

Synthese von Azobenzolderivaten
zur Darstellung photoschaltbarer,
selbstorganisierter Monolagen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fachbereich 18 an der Universität Kassel
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Mario Meier
aus Helmstedt

Kassel, 11. August 2008

Gutachter:

Professor Dr. U. SIEMELING

Professor Dr. J. SALBECK

weitere Prüfer:

Professor Dr. H. WÖHRMANN

Dr. habil. T. FUHRMANN-LIEKER

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 2008

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Professor Dr. Ulrich Siemeling betreut worden.

Kassel, im November 2008

(Mario Meier)

ein Preis ist nicht alles
was zählt ist die Leistung
Anita Kupsch, dt. Schauspielerin

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	13
1.1	Einleitung	14
1.2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	17
2	Grundlagen und Kenntnisstand	20
2.1	Azobenzol und seine Derivate - Herstellung und Eigenschaften	21
2.1.1	Einleitung - Azobenzol	21
2.1.2	Doppelbindungsisomerisierung mit C und N	24
2.1.3	Isomerisierung von Azobenzol	26
2.1.4	Synthesewege zu Azobenzolderivaten	32
2.2	Selbstorganisierte Monolagen	38
2.2.1	Wachstum und Ordnung	42
2.2.2	Natur der Siliziumoberfläche	45
2.2.3	Vorbehandlung und Trichlorsilyl-Präparation	46
2.2.3.1	ITO als Si-ähnliches Substrat	48
2.2.4	Bildung und Struktur von Monolagen auf Silizium	49
2.2.5	Aromatische SAMs auf Silizium und die Stabilität der Si-C-Bindung	55
2.2.6	Fazit zu SAMs auf Silizium	58
2.2.7	Natur der Goldoberfläche	60
2.2.8	Vorbehandlung und Thiolat-Präparation	61
2.2.9	Bildung und Struktur von Monolagen auf Gold	61

2.2.10	Fazit zu SAMs auf Gold	65
2.2.11	Von Selbstorganisation zur Nanotechnologie	66
2.3	SAMs mit Azobenzolfunktionalisierung	69
3	Ergebnisse dieser Arbeit	76
3.1	Synthesergebnisse	77
3.1.1	Vorversuch 1: Symmetrische Azobenzolderivate	77
3.1.2	Vorversuch 2: 4-Iod- oder 4-Bromazobenzol?	79
3.1.3	Vorversuch 3: Optimale Bedingungen für Halogen-Metall-Aus- tausch und Metathese	80
3.1.4	Azobenzolderivate mit Trichlorsilylanker	83
3.1.5	Azobenzolderivate mit Anker auf Schwefelbasis	96
3.1.6	Röntgenstrukturanalysen einiger Azobenzolderivate	98
3.1.7	Absorption und Isomerisierung in Lösung	100
3.2	Schichtergebnisse	104
3.2.1	Bildung eines SAMs - SHG	105
3.2.2	Schichtdicke und Isomerisierung - Ellipsometrie	107
3.2.3	Oberflächenpolarität und Isomerisierung - Kontaktwinkel	110
3.2.4	Orientierung der Moleküle - Röntgen-Nahkanten-Absorptions- Spektroskopie: NEXAFS	113
3.2.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie - XPS	114
4	Experimenteller Teil	119
4.1	Synthese der Verbindungen	120
4.1.1	Einleitung	120
4.1.2	Synthese von symmetrisch substituierten Azobenzolen	121
4.1.2.1	Azobenzol (1a)	121
4.1.2.2	4,4'-Dichlorazobenzol (5)	122
4.1.2.3	4,4'-Dibromazobenzol (6)	122
4.1.2.4	4,4'-Diiodazobenzol (7)	123

4.1.2.5	4-Bromazobenzol (10)	123
4.1.2.6	4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (16)	124
4.1.2.7	4-Iod-4'-methoxyazobenzol (34)	125
4.1.2.8	4-Iod-4'-ethoxyazobenzol [‡] (35)	126
4.1.2.9	4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol [‡] (36)	126
4.1.2.10	4-Iod-4'-octyloxyazobenzol [‡] (37)	127
4.1.2.11	4-Iod-4'-dodecyloxyazobenzol [‡] (38)	128
4.1.2.12	4-Iod-4'-benzyloxyazobenzol [‡] (39)	128
4.1.2.13	4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (17)	129
4.1.2.14	4-Iod-4'-[4-(N,N-dimethylamino)naphthyl]azobenzol [‡] (40)	130
4.1.2.15	4-Iod- (2) und 4-Brom-1-nitrosobenzol (19)	133
4.1.2.16	4-Iodazobenzol (4)	134
4.1.2.17	4-Iod-4'-fluorazobenzol (20)	136
4.1.2.18	4-Iod-4'-chlorazobenzol [‡] (21)	137
4.1.2.19	4-Iod-4'-bromazobenzol (11)	137
4.1.2.20	4,4'-Diiodazobenzol (7)	138
4.1.2.21	4-Iod-4'-methylazobenzol (22)	139
4.1.2.22	4-Iod-4'-tert.-butylazobenzol [‡] (23)	139
4.1.2.23	4-Iod-4'-phenylazobenzol [‡] (24)	140
4.1.2.24	4-Iod-4'-(phenylethynyl)azobenzol [‡] (25)	141
4.1.2.25	4-Iod-4'-((4-phenylethynyl)phenylethynyl)azobenzol [‡] (26)	143
4.1.2.26	4-Iod-4-(ferrocenylethynyl)azobenzol [‡] (27)	146
4.1.2.27	4-Iod-4-(trifluormethyl)azobenzol (28)	149
4.1.2.28	4-[(4-Iodphenyl)azo]pyridin (29)	149
4.1.2.29	Azobenzol-4-trimethylsilan [‡] (12)	150
4.1.2.30	1-[4-[4-(Phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2- bis(trimethylsilyl)hydrazin [‡] (13)	152
4.1.2.31	Azobenzol-4-trichlorsilan (9)	153

4.1.2.32	4'-Methylazobenzol-4-trichlorsilan [‡] (15)	153
4.1.2.33	4'-Fluorazobenzol-4-trichlorsilan [‡] (14)	154
4.1.2.34	Bis(4-azobenzol)disulfid (51)	155
4.1.2.35	Azobenzol-4-thiol (52)	156
4.1.2.36	Bis-[4-(4'-bromazobenzol)]disulfid [‡] (53)	157
4.1.2.37	Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (54)	158
4.2	Herstellung der Schichten	159
4.2.1	Silizium und Glas als Substrat	159
4.2.2	Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Substrat	161
4.2.3	Gold als Substrat	161
5	Zusammenfassung und Ausblick	163
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	164
5.2	Ausblick	172
A	Geräteparameter	174
A.1	NMR-Analytik	174
A.2	UV/vis/NIR-Spektroskopie	175
A.3	Kristallstrukturanalysen	175
A.4	Kontaktwinkelmessungen	175
A.5	Schmelzpunktbestimmung	176
A.6	Mobile Analytik	176
A.7	Elementaranalyse	176
A.8	Massenspektroskopie	176
A.9	Fortgeschrittene Oberflächenanalytik	177
B	Kristallstrukturtabellen	178
B.1	i0021 - 4-Aminoazobenzol Hydrochlorid (42)	181
B.2	i0043 - 1-[4-[4-(phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (13)	182

B.3	i0068 - 4,4'-Dibromazobenzol (6)	189
B.4	i0081 - 4,4'-Dibromazoxybenzol (33)	190
B.5	i0125 - Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (54)	191
B.6	i0129 - 4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (17)	197
B.7	i0223 - 4-(Phenylethynyl)benzolamin (43)	204
B.8	i0229 - Azobenzol-4-trichlorsilan (9)	207
B.9	i0241 - 4-(Ferrocenylethynyl)benzolamin (49)	211
B.10	i0242 - 4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol (36)	216
B.11	i0258 - 4-Iod-4'-trifluormethylazobenzol (28)	220
B.12	i0278 - 4-Iod-4'-phenylazobenzol (24)	227
B.13	i0328 - 4-Iod-4'-methoxyazobenzol (34)	231
B.14	i0360 - 1-Ethynyl(2-phenylethynyl)benzol (47)	235
B.15	i0365 - Trimethyl[(4-(phenylethynyl)phenyl)ethynyl]silan (46)	238
B.16	i0367 - 4-Iod-4'-(ferrocenylethynyl)azobenzol (27)	245
C	Danksagung	252
D	Lebenslauf	254

Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absorption
BOC	tert.-Butyloxycarbonyl
CAM	covalently attached monolayer
DC	Dünnschichtchromatographie
EDG	Elektronendonorguppe
FET	Feld-Effekt-Transistor
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LB	Langmuir Blodgett
n.b.	nicht beobachtet
n.e.v.	nicht eingetragene Verbindung
n.i.	nicht isoliert
NEXAFS	Nahkanten-Röntgen-Absorptions-Spektroskopie
NLO	nicht lineare Optik
ODMS	Octadecyldimethylchlorsilan
OFET	Organischer Feld-Effekt-Transistor
OMDS	Octadecylmethyldichlorsilan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
PTCS	Phenyltrichlorsilan
RCA	Radio Corporation of America
RT	Raumtemperatur
SAM	self assembled monolayer
SC	Säulenchromatographie
SHG	optische Frequenzverdopplung
XPS	Röntgen Photoelektronen Spektroskopie

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

„Oberfläche, wie schön!“ sagte einst W. Joop¹ und wird dabei vielleicht nicht gewusst haben, dass es auch Naturwissenschaftler gibt, die bei diesem Ausspruch ähnliche Begeisterung empfinden. Auch die Pflanzen der Gattung Nelumbonaceae (Lotusgewächse) sehen stets schön sauber aus, obwohl sie in schlammigen Uferregionen siedeln. Ihre Blattoberflächen sind mit nanoskopisch kleinen Spitzen und einer Strukturierung im Mikrometerbereich versehen, welche dem Lotus die Fähigkeit verleiht, sich mit fortwährend abperlendem Regenwasser selbst zu reinigen (Lotuseffekt) [1]. Obschon die wasser- und schmutzabweisende Wirkung mikroskopisch rauher Oberflächen [2] oder Oberflächen mit dünnen hydrophoben Schichten [3] länger bekannt sind, haben diese Technologien bis vor kurzem kaum Einzug in den Alltag gehalten. Heute lassen sich Lotuseffekt [4] und superhydrophobe Oberflächen auch künstlich erzeugen, indem hydrophobe Partikel, welche mehrere Nanometer bis wenige Mikrometer groß sind, auf Oberflächen [5] wie Fassaden, Glas, Keramik oder Lackschichten sowie auf Textilien [6] aufgebracht werden, um diese wasserabweisend und selbstreinigend zu machen. Auch antimikrobielle Beschichtungen für Oberflächen mit besonderen Hygieneanforderungen [7] sowie fungizide und mykostatistische Beschichtungen kommen zum Einsatz [8]. Dünne Schichten zum Härten von Lack- und Glasoberflächen sind ebenfalls kommerzialisiert.

Neben mikrometerdicken Schichten auf Polymer- oder Nanopartikelbasis spielen auch nanometerdicke monomolekulare Schichten aktuell eine zunehmend wichtigere Rolle. Durch sie ist es ebenfalls möglich, Glasfassaden wasserabweisend [9] beziehungsweise Brillengläser, optische Linsen und Spiegel beschlagfrei zu machen [10]. Durch den Einsatz hydrophiler Oberflächenbeschichtungen kann die Oberflächenenergie derart herabgesetzt werden, dass die Kondensationseigenschaften an Kondensatorplatten für Klimaanlageanlagen und Raumluftentfeuchtern merklich verbessert werden können [11]. Durch die Veränderung des Benetzungsverhaltens einer Oberfläche wird es möglich, eine Reihe weiterer Eigenschaften zu verändern und kontrollierbar zu machen. Verschmutzungen leichter zu entfernen und dafür zu sorgen, dass sie nur stark vermindert auftreten, ist eine Herausforderung für die Textil- und Keramikindustrie. Die Verhinderung von Korrosion, die wohl für die größten Kosten weltweit verantwortlich ist, ist eine Zielsetzung für die Hersteller von Werkstoffen, Industrieanlagen und Automobilkarosserien [12]. Monoschichten sind nicht in allen Bereichen unmittelbar dafür geeignet, als Korrosi-

¹Wolfgang Joop *1944, deutscher Designer und Modeschöpfer

onsschutz zu fungieren, aber durch sie kann das Benetzungsverhalten von Metallen und Metalloxiden derart verändert werden, dass Lacke dichter und besser haftend aufgebracht werden können. Auch feinste Metallpartikel in Effektlacken können durch selbstorganisierte Monoschichten besser stabilisiert werden [13].

Monolagen, die durch Selbstorganisation entstanden sind, liegen mit ihrer Dicke in einem Bereich, mit dem sich die Nanotechnologie befasst. In dieser Technologie wird mit Strukturen im Bereich großer Moleküle, also bis etwa 100 nm, gearbeitet. In diesem Größenbereich gewinnen Oberflächeneigenschaften gegenüber Volumeneigenschaften erheblich an Bedeutung. Während Materialwissenschaftler und Physiker bestrebt sind, Bauteile immer weiter zu verkleinern, um in dieses Gebiet vorzudringen (top-down-Strategie), gehen Chemiker von einzelnen Molekülen aus um Nanostrukturen zu generieren (bottom-up). Durch Monolagen, welche häufig simpel zu erzeugen sind und eines sehr geringen Materialaufwandes bedürfen, können mannigfaltige Veränderungen diverser Grenzflächeneigenschaften vorgenommen werden. Da organische Monolagen als ultradünne Dielektrika [14] fungieren können, ist es möglich, die Austrittsarbeit von Elektroden sowie weitere ihrer Eigenschaften maßzuschneidern, z.B. für „organische“ Leuchtdioden (O-LED) [15] oder Feldeffekt- (O-FET²) [16–18] und Dünnschichttransistoren (O-TFT) für Anzeigeelemente, sogenannte O-TFT-Displays [19, 20], sowie in der Halbleiter- und Mikroelektronik. In der Optoelektronik dienen sie zur Entspiegelung von Photodioden [21] und Solarzellen. Des Weiteren besitzen sie großes Potenzial für die biophysikalische Forschung, so z.B. als Schnittstelle zwischen Elektronik und Biologie in Form biokompatibler Oberflächen [22, 23] oder für Biosensoren in der Analytik [24, 25].

Einer Oberfläche eine maßgeschneiderte Grenzflächeneigenschaft zu verleihen, ist bereits eine große Leistung. Eine „intelligente“ Oberfläche zu erzeugen, bei der man zwischen definierten Zuständen hin- und herschalten kann, ist eine noch viel größere Herausforderung. Die wichtigste Anwendung auf diesem Gebiet sind elektrochrome Fenster, welche auch als „*smart windows*“ bekannt geworden sind. Hierbei kann durch Redoxprozesse in Sol-Gel-Gläsern die Transparenz, beispielsweise einer Fensterfront, stark verändert werden³. Auch andere Eigenschaften sind elektrochemisch schaltbar, wie die Benetzung von elektrisch leitenden, modifizierten Materialien [26].

Ein äußerer Reiz, der auf eine Oberfläche einwirkt und eine Veränderung hervorruft, muss nicht unbedingt elektrochemischer Natur sein. Auch lichtbedingtes Reiz-

²Auch für nano-FET [27, 28]

³Eine Übersicht bietet die Literatur [29–35].

Reaktions-Verhalten modifizierter Oberflächen ist bekannt. Ein besonderes Molekül, welches eben dieses photoresponsive Verhalten zeigt, ist das Azobenzol [36]. Die Photoschaltbarkeit, beruhend auf der Isomerisierung vom *E*- in den *Z*-Zustand, von Azobenzol in Lösung wurde bereits 1937 entdeckt [37], und da die Azogruppe zudem ein starkes Chromophor darstellt, wurde eine Fülle dieser sogenannten Azofarbstoffe in der Farbstoffindustrie eingesetzt [38]. Durch die Isomerisierung von Azobenzol in Lösung gelangt man zwar stets zu photostationären Gleichgewichten, diese können aber durch die richtige Wahl der Anregungswellenlänge sehr stark auf der Seite eines Isomers liegen, was an den durchaus separierten Absorptionsbanden von *E*- und *Z*-Azobenzol liegt (Abb. 2.9). Da Azobenzol in zwei Zuständen vorliegen kann (*E* und *Z*, vgl. 0 und 1), bestünde auch die Möglichkeit, diese Information im Molekül zu speichern und wieder auszulesen, wodurch die Erzeugung zweidimensionaler Speichermedien in den Bereich des Machbaren rückt. Die Schaltung des Benetzungs- oder Reflexionsverhalten ganzer Flächen erscheint auf diesem Weg ebenfalls zugänglich. Die gute Beständigkeit von Azobenzolderivaten (geringes Photobleaching) und die hervorragende Reversibilität (mehr als 10000 Schaltzyklen) des Schaltvorganges [39] prädestinieren es für Anwendungen, bei denen mit Licht, möglichst oft, zwischen zwei Zuständen hin- und hergeschaltet werden soll. Da die Derivate des Azobenzols seit jeher als Farbstoffe eingesetzt werden, stehen nicht nur viele Daten über diese Verbindungen zur Verfügung, sondern oftmals auch die Verbindungen selbst, oder es sind zumindest Wege zu ihrer Darstellung bekannt.

1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die Erzeugung intelligenter, auf einen äußeren Reiz reagierender Oberflächen ist von großem Interesse. Diese durch Selbstorganisation mit geringstem Materialaufwand von selbst entstehen zu lassen wäre fantastisch. Genau diese beiden Punkte, der geringe Materialaufwand sowie die Tatsache, dass die Selbstorganisation ohne äußereres Zutun zu stabilen Substrat-Adsorbat-Systemen führt, machen sie für Grundlagenforschung und Anwendung interessant.

Azobenzol ist als molekularer Lichtschalter äußerst interessant, da es, wie bereits in der Einführung erwähnt, physikalisch und chemisch unter normalen Umweltbedingungen inert ist und zudem relativ oft zwischen zwei Zuständen, der *E*- und der *Z*-Form, differenziert durch Licht hin- und hergeschaltet werden kann. Wenn sich Azobenzol auf einer Oberfläche verankert lässt, könnte sich ein hochgeordnetes Substrat-Adsorbat-System ergeben (ähnlich Abb. 1.1), bei dem im Idealfall alle Azobenzolmoleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen und durch Licht schaltbar sind.

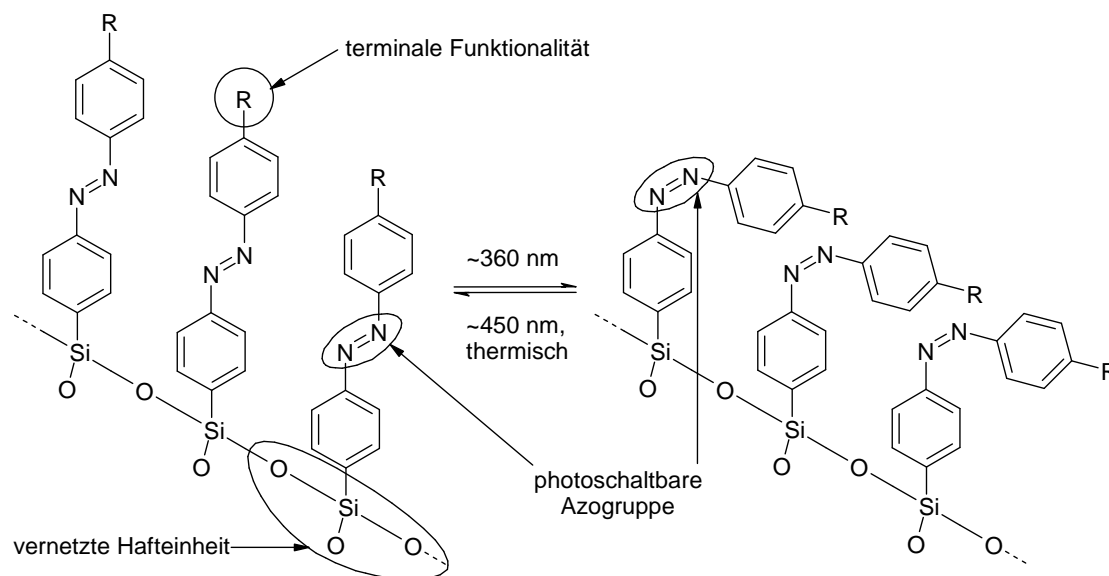


Abb. 1.1: Schema eines idealisierten Ausschnittes einer Azobenzolmonolage. Auf der linken Seite ist die energetisch günstigere *E*-Form des Azobenzols gezeigt, auf der rechten die energetisch ungünstigere *Z*-Form. Durch UV-Licht gelangt man von der *E*- zur *Z*-Form. Thermisch oder mit blauem Licht lässt sich der Vorgang umkehren.

Orientierende Arbeiten der eigenen Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass es in der Tat möglich ist, Azobenzolmoleküle mit einer Ankergruppe zu versehen und mit diesen Adsorbatmolekülen monomolekulare Schichten zu erzeugen, die durch Licht reversibel geschaltet werden können [40]. Im konkreten Fall wurde Ph-N=N-p-C₆H₄-SiCl₃ auf einer hydroxylierten Siliziumoberfläche chemisorbiert, welches ausgehend von 4-Iodazobenzol synthetisiert wurde. Allerdings war die Reproduzierbarkeit sowohl der Synthese der reaktiven Siliziumverbindung Azobenzol-4-trichlorsilan als auch die anschließende Präparation der Schichten mit großen Schwierigkeiten verbunden und nicht zufriedenstellend. Eine zentrale Frage bezüglich des Schaltverhaltens betrifft die Ordnung im untersuchten System. Einerseits sind schaltbare Systeme bekannt, bei denen die Azobenzolgruppen schlecht geordnet bzw. nicht dicht gepackt auf der Oberfläche lokalisiert sind [36, 41–48]. Andererseits gibt es Systeme, bei denen eine hohe zweidimensionale Ordnung vorliegt, bei denen jedoch die dichte Packung einen Schaltvorgang unmöglich macht [49–53]. Bisher sind kaum Systeme bekannt, bei denen eine dichte Packung und die Photoschaltbarkeit Hand in Hand gehen. Im SAM-Bereich wurde diese seltene Konstellation jüngst erstmals beschrieben, nämlich bei einem Azobenzolfunktionalisierten Biphenylthiol auf Gold [54]. Wie dicht im Vergleich dazu Packung und molekulare Ordnung im von unserer Arbeitsgruppe untersuchten System sind, ist noch unklar.

