), 16.12 (C_s, C-10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3291 (w) (C≡C-H-Valenz.), 2964 (w) (aliph. C-H-Valenz.), 1608, 1577 (m) (C=C-Valenz.), 1479, 1332 (s) (asym. und sym. N=O-Valenz.).

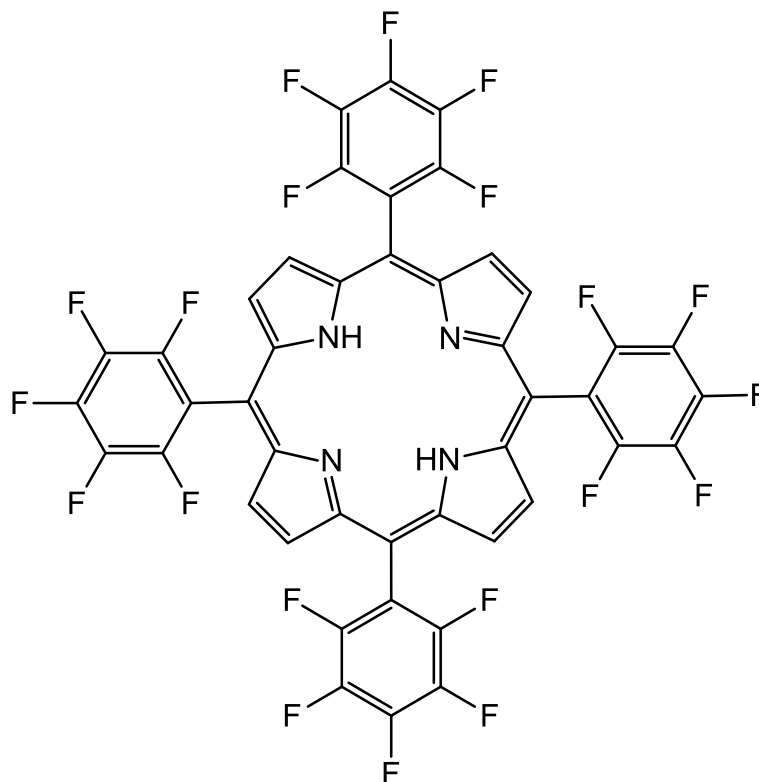
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 374 (100) [M]⁺, 307 (29) [M-C₅H₇]⁺, 344 (10) [M-C₂H₃]⁺, 261 (12) [M-C₅H₇NO₂]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 375 (100) [M+H]⁺.

8.2.17 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)porphyrin^[51] (38)

1.57 mL (12.7 mmol) Pentafluorbenzaldehyd (37) und 1.00 mL (14.4 mmol) Pyrrol (36) wurden in 600 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 0.500 mL (4.00 mmol) Borfluorid-diethyletherat wurde 3 h bei 40 °C gerührt. Es wurden 3.45 g (14.0 mmol) *p*-Chloranil gelöst in Dichlormethan hinzugegeben und für 18 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Dichlormethan, R_f = 0.80) gereinigt.

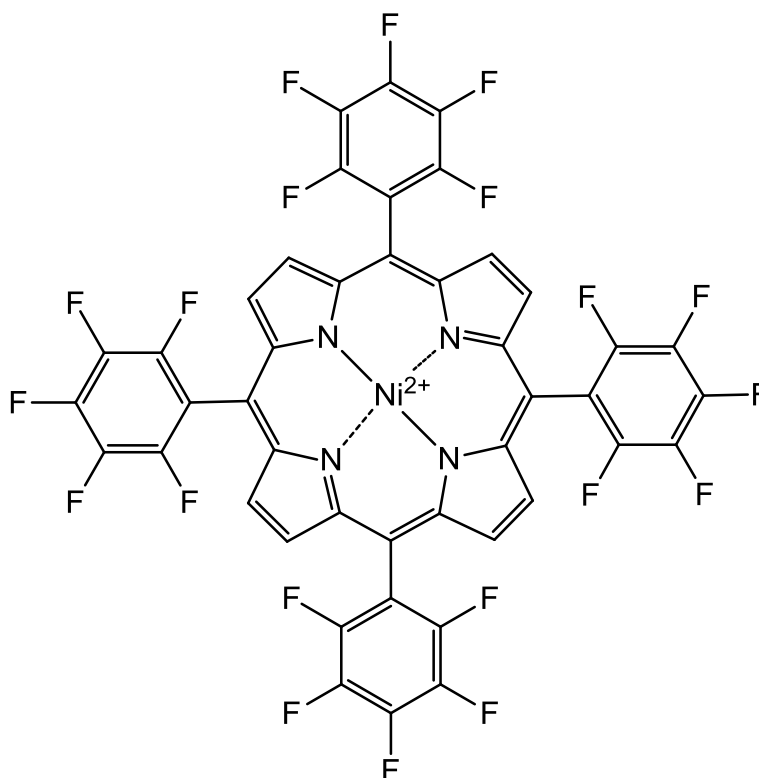
Ausbeute: 2.8 g (2.87 mmol, 90 %)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.95 (s, 8H, Pyrrol-*H*), -2.88 (s, 2H, *NH*).

8.2.18 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)nickel(II)porphyrin^[45] (**39**)

In 600 mL Toluol wurden 2.8 g (2.87 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin (**38**) und 18.4 g (71.7 mmol) Nickel(II)-acetylacetonat 5 d zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Korngröße 0.040-0.063 mm, Dichlormethan) gereinigt. Man erhielt 1.70 g eines violetten Feststoffs.



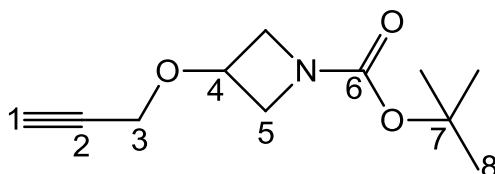
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.95 (s, 8H, Pyrrol-H), -2.88 (s, 2H, NH).

8.2.19 3-(Prop-2-inoxy)-azetidin-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**34**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 300 mg Natriumhydrid vorgelegt und in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Bei 0 °C wurden 500 mg (2.88 mmol) 3-Hydroxyazetidin-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**33**) hinzugegeben und 30 min gerührt. Anschließend wurden 650 μL (5.80 mmol) Propargylbromid langsam hinzu getropft und es wurde für weitere 2 h bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen der Kühlung wurde für 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 mL Wasser gegeben und drei Mal mit je 150 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 0.004-0.0063, Chloroform, $R_f = 0.37$) gereinigt. Man erhielt 553 mg eines gelblichen Feststoffs.

Ausbeute: 553 mg (2.62 mmol, 90 %)

Schmp.: 51 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.41 (tt, $^3J = 6.5, 4.4$ Hz, 1H, 4-*H*), 4.13 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, 3-*H*), 4.10 (ddd, $J = 9.4, 6.6, 0.8$ Hz, 2H, 5-*H*), 3.92 – 3.87 (m, 2H, 5-*H*), 2.44 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, 1-*H*), 1.44 (s, 9H, 8-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.2 (C_q , C-6), 79.5 (C_q , C-7), 78.9 (C_q , C-2), 74.9 (C_t , C-1), 67.4 (C_t , C-4), 56.4 (C_s , C-3, C-5), 28.3 (C_p , C-8).

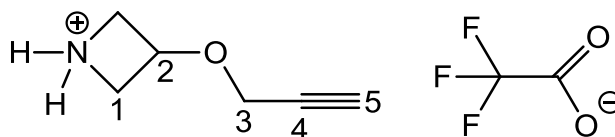
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3216 (m) ($\text{C}\equiv\text{C-H-Valenz.}$), 2969, 2879 (w) (aliph. C-H-Valenz.), 2110 (w) ($\text{C}\equiv\text{C-Valenz.}$), 1676 (s) (C=O-Valenz.).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 212 (3) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 156 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$.

8.2.20 3-Prop-2-inyloxyazetidiniumtrifluoracetat (35)

600 mg (2.84 mmol) 3-(Prop-2-inoxy)-azetidin-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**34**) wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe von 3.49 mL (45.4 mmol) Trifluoressigsäure wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde wieder in Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel erneut i. Vak. entfernt. Dies wurde vier Mal wiederholt.

Ausbeute: 800 mg



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.52 (s, 1H, NH), 9.15 (s, 1H, NH), 4.65 (p, $^3J = 6.4$ Hz, 1H, 2-*H*), 4.31 (m, 2H, 1-*H*), 4.19 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, 3-*H*), 4.16 (m, 2H, 1-*H*), 2.49 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, 5-*H*).

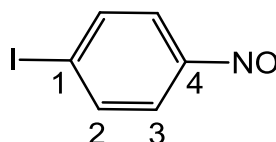
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 78.1 (C_q , C-4), 76.0 (C_t , C-5), 68.7 (C_t , C-2), 57.3 (C_s , C-3), 54.3 (C_s , C-1)

8.2.21 1-Iod-4-nitrosobenzol (23)

In 60 mL Aceton wurden 5.29 g (22.8 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol (**22**) und 1.69 g (31.6 mmol) Ammoniumchlorid suspendiert. Es wurde 4.93 g (6.64 mmol) Zinkpulver hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde Die Mischung auf 150 mL Eiswasser gegeben und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 2.99 g (18.4 mmol) Eisen(III)chlorid gelöst in 10 mL Wasser versetzt. Nach 20 min Rühren wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und säulenchromatographisch (Kieselgel, 0.004-0.0063, Cyclohexan : Essigester = 3:1, R_f = 0.7) gereinigt. Es wurden 1.29 g eines grünen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 1.29 g (5.50 mmol, 24 %)

Schmp.: 96 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7.96 (m, 2H, 2-H), 7.53 (m, 2H, 3-H).

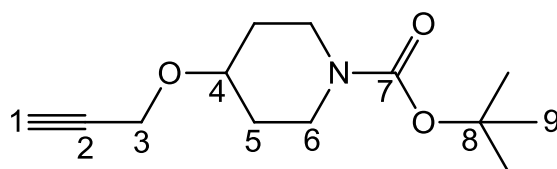
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 232 (100) $[\text{M}]^+$, 218 (54) $[\text{M-O}]^+$, 202 (61) $[\text{M-NO}]^+$.

8.2.22 4-(Prop-2-inoxy)-piperidin-1-carbonsäure-*tert*-butylester

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 365 mg Natriumhydrid in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Kühlung auf 0 °C wurden 995 mg (4.97 mmol) 4-Hydroxypiperidin-1-carbonsäure-*tert*-butylester hinzugegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Nach der tropfenweisen Zugabe von 500 μL Propargylbromid wurde für weiter 2 h bei 0 °C gerührt und nach Entfernung der Kühlung wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf ein Wasser-Eis-Gemisch gegeben. Es wurde vier Mal mit je 150 mL

Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 0.004-0.0063, Chloroform, $R_f = 0.2$) gereinigt. Man erhielt 556 mg einer gelblichen Flüssigkeit.

Ausbeute: 556 mg (2.33 mmol, 47 %)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.18 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, 3-*H*), 3.79 – 3.72 (m, 1H, 6-*H*), 3.69 (ddd, $J = 12.0, 8.1, 3.7$ Hz, 1H, 4-*H*), 3.13 – 3.05 (m, 1H, 6-*H*), 2.41 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, 1-*H*), 1.88 – 1.79 (m, 1H, 5-*H*), 1.58 – 1.47 (m, 1H, 5-*H*), 1.44 (s, 9H, 9-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 154.8 (C_q , C-7), 80.0 (C_q , C-2), 79.5 (C_q , C-8), 74.0 (C_t , C-1), 73.6 (C_t , C-4), 55.1 (C_s , C-3), 41.1 (C_s , C-6), 30.7 (C_s , C-5), 28.4 (C_p , C-9).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 239 (7) $[\text{M}]^+$, 138 (14) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 240 (4) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

8.3 Reaktionen auf Oberflächen

8.3.1 Reinigung der Quarzoberflächen

Das Quarzglas wurde zur Reinigung für 1 h mit Piranha-Lösung (konz. Schwefelsäure/ Wasserstoffperoxid 30 %, 7:3) behandelt. Anschließend wurde zehn Mal mit dest. Wasser, zwei Mal mit bidest. Wasser und zwei Mal mit Isopropanol gewaschen. Das Glas wurde im Stickstoffstrom getrocknet und für 2 h bei 130 °C im Ofen ausgeheizt.

8.3.2 Reinigung und Oxidation der Siliziumoberflächen

Silicium(111)-Oberflächen wurden 1 h mit Piranha-Lösung (konz. Schwefelsäure/ Wasserstoffperoxid 30%, 7:3) gereinigt, zehn Mal mit dest. Wasser gewaschen und dann für 45 min in eine Lösung aus Ammoniumhydroxid, Wasserstoffperoxid 30 % und Wasser 1:1:5 im Ultraschallbad behandelt. Jede Oberfläche wurde einzeln mit dest. Wasser gewaschen, dann alle zusammen zehn Mal mit dest. Wasser, zwei Mal mit bidest. Wasser und zwei Mal mit Isopropanol gewaschen. Die Oberflächen wurden im Stickstoffstrom getrocknet und für 2 h bei 130 °C im Ofen ausgeheizt.

8.3.3 Funktionalisierung mit 11-Bromoundecyltrichlorosilan (31)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in 150 mL Toluol 750 µL 11-Bromoundecyltrichlorosilan gelöst. In diese Lösung wurden die Quarzoberflächen für 30 min zur Reaktion gestellt. Anschließend wurden die Oberflächen drei Mal mit Toluol gewaschen. Die Oberflächen wurden dann in Toluol und Ethanol jeweils 5 min mit Ultraschall behandelt. Es wurde noch einmal mit Isopropanol gewaschen und dann im Stickstoffstrom getrocknet.

8.3.4 Nucleophile Substitution auf der Oberfläche

Die Oberflächen wurden zur Reaktion für 2 d bei 70 °C in eine Natriumazid-gesättigte *N,N*-Dimethylformamid-Lösung gestellt. Die Reinigung erfolgte in *N,N*-Dimethylformamid, dest. Wasser und Isopropanol je 5 min im Ultraschallbad mit anschließender Trocknung im Stickstoffstrom.

8.3.5 Click-Chemie auf Oberflächen (Allgemeine Arbeitsvorschrift, AAV)

Es wurden 50 mg der Acetylen-Komponente in 150 mL Ethanol gelöst. Jeweils 5 mg Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat wurden in je 1 mL dest. Wasser gelöst und zu der Ethanollösung gegeben. Die Quarzoberflächen

wurden für 3 d bei Raumtemp. in diese Lösung gestellt. Die Oberflächen wurden nach der Reaktion in Ethanol, dest. Wasser, Aceton und Isopropanol je 5 min im Ultraschallbad gereinigt. Die Trocknung erfolgte im Stickstoffstrom.

8.4 ^{19}F -NMR-Messungen

Für die ^{19}F -NMR-Messungen wurde die Pentafluor-Komponente in 0.6 mL deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Es wurden Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Amin-Komponente durchgeführt. In **Tab. 8.1** sind Werte für die Messungen mit dreifachem Amin-Überschuss angegeben. **Tab. 8.2** zeigt die eingesetzten Mengen bei gleicher Konzentration beider Edukte. Die Reaktionen fanden bei 20 °C statt.

Tab. 8.1: Einwaagen für die ^{19}F -NMR-Messung mit dreifachem Überschuss der Amin-Komponente.

	Einwaage Pentafluorbiphenyl 2		Einwaage Amin	
	mg	c / mol·L ⁻¹	μL	c / mol·L ⁻¹
Azetidin	7.4	0.0505	6.10	0.1515
Pyrrolidin	7.4	0.0505	7.46	0.1515
Piperidin	7.2	0.0492	8.76	0.1476

Tab. 8.2: Einwaagen für die ^{19}F -NMR-Messungen mit gleicher Konzentration.

	Einwaage Pentafluorbiphenyl 2		Einwaage Amin	
	mg	c / mol·L ⁻¹	μL	c / mol·L ⁻¹
Azetidin	8.0	0.0547	2.20	0.0547
Pyrrolidin	8.7	0.0594	2.92	0.0594
Piperidin	5.1	0.0348	2.07	0.0348

Bei der Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol mit Azetidin wurden 7.1 mg (3.89·10⁻⁵ mol) Pentafluortoluol und 2.61 μL (3.89·10⁻⁵ mol) Azetidin in 0.6 mL

deutერიემ Tetrahydrofuran gelöst. Damit ergab sich für beide Komponenten eine Konzentration von je $0.0648 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

9 Anhang

9.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

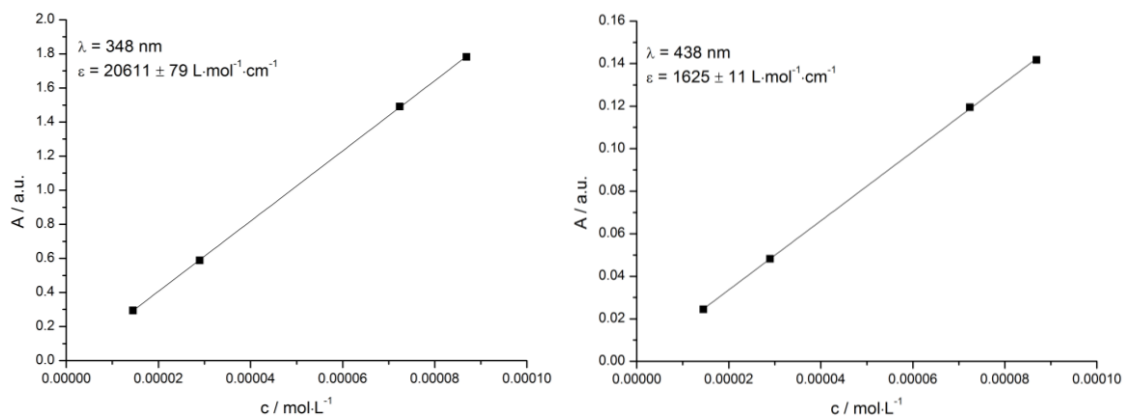


Abb. 9.1: Extinktionskoeffizienten von 1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazen (10).