Aus den geschilderten Sachverhalten kristallisieren sich folgende Fragen heraus, deren Beantwortung Aufgabe dieser Arbeit ist.

Welcher der bekannten Wege ist der ökonomischste für die Synthese von 4-Iodazobenzol und seine in 4'-Position substituierten Derivate? An dieser Stelle sei noch kurz erklärt, dass durch eine solche Derivatisierung die Eigenschaften einer daraus erzeugten Oberfläche die größten Unterschiede zum Ursystem zeigen sollten.

Gelingt die Synthese von Azobenzol-4-trichlorsilan auch aus dem günstiger zugänglichen 4-Bromazobenzol oder gar unter Verwendung einer Grignardreaktion? In den durch die eigene Arbeitsgruppe geleisteten Vorarbeiten hat sich 4-Iodazobenzol als sehr günstig für den Metall-Halogen-Austausch und die anschließende Metathese-Reaktion zur reaktiven Siliziumverbindung erwiesen.

Ist die in den genannten orientierenden Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe verwandte Monolage hochgeordnet gewesen, oder nur aus diesem Grunde photoschaltbar, da es sich um wenig geordnete, zufällig chemisorbierte Azobenzoleinheiten mit genügend „Spielraum“ gehandelt hat? Könnte es gelingen, hochgeordnete Monolagen zu

erzeugen, die dann, ähnlich wie im kristallinen Azobenzol, nicht mehr photoschaltbar sind, oder ist die Schaltbarkeit bei dem gewählten System intrinsisch?

Wie stabil ist so eine Monolage gegen äußere Einflüsse, und wie oft kann sie geschaltet werden?

Um der Adsorbatspezies eine möglichst große Anwendungsbreite zu geben, ist es sinnvoll, das Azobenzol in 4'-Position zu derivatisieren, um physikalische Eigenschaften wie die Hydrophobizität und die effektive Länge, oder chemische Eigenschaften wie Komplexbildung und Redoxverhalten zu beeinflussen. Wie in Abb. 1.1 zu sehen, liegt die 4'-Position, an der eine beliebige „terminale Funktionalität“ angebracht werden soll, beim *E*-Isomer an der Oberseite der Monolage, und trägt somit den größten Anteil zu den genannten Eigenschaften bei.

Um zu den modifizierten Schichten zu gelangen, muss zuerst ein Weg gefunden werden, auf dem möglichst viele Modifikationen der 4'-Position ohne größeren Syntheseaufwand erreicht werden können. Ein modularer Syntheseweg ist hier wünschenswert. Ebenso gilt es zu ergründen, welche Weiterreaktion zum Anbau der Haftenheit, vornehmlich Trichlorsilyl, unter welchen Bedingungen am geeignetsten ist. Des Weiteren gilt es die optimalen Bedingungen für die Beschichtung der Oberflächen auszuloten. Hierzu sollen geeignete Parameter für die Präparation ermittelt, sowie das photoresponsive Verhalten und die Stabilität untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll auch die Frage geklärt werden, ob der zur Photoisomerisierung notwendige Platz zwischen den unmittelbar an die Oberfläche gebundenen Azobenzolmolekülen in der Monolage vorhanden ist oder nicht.

Alle hier angeführten Fragestellungen erschöpfend mit dem Anspruch auf Vollständigkeit zu beantworten ist nicht möglich, aber Lösungsansätze und die Beantwortung der wichtigsten der hier gestellten Fragen liefert im Folgenden diese Arbeit.

Kapitel 2

Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Azobenzol und seine Derivate - Herstellung und Eigenschaften

2.1.1 Einleitung - Azobenzol

Anfangs als Stickstoffbenzid, später als Azobenzid benannt, beschrieb Mitscherlich 1835 die Substanz, die er ein Jahr zuvor durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzol entdeckt hatte [55]. Zehn Jahre später beschrieben Muspratt und Hofmann die Herstellung eines weiteren Vertreters dieser Verbindungsklasse, dem Azobenzoén, bei dem es sich wohl um 4,4'-Dimethylazobenzol handelte [56]. Azoxybenzid, heute Azoxybenzol, wurde erstmalig 1853 von Zinin beschrieben [57]. Drei Jahre später führte Nobel den Namen Azobenzol ein [58], und 1860 bestätigte Hofmann die Formel des Azobenzols, gestützt auf Dampfdichtemessungen, als $C_{12}H_{10}N_2$ [59].

Im Azobenzolmolekül, dessen Bau früher als linear angenommen wurde (Abb. 2.1), sind zwei Benzolringe über die Einheit $-N=N-$ miteinander verbunden. Das der Azogruppe zugewandte ipso-Kohlenstoffatom erhält die Ziffer 1 bzw. 1¹.

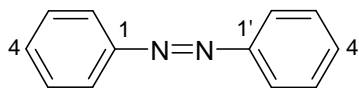


Abb. 2.1: Azobenzol (1) mit der charakteristischen $-N=N-$ Bindungseinheit. In historischen Annahmen ein lineares Molekül.

Bekannte Grundkörper und Farbigkeit von Azoderivaten

Bereits der als Diazen bekannte Grundkörper $H-N=N-H$ ist gelb ($\lambda_{max} = 386$ nm), obwohl es sich hier um einen sehr kleinen Chromophor handelt [60]. Die Azogruppe enthält alles in allem zwölf Elektronen. Zwei Elektronenpaare bilden die σ -Bindung zu den umgebenden Nachbarn (Wasserstoffatome im Diazen, Kohlenstoffatome im Azobenzol) und ein Elektronenpaar bildet die Stickstoff-Stickstoff- σ -Bindung. Zwei weitere Elektronen aus den p_z -Orbitalen der Stickstoffatome überlappen zur π -Bindung und die

¹Nach den Empfehlungen der IUPAC ist Azobenzol als Diphenyldiazen zu bezeichnen [61]. In der vorliegenden Arbeit wird, der Übersicht halber, die traditionelle Nomenklatur mit leichten Modifikationen verwendet (Bsp.: 4-Iodazobenzol statt (4-Iodphenyl)(phenyl)diazen).

übrigen vier Elektronen bilden die beiden freien Elektronenpaare der Stickstoffatome. Im abgebildeten MO-Schema nach Griffiths [62] (Abb. 2.2) sind noch die ϕ -Orbitale der Benzolringe des Azobenzols abgebildet, sowie in Klammern ein Elektronenpaar, welches beispielsweise durch Substitution mit einer Aminogruppe zur Verfügung gestellt werden kann.

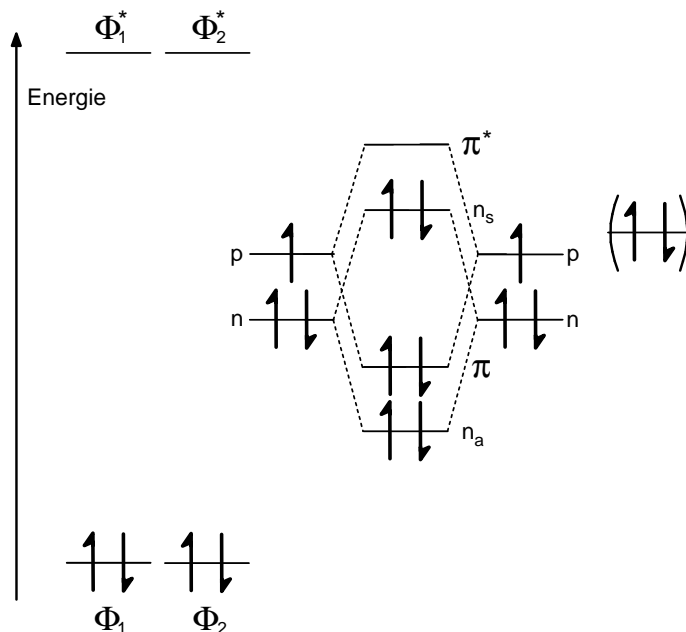


Abb. 2.2: Erweitertes MO-Schema von Azobenzol nach Griffiths [62]. Die Elektronen in den Klammern entsprechen der Substitution mit einer Aminogruppe, welche ein Elektronenpaar für das Azosystem zur Verfügung stellen kann.

Wie in Abbildung 2.2 zu sehen, ist das besetzte n_s -Orbital dem π^* -Orbital energetisch sehr nahe. Der dazugehörige $n_s \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang liegt für *E*-Azobenzol bei etwa 440 nm, ist aber ein verbotener Übergang, woraus eine kleine Intensität folgt. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang hat eine höhere Energie und liegt im Bereich um 320 nm. Er ist erlaubt und liefert die intensivste Absorptionsbande von *E*-Azobenzol, liegt aber im nicht sichtbaren Bereich. Lediglich der $n_s \rightarrow \pi^*$ -Übergang liefert einen Beitrag zu wahrgenommenen Farbe von *E*-Azobenzol, welches in Lösung rotorange erscheint. Bei noch höherer Energie und Wellenlängen unter 280 nm werden auch die $\phi \rightarrow \phi^*$ -Übergänge der Phenylringe angeregt. Bei Betrachtung dieses MO-Schemas ist es naheliegend, dass alle Azoderivate, für die dasselbe elektronische Strukturprinzip gilt, farbig sind. Welche Farbe allerdings resultiert, ist sehr stark von den an die Azogruppe gebundenen Resten

und der damit verbundenen Verschiebung der Elektronenübergänge abhängig. Im Allgemeinen wird eine hypsochrome Verschiebung beobachtet, wenn der an den Stickstoff gebundene Rest eine größere Elektronegativität besitzt als Wasserstoff. N_2F_2 , $N_2(OH)_2$ und $N_2(NH_2)_2$ sind farblos. Eine geringere Elektronegativität führt zu bathochromer Verschiebung; Azoalkane sind gelb, Azobenzole orange bis rot, Azodiphosphonsäureester sind violett [63] und Bis(trimethylsilyl)diazene ist himmelblau. Neben der Elektronegativität spielen aber auch mesomere Effekte und π -d-Wechselwirkungen eine Rolle bei der Farbgebung. Im Spektrum von unsubstituiertem *E*-Azobenzol (**1a**), gelöst in Acetonitril (Abb. 2.3), sind diese drei Übergänge nun anschaulich dargestellt.

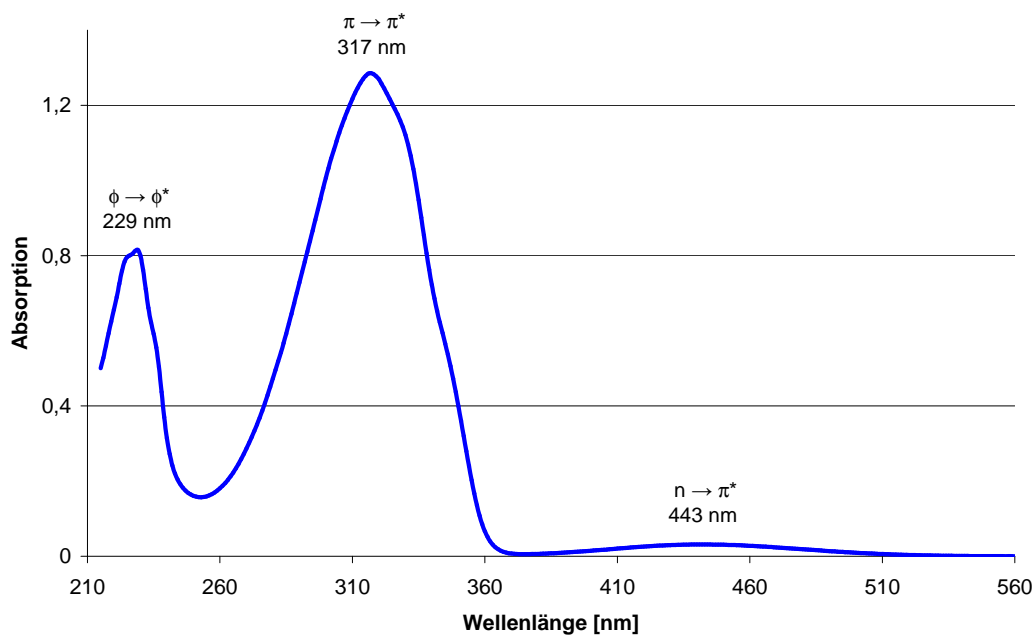


Abb. 2.3: Absorptionsspektrum von *E*-Azobenzol, $c = 60 \mu\text{mol/l}$ in Acetonitril, $d = 1 \text{ cm}$.

Wegen ihrer intensiven Farbe und der guten bis sehr guten chemischen und photochemischen Beständigkeit (geringes Ausbleichen) werden Azobenzole und verwandte Verbindungen in vielen Bereichen des täglichen Lebens als Farbstoffe eingesetzt [38]. In der großtechnischen Farbstoffindustrie haben sich besonders Azoderivate mit Phenyl-, Naphthyl- und heteroaromatischen Gruppen bewährt. Erste Untersuchungen zur Farbigkeit und zum solvatochromen Verhalten von Azobenzolen wurden von Gorke et al. [64] und Crymble et al. [65] durchgeführt. In letzter Zeit sind Azobenzolderivate auf diversen Sektoren, insbesondere als Lebensmittelfarbstoffe, stark auf dem Rückzug, da man inzwischen über ihre toxische Wirkung detailliertere Kenntnisse besitzt. Azo-

benzolderivate mit einem Stickstoffatom in 4- oder 2-Stellung, welche im Organismus zu Benzolaminen metabolisiert werden können, z.B. 4-(N,N-Dimethylamino)azobenzol [66], können den sogenannten *Amino-* oder *Anilinkrebs*², auslösen, welcher meist in Form von Blasenkrebs auftritt. Hierbei handelt es sich, sofern man berufsbedingt mit dieser Art von Chemikalien zu tun hatte, um eine anerkannte Berufskrankheit [67].

2.1.2 Doppelbindungsisomerisierung mit C und N

Moleküle mit Doppelbindungen können als Konfigurationsisomere in einer *E*- und einer *Z*-Form vorkommen [68]. Die Konfigurationsisomere des **Stilbens** [69] wurden bereits 1888 von Aronstein und Holleman auf chemischem Wege erzeugt und untersucht [70]. Ersetzt man die Gruppierung -CH=CH- durch -N=N-, so gelangt man zum Azobenzol [71]. Da das Stickstoffatom über fünf Elektronen verfügt und zwei davon ein nichtbindendes Orbital besetzen (sp^2 -Hybridisierung), ist die Struktur des Azobenzols am Stickstoff nicht linear, sondern, dem Stilben analog, gewinkelt. Es sollten auch hier zwei Konfigurationsisomere existent sein, was bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts von Hantzsch postuliert wurde [72]. Als Bindeglied zwischen Stilben und Azobenzol könnte Benzylidenanilin [73] angesehen werden, welches die Gruppierung -N=CH- enthält (Abb. 2.4).

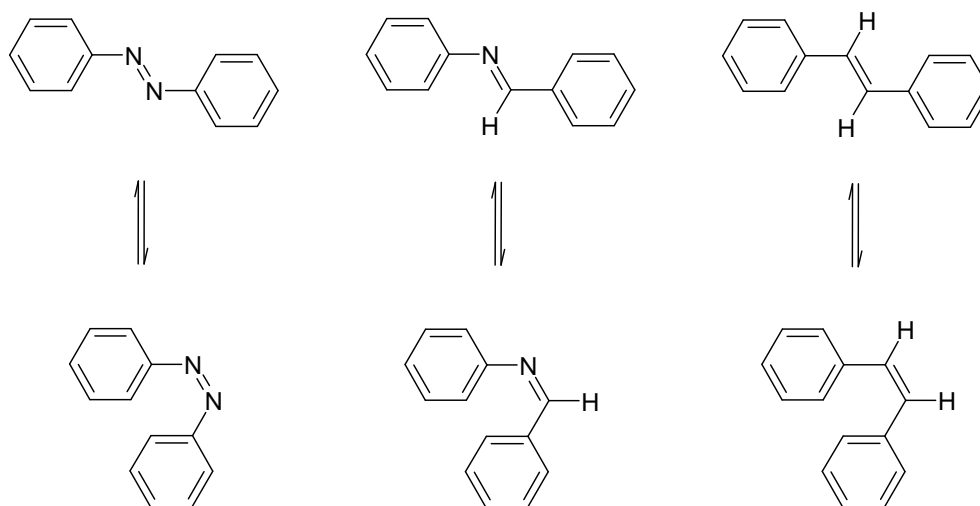


Abb. 2.4: Azobenzol und zwei ebenfalls isomerisierbare, strukturverwandte Verbindungen Benzylidenanilin und Stilben.

²Anilin ist eine Trivialbezeichnung für Benzolamin.

Während aber Stilben und Azobenzol einander isomorph sind, verhält sich Benzylidenanilin dimorph [74,75]. Obgleich es ebenfalls isomerisiert werden kann, ist die räumliche Struktur seiner Isomere von denen des Azobenzols und Stilbens verschieden, wie die Abbildung 2.5 zeigt.

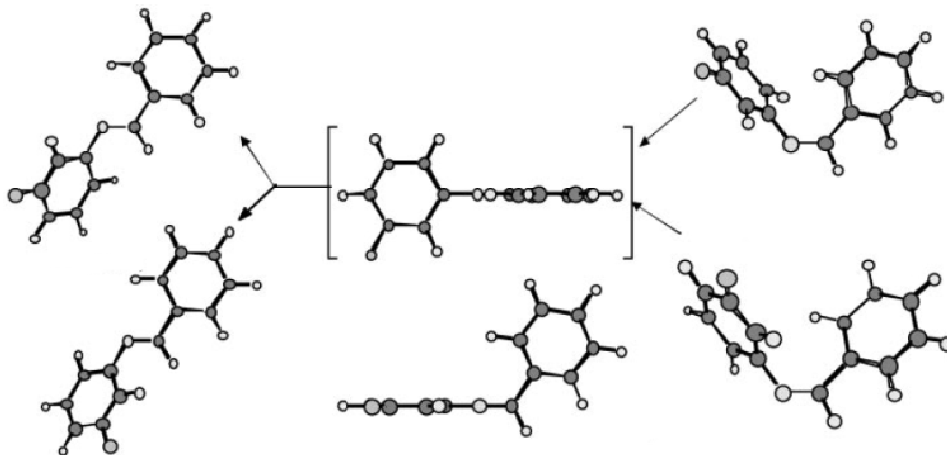


Abb. 2.5: Räumliche Struktur der Konfigurationsisomere sowie des Übergangszustandes des Benzylidenanilins nach Ammal und Yamataka [76]. Links sind die beiden Konformere des *E*-Isomers gezeigt, welche im Gegensatz zu den *E*-Isomeren des Azobenzols und Stilbens nicht planar sind. Rechts stehen die Konformere des *Z*-Isomers, und in der Mitte der Übergangszustand aus zwei Perspektiven.

Die vergrößert gezeigte Molekülstruktur von *E*-Benzylidenanilin nach Harada et al. (Abb. 2.6) verdeutlicht die nicht-planare Struktur [77].

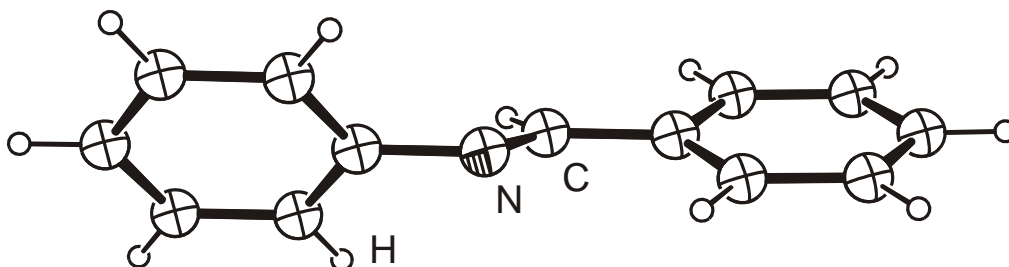


Abb. 2.6: Molekülstruktur von *E*-Benzylidenanilin nach Harada et al. [77]

2.1.3 Isomerisierung von Azobenzol

Etwa 1910 glaubten Gortner & Gortner auf chemischem Weg das zweite „Stereomer“ des Azobenzols [78] gefunden zu haben, was allerdings ein Irrtum war³. Als von Auwers und Müller 1932 „Raumisomere des Azoxybenzols“ untersuchten [79,80], suchten sie ebenfalls die des Azobenzols darzustellen. Dennoch dauerte es weitere fünf Jahre, bis endlich Hartley „die cis-Form von Azobenzol“ [37] isolieren konnte. Er setzte eine Lösung von Azobenzol in Aceton dem Sonnenlicht aus und isolierte anschließend das polarere *Z*-Azobenzol [37] via Umkristallisation. Ein Jahr später beschrieben Zechmeister et al. die erste chromatographische Trennung der beiden Isomeren [81]. Von Auwers führte im selben Jahr erste spektroskopische Untersuchungen an den einzelnen Isomeren des Azobenzols durch [82]. Zeitgleich wurden auch von Cook einige der *Z*-Derivate isoliert [83].

Dass es möglich ist, Konfigurationsisomere durch UV-Licht ineinander zu überführen, wobei sich die jeweilige Absorption unterscheidet, wurde für Stilben bereits 1909 von Stoermer ausführlich beschrieben [84]. Dieser Effekt, der auch mit sichtbarem Licht erzeugt werden kann, heißt **Photochromie**. Nach der Entdeckung von Hartley [37,85], dass auch Azobenzol und seine Derivate photochromes Verhalten zeigen [81,82,86], wurden auch hier ausführliche Untersuchungen durchgeführt, insbesondere im Hinblick auf die Art und Weise, in der die stattfindende Isomerisierung vor sich geht. Die exakte Kenntnis der Strukturen der Konfigurationsisomere des *E*- und *Z*-Azobenzols sind von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis des Isomerisierungsprozesses. Die erste röntgenographische Kristallstrukturanalyse der *E*-Form des Azobenzols wurde 1939 von de Lange et al. [87] durchgeführt und später von Harada und Ogawa [75] bestätigt (Abb. 2.7). Demzufolge liegt das Molekül planar vor, sodass die p-Orbitale der Atome der Phenylringe, sowie die der Azogruppe, überlappen können. Während die *E*-Form im Allgemeinen die energetisch stabilere Konfiguration des Azobenzols darstellt, ist die *Z*-Form meist metastabil. Einzig bekannte Ausnahme ist ein proteingebundenes Azobenzolderivat, bei dem die *Z*-Form intramolekular stabilisiert wird [88].

³Ob die Darstellung von *Z*-Azobenzol (**1b**) auf chemischem Wege (Oxidation von Hydrazobenzol durch Mangandioxid), wie von Hyatt [89] beschrieben, wirklich direkt das Produkt liefert, ist fraglich, vor allem bei der Betrachtung der Ergebnisse von Kim et al. [90]. Sie fanden, dass auch ein katalytisch oxidiertes, in die *Z*-Form gezwungenes Hydrazobenzol stets nur *E*-Azobenzol hervorbringt.

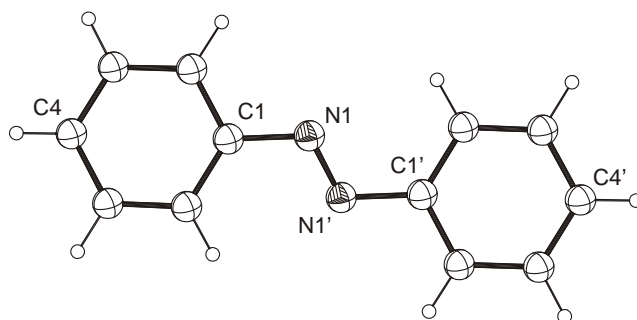


Abb. 2.7: Molekülstruktur von *E*-Azobenzol (1a) im Einkristall [75, 87]. Das Molekül ist planar. Der Abstand zwischen C⁴ und C^{4'} beträgt 9,05 Å. Der Winkel, der von einem Stickstoffatom mit seinen nächsten Nachbarn aufgespannt wird, beträgt 113,7°.

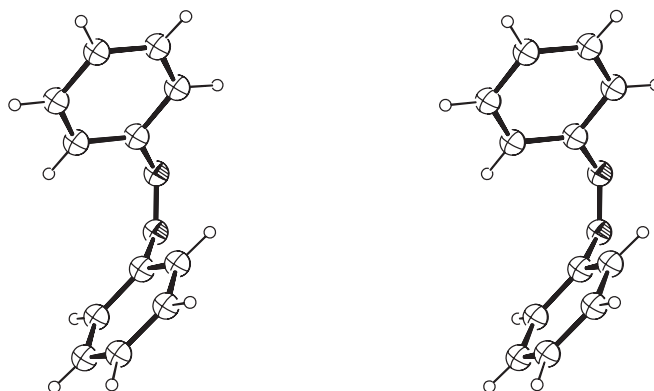


Abb. 2.8: Stereobild der Molekülstruktur von *Z*-Azobenzol (1b) [91]; die beiden Phenylringe sind um etwa 53,3° gegeneinander verdreht. Der Abstand zwischen C⁴ und C^{4'} beträgt im *Z*-Isomer 6,16 Å. Der Winkel, der von einem Stickstoffatom mit seinen nächsten Nachbarn aufgespannt wird, liegt bei etwa 123,5°.

Die beiden Konfigurationsisomere sind reversibel ineinander überführbar. Die Isomerisierung in *E* → *Z*-Richtung ist durch UV-Strahlung möglich, während in umgekehrter Richtung energieärmeres Licht aus dem blauen Spektralbereich ausreicht. Die *Z* → *E*-Isomerisierung erfolgt zudem thermisch, kann aber auch katalytisch durch Elektrophile, oder elektrochemisch initiiert werden [92]. Obgleich die *Z*-Form des Azobenzols meta-

stabil ist, kann sie, wie schon von Hartley [37] beschrieben, isoliert werden und ist im Festkörper inert gegen die Rückisomerisierung [86]. Ihre Kristallstruktur (Abb. 2.8) wurde erstmalig 1941 von Hampson und Robertson publiziert [93] und 30 Jahre später von Mostad und Romming in wesentlich besserer Qualität bestätigt [91].

E-Azobenzol ist planar [94]. Am Stickstoffatom spannen die N=N- und die N-C-Bindung einen Winkel von knapp unter 120° auf, wohingegen bei der *Z*-Form dieser Winkel bei etwa $123,5^\circ$ liegt. Wie aus Abbildung 2.8 ersichtlich, liegen die Phenylringe bei der *Z*-Form abgewinkelt auf derselben Seite und sind gegen die Ebene, welche durch C¹-N=N-C^{1'} aufgespannt wird um $53,3^\circ$ verdreht [95]. Die Struktur des Stilbens ist der des Azobenzols sehr ähnlich, während die des Benzylidenanilins schon in der *E*-Form durch eine Verdrehung der Phenylringe aus der Ebene gekennzeichnet ist (Abb. 2.5).

Die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung des Azobenzols ist eine Reaktion erster Ordnung, die durch Licht geeigneter Wellenlänge induziert wird. Für diesen Prozess sind besonders die Photonen geeignet, welche eine Energie von etwas mehr als 3,4 eV besitzt. Dies entspricht UV-Strahlung im Bereich knapp unter 370 nm. Im UV-vis-Spektrum von *E*-Azobenzol (Abb. 2.3) wurde dies bereits gezeigt. Nach der Photoanregung des Moleküls ist der Reaktionspfad der Isomerisierung enorm bevorzugt. Die Quantenausbeute von Nebenreaktionen, wie der Zyklisierung oder der Dimerisierung, wie sie bei Stilben auftreten (Abb. 2.27), ist quasi null. Da dies auch für die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung gilt, ist die Photoschaltung sehr oft wiederholbar.

Wie im UV-vis-Spektrum von *E*- und *Z*-Azobenzol in Abbildung 2.9 zu sehen, geht mit der Isomerisierung eine deutliche Veränderung im Absorptionsverhalten einher. Durch Wahl einer geeigneten Anregungslichtquelle ist es möglich, beide Isomeren separat anzugeregen. Hierdurch ist es möglich, die Isomerisierungsrichtung sowie die Lage des resultierenden photostationären Gleichgewichtes maßgeblich zu beeinflussen. Besagtes Gleichgewicht tritt auf, da ein angeregtes Azobenzol stets zur *E*- oder zur *Z*-Form relaxieren kann, sowie durch teilweise Überlappung der Absorptionsspektren. Zudem ist die Isomerisierung in $Z \rightarrow E$ -Richtung, wie bereits beschrieben, auch thermisch und katalytisch induzierbar. Bei Verwendung sehr schmalbandiger Anregungsstrahlung (Passfilter, Monochromator, Linienstrahler, Laser) werden teilweise Anreicherungen des *Z*-Azobenzols in Lösung von mehr als 95 % erreicht.

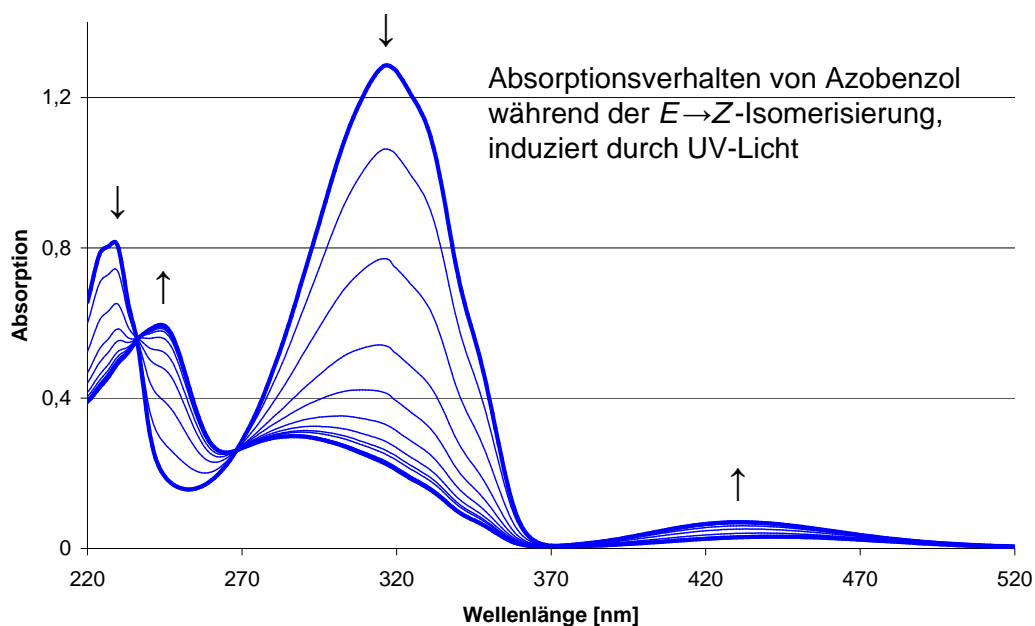


Abb. 2.9: Absorptionsspektrum von E - und Z -Azobenzol; photochromes Verhalten durch Bestrahlung. Der Anfangszustand (reines E -Azobenzol) und der Endzustand (≈ 45 mol% Z -Azobenzol - NMR-verifiziert) sind durch die hervorgehobenen Linien charakterisiert. Die Bestrahlungszeiten sind dem Ergebnisteil (Kapitel 3.1.7) zu entnehmen.

Die Quantenausbeuten für die Isomerisierungsprozesse selbst sind erfreulich hoch und hängen vom verwendeten Lösungsmittel sowie vom Substitutionsmuster am Molekül ab. Für unsubstituiertes Azobenzol sind sowohl die berechneten als auch die gemessenen Werte von Ciminelli et al. veröffentlicht worden [96]. Für den im Ultravioletten liegenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang gelten $\phi_{E \rightarrow Z} \approx 0,14 \pm 0,05$ bzw. $\phi_{Z \rightarrow E} \approx 0,40 \pm 0,1$. Im sichtbaren Spektralbereich liegen die Quantenausbeuten der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit $\phi_{E \rightarrow Z} \approx 0,29 \pm 0,07$ bzw. $\phi_{Z \rightarrow E} \approx 0,50 \pm 0,25$ etwas höher.

Dass Azobenzol in der Lage ist, eine Photoisomerisierung einzugehen, welche durch Licht induziert wird, ist seit fast 70 Jahren bekannt, aber vollständig verstanden ist dieser Prozess bis heute noch nicht. Nach aktuellem Kenntnisstand werden im wesentlichen zwei Isomerisierungsmechanismen unterschieden, nämlich der **Rotationsmechanismus** und der **Inversionsmechanismus** (Abb. 2.10).

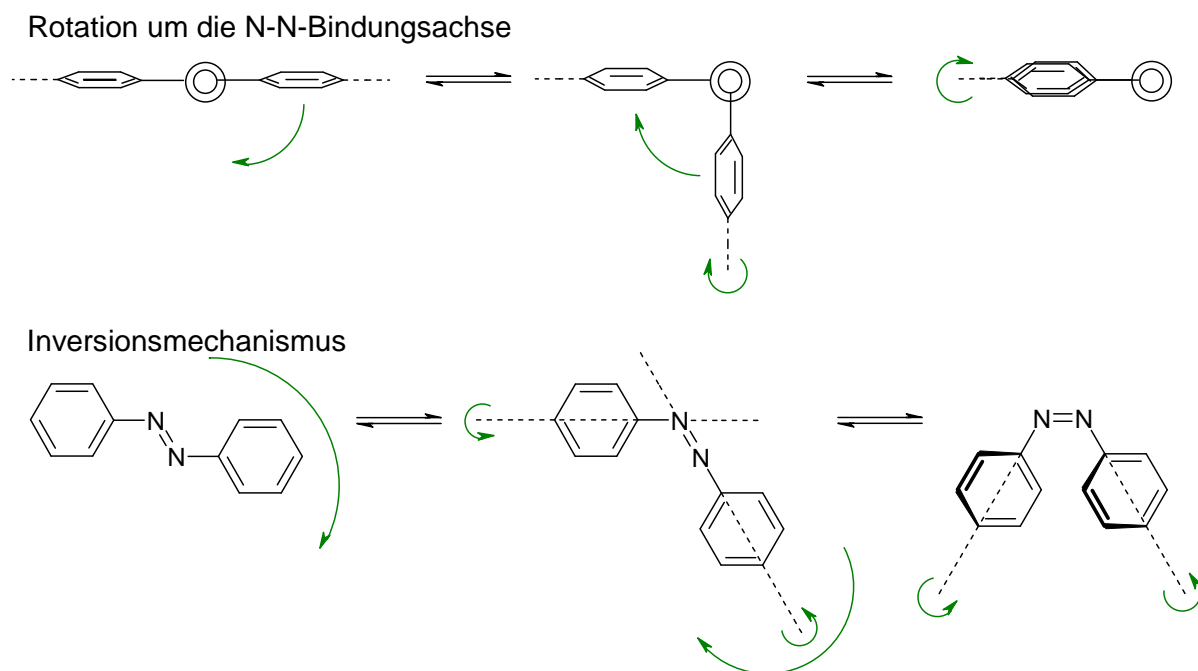


Abb. 2.10: Der **Rotationsmechanismus** erklärt die Isomerisierung durch Rotation um die Stickstoff-Stickstoff-Bindung, welche hier durch die beiden Kreise symbolisiert wird. Beim **Inversionsmechanismus** bleibt die Molekülgeometrie während der Isomerisierung weitgehend planar.

Welchem Isomerisierungspfad ein Azobenzolmolekül folgt, hängt zwar auch davon ab, wie es gebaut ist oder worin es gelöst wurde, aber vor allem spielt die Art der Anregung eine entscheidende Rolle. Wird durch ein geeignetes Photon der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang initiiert, so kommt es zu einer Anregung aus dem Grundzustand (S_0) direkt in den zweiten angeregten Zustand (S_2). Dadurch kommt es zu einer „Lockerung“ der π -Bindung zwischen den Stickstoffatomen. Die resultierende Schwächung der Stickstoff-

Stickstoff-Doppelbindung begünstigt die Rotation um eben diese Achse (Rotationsmechanismus). Nach der Relaxation kann das Molekül im *Z*-Zustand vorliegen, aber auch im *E*-Zustand. Es resultieren also immer photostationäre Gleichgewichte. Wird durch ein Photon niedriger Energie der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang angeregt, so kommt es zu einer Anregung in den ersten angeregten Zustand (S_1). Dabei wird die Abstoßung des nichtbindenden Elektronenpaares am Stickstoffatom mit der Phenylgruppe verringert, sodass diese in der Lage ist, die Bindungsebene beibehaltend, die Position zu wechseln. Auch nach dieser Bewegung kann das Molekül nach Abregung als *Z*-Azobenzol vorliegen. Beide Mechanismen wurden spektroskopisch nachgewiesen und in der Literatur ausführlich beschrieben [96–100]⁴.

⁴Sterisch stark gehinderte Stilbenderivate, welche zudem sehr lange Reste tragen, folgen teilweise einem weiteren Isomerisierungspfad, dem Hula-Twist, welcher 1985 von Liu et al. vorgestellt wurde [101]. Seither sind zu diesem Weg der Isomerisierung mehrere Arbeiten erschienen [102–105], aber für Azobenzolderivate wurde er bisher weder postuliert, noch untersucht.

2.1.4 Synthesewege zu Azobenzolderivaten

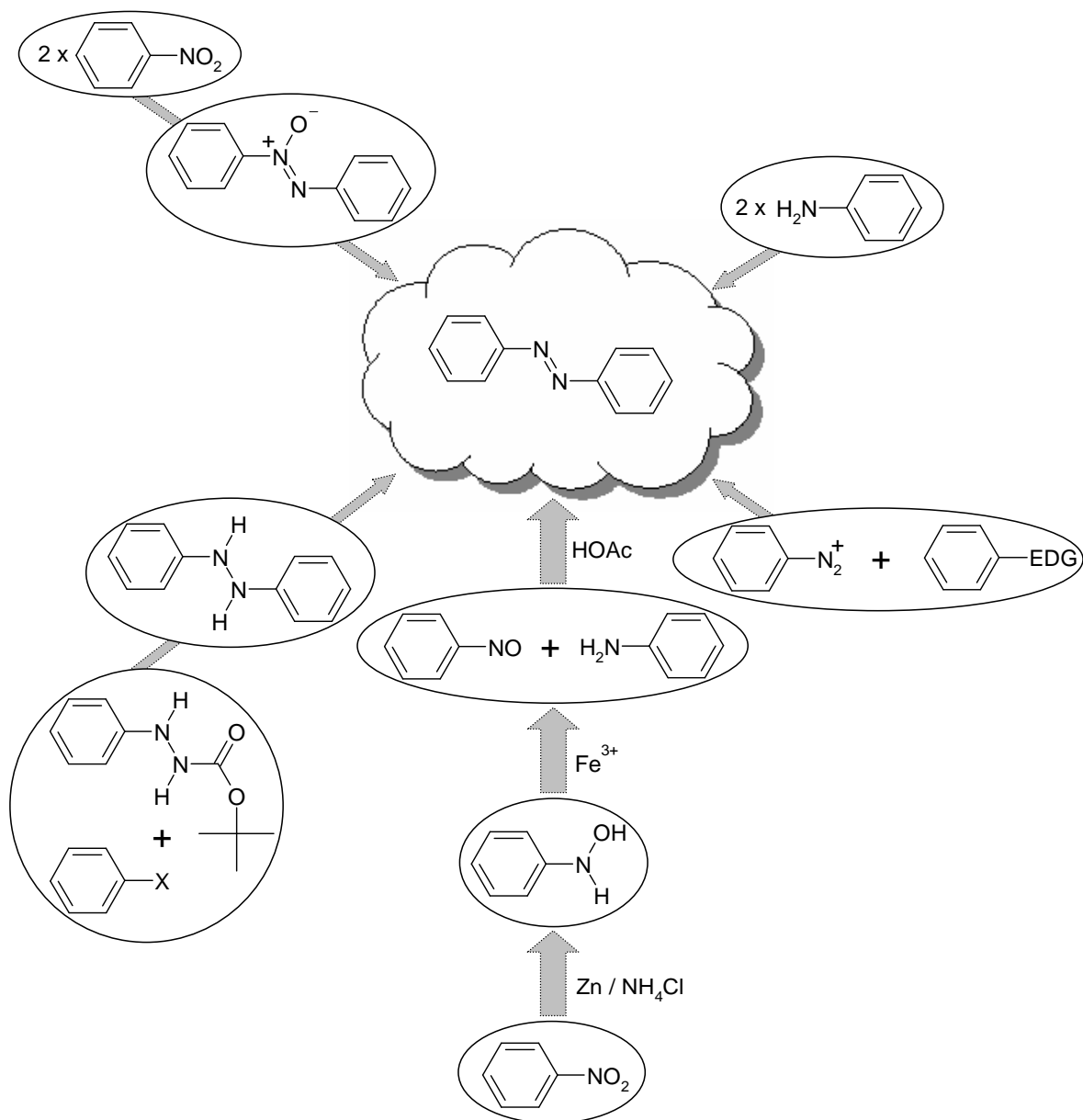


Abb. 2.11: Übersicht zur Synthese von Azobenzolen.

In der Übersicht sind die fünf wichtigsten Wege⁵ zur Darstellung von Azobenzol und seinen Derivaten aufgezeigt und sollen im Folgenden besprochen werden.

⁵Weitere Möglichkeiten finden sich in der Literatur [106–108].

Wie bereits 1835 beschrieben von Mitscherlich beschrieben, gelangt man durch die **Reduktion von Nitrobenzol** in alkalischem Ethanol zu Azobenzol [55]. Hierbei wird die Zwischenstufe des Azoxybenzols durchlaufen (Abb. 2.11, oben links). Mehr als 30 Jahre nach Mitscherlich stellte Werigo Azobenzol und Benzin durch Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumamalgam her, sowie auch Bromderivate des Azobenzols [109]. Die erste Patentschrift für die Herstellung von Azobenzol, welche auf dem von Mitscherlich gefundenen Prinzip fußt, wurde 1909 [110] veröffentlicht. Dass die Herstellung von Azobenzol durch die **Oxidation von Benzolamin** (Abb. 2.11, oben rechts) ebenfalls möglich ist, wurde 1866 von Glaser entdeckt und ein Jahr darauf von ihm beschrieben [111]. Über diese Reaktionen sind allerdings nur symmetrische Azobenzole in reiner Form darstellbar. Eventuell erhaltene Gemische lassen sich zum Teil nur äußerst schwer trennen.

Für die vorliegende Arbeit sind aber vor allem die unsymmetrischen Azobenzolderivate von Bedeutung. Hier sind im besonderen Maße die 4-Brom- und 4-Iodazobenzole hervorzuheben, da nur diese mit der hochreaktiven Trichlorsilyl-Ankergruppe versehen werden können (Abb. 2.14).

In der Übersichtsabbildung 2.11 ist, der Übersicht halber, und obgleich dieser Syntheseweg nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, unten links ein neuer Weg mit viel Potenzial für den Aufbau unsymmetrischer Azobenzolderivate aufgezeigt, der 2003 von Lim et al. veröffentlicht wurde [112]. Diese **Palladium-katalysierte Kupplung von Halogenaromaten mit 1-Phenylhydrazincarbonsäure-1-tert.-butylestern** führt zu 1,2-Diphenylhydrazinen, welche leicht zu Azobenzolen oxidiert werden können (Abb. 2.12).