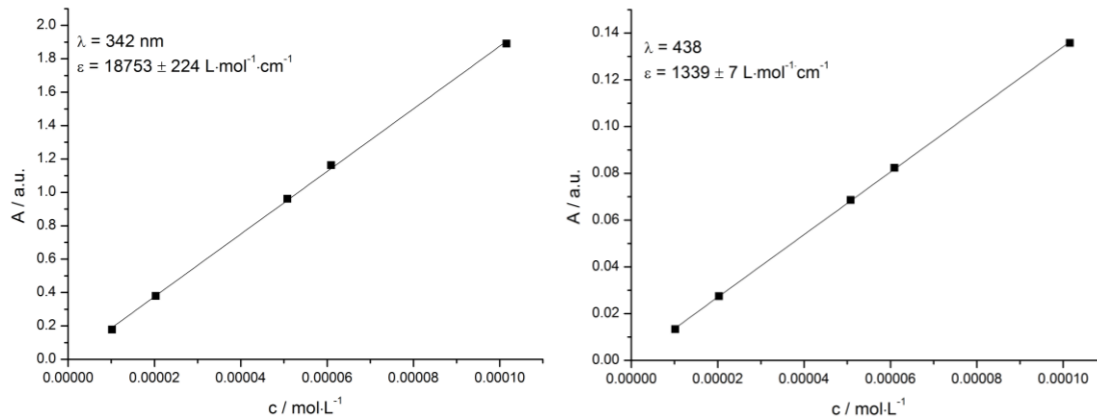


Abb. 9.2: Extinktionskoeffizienten von 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazen (11).

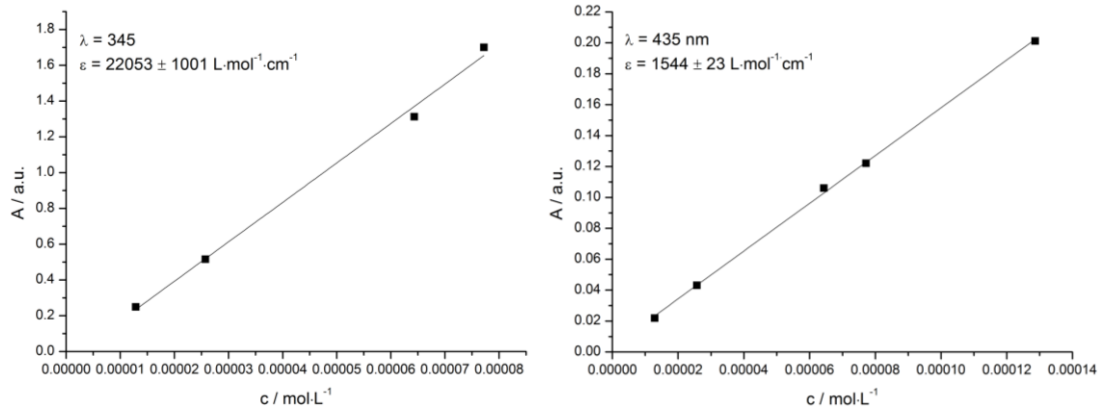


Abb. 9.3: Extinktionskoeffizienten von 1-(4-(4-Pentin-1-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen (13).

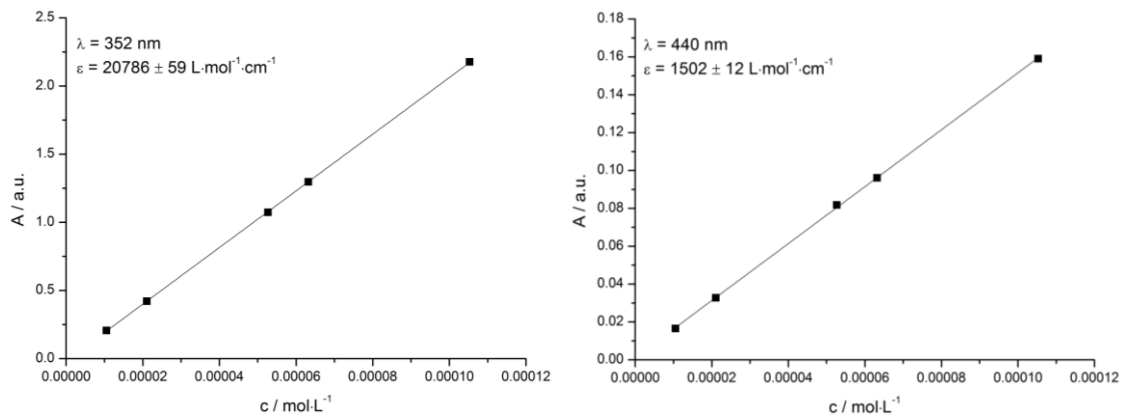


Abb. 9.4: Extinktionskoeffizienten von (4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)-diazen (12).

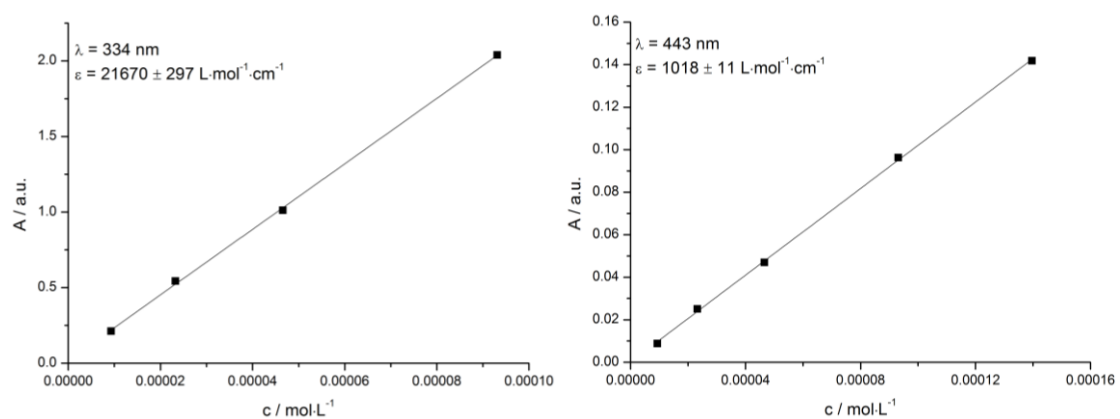


Abb. 9.5: Extinktionskoeffizienten von 1-Phenyl-2-(4-ethinylphenyl)diazen (21).

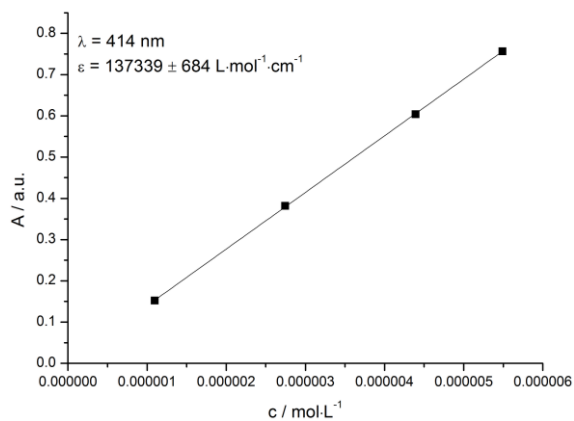


Abb. 9.6: Extinktionskoeffizient von 32.

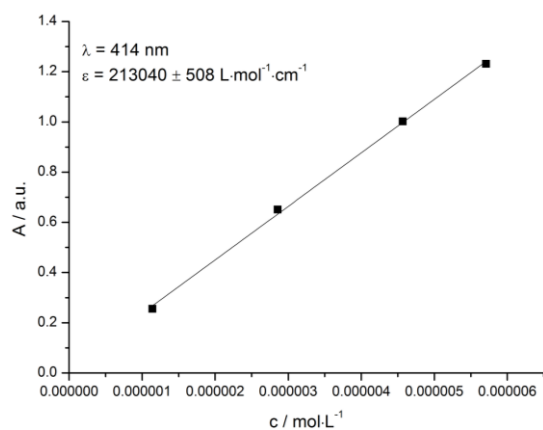


Abb. 9.7: Extinktionskoeffizient von 41.