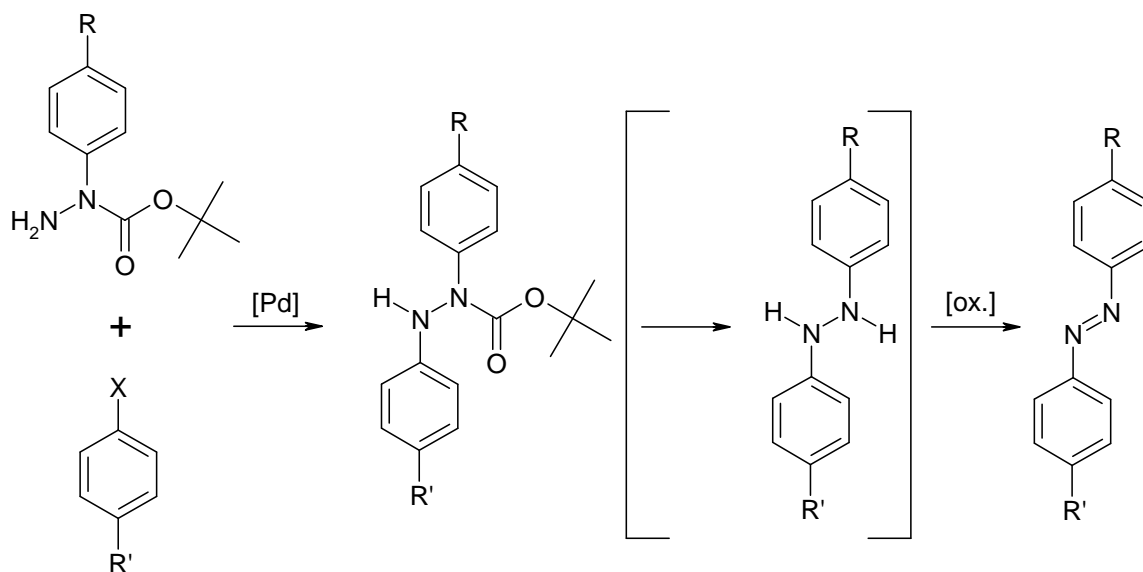


Abb. 2.12: Schema für die von Lim et al. beschriebene, Palladium-katalysierte Kupplung von 1-Phenylhydrazincarbonsäure-1-tert.-butylestern mit Halogenaromaten ($X = \text{Br}$ oder I , $R =$ Elektronen-ziehende Gruppe) [112]. Die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe muss nicht durchgeführt werden, um oxidativ vom Hydrazinderivat zum Azobenzol zu gelangen (vgl. Arbeit von Kim et al. [113]).

Durch direkte Bromierung gelang es 1886 Janovsky und Erb 4-Bromazobenzol herzustellen [114]. Weil aber direkte Substitutionen, insbesondere die Iodierung, am Azobenzol teilweise nicht durchführbar sind [115], gingen Nölting und Werner einen anderen Weg. Ihnen gelang 1890 erstmalig die Präparation von 4-Iodazobenzol, ausgehend von 4-Aminoazobenzol⁶, durch Erzeugung des entsprechenden Diazoniumsalzes und Umsetzung desselben mit Kaliumiodid in knapp 24 % Ausbeute [116]. Grundlage für diese Reaktion, welche heute als Sandmeyer-Reaktion [117] bekannt ist, ist die Diazotierung, welche um 1858 von Griess⁷ entdeckt wurde [118]. Die so gewonnenen Diazoniumsalze sind oftmals äußerst instabil und können im trockenen Zustand heftig explodieren! Allerdings ist es möglich, sie durch große, nicht koordinierende Anionen wie z.B. Tetrafluoroborat zu stabilisieren und haltbar zu machen [119].

Der **Kupplung von Diazoniumsalzen mit aktivierten Aromaten**, zu denen Benzolamine und Phenole zählen, kommt aber eine noch größere Bedeutung zu, denn über

⁶aus Anilin, Natriumnitrit und Salzsäure [120]

⁷P. Griess gilt als der Pionier auf dem Gebiet der Azochemie [121].

diese sogenannte **Azokupplung** (Abb. 2.11, unten rechts, sowie Abb. 2.13) wird der größte Teil der weltweit hergestellten Farbstoffe produziert [38, 121].

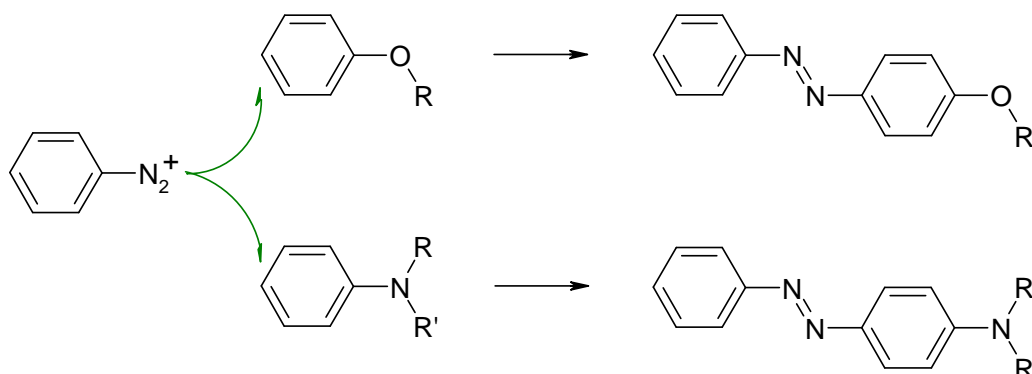


Abb. 2.13: Bei der Azokupplung greift das Diazoniumion elektrophil die elektronenreichen Positionen aktivierter Aromaten (Phenole, Benzolamine) unter Bildung eines Azobenzols an.

4-Iodazobenzol und seine in 4'-Position substituierten Derivate spielen eine wichtige Rolle in dieser Arbeit, weil sie die unmittelbaren Vorläufer der Azobenzoltrichlorsilane (Abb. 2.14) für die Präparation von Oberflächen darstellen, wie Vorarbeiten aus unserer Arbeitsgruppe gezeigt haben (für $R = H$) [40]. Denkbar wäre es auch, den Iod-Rest durch andere Ankergruppen wie Thiole, Thioether oder Phosphonsäuren zu ersetzen, um nur die wichtigsten zu nennen. Insofern stellen 4-Iodazobenzole erstrebenswerte Vorläufermoleküle für die Bildung von SAMs auf Oberflächen dar.

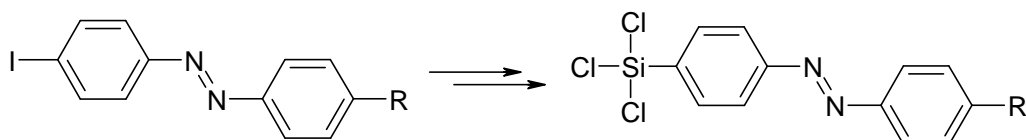


Abb. 2.14: Reaktionsschema von 4-Iodazobenzol zu Azobenzoltrichlorsilan. Die Trichlorsilylgruppe ist eine der wichtigsten Ankergruppen für Glas und Silizium. Weitere Ankergruppen, durch welche sich das Iod ersetzen lässt, sind Thiole, Thioether und Phosphonsäuren.

Die Synthese von 4-Iodazobenzolen, mit Stickstoff oder Sauerstoff in 4'-Position, ist via Diazotierung von 4-Iodbenzolamin und anschließender Azokupplung mit aktivierten Aromaten (Benzolamine und Phenole) möglich. Ein praktikables Verfahren für die Darstellung einer Vielzahl von unsymmetrisch substituierten Azobenzolen, welche

über die Azokupplung nicht erhalten werden können, sind durch die von Baeyer und Caro gefundene **Kondensation von Nitrosobenzol mit einem Benzolaminderivat** (Abb. 2.11, Mitte, sowie Abb. 2.15) synthetisierbar [122]. Weiter ausgearbeitet wurde das Verfahren später von Mills [123] und Bamberger [124]. In der Regel wird diese Kondensation in Eisessig oder in Mischungen organischer Lösungsmittel mit Eisessig ausgeführt.

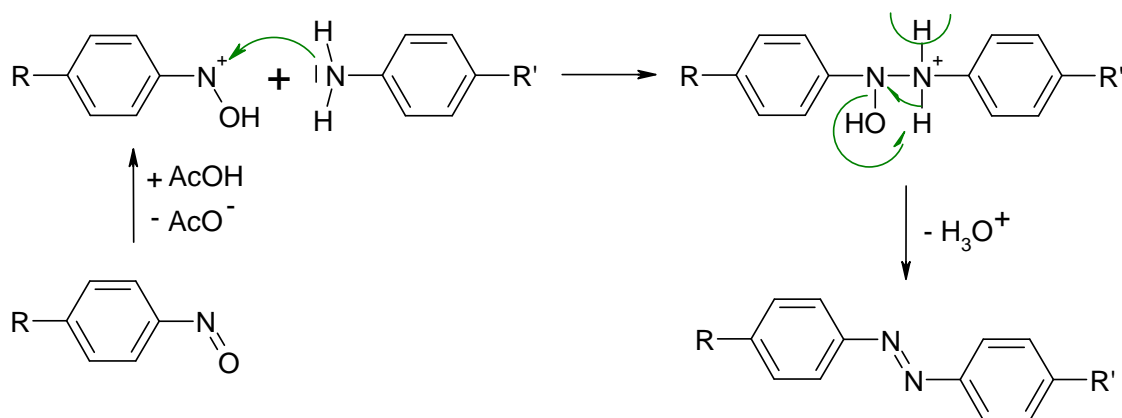


Abb. 2.15: Kondensation von Nitrosobenzolen mit Benzolaminen.

In Übereinstimmung mit kinetischen Untersuchungen von Ueno und Akiyoshi [125] wie auch von Ogata und Takagi [126] bestimmt die Addition der Nitrosoverbindung an das Benzolaminderivat die Geschwindigkeit der Reaktion. Durch Wasserabspaltung erfolgt dann die Stabilisierung zum Azobenzol. Nach diesem Mechanismus ist zu erwarten, dass Substituenten, die die Elektronendichte im Benzolamin erhöhen, ebenso wie Substituenten, die die Elektronendichte des Nitrosobenzols vermindern, die Reaktion beschleunigen und umgekehrt. Ist das Benzolaminderivat jedoch so stark basisch, dass es durch die Essigsäure überwiegend in seiner protonierten Form vorliegt, in der die Elektronendichte am Stickstoff enorm herabgesetzt ist, so läuft die Reaktion entsprechend schlechter ab [123].

Die ersten beschriebenen Darstellungen von 4-Iodazobenzolderivaten auf diesem Weg stammen von Bamberger [124] und Ham [127].

Voraussetzung für diese Kondensation ist die Synthese von Nitrosobenzolderivaten. Die ersten Synthesen dieser Derivate sowie der Kondensationsreaktion selbst stammen aus dem späten 19. Jahrhundert von Baeyer und Caro [122]. Sie waren allerdings noch

etwas umständlich in der Durchführung. Rund 20 Jahre später hatte Bamberger die Synthese von Nitrosobenzol verbessert. Er ging von Nitrobenzol aus, welches zuerst mit dem System Zink-Ammoniumchlorid in Ethanol zu Phenylhydroxylamin reduziert wurde, um anschließend mit Dichromat zum Nitrosobenzol oxidiert zu werden. Die Reinigung erfolgte über Wasserdampfdestillation [128]. Für die Darstellung von 4-Brom- und 4-Iodazobenzol und ihrer Derivate bieten sich hier die 4-Halogennitrosobenzole [129, 130] an, da sie mit fast allen Benzolaminderivaten zum entsprechenden Azobenzol kondensiert werden können.

Neben der Oxidation von Phenylhydroxylaminen, welche meist kurz vor der Verwendung frisch hergestellt werden müssen, können auch Benzolamine direkt durch Oxidation in Nitrosobenzole umgewandelt werden. Caro verwendete hierfür die Peroxomonosulfate des Kaliums und des Ammoniums [131]. Besser haltbar als reines Kaliumhydrogenperoxomonosulfat und zudem günstig erhältlich ist das sogenannte Oxon, welches in etwa der Zusammensetzung $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ entspricht [132]. Leider beschränkt sich die Anwendbarkeit dieses Oxidationsmittels auf relativ elektronenarme Benzolamine. 4-Aminophenol wird zum Nitroderivat und 1,4-Phenylendiamin zu Anilinschwarz oxidiert. Auch 4-Iodanilin ergibt nicht das gewünschte Nitrosobenzol, sondern dem Anilinschwarz ähnliche Polymere sowie elementares Iod. Die direkte Nitrosierung gelingt gut mit aktivierten Aromaten wie N-geschützten Benzolaminen oder Phenolen [133, 134].

Bei Betrachtung der beschriebenen Synthesemethoden fällt auf, dass die Darstellung des für diese Arbeit wichtigen 4-Iod-1-nitrosobenzols (**2**) nur durch die Methode von Baeyer, Caro und Bamberger, der Reduktion des 4-Iod-1-nitrobenzols zum N-(4-Iodphenyl)hydroxylamin (**3**) und dessen Weiteroxidation praktikabel ist, obwohl die Synthese nicht quantitativ verläuft.

Aryltrimethylsilane können durch Elektrophile wie dem Iodoniumion (I^+ aus ICl) durch eine „Iododesilylierung“⁸ in Iodaromaten umgewandelt werden. Felix [135, 136] und Wilbur [137] haben diese Reaktion beschrieben. Auf diesem Weg lassen sich auch Iodazobenzole aus Trimethylsilyl-geschützten Azobenzolen erzeugen, wie später in dieser Arbeit noch gezeigt wird.

⁸Begriff an die Protodesilylierung angelehnt.

2.2 Selbstorganisierte Monolagen

Die Oberfläche eines Körpers ist das, was für uns offensichtlich ist, zumindest wenn er nicht transparent ist. Einige seiner Eigenschaften werden hauptsächlich durch die Oberfläche bestimmt, wie der Glanz, die Farbe oder sein chemisches Verhalten. So hat beispielsweise die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium und einer Reihe weiterer Metalle ihre Ursache in einer sehr dünnen, aber fest haftenden Oxidschicht [60]. Dass auf den Blättern der Lotuspflanze Wasser abperlt und dabei den anhaftenden Staub mit sich nimmt, liegt an einer regelmäßigen Strukturierung im oberen Nanometerbereich einer wenige Mikrometerdicken Schicht auf der Blattoberfläche [1, 2]. Durch Lackieren und Pulverbeschichten können, neben der Erzeugung von Farbeffekten, Oberflächen ebenfalls vor Korrosion und Verschleiß geschützt werden, allerdings sind die dabei erzeugten mikro- bis millimeterdicken Schichten aus amorphen Polymeren nicht regelmäßig strukturiert und nicht selbstreinigend. Geordnete und sehr dünne Filme können hingegen mit der Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) erzeugt werden, wie auch durch spontane Adsorption von geeigneten Molekülen aus einer Lösung auf festem Substrat. Diese Schichten, obwohl sie in Schichtdicken teilweise weit unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen und für unser Auge unsichtbar sind, können Oberflächeneigenschaften ebenfalls enorm verändern.

Etwa Mitte der 1940er Jahre war Bigelow und Mitarbeitern aufgefallen, dass die öligen Lösungen langkettiger Fettalkohole und Fettsäuren in Hexadecan die Glasgefäße, in denen sie gelagert wurden, nicht mehr oder nur schlecht benetzten. Genauere Untersuchungen zeigten später eben diese Ergebnisse für verschiedene Metallsubstrate, insbesondere für Platin, wie auch bei der Verwendung von langkettigen, primären Aminen als Detergenz. Durch einfaches Eintauchen eines Substrates in eine Lösung war es möglich, „oleophobe“ Oberflächen zu erzeugen [138, 139]. 30 Jahre lang schien diese Entdeckung unbeachtet zu bleiben, bis 1978. Polymeropoulos und Sagiv zeigten, dass die elektrische Leitfähigkeit durch eine Monolage aus langen Alkyl- und Perfluoralkylcarbonsäureketten auf einer oberflächenoxidierten Aluminiumelektrode erst beim Erreichen einer bestimmten Spannung sprunghaft ansteigt, was darauf zurückgeführt wurde, dass die gebildete Schicht eine äußerst kompakte und vor allem gleichmäßige Monolage sein musste [140].

Dass es möglich ist, monomolekulare Filme amphiphiler Moleküle auch auf Wasser zu generieren, zu untersuchen und zu manipulieren, wurde von Pockels [10], Lang-

muir [141] und Blodgett [141–143] entdeckt. Dass diese auf Wasser erzeugten Filme auf ein festes Substrat übertragen werden können, zeigte Langmuir bereits 1917 [144]. Mittels Durchziehen eines Substrates durch die Luft-Wasser-Grenzschicht, auf der sich die Amphiphile befinden, zwingt man die Monolage auf einen festen Untergrund [143]. Die Anordnung der Moleküle im Film bleibt hierbei erhalten. Mit der LB-Technik lassen sich Monolagen in einem und Multilagen in mehreren „Tauchgängen“ erzeugen. [145]. Die Technik wurde vor allem von Kuhn et al. [146,147] weiterentwickelt und verfeinert. Im Gegensatz zur LB-Technik hängt die Struktur der Monolagen durch Selbstorganisation vom Substrat ab. Edelmetalle sind besonders gut für Selbstorganisationsexperimente geeignet, da sie sich kaum mit einer störenden Oxidschicht bedecken, welche vor jedem Experiment aufwendig entfernt werden muss. Andererseits sind Substrate, die eine fest haftende Oxidschicht von gleichmäßiger Beschaffenheit ausbilden, wie das z.B. bei Silizium und Aluminium der Fall ist, ebenfalls gut geeignete Substrate. Bei Betrachtung dieser Punkte verwundert es kaum, dass Gold (25), Silizium (5), die übrigen Münzmetalle, Silber und Kupfer (5), Glas (2) und die Eisenmetalle (2) die Substrate sind, die am Häufigsten verwendet werden⁹.

Als Archetypen für SAMs auf Gold können die langkettigen Alkanthiole und Alkyldisulfide, insbesondere Hexadecyl, angesehen werden. Auf Silizium sind es Alkyltrichlorsilane, insbesondere das Octadecyltrichlorsilan (OTS), welches Grundlage für die meisten Publikationen auf diesem Gebiet ist¹⁰. Für spezielle Anwendungen, z.B. in der Halbleitertechnik oder beim Korrosionsschutz, zur Erzeugung hydrophober und biokompatibler Oberflächen für Biosensoren, aber auch zur genaueren Erforschung der Bildungsmechanismen von SAMs, wurden weitere Adsorbat-Substrat-Systeme untersucht. Die folgende **Tabelle 2.1** soll eine Übersicht über einige dieser Systeme zur Bildung von SAMs liefern.

⁹Die Werte in den Klammern spiegeln die relative Häufigkeit der Verwendung als Substrat wieder (Quelle: SciFinder im Juni 2007).

¹⁰Eine Auswahl zu OTS-SAMs auf Silizium findet sich in der Literatur [14,140,148–164].

Tab. 2.1: Übersicht über übliche Adsorbat-Substrat-Systeme. * bedeutet, dass die Substratoberfläche oxidiert vorliegt! \diamond bedeutet, dieses Adsorbat-Substrat-System ist Bestandteil dieser Arbeit. ITO (*engl. Indium-Tin-Oxide*) wird in der Elektrotechnik häufig als transparentes, stromleitendes Elektrodenmaterial benutzt, z.B. in Taschenrechnerdisplays oder OLEDs. In der Tabelle bedeuten R (R') = Alkyl-, Aryl-, (oder -H); n = 1, 2; Y = Se oder Te; X = Cl, Br, OMe oder OEt; X kann aber auch durch ein oder zwei Methylgruppen ersetzt sein.

Substrat	R-S _n -R'	R-Y _n -R'	R-SiX ₃	R-PO(OH) ₂	R-COOH
Gold	\diamond [165–167] [168–171]	[165, 172]	[159, 170, 173]	-	-
Silizium	-	-	\diamond^* [14, 20, 145]* [151, 174]*	[175]*	-
Glas + Quarz	-	-	\diamond [145, 176–178]	-	[138, 139, 179]
ITO	-	-	\diamond [15, 154]	[180]	[180]
Münzmetalle nur Cu + Ag	[167, 168]	[172]	[181]*	-	[182]*
Aluminium	-	-	[140]*	[13, 16]*	[140, 183, 184]*
Germanium	-	-	[145]*	-	[185]*
Magnesium	-	-	-	[12]*	[186]*
Titan	-	-	[177]*	-	-
Zink	[187, 188]	-	[188]*	-	[182]*

Ein weiterer Pionier auf dem Gebiet der Monolagen ist Sagiv¹¹. Erste systematische Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von Monolagen auf Glas, ausgehend von Alkyltrichlorsilanen, stammen von ihm [178]. Unter Sagiv wurden auch erstmalig „reine“ und „gemischte“ Monolagen erzeugt und untersucht. Zusammen mit Netzer konnten von Sagiv bereits drei Jahre später durch die Funktionalisierung einer Monolage Multilagensysteme hergestellt und untersucht werden [164]. Ausgehend von diesen beiden Arbeiten Sagivs hat ein Autor der Zeitschrift *New Scientist* den Ausdruck „selbstorganisierte Monolage“ in einem Artikel einer 1983 erschienenen Ausgabe erstmalig erwähnt und ihn somit als Schlagwort einer Ära der Oberflächenwissenschaften aus der Taufe gehoben [189].

Das Phänomen der Bildung selbstorganisierter Monolagen ist seither gut untersucht

¹¹Jacob Sagiv, Professor, Rehovot, Israel

worden und wird verstärkt auch in der Industrie und in anwendungsorientierter Forschung genutzt. Ohne die „selbstorganisierten Monolagen“ (*engl. self-assembled monolayers* - kurz SAMs) wären große Teile der heute Einzug haltenden Nanotechnologie undenkbar. Im Gegensatz zu LB-Schichten bilden sich Schichtsysteme durch Selbstorganisation spontan, wenn ein geeignetes Substrat in ein Fluid getaucht wird, in dem eine oberflächenaktive Substanz (Amphiphil) gelöst vorliegt, also auch in der Gasphase, oder wenn das Fluid selbst das Amphiphil stellt. Praktisch wird ein gegebenenfalls vorbehandeltes Substrat in eine Lösung des oberflächenaktiven Stoffes für Sekunden bis Tage eingetaucht. Nähert sich ein amphiphiles Molekül mit hydrophoben und hydrophilen Gruppen der Substratoberfläche, so wird es durch Amphiphil-Substrat-Wechselwirkungen auf der Oberfläche orientiert (Oberflächenadsorption). Je nach Beschaffenheit der Oberfläche und Wahl des Lösungsmittels zeigt der hydrophile Teil des Moleküls auf das Substrat oder vom Substrat weg. Abhängig von der Ankergruppe werden dabei die Amphiphile auf der Oberfläche reversibel durch dispersive Wechselwirkungen gebunden (vgl.: Physisorption [190]), oder sie werden über kovalente Bindungen mehr oder weniger irreversibel auf der Oberfläche verankert (vgl.: Chemisorption [190]). Die Art dieser Bindung hat direkte Auswirkungen auf die thermische Stabilität der Monolagen [191] sowie auf ihre Tendenz zum Ligandenaustausch in Lösung. Im Gegensatz zu vielen Thioethern auf Gold können über Sauerstoff gebundene Organosilane nicht thermisch desorbiert werden, ohne dass es zu einem Si-C-Bindungsbruch kommt. Hier erfolgt eine thermische Zersetzung.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass neben dem Akronym „SAM“ seit etwa 1990 bisweilen von einem weiteren Kunstwort, dem „CAM“, sogenannten „Covalently Attached Monolayer“, die Rede ist. Eingeführt wurde es wohl von Sukenik et al. [177] und diente zur Beschreibung von Monolagen, welche aus Trichlorsilylderivaten auf oberflächenoxidiertem Titan und auf Glas gebildet wurden. Für Monolagen, gebildet aus Trichlorsilanen auf Silizium, wurde „CAM“ ebenfalls verwendet [150], wie auch für die Beschreibung von Systemen, bei denen ungesättigte Verbindungen durch photochemische oder katalytische Hydrosilylierung an H-terminierte Siliziumoberflächen kovalent gebunden wurden [192–194]. Gleiches gilt auch für Moleküle, die radikalisch auf Oberflächen verankert werden können, wie aus Diazoniumsalzen elektrochemisch *in situ* erzeugte Phenylradikale¹². Alle CAMs zeichnen sich dadurch aus, dass sie, wie der Name schon sagt, durch eine kovalente Bindung mit ihrem Substrat verbunden sind. Inwieweit man bei Thioethern oder Thiolen, welche auf Gold meist koordinativ

¹²Eine Übersicht zu dieser Art von Schichten findet sich in der ausgewählten Literatur [195–198].

angebunden sind, zwischen SAMs und CAMs differenzieren muss, sei hier nicht weiter diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings nicht zwischen SAMs und CAMs unterschieden, sondern stets der ältere Begriff „SAM“ verwandt. Es sei weiterhin erwähnt, dass der englische Begriff „self-assembled monolayer“ in dieser Arbeit mit „selbstorganisierte Monolage“ übersetzt wurde¹³.

Bei der Selbstassemblierung (oder Selbstmontage) fügen sich gleiche oder verschiedene molekulare Bausteine, sogenannte *Meros*¹⁴, von selbst, spontan und reversibel zu einem Gebilde im thermodynamischen Minimum zusammen, entsprechend dem Wachstum eines Einkristalls. Bei der Selbstorganisation hingegen kommt es durch übergeordnete Wechselwirkungen der Gebilde untereinander zur Bildung von komplexeren, geordneten Gebilden, wie beispielsweise der Formierung einer Mizelle [199].

2.2.1 Wachstum und Ordnung

Auf der Ebene eines Substrates, auf der sich „selbstorganisierte Monolagen“ bilden, adsorbieren die Moleküle zunächst meist flach auf dem Untergrund um anschließend durch laterale Wechselwirkungen in einem Ordnungsprozess, der auf Nah- und Fernwechselwirkungen unter den Amphiphilen beruht, in eine regelmäßige, geordnete Struktur überzugehen [200–203]. Hierbei können physisorbierte Moleküle (ungeordneter SAM) sich von ihrem Platz lösen und auf einen günstigeren Platz, näher an ein benachbartes Molekül, aufrücken (geordneter SAM), während kovalent gebundene Moleküle sich lediglich durch Drehungen um atomare Bindungsachsen zueinander ausrichten können (CAM, weniger geordnet als ein SAM). Eine hochgeordnete Schicht ist vergleichbar mit einem zweidimensionalen Einkristall. Da eine regelmäßige Ausdehnung nur in zwei Dimensionen erfolgt (Abb. 2.16), herrscht Translationssymmetrie.

¹³Allerdings bedeuten, einfach übersetzt, *engl. self-organisation* Selbstorganisation ; und *engl. self-assembly* Selbstassemblierung (\approx Selbstmontage).

¹⁴*Meros* stammt aus dem Altgriechischen und bedeutet „Teil eines Ganzen“ (vgl. Monomer) im Sinne eines Moduls. Da die Moleküle sich selbst spontan anordnen, also gewissermaßen ihre eigenen „Baumeister“ sind, könnte man sie in diesem Zusammenhang auch *Tekton* nennen, was ebenfalls aus dem Altgriechischen stammt und übersetzt „der, der mit Steinen umgehen kann“ bedeutet. Also: **Der Teil ist sein Baumeister**, oder wie der Altgriecher sicher gesagt hätte: „*το μέρος εστίν του εαυτοῦ τεκτονα*.“

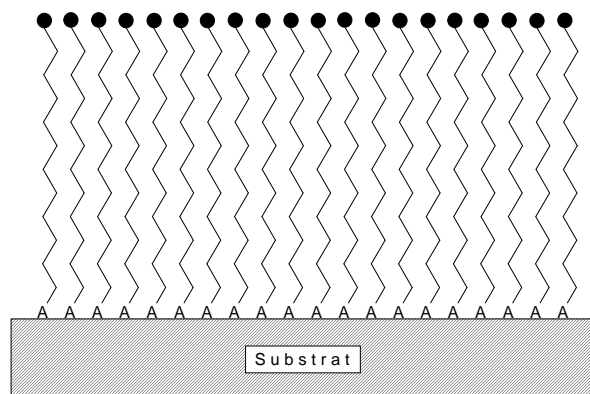


Abb. 2.16: Hochgeordneter SAM am Beispiel von geordneten, linearen Alkylketten mit einer Ankergruppe „A“ als 2D-Kristall.

In dieser schematischen Darstellung (Abb. 2.16) steht „A“ für eine Ankergruppe (head-group) am unteren Ende der Alkylkette. Die Alkylketten sind Abstandhalter (Spacer) zwischen den Ankergruppen und der funktionellen Einheiten am terminalen Ende, welche durch die schwarzen Kugeln symbolisiert sind. Auch Moleküle ohne explizite Ankergruppe sind in der Lage, sich auf einer Oberfläche anzuordnen. Die Minimierung der Oberflächenenergie eines Substrates stellt, wie auch die starke Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung, die Haupttriebkraft für die Bildung von Substrat-Adsorbat-Systemen dar. Die Ordnung resultiert aus den Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. Neben kovalenten (CAM) und koordinativen (SAM) Bindungen auf metallischen oder oxidischen Substraten sind es auf Substraten wie dem hochgeordneten pyrolytischen Graphit (HOPG) vor allem π - π -Stapelwechselwirkungen, welche die Triebkraft für die Adsorption auf der Oberfläche ausmachen [204].

Betrachtet man die Filmbildung genauer, existieren zwei Wege, welche zu geordneten Strukturen führen [200–203]. Die Amphiphile können sich in einem schnellen Schritt mit ihrer Ankergruppe auf der Substratoberfläche anbinden und dabei mehr oder weniger dichte Packungen bilden. Hier entsteht zuerst eine ungeordnete Schichtstruktur (Abb. 2.17), bei der die Moleküle in einer Form vorliegen, die der eines Gauß-Knäueles in Lösung ähnelt (die Polymerketten liegen nicht gestreckt, sondern statistisch verteilt in Form eines Zufallsknäueles vor [205]). Durch Drehungen um die C-C-Bindungsachsen richten sich die Moleküle auf, um in ihrer energetisch günstigsten Konformation vorzuliegen. Sollten während des Ordnungsprozesses zwischen den Molekülen Lücken entstehen, so können benachbarte Amphiphile aufrücken, oder es werden weitere Amphiphile

auf den freien Substratplätzen adsorbiert.

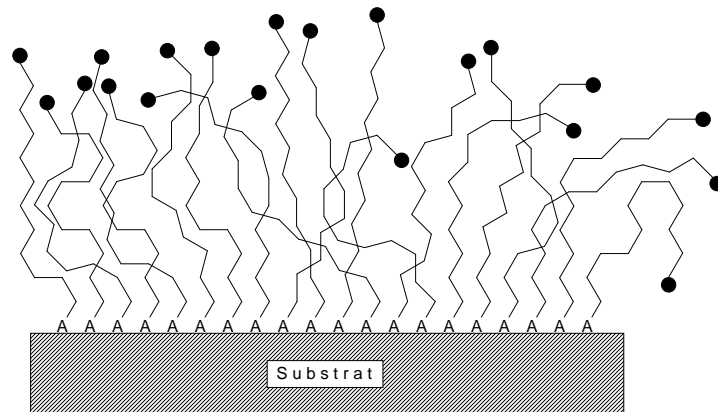


Abb. 2.17: Ungeordneter SAM, bei dem die Alkylreste in zufälliger Orientierung stehen (Gauß-Knäuel-artig).

Eine andere Möglichkeit der Bildung geordneter SAMs basiert auf dem Wachstum von Inseln (Abb. 2.18). Hier bilden sich anfangs kleine Bereiche mit homogenen Strukturen, welche allmählich zu einer homogenen Schicht zusammenwachsen. Auch hier können physisorbierte Amphiphile zu ihren Nachbarn aufrücken, und gelöste Amphiphile adsorbieren an der Peripherie der gebildeten Inseln.

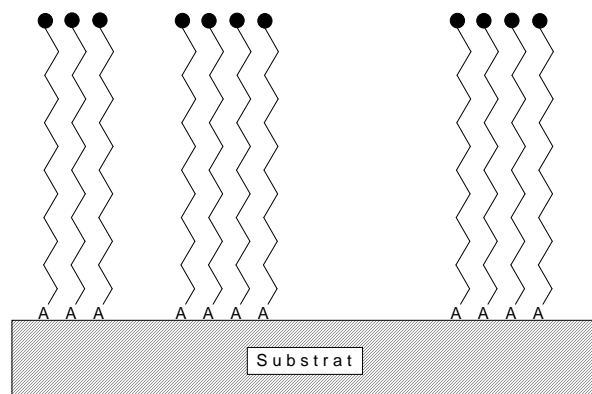


Abb. 2.18: Bildung eines SAMs durch Inselwachstum.

Ob das Wachstum der Monolage über Inseln oder über die Ordnung heterogener Strukturen abläuft, ist von vielen Faktoren abhängig, aber nicht vorhersagbar. Für das Ver-

ständnis der Oberflächenchemie sowie der Bildungs- und Ordnungsprozesse, die reproduzierbar zu kompakten, regelmäßigen Schichten führen, ist es wichtig, die Mechanismen, die zu ihrer Bildung führen, zu kennen. Zu diesem Zweck wurden ab etwa 1980 eingehende Untersuchungen auf diesem Gebiet vorgenommen. Die Ergebnisse werden zum Teil kontrovers diskutiert. Im Folgenden soll auf die beiden wichtigsten Amphiphil-Substrat-Gruppen näher eingegangen werden. Einerseits handelt es sich dabei um die Gruppe der reaktiven Trichloro- bzw. Trialkoxysilane, welche prädestiniert sind, um auf Siliziumdioxid (oberflächenoxidiertes Silizium, Glas) kovalent gebunden zu werden (CAM). Andererseits ist es die wohl wichtigste Gruppe, nämlich schwefelfunktionale Moleküle wie Thioether, Thiole und Disulfide, die auf Gold gebunden werden (SAM).

2.2.2 Natur der Siliziumoberfläche

Eine handelsübliche Siliziumscheibe ist stets mit einer dünnen, natürlichen Oxidschicht überzogen, deren Dicke etwa 5 nm beträgt. Durch mechanisches Polieren kann diese entfernt werden. Wird die Oberfläche von blankem Silizium dem Luftsauerstoff oder Wasserdampf ausgesetzt, so bedeckt sie sich binnen weniger Sekunden erneut mit einer dünnen Oxidschicht, die nach kurzer Zeit wiederum eine Dicke zwischen 1 und 5 nm erreichen kann [206]. Auch durch Abätzen mit Flusssäure oder Fluoridlösungen kann die Oxidschicht entfernt werden, wodurch allerdings eine H-terminierte Oberfläche erzeugt wird. Diese oxidiert an der Luft zwar auch, aber wesentlich langsamer (H-Passivierung). Die Oxidation beginnt an Substratdefektstellen und pflanzt sich über das Substrat fort [207, 208]. Durch Tempern in sauerstoffreicher Atmosphäre kann die Dicke der Oxidschicht mehrere μm erreichen und ist eher von kristalliner Struktur. Durch nasschemische Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder auch Wasserdampf kann eine eher amorphe Oxidschicht mit einigen 100 nm Schichtdicke erreicht werden. Durch die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit bilden sich auf der Oxidschicht Hydroxylgruppen, auch Silanolgruppen genannt. Die Oberfläche wird dadurch sehr hydrophil, und ein aufgebrachter Wassertropfen verteilt sich fast vollkommen auf dieser Oberfläche (Spreitung). Der Kontaktwinkel liegt unter 5° . Eine frisch nasschemisch hergestellte Schicht hat die größtmögliche Anzahl an Silanolgruppen, welche etwa bei $5 \cdot 10^{14}$ pro cm^2 liegt [161, 209, 210].

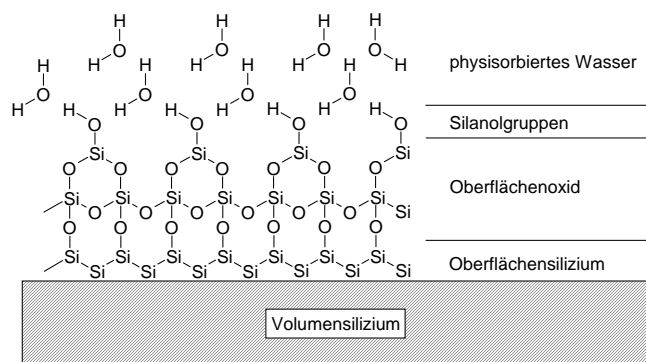


Abb. 2.19: Oberflächenoxidiertes Silizium (Schichtdicken nicht maßstabsgetreu)

In Abb. 2.19 sind die Schichtdicken zwar nicht maßstabsgetreu, aber sie gibt recht anschaulich den schematischen Aufbau eines oberflächenoxidierten Siliziumsubstrates wieder. Durch thermische Behandlung der Siliziumschicht bei etwa $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann das gesamte physisorbierte Wasser entfernt werden, während die Silanolgruppen unverändert bleiben. Erhöht man die Temperatur weiter, so werden ab etwa $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Silanolgruppen unter Wasserabspaltung zu Siliziumoxid kondensiert. Dieser Effekt bleibt bis zu einer Temperatur von etwa $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ reversibel, erzeugt aber bei noch höheren Temperaturen eine kristalline Oxidschicht, die durch Wasser nur sehr langsam rehydratisiert wird [211].

2.2.3 Vorbehandlung und Trichlorsilyl-Präparation

Die Vorbehandlung eines Substrates für die Präparation von Silyl-verankerten SAMs, insbesondere für die Erzeugung einer silanolgruppenreichen Oberfläche, welche für eine gute Reproduzierbarkeit unabdingbar sind [209], ist enorm wichtig. Zunächst müssen die Substrate gewissenhaft gereinigt werden, da bereits Spuren von Verunreinigungen dazu führen, dass sich der SAM nicht bilden kann, beziehungsweise der gebildete SAM starke Inhomogenität aufweist. Substrate wie **Glas**, **Quarz** und **Silizium** werden nach dem Zuschneiden durch Abspülen mit Aceton von Substratsplittern und Staub grob befreit und im Anschluss im Ultraschallbad in Ethanol oder 2-Propanol und Wasser vorgereinigt. Um die Oberfläche möglichst rein und hydrophil zu machen, stehen von diesem Punkt an eine nasschemische Methode (RCA-Reinigung, sowie modifizierte

Methoden), sowie zwei trockene, physikalische Methoden (Sauerstoffplasma, harte UV-Strahlung) zur Verfügung. Die von Kern und Puotinen entwickelte RCA-Reinigung¹⁵ besteht in ihrer Urform von 1970 aus nur zwei Schritten [212]. Im ersten Schritt wird das grob von Partikeln gereinigte Substrat mit der Reinigungslösung „SC 1“¹⁶ bei einer Temperatur um 80 °C für 10 bis 30 Minuten behandelt, bei dem organische Verunreinigungen oxidiert werden, ebenso wie einige Metalle, die zudem durch Komplexbildung in Lösung gebracht werden. Auch hartnäckig anhaftende Partikel werden auf diesem Weg abgelöst. Ein Volumenabtrag des Siliziums tritt erst nach längerer Zeit ein, wenn die H₂O₂-Konzentration unter einen bestimmten Wert gesunken ist. Hierbei wird die Dicke der Oxidschicht auf unter 2 nm reduziert und die Oberflächenrauigkeit nimmt, abhängig von der Substratologie, zu¹⁷. Im zweiten Reinigungsschritt „SC 2“¹⁸ werden bei etwa 80 °C in 10 bis 20 Minuten säurelösliche Metalle und Ionen entfernt und eine dickere, hydroxilierte Oxidschicht geschaffen. Für den Volumenabtrag gilt hier dasselbe wie für „SC 1“. Zwischen allen Schritten wird gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült. Eine detaillierte Zusammenstellung vieler verschiedener chemischer Reinigungs- und Aktivierungsmethoden für eine Vielzahl von Substraten ist von Williams und Muller beschrieben [213]. Speziell **Silizium** lässt sich auch durch sogenanntes „dippen“, also kurzes (5-30 Sekunden) Eintauchen in Flusssäure oder Ammoniumfluoridlösung reinigen. Hierbei wird die gesamte Oxidschicht mit allen auf ihr anhaftenden Verunreinigungen entfernt. Es kommt zur Bildung einer hydrophoben, H-terminierten Siliziumoberfläche, die leicht durch „SC 1“ oxidiert werden kann. Die beiden physikalischen Methoden, das Sauerstoffplasma und die Bestrahlung mit hochenergetischen UV-Licht zum Reinigen und Aktivieren von Silizium-Substraten sind für das Plasma von Wiegand [214] und mit UV-Licht im Sauerstoffstrom von Silberzan et al. beschrieben [163]. Granier et al. haben in einer Variation der Methode zuerst das Oberflächenoxid mit Flusssäure entfernt und im Anschluss mit UV-Strahlung im O₂-Strom eine saubere und aktivierte Oxidschicht hergestellt [215]. Die nasschemischen Methoden der Reinigung und Aktivierung sind im Laufe der Zeit den verschiedenen Anforderungen angepasst und weiterentwickelt worden. Um Whitesides ging man gegen Ende der 1980er Jahre dazu über, für die Reinigung und Aktivierung eine auf etwa 90 °C erwärmte Mischung konzentrierter Schwefelsäure mit 30%iger Wasserstoffper-

¹⁵Radio Corporation of America [212]

¹⁶„Standard Clean 1“ besteht aus 25 %igem NH₃, 30 %igem H₂O₂ und Wasser (1:1:5).

¹⁷Silizium wird anisotrop in (100)-Richtung stärker geätzt als in (111)-Richtung.

¹⁸„Standard Clean 2“ besteht aus 37 %iger HCl, 30 %igem H₂O₂ und Wasser (1:1:6).

oxidlösung (7:3)¹⁹ zu verwenden [216, 217]. Diese Mischung oxidiert auf der Oberfläche anhaftende Verunreinigungen und schafft im selben Schritt eine hydrophile Oberfläche. Hierin liegt auch die Gefährlichkeit dieser Reinigungsmischung; sie kann in Kontakt mit organischen Substanzen heftige Detonationen verursachen! Frisch hergestellte Substrate müssen unmittelbar nach der Aktivierung weiterverarbeitet werden, da sonst eine schnelle Rekontamination und Inaktivierung der Oberflächensilanolgruppen erfolgt.

2.2.3.1 ITO als Si-ähnliches Substrat

Substrate, die durch Säuren zerstört werden können, bedürfen einer auf sie abgestimmten Reinigungsmethode. Ein in der Elektrotechnik wichtiges Substrat ist das Indium-Zinn-Oxid, kurz ITO (*engl. Indium-Tin-Oxide*). ITO leitet den elektrischen Strom und ist dabei transparent, was für Leuchtdioden und Solarzellen unbedingt notwendig ist. Neben der Reinigung durch Sauerstoffplasma kann auch nasschemisch mit alkalischen Reinigungsmitteln gereinigt und aktiviert werden. Nach dem Entfernen von groben Partikeln und in organischen Lösungsmittel löslichen Verschmutzungen (siehe oben) reinigt man das Substrat erst in einer 5%igen Lösung aus Kaliumhydroxid in 2-Propanol und anschließend in einer warmen Mischung aus Ammoniak 25%, Wasserstoffperoxid 30% und Wasser (1:1:5), ähnlich wie es von Koh und Mitarbeitern empfohlen wurde [180].

Zusammenfassend lässt sich zu allen genannten Reinigungsverfahren sagen, dass sie eine äußerst hydrophile Oberfläche hinterlassen, auf der sich leicht ein dünner Feuchtheitsfilm bilden kann. Dieser dünne Wasserfilm sorgt, zusammen mit den Oberflächen-OH-Gruppen, dafür, dass sich ein stabiles Siloxannetzwerk bilden kann und damit ein geordneter SAM von hoher Qualität [161, 162, 211, 218, 219]. Die doch sehr aufwändige Reinigung der Substrate gewährleistet eine gleichbleibend hohe Qualität der Monolagen. Es ist zwar nicht zwingend erforderlich, alle Arbeiten in einem Reinraum durchzuführen, aber eine gute Reproduzierbarkeit qualitativ hochwertiger Schichten spricht dafür.