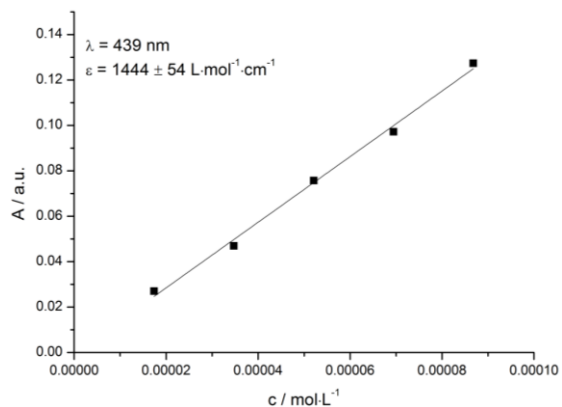
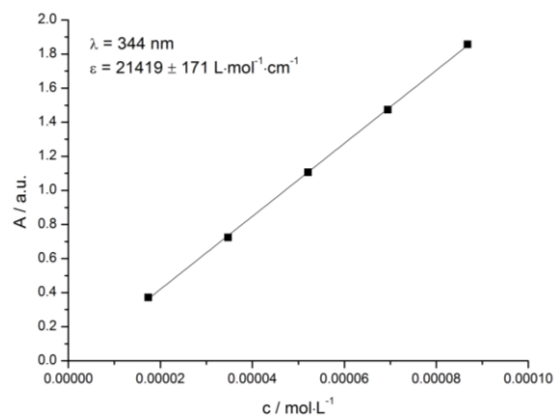


Abb. 9.8: Extinktionskoeffizienten von (4-(3-(1-Octyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)phenyldiazen (16).

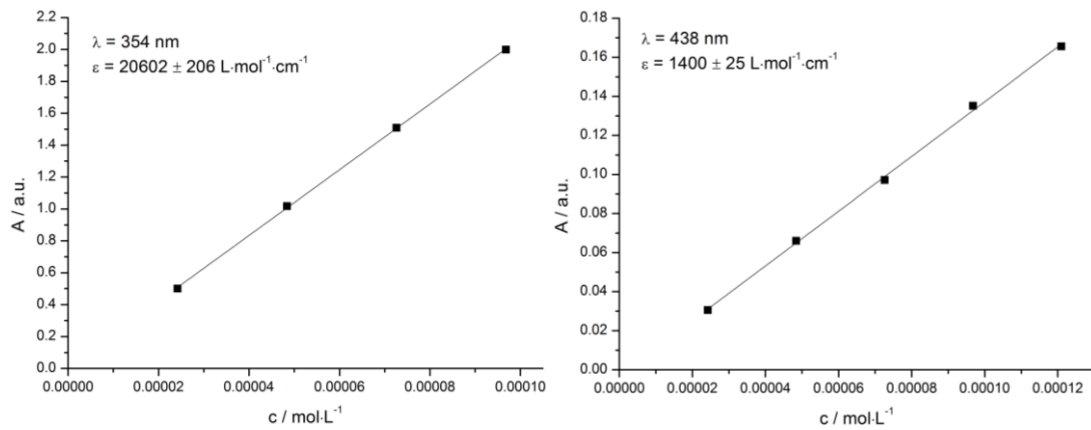


Abb. 9.9: Extinktionskoeffizienten von (4-(3-(1-Octyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propoxy)phenyl)(4-trifluormethylphenyl)diazen (**17**).

9.2 Bestimmung der thermischen Halbwertszeit der *cis*-Isomere

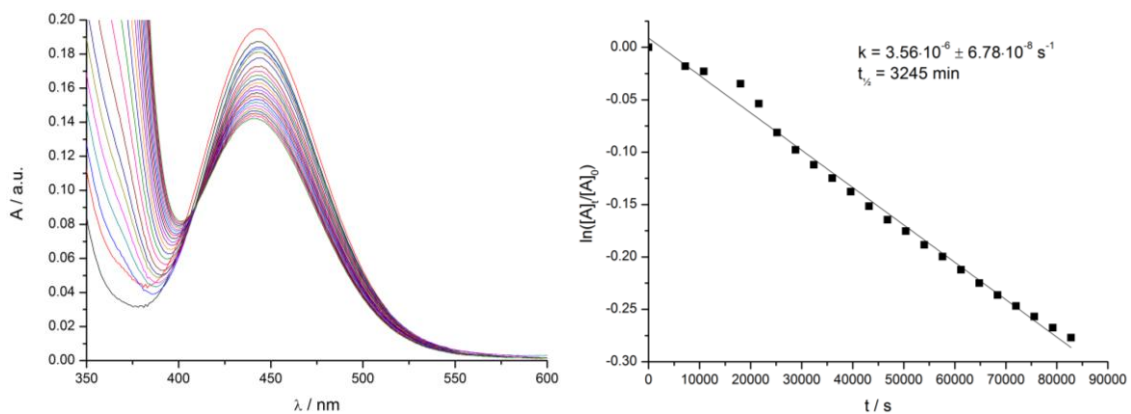


Abb. 9.10: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 1-(4-Hexyl)phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazen (**10**).

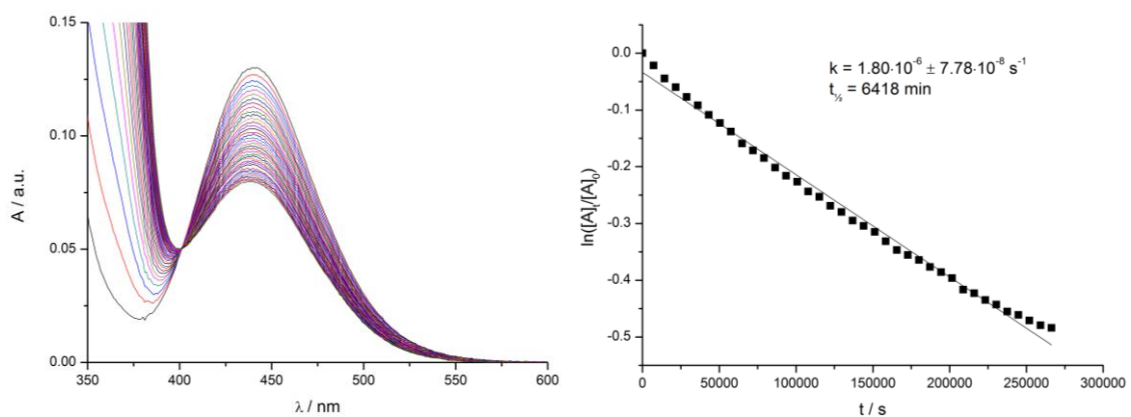


Abb. 9.11: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)diazen (**11**).

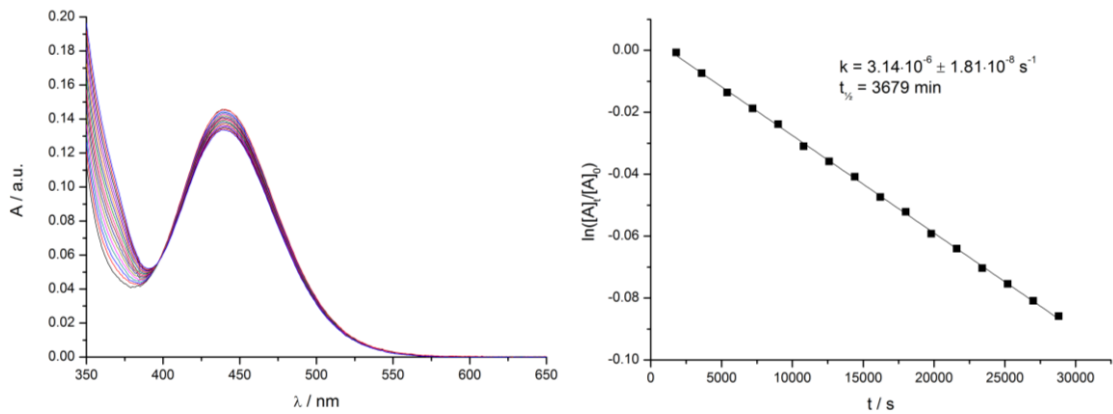


Abb. 9.12: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von 1-(4-(4-Pent-1-yloxy)phenyl)-2-phenyldiazen (**13**)

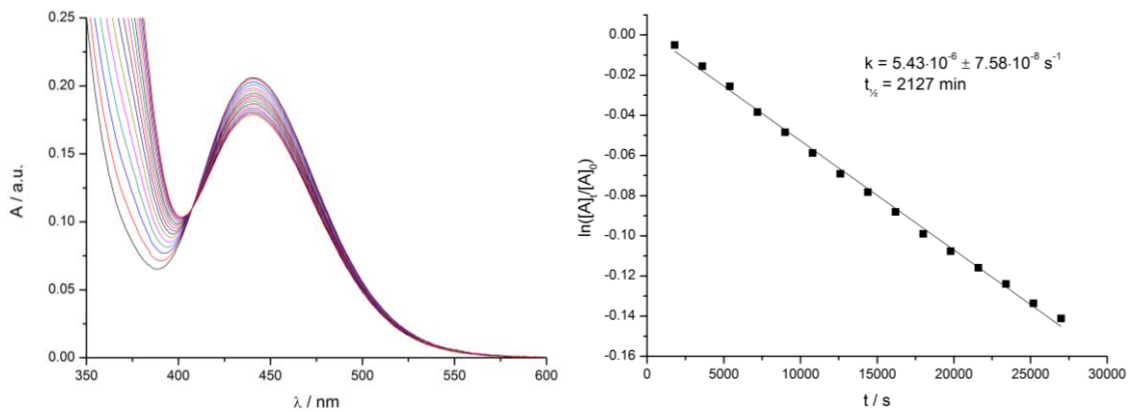


Abb. 9.13: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (4-Pent-4-inyloxy-phenyl)-(4-trifluoromethyl-phenyl)-diazen (**12**).