¹⁹Diese Mischung findet man in der Elektrotechnik und der Physik als „Piranha“ und in der Chemie als „Caro'sche Säure“, wirksamer Bestandteil ist Peroxomonoschwefelsäure.

2.2.4 Bildung und Struktur von Monolagen auf Silizium

Es ist intuitiv einsichtig, dass viele Parameter bei der Bildung von Monolagen eine wichtige Rolle spielen, wie die Temperatur, Einwirkzeit, Amphiphilkonzentration, Lösungsmittel und Substratbeschaffenheit. So ist zum Beispiel die Bildung homogener Monolagen im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-2} mol/l am stärksten begünstigt, während es bei größeren Konzentrationen zur Bildung von stark inhomogenen Schichten und Multilagen kommen kann, sowie bei geringeren Konzentrationen zur Bildung vereinzelter Inseln. Sagiv entdeckte, dass bei der Bildung von SAMs durch die Adsorption von Trichlor- oder Trialkoxysilanen auf einem Substrat auch der Wassergehalt der Präparationslösung eine wichtige Rolle spielt [178]. Er untersuchte das Modellsystem Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf Glas und nahm an, dass das OTS zuerst in der Lösung, zumindest teilweise, zum Silanol hydrolysiert wird, und dass es hierbei auch teilweise zur Kondensation der Silanole zu kleinen Siloxangerüsten kommt (Abb. 2.20). Wenn der bei der Hydrolyse gebildete Chlorwasserstoff negative Auswirkungen auf die Bildung der Monolage hat, so kann dieser, wie von Kallury et al. beschrieben, durch den Zusatz geeigneter Basen zur Präparationslösung abgefangen werden [220].

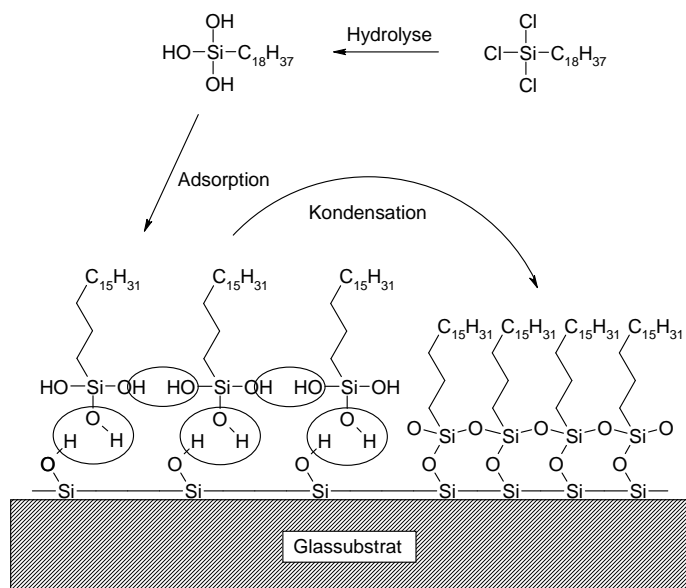


Abb. 2.20: OTS-SAM auf Glas nach Sagiv; das durch Hydrolyse gebildete Silanol kondensiert mit der Oberfläche [178].

Die Bildung des SAMs sollte nach Sagiv durch die Kondensation der gelösten Silanole,

beziehungsweise der gebildeten Siloxangerüste mit den auf der Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen erfolgen. McGovern, Silberzan und Mitarbeiter gaben später Werte für den Wassergehalt im Bereich von 1 bis 100 ppm H₂O als Optimum an [160, 163].

Dass es nicht ausschließlich die Oberflächensilanolgruppen sind, die für die Bindung der Silanole und somit für die Bildung von SAMs verantwortlich sind, ist durch die Arbeiten von Finklea et al. [173] und Sabatani et al. [170] belegt. Hier konnte am Beispiel von OTS gezeigt werden, dass auch auf Gold, einem Substrat ohne Oberflächen-OH-Gruppen, OTS-SAMs gebildet werden können. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass auf der Goldoberfläche anhaftendes Wasser für die Quervernetzung der OTS-Moleküle verantwortlich ist. Kallury et al. kamen zu eben diesem Schluss bei XPS-Untersuchungen verschieden substituierter Alkylsilane auf oberflächenoxidierten Siliziumsubstraten [220], wie auch le Grange et al. durch IR-Messungen [161]. Allara et al. bestätigten später durch detaillierte IR-Messungen diese Bindungsverhältnisse am Modellsystem OTS auf Gold [159]. Bei Verwendung von Gold als Substrat sind viele der zur Verfügung stehenden Silanolgruppen der hydrolysierten OTS-Moleküle untereinander vernetzt. Dieses Netzwerk verleiht einem solchen SAM, gegenüber koordinativ gebundenen, seine chemische [217] und thermische [221, 222] Stabilität. Im Gegensatz dazu werden auf oberflächenoxidiertem Silizium ohne Feuchtigkeitsfilm, auf dem nur Oberflächensilanolgruppen zur Verfügung stehen, OTS-Moleküle aus völlig trockenem Tetrachlormethan überhaupt nicht abgeschieden [223] bzw. unter „normal“ trockenen Bedingungen nur schlecht abgeschieden [160, 161, 163, 217]. Unter zu feuchten Bedingungen kommt es bereits in der Präparationslösung zu starker Hydrolyse und Vernetzung durch Kondensation, was mit einem Eintrüben der Lösung einhergeht. Hieraus können ebenfalls keine brauchbaren SAMs gebildet werden, da es zu einer vermehrten Ablagerung großer Aggregate auf der Oberfläche kommt [160, 163].

Die Wahl der Ankergruppe hat ebenfalls einen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Packungsdichte in einem SAM aufgrund der unterschiedlichen Hydrolysekinetiken der Siliziumderivate: Chlorsilan \gg Methoxysilan $>$ Ethoxysilan $>$ Isopropoxysilan. Durch Alkoxysilane gebildete SAMs sind häufig weniger dicht und ungeordneter als SAMs, die durch Chlorsilane gebildet wurden. So fanden Pomerantz et al. eine um 10 % verminderte mittlere Packungsdichte beim Vergleich von SAMs aus Trichlor- und Trimethoxysilanen [224]. Bierbaum et al. beobachteten bei OTS-SAMs einen Neigungswinkel (*engl. tilt angle*) der Alkylketten von nahezu 0°, während dieser bei SAMs, die durch Octadecyltrimethoxysilan gebildet wurden, bei etwa 20° lag [157].

Oberflächen mit Hydroxylgruppen (Silanolgruppen auf Silizium) sind von Natur aus sehr hydrophil. Nach Angst und Simmons kann sich hier ein dünner Wasserfilm wesentlich leichter und gleichmäßiger ausbilden, was für homogene, gut quervernetzte SAMs unabdingbar ist [211]. Die Ankergruppen vernetzen sich auf solchen Substraten nicht nur untereinander, sondern auch direkt mit dem Substrat. Gegenüber Thiolat-SAMs auf Gold bewirkt diese Vernetzung zwar eine höhere Stabilität, allerdings führt eine ungleichmäßige Vernetzung der Moleküle untereinander dazu, dass die gebildeten Monolagen eine größere Oberflächenrauigkeit aufweisen, als selbst das unbehandelte Substrat. Silberzan et al. konnten dies anhand von Röntgenreflexionsmessungen zeigen [163]. Je unregelmäßiger die Bindung zur Oberfläche, desto rauher der SAM. Durch infrarotspektroskopische Messungen konnten Tripp und Hair zeigen, dass die Silyl-Ankergruppen hauptsächlich untereinander vernetzt sind. Bindungen mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche werden nur wenige gebildet [158,162]. Bei Verwendung von Alkylsilanen, bei denen die Ankergruppe nur ein hydrolysierbares Chloratom trägt (z.B. Octadecyldimethylchlorosilan - ODMS), ist die Oberflächenanbindung auf die Oberflächensilanolgruppen beschränkt, und eine Quervernetzung der Anker-Si-Atome kann nicht stattfinden. Bereits 1991 konnten Angst und Simmons durch den Vergleich von OTS und ODMS zeigen, dass auf hydratisierten, oberflächenoxidierten Siliziumsubstraten OTS qualitativ hochwertige SAMs bildet, während ODMS sowohl auf hydratisierten wie auch auf trockenen Substraten eine geringere Oberflächenbedeckung zeigt [211]. Unter trockenen Bedingungen bildet auch OTS keine dichten SAMs, was durch die Ergebnisse von Rye et al. für Immersionszeiten von unter einem Tag bestätigt wird [155]. Hingegen gelang es Wang und Liberman unter trockenen, Bedingungen hochgeordnete und vor allem glatte (mittlere Rauigkeit $\leq 1 \text{ \AA}$) OTS-SAMs durch zweitägiges Einlegen in die Präparationslösung herzustellen. Demzufolge wachsen in den ersten Minuten bis Stunden Inseln, welche im Verlauf von zwei Tagen zu dichten, geordneten SAMs zusammenwachsen [153]. Das Inselwachstum unter feuchten Bedingungen wurde von Lee und Sung innerhalb der ersten 100 Sekunden genau untersucht und zeigt eine deutlich schnellere Bedeckung [200].

Erst kürzlich haben Smith et al. SAMs untersucht, die durch aliphatische und aromatische Mono- und Trichlorsilanderivate, einzeln oder aus Mischungen, gebildet wurden. Während auf hydratisiertem Siliziumdioxid Monochlorsilane stets weniger dichte Filme mit schlechter Ordnung untereinander bilden, erzeugen Trichlorsilane geordnete, dicht gepackte SAMs. Dieses Verhalten setzt sich bei Mischung aller untersuchten Monochlor- bzw. Trichlorsilanderivate untereinander fort, während Mischungen aus Monochlor- und

Trichlorsilanderivaten stets heterogenes Inselwachstum zeigen, da die sterische Hinderung der Methylgruppen eine Vernetzung und somit die Bildung eines Siloxangerüsts verhindern [225]. Wie dieses Siloxangerüst allerdings genau aussieht, ist bislang noch nicht bekannt. Rye et al. haben 1997 ein Modell (Abb. 2.21) vorgeschlagen, demzufolge aus Alkyltrichlorsilanen gebildete SAMs durch Kristallisation und Kondensation der durch Hydrolyse entstandenen Silanole entstehen [155, 226].

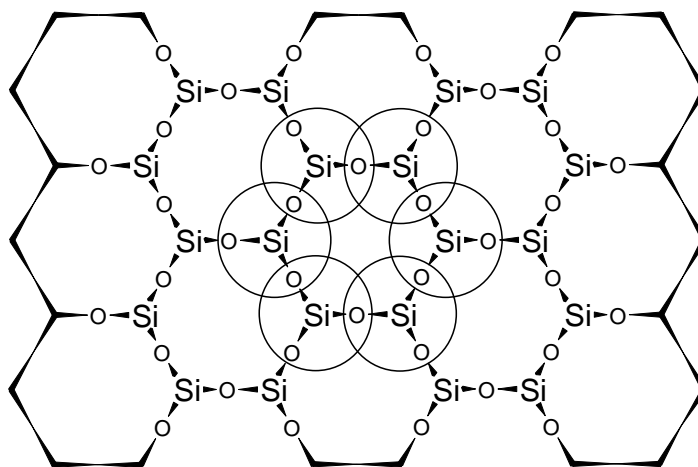


Abb. 2.21: Von Rye et al. [155, 226] vorgeschlagene Struktur der Vernetzung in einem OTS-SAM in der Draufsicht. Die Kreise stellen die Van-der-Waals-Radien der Alkylketten dar.

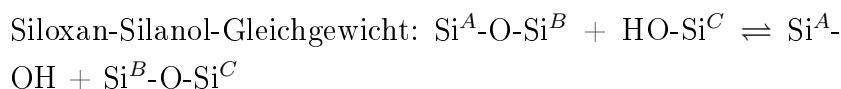
Allerdings gibt es Kritik an diesem Modell der SAM-Bildung. So wären zum einen alle freien Silankontaktstellen gegeneinander abgesättigt und keine Bindung mehr direkt an die Oberfläche möglich, obwohl das Auftreten dieser Bindungen, insbesondere auf Siliziumdioxid, beobachtet wird. Zum anderen ist die sterische gegenseitige Hinderung der Alkylketten enorm. Im Siloxangerüst beträgt der Abstand zweier Siliziumatome etwa 0,32 nm, während der van-der-Waals-Radius einer Alkylkette bei etwa 0,45 nm [53] liegt. Demnach steht also die allgemeine Annahme, dass die Quervernetzung der Anker-Silanolgruppen die höhere Stabilität der Silanol-SAMs gegenüber den Thiol-SAMs ausmacht, auf wackligen Beinen, vor allem bei der Betrachtung des Rye'schen Modells. 1999 postulierte Stevens für Alkylsilan-SAMs, dass der Alkylrest nicht nur in all-trans-Konformation (gestaffelt) vorliegt, sondern auch, dass er in seiner Drehbarkeit um die z-Achse eingeschränkt fischgrätenartig angeordnet sein müsse, um den sterischen Ansprüchen gerecht zu werden [227]. Diese Überlegung führt da-

zu, dass die effektive Oberfläche für eine Alkylkette bei etwa $0,11 \text{ nm}^2$ liegt, was in etwa mit der zur Verfügung stehenden Fläche der Unterstruktur des Siliziumdioxids korreliert, aber nicht beobachtet wird. Vielmehr findet man in der Literatur experimentell ermittelte Werte, die in etwa doppelt so groß sind, also $0,19$ bis $0,24 \text{ nm}^2$ pro Alkylkette [156,209,228,229], wobei der Wert von $0,19 \text{ nm}^2$ pro Alkylkette in etwa dem Flächenanspruch eines kristallisierten Alkans entspricht [230]. Fujii et al. fanden hingegen nach trockener Präparation eines OTS-SAMs einen Wert, der mit etwa $0,43 \text{ nm}^2$ doppelt so hoch ist wie üblich. Die geringe ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke hingegen deutet hier auf eine sehr unvollständige Bedeckung hin [228], was für die trockene Präparation bereits besprochen wurde. Kojio et al. fanden mit $0,20$ - $0,24 \text{ nm}^2$ pro Molekül vergleichbare Werte bei OTS-LB-Schichten, bei denen sich die Moleküle in hexagonaler, kristalliner Anordnung auf Wasser orientieren [231]. Erst vor kurzem haben auch Lee et al. gezeigt, dass SAMs, welche durch OTS gebildet werden, hochgeordnete, kristalline Strukturen ausbilden, während Octadecylmethyldichlorsilan (OMDS) und ODMS weniger geordnete Strukturen bilden [149]. Die verminderte Vernetzung und die durch die Methylgruppen bewirkte Abstoßung der Ankergruppen sind hierfür verantwortlich.

Durch den Vergleich von LB-Schichten und der Ordnung von SAMs eines Systems, das OTS-System ist hier am besten untersucht, lässt sich sagen, dass die Struktur dieser SAMs sehr der Struktur der entsprechenden LB-Schichtsysteme ähnelt. Es sollte somit möglich sein, von jedem Molekül SAMs zu erzeugen, mit dem die Präparation von LB-Schichten möglich ist, vorausgesetzt, das Substrat stört nicht die Bildung des SAMs. Bei Verwendung einer strukturell gut passenden Substratunterstruktur kann selbst perfluoriertes Decyldimethylchlorsilan hochgeordnete SAMs bilden, wie von Hoque et al. auf oberflächenoxidiertem Kupfer gezeigt wurde. Auf diesem Substrat sind die Anker-Siliziumatome über eine Sauerstoffbrücke direkt an das Kupfer gebunden, und die fehlende Vernetzung wirkt sich nicht negativ auf die Stabilität des SAMs aus [181].

Wenige Monate vor dem Rye'schen Modell schlugen Maoz et al. ein Modell der dynamischen Anbindung vor [232]. Dieses Modell vereinigt die oben genannten Raumansprüche der Alkylketten (Beobachtet wird eine laterale Packungsdichte von $0,21 \text{ nm}^2$ pro Alkylkette), die Vernetzung der Silylankergruppen untereinander sowie die Vernetzung mit eventuell vorhandenen Oberflächenhydroxylgruppen (Abb. 2.22). Es beruht auf der Umverteilung von im Gleichgewicht stehenden Si-O-Bindungen in Siloxanen von Eaborn [233]: „*Gleichgewichtseinstellung bei Siloxanen ist der Prozess, bei dem Si-O-*

Bindungen in reinen oder gemischten Siloxanen kontinuierlich gebrochen und gebildet werden, bis das System ein thermodynamisches Minimum erreicht (vgl. Formel).“ Auf Oberflächen-silanol-siloxangerüste wurde dieses Konzept erstmalig 1992 von Plüddemann angewendet [234]. Abweichend von Plüddemanns Konzept haben Maoz et al. die Wasserstoffbrückenbindungen, die für Siloxansysteme von Harris [235] untersucht wurden, mit in ihre Betrachtungen einbezogen.



Demzufolge gibt es im Bereich der Ankergruppen bei Siloxan-SAMs freie Silanolgruppen, welche mit benachbarten Siloxan-Sauerstoffatomen Wasserstoffbrücken ausbilden und miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen. Aktuelle Ergebnisse von Babtiste et al. sowie von Krumpfer und Fadeev stützen dieses Modell [150, 236].

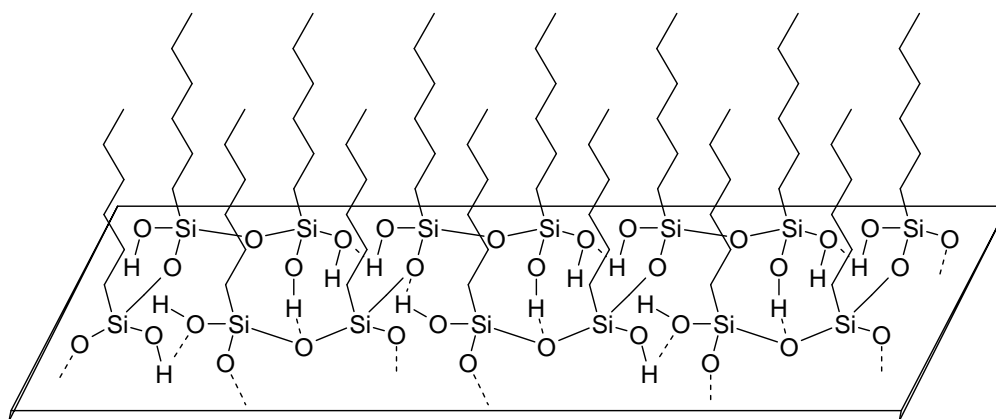


Abb. 2.22: Momentaufnahme der vorgeschlagenen Struktur durch dynamische Vernetzung in einem Alkylsiloxan-SAM nach Maoz et al. [232]. Die gestrichelten Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanol- und Siloxangruppen dar.

In einer leichten Modifikation nach Koga et al. wird davon ausgegangen, dass die Alkylsilanole Netzwerke aus jeweils drei Alkylsilanolen bilden, die nur über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche geknüpft sind [151], wie in (Abb. 2.23) gezeigt.

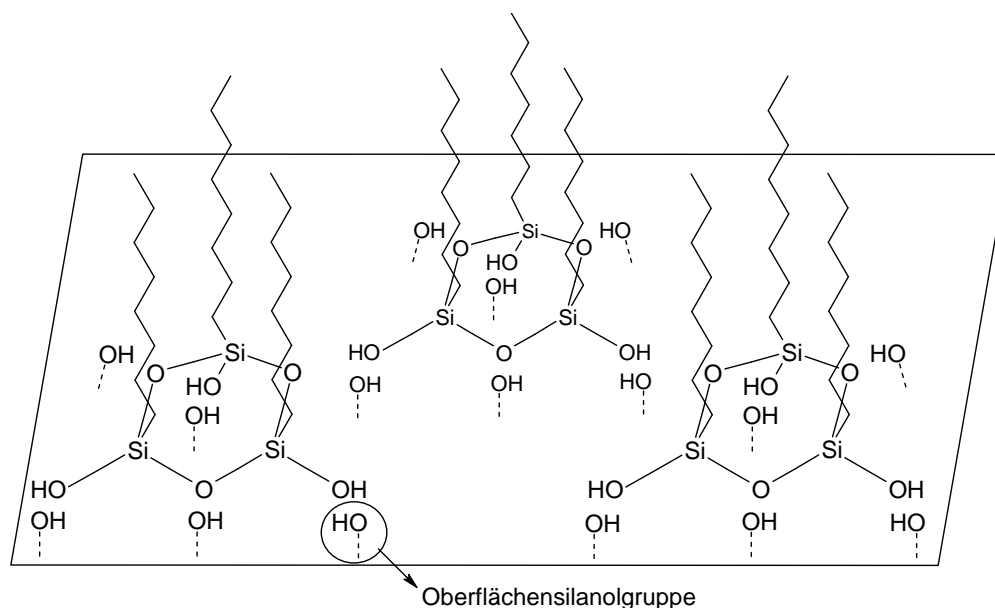


Abb. 2.23: Nach Koga et al. bildet hydrolysiertes OTS Trimere, welche durch Wasserstoffbrücken auf der Oberfläche und untereinander verankert sind [151]. In der Abbildung sind die Abstände, welche zwischen den einzelnen Trimeren vorhanden sind, der Übersichtlichkeit halber, vergrößert dargestellt.

2.2.5 Aromatische SAMs auf Silizium und die Stabilität der Si-C-Bindung

Neben den Silyl-verankerten Derivaten von Alkanen, die den weitaus größten Teil der Veröffentlichungen zum Thema Silizium-SAMs ausmachen, traten 1963 erstmalig aromatische „unimolekulare Filme“, ausgehend von Phenyltrichlorsilan (PTCS) in Erscheinung. Cunningham et al. nutzten diese, um Siliziumoberflächen von Transistoren vor weiterer Oxidation durch Luftsauerstoff und vor dem Zutritt von Feuchtigkeit zu schützen, indem sie das PTCS mit dem Oberflächenoxid reagieren ließen [237]. 26 Jahre später nutzten Wimmers et al. dieses System zur Verbesserung der Adhäsion von Photolacken auf Metalloberflächen für kontrastreicheres Ätzen [238]. Im Jahre 1991 haben Dulcey et al. erste systematische Untersuchungen von Systemen mit aromatischen Gruppen auf Siliziumoberflächen vorgenommen und unter anderem gefunden, dass durch thermische oder photochemische Belastung der Schichten keine Molekülfragmente desorbiert werden, die Silizium enthalten. Massenspektrometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass, ausgehend von PTCS-Monolagen, nur C- und H-haltige

Fragmente, vor allem C_6H_5 -Fragmente, desorbiert werden [176]. Betrachtet man die Bindungsenergien der O-Si- und der Si-C-Bindung, so ist dieser Befund nicht verwunderlich.

Um eine Si-C-Bindung homolytisch zu spalten, ist die aufzuwendende Energie mit 301 kJ/mol [239] bis 306 kJ/mol [60] nur unwesentlich geringer als für den C-C-Bindungsbruch, der bei 331 kJ/mol (Ethan) bis 358 kJ/mol (Diamant) [60] bzw. bei 348 kJ/mol [239] liegt. Dies lässt auf eine relativ große thermische Stabilität der Si-C-Bindung schließen, welche sich in der hohen Zersetzungstemperatur von z.B. Tetramethylsilan manifestiert ($T_{Zers.} \geq 660\text{ °C}$) [240]. Auch Tetraphenylsilan lässt sich an der Luft bei etwa 430 °C unzersetzt destillieren [239]. Nicht nur thermisch, auch photochemisch sind SAMs, gebildet aus Aryl- und Alkylsilanen, relativ stabil. So fanden Dulcey et al., dass für den Bruch der Si-C-Bindung der Phenylgruppen des SAMs eine Energie von etwa 366 kJ/mol notwendig ist [176]. Damit wäre diese Energie größer als die der C-C-Bindung im Diamanten, was eventuell auf Effekte in der Monolage zurückzuführen ist. Während die Phenylgruppe als intaktes C_6H_5 -Fragment abgespalten wird, werden Alkylketten sukzessiv als Fragmente desorbiert. Kluth et al. fanden im Ultrahochvakuum eine Zersetzungstemperatur von mehr als 460 °C für Alkylsilyl-SAMs [222], während Kim et al. an Raumluft eine Zersetzung bereits ab 200 °C feststellten [221]. Es wurden jeweils die C-C-Bindungen zuerst gespalten. Die Si-C-Bindungen folgten später. Siliziumhaltige Fragmente wurden nicht festgestellt, was die Beobachtungen von Dulcey et al. bestätigt [176]. Von der thermischen und der photochemischen Seite haben also organische SAMs auf einem Siliziumsubstrat eine besondere Stabilität.

Die chemische Stabilität von SAMs [217] hingegen verhält sich nicht parallel zu den Bindungsenergien. Hier sind es thermodynamische und kinetische Aspekte, die der Si-C-Bindung zu Leibe rücken. Die Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff oder Fluor ist thermodynamisch sehr bevorzugt. Letztere ist sogar die zweitstärkste Einfachbindung überhaupt²⁰. Durch chemische Reagenzien werden Organosiliziumverbindungen bevorzugt an der Si-C-Bindung angegriffen. Allgemein gilt, dass sp^1 -C-Zentren durch Elektrophile leichter angegriffen werden als sp^2 -C-Atome, und diese wiederum vor sp^3 -C-Atomen. Lässt man Trimethylphenylsilan mit wässriger Säure reagieren, so resultieren Benzol und Hexamethyldisiloxan aus dieser Reaktion, welche „Protodesilylierung“ [241]²¹ genannt wird. Ein anderes Elektrophil, welches auch in der Synthese von 4-Iodazobenzol (4) eine Rolle spielt, ist das Iodoniumion (I^+), welches aus Iod-

²⁰Nur die B-F-Bindung hat eine noch höhere Bindungsenergie.

²¹Der Begriff „Protodesilylierung“ wurde 1956 von Eaborn eingeführt [241].

monochlorid erhältlich ist. Wilbur et al. setzten es ein, um bei aromatischen Trimethylsilanen die TMS-Gruppe gegen Iod auszutauschen [137]. Auch Nukleophile sind in der Lage, die Bindung zwischen Silizium und dem Kohlenstoffatom eines Aromaten zu spalten. Der Angriff erfolgt hier am Siliziumatom unter Bildung eines pentavalenten Übergangszustandes²². Bevorzugte Nukleophile sind Hydroxid- und Fluoridionen, da die entstehenden Spezies (Si-OH bzw. Si-F) energetisch sehr begünstigt sind [242]. In der Synthesechemie können Schutzgruppen z.B. vom Typ Trimethylsilyl (TMS) von Acetylenen oder Aromaten unter Erhalt der Si-Methyl-Bindung abgespalten werden, da letztere auch kinetisch stabiler ist. Überträgt man dies auf Monolagen, liegt der Schluss nahe, dass ihre Stabilität gegen Wasser und Nucleophile im Falle aromatischer Monolagen geringer ist als die Stabilität von Alkylsilanschichten, welche aufgrund ihrer gering polarisierten Si-C-Bindungen schärferer Spaltungsbedingungen bedürfen.

Die mehr oder weniger geringere chemische Stabilität von aromatischen SAMs, bei denen der Aromat direkt über ein Siliziumatom an das Substrat gebunden ist, könnte eine Erklärung dafür sein, dass eben solche SAMs bislang keine überragende Rolle in der Oberflächenchemie gespielt haben. Allerdings dürfte ihr Potenzial bei elektronischen Eigenschaften (Leitung von Elektronen) oder für die Bildung bestimmter Morphologien für spezielle Anwendungen unentbehrlich machen [243]. Saito et al. haben gerade die geringere Photostabilität von Phenyl-SAMs für die Strukturierung genutzt [244].

Die Reaktivität der Aryltrichlorsilane (hier PTCS) scheint etwas erhöht gegenüber OTS, da nach Dulcey et al. bereits einzelne Oberflächensilanolgruppen ausreichen, um PTCS auf der Oberfläche verankern zu können. Ausgehend von einem Phenyl-SAM wurden die Phenylgruppen durch harte UV-Strahlung (193 nm) desorbiert. Zurück bleibt ein Radikal, das sofort mit Spuren von Feuchtigkeit zu einem Oberflächensilanol weiterreagiert. Taucht man das so aktivierte Substrat erneut in die Präparationslösung mit PTCS, so bildet sich der Phenyl-SAM neu, allerdings mit einer geringfügig höheren Oberflächenrauigkeit als zuvor [176]. Da eine Phenylgruppe ein guter Chromophor für harte UV-Strahlung ist, ist es ebenfalls möglich, einen Phenyl-SAM durch eine Photomaske oder durch die Verwendung eines Lasers zu strukturieren, um beispielsweise gedruckte Schaltungen auf SAMs basierend zu erzeugen.

Der von einer Phenylgruppe beanspruchte Platz auf dem Substrat ist noch etwas größer als der einer Alkylkette. Das dynamische Anbindungssystem von Maoz et al. [232], das entwickelt wurde, um den größeren Platzbedarf einer Alkylkette bezogen auf den

²²Übergangszustand eines assoziativen S_N2-Mechanismus

Platz um eine Silylankereinheit zu erklären, ist auch hier hilfreich, um die Bildung hochgeordneter SAMs zu erklären, allerdings kommt ein weiteres Strukturprinzip zum Tragen. Die anhaftenden Phenylgruppen ordnen sich nicht wie in einem Graphitgitter zueinander, sondern verdrehen sich, um einander auszuweichen. Daraus entsteht ein sogenanntes Fischgräten- oder Parkettmuster, welches durch Abbildung 2.24 illustriert wird. Betrachtet man die dreidimensionale Kristallstruktur von reinem Benzol, so fällt auch hier diese „edge-to-face“-Strukturmotiv wieder ins Auge. Ein Grund für diese Anordnung sind π -Wasserstoff-Brücken, die zwar schwächer sind als klassische Wasserstoffbrückenbindungen, aber die Strukturen aromatischer Festkörpersysteme maßgeblich beeinflussen [245].



Abb. 2.24: Fischgräten- oder Parkettmuster eines SAMs auf einer Oberfläche. Um einander auszuweichen und die Abstoßungsenergie zu minimieren verdrehen sich die Moleküle gegeneinander. Das entstehende Muster erinnert an eine Fischgräte oder an einen Parkettboden, ähnlich der 3D-Struktur in festem Benzol [245].

Aus den Erfahrungen mit Alkylsiloxan-SAMs, welche einige Jahre weiter zurückreichen, konnte viel über das Verhalten und die Bildung für arylfunktionalisierte Oberflächen abgeleitet werden, was ungemein geholfen hat, SAMs mit aromatischen Gruppen auf Silizium zu erzeugen. Hingegen weichen die chemische Stabilität und die elektronischen Eigenschaften dieser Monolagen erheblich von ihren älteren Artgenossen ab. Arylsubstituierten Monolagen bieten seither allerhand neue Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, obwohl sie doch so ähnlich darzustellen sind.

2.2.6 Fazit zu SAMs auf Silizium

Wie die Verankerung von Trihalogen- oder Trialkoxysilanen auf oberflächenoxidiertem Silizium aussieht, ist zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig gesichert. Es gibt, wie beschrieben, mehrere Modellansätze mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen, deren Deutungen wiederum mehrere Möglichkeiten zulassen. Sicher ist nur, dass es Wechselwirkung zwischen Si-O-Gruppierungen der Ankergruppen untereinander gibt, sowie mit

Hydroxylgruppen der Oberfläche. Aus empirischen Betrachtungen geht hervor, dass es möglich ist, stabile und homogene Siloxan-SAMs zu bilden.

Abschießend kann zum Thema SAMs auf Silizium folgendes zusammengefasst werden: Auf oberflächenoxidiertem Silizium, gleiches gilt auch für verwandte Substrate wie Glas, Quarz, ITO und weitere, egal welcher Oberflächentopologie, können verschieden substituierte Alkyl- und Aryltrichlorsilane als SAMs angebunden werden. Auf H-passiviertem Silizium(111) ist es möglich, diverse terminal derivatisierte 1-Alkene (oder 1-Alkine) photochemisch oder katalytisch in einer Art Hydrosilylierungsreaktion zu binden (CAM). Auch durch den Zerfall von Diazoniumsalzen *in situ* gebildete Phenylradikale können an solche Oberflächen kovalent gebunden werden. Auch in diesem Fall ist der bereits erwähnte Begriff „CAM“ gebräuchlich.

SAMs, gebildet durch Alkyltrichlorsilane, insbesondere OTS, gehören zu den am besten untersuchten Systemen auf hydrophilen Substraten wie oberflächenoxidiertem Silizium. Silizium selbst ist aufgrund seiner Verwendung in der Halbleiterindustrie ein leicht zugängliches Substrat mit großer Anwendungsbreite. Über die Mechanismen der SAM-Bildung und ihre Substratanbindung wurde viel geforscht. Auch heute sind die letzten Fragen hierzu noch nicht geklärt, obwohl seit gut 20 Jahren neue Methoden der Oberflächenanalytik zur Verfügung stehen. Das Modell der dynamischen Anbindung von Maoz et al. [232] lässt die wenigsten Fragen offen. SAMs, welche aus Aryltrichlorsilanen gebildet werden, stellen die bislang am wenigsten untersuchten Systeme dar.

Die wichtigsten Arbeiten und Übersichtsartikel zur Bildung und dem Aussehen von SAMs und SAMs auf Silizium stammen von Allara [159, 173], Maoz [145, 170, 232, 236], Netzer [164, 224, 246], Nuzzo [247], Reinhoudt [248], Sagiv [145, 164, 170, 178, 224, 232, 236, 246], Schwartz [249], Ulman [203, 250] und Whitesides [14, 216, 217, 229].

Das Arbeiten mit SAMs auf Silizium ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Zu nennen ist an dieser Stelle die hohe Reaktivität und die damit erhöhte Empfindlichkeit der Anker-moleküle (Trichlorsilane) gegen Feuchtigkeit. Auch der Wassergehalt muss relativ genau im unteren ppm-Bereich kontrolliert werden [160, 163], um reproduzierbar gleichmäßige Schichten von hoher Qualität zu präparieren. Hingegen sind die gebildeten Strukturen, vor allem die Substratanbindung, relativ stabil gegen thermische und chemische Einflüsse, was umfangreiche weitere Modifikationen der Schichten ermöglicht ohne sie zu zerstören [248]. Darüber hinaus sind Siloxan-SAMs auf Silizium mit der etablierten Siliziumtechnologie kompatibel und an die bestehende Infrastruktur gut adaptierbar. Ferner ist der Zugang zu Siliziumsubstraten sehr gut.

Die Konzentration der Trichlorsilane in der Präparationslösung sollte nicht um mehr als eine Größenordnung von 10^{-3} mol/l abweichen, da bei zu geringer Konzentration oft nur unvollständige Inseln gebildet werden und es bei zu großen Konzentrationen zur Bildung inhomogener Multilagen kommen kann.

Unpolare Lösungsmittel, die in der Lage sind, Wasser von der Substratoberfläche zu extrahieren, wie Toluol, Benzol und Bicyclohexyl, sind am besten für die Präparation von SAMS, ausgehend von Trichlorsilanen, geeignet. In einigen Fällen kann die Verwendung von Heptan von Vorteil sein, da sein Wasseraufnahmevermögen etwas geringer ist als das von Toluol, und andere Wechselwirkungen zu Alkyl-Adsorbaten zu erwarten sind [152].

2.2.7 Natur der Goldoberfläche

Nach Goethe: „*Am Golde hängt, zum Golde drängt doch alles!*“, darf dieses Metall als Substrat nicht fehlen²³. 1983 haben Nuzzo und Allara dieses Substrat erstmalig zur gezielten Präparation von Thiolat-SAMs, ausgehend von organischen Disulfiden, genutzt [171]²⁴. Damit wurde das Gebiet der über Schwefel gebundenen SAMs auf Gold eröffnet und bringt bis heute die meisten Veröffentlichungen hervor. Da Monolagen Schichtdicken von weniger als 5 nm aufweisen, sind auch bei den Goldsubstraten die Ansprüche an die Rauigkeit sehr groß. Atomar glatte Oberflächen sind gewünscht. Einkristalline, atomar glatte Goldsubstrate sind sehr teuer, da sie viel „Volumengold“ enthalten. Eine wesentlich günstigere, dünne Schicht ist hingegen für SAMs ausreichend, aber durch ihre Herstellung bedingt (aufgesputtert oder aufgedampft) relativ rau. Durch spezielle Temperverfahren (*engl. flame-annealing*) können diese meist auf Quarz aufgebrachten, rauhen, polykristallinen Goldfilme in atomar glatte Filme überführt werden [254]. Es resultieren plane und saubere Gold(111)-Oberflächen (hexagonale Anordnung der Goldatome), welche weder gegen Luftsauerstoff noch gegen Wasser empfindlich sind und so ohne weitere Vorbehandlung für die Präparation mit Thiolen und Disulfiden, welche ihrerseits auch kaum empfindlich gegen Laboreinflüsse sind, eingesetzt werden können. Da das Gold nicht von einer Oxidschicht bedeckt wird, tritt das Schwefel-Ankeratom unmittelbar mit den Oberflächenatomen des Goldsubstrates in Wechselwirkung. Die monopodalen Schwefel-Hafteinheiten sind, analog zu Monochlorsilanen, nicht in der Lage sich untereinander zu vernetzen. Aus diesem Grund kommt

²³Auch im eigenen Arbeitskreis gab es erste Arbeiten in dieser Richtung [251–253].

²⁴Gold und Schwefel sind beide weich, es greift das HSAB-Prinzip.

es durch die Unterstruktur des Goldsubstrates zu einer maßgeblichen Beeinflussung des gebildeten SAMs.

2.2.8 Vorbehandlung und Thiolat-Präparation

Da Gold bis zu seinem Schmelzpunkt nicht von einer Oxidschicht bedeckt wird und der bei der Präparation von Thiolat-SAMs angebundene Schwefel eine große Affinität zum Gold besitzt, muss die saubere Goldoberfläche vor der Präparation nicht speziell aktiviert werden. Auf der Oberfläche anhaftende Staubpartikel stellen für die Bildung von Thiolat-SAMs kein größeres Problem dar, da sie in den meisten Fällen von den für die Präparation verwendeten Amphiphilen unterwandert werden. Ähnlich wie von einem Tensid wird hierbei das Gold „gereinigt“ und mit einer Thiolschicht belegt. Aus diesem Grund kann auf die Verwendung aufwendiger Reinraumtechnik während der Präparation in den meisten Fällen verzichtet werden. Außer dem Abspülen mit Ethanol, unmittelbar vor der Präparation, ist also eine Vorbehandlung kommerziell erworbener Goldsubstrate nicht notwendig.

Für die Präparation werden die Substrate für wenige Sekunden oder bis zu 48 Stunden in Präparationslösungen gegeben, in denen das gelöste Amphiphil in Konzentrationen von 10^{-4} - 10^{-2} mol/l vorliegt. Als Lösungsmittel dienen meistens Ethanol, Trichlormethan und Dichlormethan [53]. Nach der Immersion spült man gründlich mit dem Lösungsmittel ab und trocknet mit Stickstoff. Die so gebildeten SAMs sind in den meisten Fällen stabil und können unter Stickstoff gelagert werden.

2.2.9 Bildung und Struktur von Monolagen auf Gold

Während Octadecyltrichlorsilan (OTS) das Molekül für die Bildung von SAMs auf Silizium ist, sind Alkylthiolat-SAMs das Archetyp-Adsorbatsystem auf Gold. Die Filmbildung erfolgte, wie im „Urartikel“ von Nuzzo und Allara im Jahre 1983 beschrieben, nicht aus einem Thiol, sondern aus dem Disulfid, dem Bis(hexadecyl)disulfid, welches zu C_{16} -Alkylthiolat-SAMs auf Gold führt [171]. Auch hier bewegt man sich, wie bei den SAMs auf Silizium, bei der Präparation im Konzentrationsbereich von 10^{-3} mol/l \pm eine Größenordnung, und Immersionszeiten von wenigen Minuten bis zu zwei Tagen [255]. Der Mechanismus zur Bildung der Thiolat-SAMs unterscheidet sich, bis auf die starke, kovalente Anbindung unter Bildung eines Siloxannetzwerkes, nicht von dem

der Siloxan-SAMs. In der folgenden Abbildung (Abb. 2.25) ist dieser Mechanismus verbildlicht, welche das Interaktionspotenzial zwischen Amphiphil und Substrat darstellt.

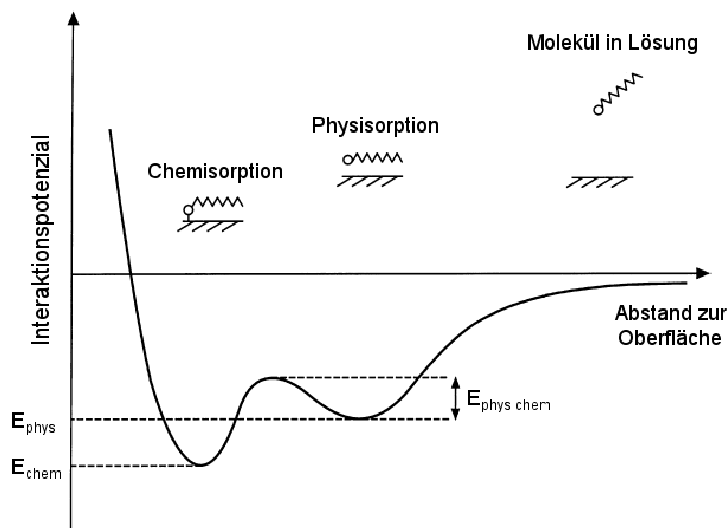
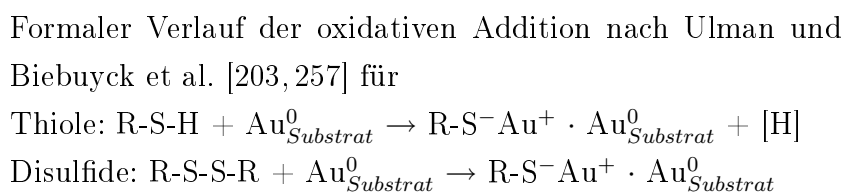


Abb. 2.25: Schema des Interaktionspotenzials zwischen einem mittelkettigen Alkanthiol und einer Gold(111)-Oberfläche als Funktion des Abstandes. Der Beitrag der Alkylkette ist nicht berücksichtigt. Die Energie der Physisorption einer Alkylthiolgruppe E_{phys} liegt in der Größenordnung von 33 kJ/mol und die der chemisorbierten Thiolatgruppe E_{chem} liegt etwa bei 126 kJ/mol. Die Energie der Aktivierungsbarriere $E_{phys\ chem}$ entspricht der Summe aus dem Bruch der S-H-Bindung und der für das Aufrichten der Moleküle nötigen Energie und liegt für Alkanthiole bei etwa 29 kJ/mol [191]. Die Abbildung, bei der weder die Lage der Minima, noch die exakte Form absolut bekannt sind, entstammt der Literatur [202].

Die Moleküle nähern sich aus der Lösung und adsorbieren in flachen Aggregaten auf der Substratoberfläche (Physisorption). Durch die Wechselwirkung des Schwefelatoms mit den Goldatomen kommt es, ausgehend von Thiolen und Disulfiden als Amphiphilen, zu einer Bindung, die analog zu einer oxidativen Addition an das Gold aufgefasst werden kann. Das für die Reduktion des Wasserstoffs (Thiole) bzw. des Schwefels (Disulfide) benötigte Elektron stammt aus der Gesamtheit der Goldatome. Zudem kommt es hierbei meist zu einer Aufrichtung der Amphiphile. Die für den Bindungsbruch (S-H oder S-S) nötige Energie entspricht der Aktivierungsbarriere $E_{phys\ chem}$, die bei Thiolen (≈ 30 kJ/mol) [191] größer ist, als bei Disulfiden (≈ 10 kJ/mol) [256]. Durch die oxidative Addition und die Bildung einer Au-S-Bindung wird Energie frei, und das Molekül

wird chemisorbiert. Ob der bei der Anbindung von Thiolen frei werdende Wasserstoff als H_2 elementar entweicht oder durch Spuren von Sauerstoff auf der Goldoberfläche katalytisch zu Wasser oxidiert wird, ist bislang nicht eindeutig geklärt. 1987 berichteten Nuzzo et al., dass im Ultrahochvakuum, und vor allem in der Abwesenheit von Sauerstoff, Thiole nicht chemisorbiert werden können, Disulfide hingegen schon [169]. Dieser Befund spricht dafür, dass der Wasserstoff des Thiols oxidativ entfernt werden muss.