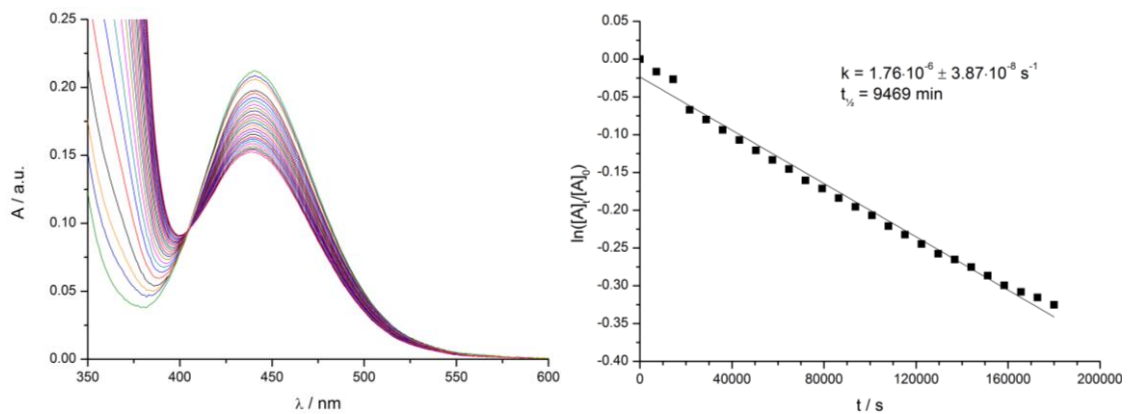


Abb. 9.14: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (4-(3-(1-Octyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy)phenyl)phenyldiazen (**16**).

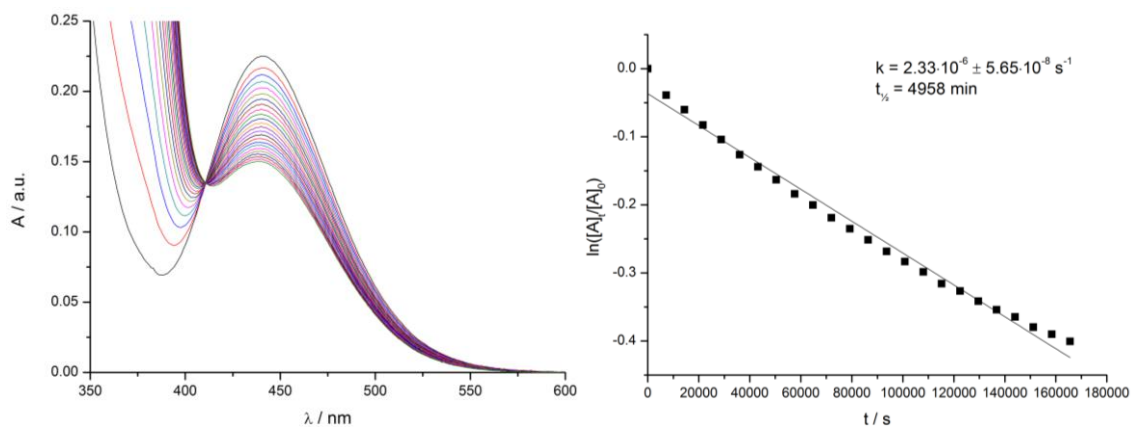


Abb. 9.15: Thermische Rückisomerisierung von (4-(3-(1-Octyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propoxy)phenyl)(4-trifluormethylphenyl)diazen (**17**).

9.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der nucleophilen Substitution am Aromaten

9.3.1 Reaktion 2. Ordnung mit ungleichen Anfangskonzentrationen

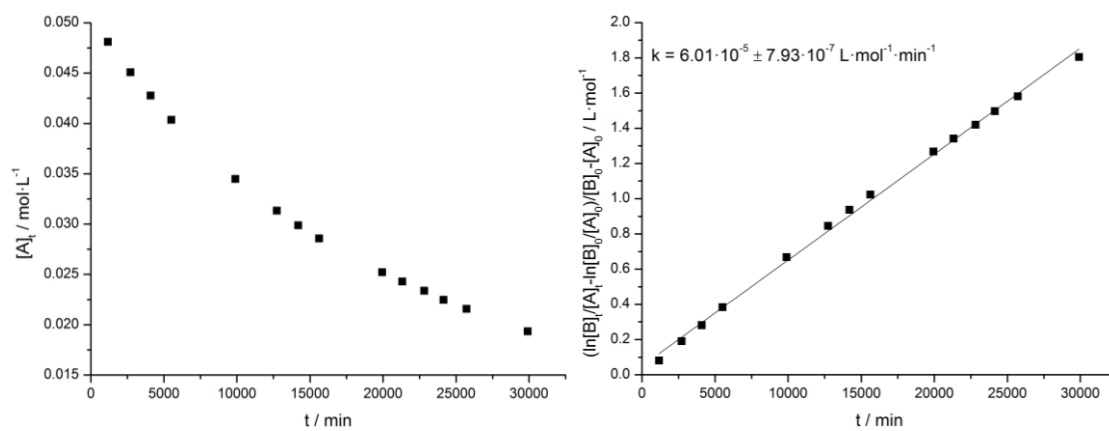


Abb. 9.16: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Pyrrolidin (**43**)

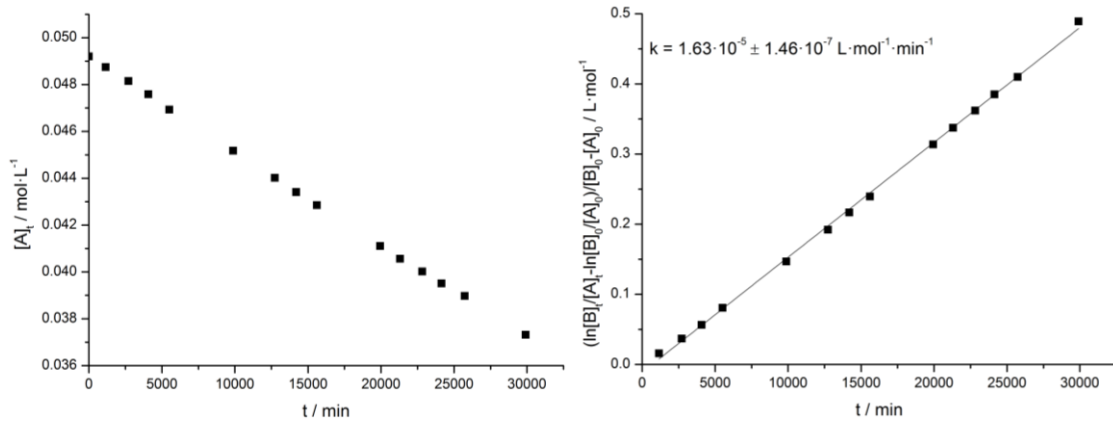


Abb. 9.17: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Piperidin (44)

9.3.2 Reaktion pseudo 1. Ordnung

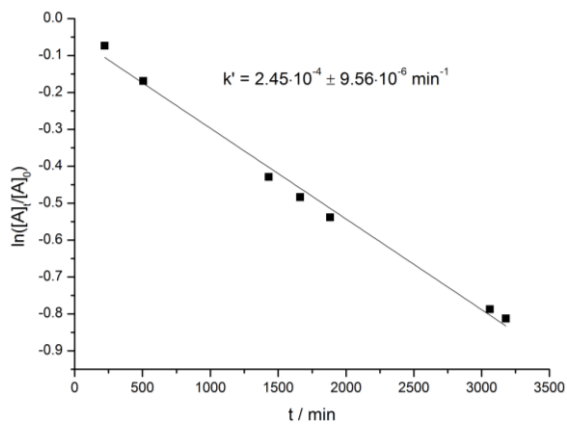


Abb. 9.18: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Azetidin (42)

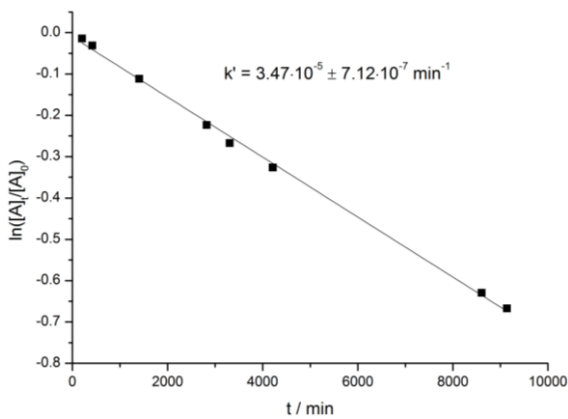


Abb. 9.19: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Pyrrolidin (43)

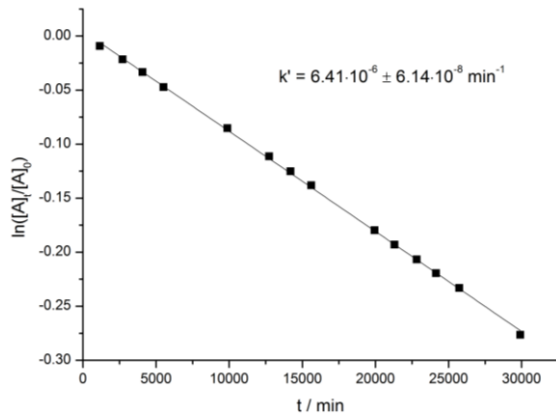


Abb. 9.20: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Piperidin (44)

9.3.3 Reaktion 2. Ordnung mit gleichem Verhältnis

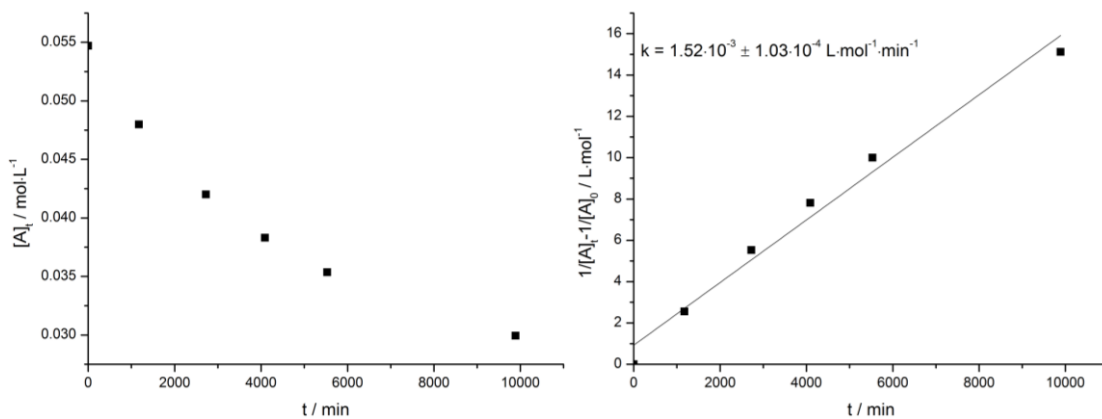


Abb. 9.21: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Azetidin (42)

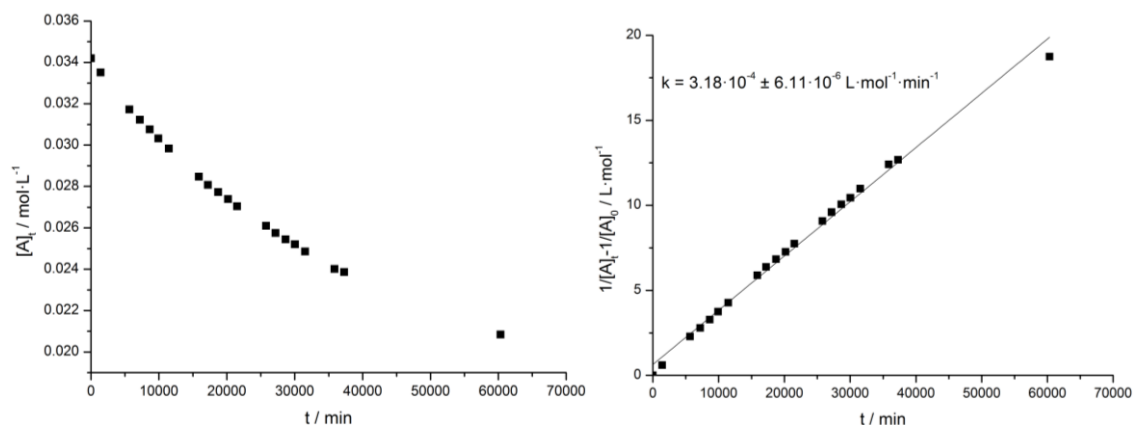


Abb. 9.22: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Pyrrolidin (43)

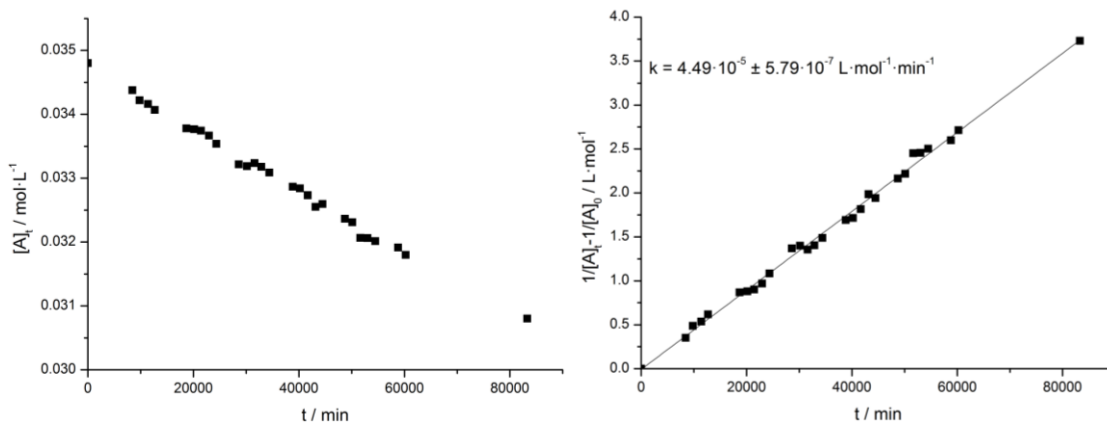


Abb. 9.23: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion mit Piperidin (44)

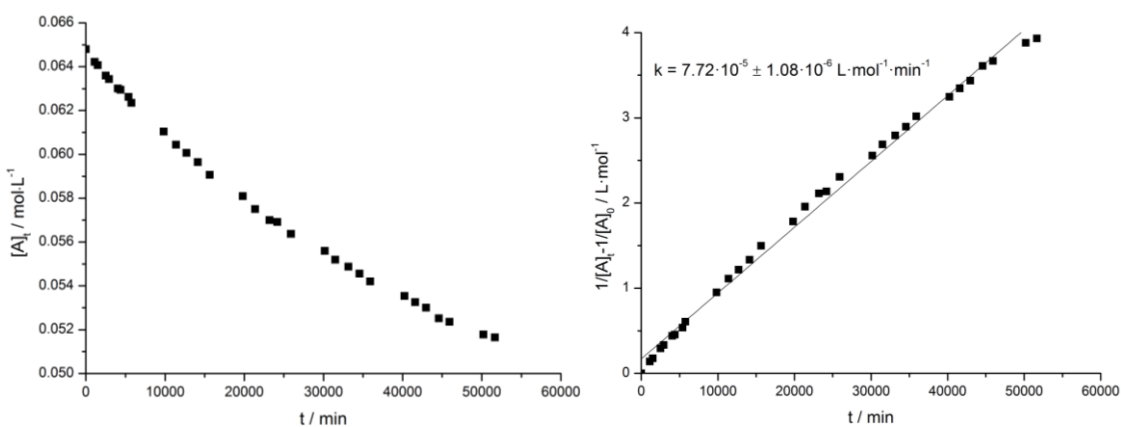


Abb. 9.24: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Reaktion von 2,3,4,5,6-Pentafluortoluol mit Azetidin (42)

9.4 Röntgenstrukturanalysen

9.4.1 1-Phenyl-2-(4-(2-propin-1-yloxy)phenyl)-diazen

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges86.

Identification code	herges86	
Empirical formula	$C_{15}H_{12}N_2O$	
Formula weight	236.27	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 12.0523(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.

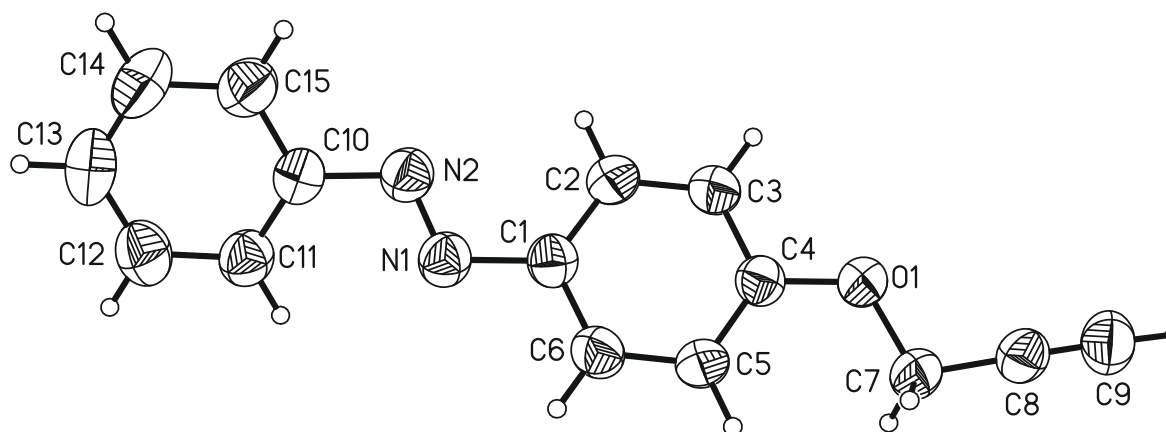
	$b = 7.9777(4) \text{ \AA}$	$\beta = 92.143(3)^\circ$.
	$c = 13.0577(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1254.62(9) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.251 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.080 mm^{-1}	
F(000)	496	
Crystal size	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.69 \text{ to } 26.13^\circ$	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	15691	
Independent reflections	2462 [R(int) = 0.0316]	
Completeness to theta = 26.13°	98.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2462 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F^2	1.146	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0990	
R indices (all data)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1041	
Largest diff. peak and hole	$0.129 \text{ and } -0.114 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model. The methine H atom was located in difference map, its bond length set to ideal values and afterwards it was refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 \cdot U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7580(1)	2330(2)	5493(1)	49(1)
C(2)	7648(1)	2344(2)	4429(1)	55(1)
C(3)	8074(1)	3709(2)	3948(1)	57(1)
C(4)	8438(1)	5094(2)	4512(1)	47(1)
C(5)	8378(1)	5096(2)	5568(1)	53(1)
C(6)	7951(1)	3707(2)	6045(1)	55(1)
O(1)	8849(1)	6385(1)	3948(1)	56(1)
C(7)	9224(1)	7852(2)	4481(1)	52(1)
C(8)	9611(1)	9033(2)	3719(1)	54(1)
C(9)	9927(2)	9994(2)	3121(1)	69(1)
N(1)	7173(1)	970(2)	6077(1)	54(1)
N(2)	6735(1)	-180(2)	5556(1)	55(1)
C(10)	6370(1)	-1558(2)	6162(1)	51(1)
C(11)	6811(1)	-1929(2)	7126(1)	60(1)
C(12)	6414(2)	-3278(2)	7655(1)	72(1)
C(13)	5583(2)	-4258(2)	7231(2)	80(1)
C(14)	5147(2)	-3898(2)	6270(2)	83(1)
C(15)	5545(1)	-2553(2)	5727(1)	69(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(6)	1.380(2)	C(8)-C(9)	1.168(2)
C(1)-C(2)	1.394(2)	N(1)-N(2)	1.2477(16)
C(1)-N(1)	1.4243(18)	N(2)-C(10)	1.4330(18)
C(2)-C(3)	1.367(2)	C(10)-C(15)	1.378(2)
C(3)-C(4)	1.3896(19)	C(10)-C(11)	1.379(2)
C(4)-O(1)	1.3696(16)	C(11)-C(12)	1.374(2)
C(4)-C(5)	1.3840(19)	C(12)-C(13)	1.372(3)
C(5)-C(6)	1.380(2)	C(13)-C(14)	1.373(3)
O(1)-C(7)	1.4268(16)	C(14)-C(15)	1.382(2)
C(7)-C(8)	1.459(2)	O(1)-C(7)-C(8)	107.50(11)
C(6)-C(1)-C(2)	118.98(13)	C(9)-C(8)-C(7)	179.00(17)
C(6)-C(1)-N(1)	115.94(12)	N(2)-N(1)-C(1)	114.51(12)
C(2)-C(1)-N(1)	125.06(13)	N(1)-N(2)-C(10)	113.27(12)
C(3)-C(2)-C(1)	120.08(13)	C(15)-C(10)-C(11)	119.98(14)
C(2)-C(3)-C(4)	120.44(14)	C(15)-C(10)-N(2)	116.45(14)
O(1)-C(4)-C(5)	124.67(12)	C(11)-C(10)-N(2)	123.56(13)
O(1)-C(4)-C(3)	115.22(12)	C(12)-C(11)-C(10)	119.84(16)
C(5)-C(4)-C(3)	120.10(13)	C(13)-C(12)-C(11)	120.39(17)
C(6)-C(5)-C(4)	118.90(13)	C(12)-C(13)-C(14)	119.91(17)
C(1)-C(6)-C(5)	121.49(13)	C(13)-C(14)-C(15)	120.21(18)
C(4)-O(1)-C(7)	117.95(10)	C(10)-C(15)-C(14)	119.65(17)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	50(1)	46(1)	52(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(2)	68(1)	46(1)	52(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
C(3)	75(1)	51(1)	44(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(4)	51(1)	42(1)	48(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(5)	65(1)	46(1)	47(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
C(6)	70(1)	52(1)	45(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
O(1)	74(1)	46(1)	48(1)	-1(1)	2(1)	-8(1)
C(7)	61(1)	42(1)	52(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
C(8)	59(1)	46(1)	59(1)	-3(1)	3(1)	3(1)
C(9)	78(1)	59(1)	71(1)	8(1)	9(1)	-5(1)
N(1)	58(1)	47(1)	56(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
N(2)	57(1)	51(1)	57(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(10)	48(1)	46(1)	59(1)	0(1)	9(1)	2(1)
C(11)	63(1)	51(1)	65(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(12)	83(1)	64(1)	70(1)	13(1)	7(1)	4(1)
C(13)	79(1)	66(1)	96(1)	19(1)	24(1)	-8(1)
C(14)	67(1)	72(1)	109(2)	3(1)	4(1)	-23(1)
C(15)	65(1)	68(1)	73(1)	2(1)	-4(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7402	1424	4047	66
H(3)	8121	3710	3239	68
H(5)	8621	6018	5950	63
H(6)	7912	3699	6755	66
H(7A)	9823	7573	4968	62
H(7B)	8622	8342	4852	62
H(9)	10205	10761	2660	104
H(11)	7375	-1269	7416	72
H(12)	6711	-3527	8305	86
H(13)	5315	-5166	7594	96
H(14)	4582	-4561	5983	99
H(15)	5257	-2320	5072	83

10 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit, willkürliche Einheiten
Abb.	Abbildung
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
bidest.	doppelt destilliert
d	Tage
Deform.	Deformationschwingung
deion.	deionisiert
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<i>et al.</i>	et alii, und andere
ges.	gesättigt
h	Stunden
Hz	Hertz
i. Vak.	im Vakuum
ITO	indium tin oxide, Indiumzinnoxid
k	Geschwindigkeitskonstante
LCD	Liquid crystal display
LED	light-emitting diode, Leuchtdiode
min	Minuten
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
org.	organisch
ppm	Parts per million
Raumtemp.	Raumtemperatur
R _f	Retentionsfaktor
SAM	Self-assembled monolayer
Schmp.	Schmelzpunkt
t _½	Halbwertszeit
Tab.	Tabelle

10 Abkürzungsverzeichnis

TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
Valenz.	Valenzschwingung
wässr.	wässrig

11 Literatur

- [1] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445-455.
- [2] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [3] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 281.
- [4] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *612*, 138-152.
- [5] P. Haberfield, P. M. Block, M. S. Lux, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5804-5806.
- [6] D. L. Beveridge, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1948-1953.
- [7] T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Krüger, R. Herges, C. Näther, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1985-1989.
- [8] R. G. Nuzzo, D. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- [9] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, M. Hara, W. Knoll, T. Ishida, H. Fukushima, S. Miyashita, T. Usui, T. Koini, T. R. Lee, *Thin Solid Films* **1998**, 327-329.
- [10] R. Wang, T. Iyoda, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Langmuir* **1997**, *13*, 4644-4651.
- [11] W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6071-6082.
- [12] H.-Z. Yu, Y.-Q. Wang, S.-M. Cai, Z.-F. Liu, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 257-264.
- [13] W. C. Bigelow, D. I. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513-538.
- [14] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92-98.
- [15] R. Moaz, J. Sagiv, *J. Colloid Interf. Sci.* **1984**, *100*, 465-496.
- [16] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [17] T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, Y. Suzuki, T. Tamaki, R.-i. Fukuda, K. Ichimura, *Langmuir* **1993**, *9*, 211-218.

- [18] Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts, W. Knoll, *Langmuir* **1995**, *11*, 2856-2859.
- [19] I. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster, *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- [20] P. A. Lewis, R. K. Smith, K. F. Kelly, L. A. Bumm, S. M. Reed, R. S. Clegg, J. D. Gunderson, J. E. Hutchison, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10630-10636.
- [21] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [22] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3963-3966.
- [23] C. Haensch, M. Chipper, C. Ulbricht, A. Winter, S. Hoeppe, U. S. Schubert, *Langmuir* **2008**, *24*, 12981-12985.
- [24] C. Haensch, S. Hoepfner, U. S. Schubert, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 1-7.
- [25] S. Prakash, T. M. Long, J. C. Selby, J. S. Moore, M. A. Shannon, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 1661-1667.
- [26] O. Michel, B. J. Ravoo, *Langmuir* **2008**, *24*, 12116-12118.
- [27] M. Ortega-Muñoz, J. Lopez-Jaramillo, F. Hernandez-Mateo, F. Santoyo-Gonzalez, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2410-2420.
- [28] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130-135.
- [29] Z. Wang, A.-M. Nygård, M. J. Cook, D. A. Russell, *Langmuir* **2004**, *20*, 5850-5857.
- [30] Z. Wang, M. J. Cook, A.-M. Nygård, D. A. Russell, *Langmuir* **2003**, *19*, 3779-3784.
- [31] M. J. Cook, A.-M. Nygård, Z. Wang, D. A. Russell, *Chem. Commun.* **2002**, 1056-1057.
- [32] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 865-870.
- [33] C. Mène, (Dinglers) *Polytechnisches Journal* **1861**, Band 195/ Miszelle 8, 465.
- [34] M. R. Han, Y. Hirayama, M. Hara, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2784-2786.

- [35] J. M. Casa-Solvas, M. C. Martos-Maldonado, A. Vargas-Berenguel, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10919-10923.
- [36] O. Mitsunobu, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2380-2382.
- [37] F. Eggers, Dissertation, Universität Kiel, **2007**.
- [38] E. J. O'Neil, K. M. DiVittorio, B. D. Smith, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 199-202.
- [39] S. G. Gouin, L. Bultel, C. Falentin, J. Kovensky, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1160-1167.
- [40] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 1638-1640.
- [41] B.-C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303-10310.
- [42] Y. Shirai, T. Sasaki, J. M. Guerrero, B.-C. Yu, P. Hodge, J. M. Tour, *ACS Nano* **2008**, *2*, 97-106.
- [43] J. Kubitschke, *Dissertation*, Universität Kiel, **2010**.
- [44] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Ortell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1997**, 2201.
- [45] C. Bornholdt, Dissertation, Universität Kiel, **2008**.
- [46] D. M. Hodgson, A. H. Labande, F. Y. T. M. Pierard, M. A. Expósito Castro, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6153-6159.
- [47] Y. Wu, T. Sasaki, K. Kazushi, T. Seo, K. Sakurai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7530-7536.
- [48] G. C. Tron, T. Piralì, R. A. Billington, P. L. Canonico, G. Sorba, A. A. Genazzani, *Med. Res. Rev.* **2008**, *28*, 278-308.
- [49] M. Dommaschk, *aktuelle Arbeiten*, CAU Kiel.
- [50] J.-P. Falgueyret, R. M. Oballa, O. Okamoto, G. Wesolowski, Y. Aubin, R. M. Ryzewski, P. Prasit, D. Riendeau, S. B. Rodan, M. D. Percival, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 94-104.
- [51] M. Obata, S. Yano, S. Obata, Patent 2009, US 2009318370 A1, 12.02.2008.
- [52] C. N. Durfor, D. C. Turner, J. H. Georger, B. M. Peek, D. A. Stenger, *Langmuir* **1994**, *10*, 148-152.
- [53] U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619-620*, 152-158.

- [54] H.-Z. Yu, Y.-Q. Wang, J.-Z. Cheng, J.-W. Zhao, S.-M. Cai, H. Inokuchi, A. Fujishima, Z.-F. Liu, *Langmuir* **1996**, *12*, 2843-2848.
- [55] A. Baptiste, A. Gibaud, J. F. Bardeau, K. Wen, R. Maoz, J. Sagiv, B. M. Ocko, *Langmuir* **2002**, *18*, 3916-3922.
- [56] W. S. Durfee, W. Storck, F. Willig, M. von Frieling, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1297-1301.
- [57] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 442-443.
- [58] S. Prakash, T. M. Long, J. C. Selby, J. S. Moore, M. A. Shannon, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 1661-1667.
- [59] B. C. Donose, E. Taran, I. U. Vakarelski, H. Shinto, K. Higashitani, *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, *299*, 233-237.
- [60] N. Faucheux, R. Schweiss, K. Lützow, C. Werner, T. Groth, *Biomaterials* **2004**, *25*, 2721-2730.
- [61] G. E. Fryxell, P. C. Rieke, L. L. Wood, M. H. Engelhard, R. E. Williford, G. L. Graff, A. A. Campbell, R. J. Wiacek, L. Lee, A. Halverson *Langmuir* **1996**, *12*, 5064-5075.
- [62] L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster, *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- [63] W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Song, L. Jiang, *Chem. Commun.* **2005**, 3550-3552.
- [64] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer **1996**, S.284f.
- [65] J. van Elp, G. Peng, B. G. Searle, S. Mitra-Kirtley, Y.-H. Huang, M. K. Johnson, Z. H. Zhou, M. W. W. Adams, M. J. Maroney, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1918-1923.
- [66] A. D. Shukla, D. Strawser, A. C. B. Lucassen, D. Freeman, H. Cohen, D. A. Jose, A. Das, G. Evmenenko, P. Dutta, M. van der Boom, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17505-17511.
- [67] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1-5.
- [68] V. V. rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711.

- [69] S. SAwoo, P. Dutta, A. Chakraborty, R. Mukhopadhyay, O. Bouloussa, A. Sarkar, *Chem. Commun.* **2008**, 5957-5959.
- [70] Z. Li, T. S. Seo, J. Ju, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3143-3146.
- [71] S. S. van Berkel, A. J. Dirks, S. A. Meeuwissen, D. L. L. Pingen, O. C. Boerman, P. Laverman, F. L. van Delft, J. J. L. Cornelissen, F. P. J. Rutjes, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1805-1815.
- [72] S. T. Laughlin, J. M. Baskin, S. L. Amacher, C. R. Bertozzi, *Science* **2008**, *320*, 664-667.
- [73] G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber. Recl.* **1961**, *94*, 3260-3275.
- [74] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928-7933.
- [75] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946-9947.
- [76] K. L. Killops, L. M. Campos, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5062-5064.
- [77] M. L. Blackman, M. Royzen, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13518-13519.
- [78] A. Dag, H. Durmaz, G. Hizal, U. Tunca, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 302-313.
- [79] M. Suárez, E. Salfrán, R. I. Rodriguez Curiel, F. Gaudemer, J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1997**, *106*, 323-326.
- [80] D. Samaroo, C. E. Soll, L. J. Todaro, C. M. Drain, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4985-4988.
- [81] T. Hori, A. Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2379-2386.
- [82] C.-F. Cheng, C.-I. Hung, Y. O. Su, S.-H. Cheng, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *566*, 169-175.
- [83] K. M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B. C. Han, M. M. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8364-8368.
- [84] J. Králová, T. Bříza, I. Moserova, B. Dolenský, P. Vašek, P. Poučková, Z. Kejík, R. Kaplánek, P. Martásek, M. Dvořák, V. Král, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 5964-5973.

- [85] C. F. Portela, J. Brunckova, J. L. Richards, B. Schöllhorn, Y. Iamamoto, D. Magde, T. G. Traylor, C. L. Perrin, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10540-10552.
- [86] K. Lang, V. Král, P. Kapusta, P. Kubát, P. Vašek, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4919-4922.
- [87] S. J. Shaw, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7585-7586.
- [88] Y. Zhang, J. Wen, *J. Chem. Research (S)* **1991**, 20-21.
- [89] S. Fuji, Y. Maki, H. Kimoto, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *43*, 131-144.
- [90] E. Testa, L. Fontenella, M. Bovara, *Ann.* **1964**, *671*, 97.
- [91] L. R. Fedor, T. C. Bruice, K. L. Kirk, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 108-111.
- [92] D. Lahaye, K. Muthukumaran, C.-H. Hung, D. Gryko, J. S. Rebouças, I. Spasojević, I. Batinić-Haberle, J. S. Lindsey, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7066-7086.
- [93] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074-10083.