Vergleicht man aus Thiolen hergestellte SAMs mit solchen, die aus Disulfiden hergestellt wurden, so sind die fertigen Schichten nicht unterscheidbar [257]. Diese Feststellung stützt die oben stehenden Reaktionsgleichungen, da die Produkte nach der oxidativen Addition ebenfalls identisch sind. Laibinis et al. haben das Platzproblem diskutiert, welches auftritt, wenn man die Oberflächenstruktur von Münzmetallen mit den van-der-Waals-Radien von Alkylketten vergleicht [168]. Während Silber und Gold mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur etwa $0,22 \text{ nm}^2$ pro Alkylkette zur Verfügung stellen, liegt der Wert bei Kupfer²⁵ bei etwa $0,19 \text{ nm}^2$, was gerade mal dem Raumananspruch einer Alkylkette in einem kristallisierten Alkan entspricht [230]. Der Wert von $0,216 \text{ nm}^2$ für Gold korreliert hingegen sehr gut mit den Werten von $0,20 - 0,24 \text{ nm}^2$, die man für OTS-SAMs oder OTS-LB-Schichten findet [156, 209, 228, 229, 231, 232].

In einer aktuellen Arbeit von Kraack und Mitarbeitern, die das Verhalten von verschiedenen langen Alkanthiolat-LB-Systemen auf Quecksilber untersucht haben, wurden ebenfalls Platzansprüche von $0,20 - 0,35 \text{ nm}^2$ pro Alkylkette bestimmt. Legt man all diese Daten zugrunde, so sind auch hier die Alkylketten in all-trans-Konformation senkrechtstehend, in Form leicht verkippter Säulen in einer hexagonalen Anordnung sowohl in den LB-Schichten, wie auch in den SAMs geordnet. Um noch ein wenig Platz gutzumachen, sind die Alkylketten gegeneinander verdreht, so dass eine Art Fischgrätenmuster erzeugt wird (Abb. 2.26).

²⁵Die Struktur von Alkylthiolat-SAMs auf Kupfer ist sehr kompliziert und stark von den Präparationsbedingungen abhängig [168].

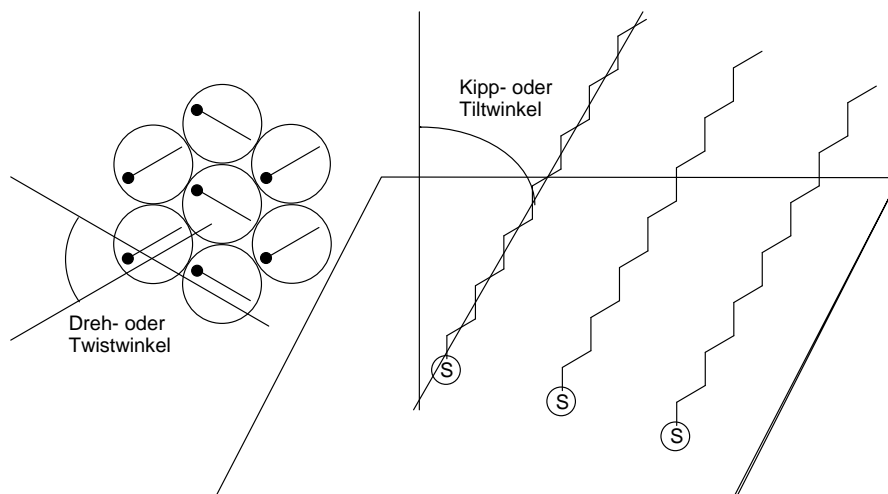


Abb. 2.26: Schematische Darstellung einiger Moleküle eines Thiolat-SAMs [168] in der Seitenansicht mit dem Kipp- oder Tiltwinkel, sowie in der Draufsicht, wobei eine hexagonale Anordnung der gegeneinander verdrehten Alkylketten sichtbar wird. Der Dreh- oder Twistwinkel ist der Winkel zwischen den Alkylketten [258].

Um auf einem Goldsubstrat ein Molekül zu verankern, muss ein passendes Ankersystem benutzt werden. Da Schwefel aufgrund seiner Größe und Weichheit (HSAB-Prinzip) gut mit dem Gold wechselwirken kann, und die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung zudem relativ stark ist und einfach präpariert werden kann sind Disulfide und Thiole prädestiniert, um auf Gold als Haftenheiten eingesetzt zu werden. Aber auch Thioether und Thioester sind hierfür geeignet. Während davon auszugehen ist, dass Thioester auf der Oberfläche durch Feuchtigkeitsspuren, eventuell durch das Gold katalysiert, zu Thiolen hydrolysiert werden und eine Bindung eingehen, die der von Thiolen und Disulfiden entspricht, so binden Thioether schwächer²⁶ an Gold. Die C-S-Bindung wird nicht zugunsten einer S-Au-Bindung gebrochen. Die nur physisorbierten Adsorbatmoleküle können auf der Goldoberfläche nahezu beliebig „hin- und herrutschen“, bis sie zusammen mit anderen Amphiphilen das thermodynamische Minimum erreicht haben. Auch bei Thiolen ist dies durch temporäres Ablösen von $R-S^-$ -Einheiten möglich, allerdings verbleiben diese „Ionen“ immer in der Nähe der Oberfläche. Es ist ebenfalls denkbar, dass durch reduktive Eliminierung temporär ein Disulfid gebildet wird, welches sich dann auf der Oberfläche „rutschend bewegt“, um an einem energetisch günstigeren Platz wieder zu

²⁶In diesem Zusammenhang ist von Physisorption die Rede.

dissoziieren (vgl. Lit. [259]).

2.2.10 Fazit zu SAMs auf Gold

Gold ist ein edles Metall. Es bildet unterhalb seiner Schmelztemperatur keine stabile Oxidschicht. Goldschichten lassen sich durch Aufdampfen leicht erzeugen und durch Tempern (*engl. flame annealing*) leicht in ihre (111)-Topologie bringen. Auch die Präparation stellt keine überdimensionalen Ansprüche an Apparaturen, da die Präparation meist durch einfache Immersion in eine ethanolische Thiol- oder Disulfidlösung erfolgt, und das unter laborüblichen Bedingungen ohne Reinraum und Sauerstoffausschluss. Wie auch bei den SAMs auf Silizium sind auch bei den Thiolat-SAMs die Alkylterminierten Schichten ausführlicher untersucht worden als diese mit Arylresten am Schwefel. Letztere unterscheiden sich insbesondere durch ihren starren Charakter von Alkylthiolat-SAMs. Die π - π -Wechselwirkungen und der Platzbedarf sorgen auch hier (vgl. Abb. 2.24) für ein ausgeprägtes Fischgrätenmuster. Die π - π -Wechselwirkungen liefern den Hauptbeitrag zur charakteristischen, zweidimensionalen Struktur dieser SAMs, während bei Alkylthiolat-SAMs hauptsächlich die Unterstruktur des Goldes die Struktur prägt [54].

Die wichtigsten Arbeiten und Übersichtsartikel zur Bildung und dem Aussehen von Thiolat-SAMs auf Gold stammen von Allara [168, 171, 260], Nuzzo [168, 169, 171, 255, 260–262], Reinhoudt [263], Schwartz [249], Ulman [203, 250, 264], Whitesides [166, 168, 257, 260, 261] und Zharnikov [54, 167, 172, 252, 265].

Durch interaromatische Wechselwirkungen sollten Arylthiolat-SAMs gegenüber Alkylthiolatschichten eine gewisse Stabilisierung gegen thermische Desorption erfahren. Ebenso sollten elektronische Eigenschaften durch das konjugierte π -Elektronensystem stark von denen der Alkylthiolatschichten abweichen, und auch die Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung fallen stärker aus und ermöglichen entsprechende Anwendungen.

„Im Prinzip bleibt es Seifenchemie“²⁷, nur ist die Wasseroberfläche einem festen Substrat gewichen. Die möglichen Anwendungen von SAMs streuen ebenfalls in ein sehr weitläufiges Gebiet, angefangen von der Möglichkeit, nanometer-dicke, hochstrukturierte Filme mit biokompatiblen Eigenschaften zu erzeugen, über die Kontrolle von Korrosion, Reibung, Benetzung und Haftung auf Oberflächen, bis hin zu maßgeschneiderten

²⁷Anmerkung von George M. Whitesides *1939 Professor, Harvard, USA, in Lit. [266]

Elektrodenoberflächen und funktionalen Mono- oder Multischichten für nanometer-skalige Geräte in der organischen Mikroelektronik. Inwieweit SAMs mit Azobenzol-funktionalisierung für die Speicherung von Daten oder zur Erzeugung holographischer Systeme geeignet sind, bleibt noch zu untersuchen.

2.2.11 Von Selbstorganisation zur Nanotechnologie

Um zu Nanostrukturen zu gelangen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Einerseits können makroskopische Strukturen von oben herab verkleinert werden (*top-down*), andererseits besteht die Möglichkeit, winzige Strukturen durch Wechselwirkungen auf molekularer Ebene von unten herauf von selbst entstehen zu lassen (*bottom-up*). Warum aber dieser Wunsch nach Verkleinerung? Um Computer leistungsfähiger und vor allem schneller zu machen sind zwergenhafte²⁸ Bauteile und Strukturen von großem Vorteil. Da man die Geschwindigkeit der Elektronen nicht erhöhen kann, müssen die Wege zwischen den rechnenden Elementen kurz gehalten werden, um die Rechenzeit zu verkürzen. Mit Nanotechnologie und SAM-Techniken soll diese Verkleinerung der Halbleiterbauteile (FET und OFET) [18] erreicht werden.

Aber nicht nur in der Informationstechnologie kommt Nanotechnologie zum Einsatz. „Nanotechnologie“ ist inzwischen ein feststehender und wichtiger Begriff. Er ist ein Trendwort dieser Dekade, obschon er bereits 1978 von Taniguchi verwendet wurde [267]. In der Gemeinschaft der Nanotechnologen beziehungsweise der Physiker und Elektroingenieure, die sich mit Nanotechnologie befassen, gilt Feynman²⁹ aufgrund seiner Rede von 1959 mit dem Titel „There’s Plenty of Room at the Bottom“ als Begründer dieser Technologie. Erst kürzlich beschrieb Whitesides, was „Nanoscience“ für unsere Zeit bedeutet und was wir von ihr zu erwarten haben, nämlich eine ganze Menge [266], und das nicht nur für Physiker, sondern auch für Forscher und Anwender in der Chemie, der Biologie und der Medizin.

Den Grundstein hierfür legten Polymeropoulos und Sagiv im Jahre 1978, wie am Anfang dieser Arbeit beschrieben. Sie entdeckten, dass der elektrische Widerstand einer Monolage aus langen Alkyl- und Perfluoralkylcarbonsäureketten auf einer oberflächenoxidierten Aluminiumelektrode relativ groß ist. Erst beim Erreichen einer bestimmten „Durchbruchspannung“ stieg der Strom sprunghaft an [140]. Spätere

²⁸Das griechische Wort *νανος* bedeutet Zwerg

²⁹Richard P. Feynman, Nobelpreis Physik 1965, *1918 †1988

Versuche mit SAMs, die durch OTS auf Gold gebildet wurden, wiesen ihre Eignung als ultradünne Dielektrika aus [159, 170, 173]. Etwa seit der Jahrtausendwende setzt man in der molekularen (Nano-)Elektronik verstärkt auf ultradünne Dielektrika [14, 20, 27, 28, 174, 204, 268–274]. Park und Mitarbeiter nutzten Docosyltrichlorsilan, ein C₂₂-Baustein, als nur 2,6 nm dickes Dielektrikum auf stark dotiertem Silizium für organische TFT-Displays [20]. Durch die Verwendung von dünnen Isolatorschichten ist es möglich, die Steuerspannung stark herabzusetzen, was sich günstig auf den Energieverbrauch und die Wärmeentwicklung auswirkt. Klauk et al. setzen aktuell auf Octadecylphosphonat-SAMs als ultradünne Isolatorschicht auf Aluminium für Anwendungen, die noch weniger Energie verbrauchen [16].

Auf leitenden Untergrundmaterialien wie Indium-Zinn-Oxid (ITO), dem transparenten Elektrodenmaterial schlechthin, haben Veinot und Marks verschiedene Siloxan-SAMs aufgebracht, um für Emittermaterialien wie Alq₃³⁰ eine Unterstruktur (Adhäsions-SAM aus kurzen C₅-Alkylketten) zu schaffen, auf der das Material gut haftet. Auch Phenyl-SAMs und Triphenylamin-derivatisierte SAMs wurden verwendet, um die Injektionen der Ladungen in die Leiter- und Emittermaterialien zu optimieren [15]. Yoon et al. haben durch Oberflächenreaktionen an vorhandenen SAMs weitere Lagen aufgebracht, via *layer-by-layer-self-assembly*, um organische Dünnschichttransistoren (auch als OFET bekannt) zu erzeugen [17]. Auch in der Optoelektronik und Optik werden SAMs eingesetzt, z.B. zum Entspiegeln der Oberflächen von Photodioden, um deren Lichtempfindlichkeit zu steigern [21]. Auch im Korrosionsschutz setzt man zunehmend auf SAMs [12].

Thiolat-SAMs auf Gold vermögen das leitende Metall mit einer dünnen Isolatorschicht zu versehen, so haben Sabatani und Mitarbeiter eine Feineinstellung der Austrittsarbeit von Goldelektroden durch Variation der Schicht erreicht [170]. SAMs, welche aus Biphenylthiol aufgebaut wurden, lassen sich durch Elektronenstrahlolithographie vernetzen und können als monomolekularer Photolack eingesetzt werden [265, 275]. Nach der Vernetzung kann der nicht vernetzte SAM thermisch desorbiert werden. Sinapi et al. ist es gelungen, ein ambivalentes Molekül zu untersuchen, welches in der Lage ist, sowohl über eine Thiolfunktionalisierung auf Metalloberflächen wie Zink und Gold zu ankern, wie auch durch seinen Trimethoxysilylrest auf oxidierten Metalloberflächen, wie oberflächenoxidiertem Zink oder Silizium angebunden zu werden [188].

Die meist sehr homogenen Schichten, die sich durch Selbstorganisation erzeugen lassen, können, wie das in der Mikroelektronik bereits üblich ist, mit optischen Methoden

³⁰Aluminiumtris(8-hydroxychinolinat)

strukturiert werden. Dulcey et al. haben dies anhand von Phenyl-SAMs gezeigt [176]. Um strukturierte Oberflächen für die Nanoelektronik zu erzeugen, könnten aromatische SAMs die ultimative Anwendung sein, da sie UV-Licht unterhalb von 200 nm absorbieren. Neben dem „microcontact printing“ (μ CP), bei dem ein Stempel oberflächenaktive Substanzen (oder einfach nur Farbstoffe) auf ein Substrat aufbringt, können großflächig erzeugte SAMs auch mit AFM-Spitzen³¹ elektrochemisch modifiziert werden [276]. Dass die nachträgliche Strukturierung und Derivatisierung von SAMs eine große Rolle spielt, liegt auf der Hand [248]. Neben einer chemischen Modifizierung gibt es aber auch noch eine andere Möglichkeit, die Strukturierung eines SAMs vorzunehmen. Wenn es gelingt, einen SAM zu schaffen, der durch einen äußeren Reiz die Parameter Schichtdicke, Polarität oder weitere schaltet, bestünde nicht nur die Möglichkeit, Daten auf molekularer Ebene zu speichern, sondern auch Strukturen zu schaffen, die reversibel verändert und mit großer Feinheit für eine ganze Fläche eingestellt werden können.

Ohne zu übertreiben kann man wohl sagen, dass die Nanotechnologie ohne Selbstorganisation undenkbar ist.

Kieselgel, ein amorphes Siliziumdioxid

Monolagen lassen sich nicht nur auf planen Flächen erzeugen. Vielmehr wurden alkylfunktionalisierte, sphärische Teilchen schon in den 1970er Jahren untersucht, präpariert und für chromatographische Zwecke verwendet. Kirkland war einer der ersten, der OTS für sogenannte Umkehrphasen (RP18-Phase) für die Flüssigchromatographie untersuchte [277]. Wenn es gelingt, photoschaltbare Kieselgele zu erzeugen, die unter den Trennbedingungen stabil sind, könnte dies helfen, Trennprobleme der Chromatographie auf diesem Weg zu lösen und Anwendungen zu verbessern. Da sich Kieselgele mit Trichlorsilanen nahezu beliebig beladen lassen [278], gibt es auch Bestrebungen katalytisch aktive Komponenten an sie zu binden. Solche Kieselgele könnten nach der Reaktion einfach abfiltriert und wiederverwendet werden [218, 219, 279].

³¹AFM steht für Rasterkraftmikroskopie; (*engl. Atomic Force Microscopy*).

2.3 SAMs mit Azobenzolfunktionalisierung

Eine Monolage bzw. einen SAM zu schaffen, der auf einer großen Fläche eine maßgeschneiderte Eigenschaft besitzt ist, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, durch die Adsorption und Organisation diverser Amphiphile möglich. Ebenso ist es möglich, solche Oberflächen zu derivatisieren und sie gezielt durch photolithographische oder elektrochemische Prozesse zu strukturieren. Diese Strukturierung beruht allerdings auf irreversiblen Veränderungen des SAMs oder sogar in der partiellen Entfernung der Schicht.

Eine weitere Herausforderung besteht also in der Generierung von SAMs, die sich reversibel strukturieren lassen, wobei sich oberflächenphysikalische Eigenschaften gezielt verändern lassen können. Erste Schichtsysteme, die diese Anforderung erfüllen konnten, wurden 1979 von Whitten erzeugt [280]. Er nutzte das ab Seite 24 erwähnte Stilben, welches photochemisch von seiner *E*-Form in die *Z*-Form überführt werden konnte und umgekehrt. Stilben hat allerdings den Nachteil, das es durch die Photoanregung eine Nebenreaktion eingehen kann, in der es einerseits zu einem Tetraphenylcyclobutan dimerisiert, oder andererseits zu einem Dihydrophenanthren zyklisiert werden kann. Die Zyklisierung ist zwar reversibel, jedoch kann es hier leicht zur Oxidation zum Phenanthren kommen, was eine irreversible Reaktion darstellt (Abb. 2.27).

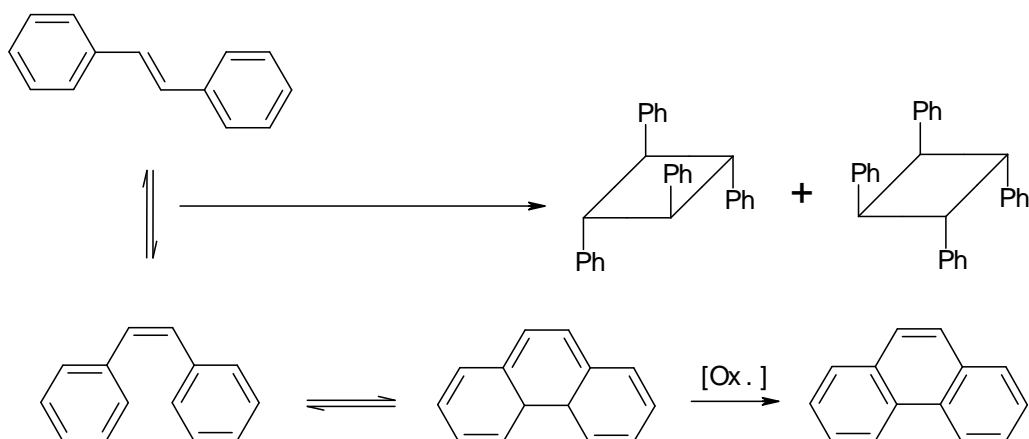


Abb. 2.27: Stilben kann neben seiner hier gewünschten Photoisomerisierung auch Nebenreaktionen eingehen, wie die Dimerisierung aus dem Übergangszustand heraus, bzw. aus der *Z*-Form eine Zyklisierung mit anschließender Oxidation [280–282].

Ein Molekül, welches sich ebenfalls photochemisch zwischen einer *E*-Form und einer *Z*-Form schalten lässt, ohne eine solche Nebenreaktion³² einzugehen, ist das Azobenzol. Auch mit verschiedenen durch Azobenzol funktionalisierten Molekülen wurden LB-Schichten hergestellt. Dass diese Schichten durch Bestrahlung mit UV-Licht geschaltet werden können, zeigten Kim et al. durch den Isomerisierungszustand als Funktion des Oberflächendrucks mit einer LB-Filmwaage [285]. Feng et al. haben ein Trifluormethylterminiertes Azobenzol-LB-Schichtsystem auf Glimmer übertragen und durch die Isomerisierung eine reversible Kontaktwinkeländerung von etwa 7° gefunden [179].

Wie aus dem einleitenden Kapitel (Seite 28) über Azobenzol hervorgeht, ist das *E*-Azobenzol im Grundzustand planar, während die Phenylringe im quasi angeregten *Z*-Azobenzol um etwa 53,3° gegeneinander verdreht sind. Hierdurch kommt es zu einer viel schlechteren Überlappung der p_z-Orbitale, und die Phenylringe werden voneinander isoliert. Die elektrische Leitfähigkeit in einem solchen Molekül müsste also durch die *E/Z*-Isomerisierung abnehmen, was auch beobachtet wird. Liu et al. haben bereits 1992 diesen Effekt zeigen können. Sie haben ein mit Carboxylatgruppen derivatisiertes Azobenzol mit Hilfe der LB-Technik auf Elektroden aus einem Zinndioxid-Glas adsorbiert und anschließend in Abhängigkeit von der Belichtung den Stromfluss gemessen [286]. Zhang et al. haben ein mit Thiomethylengruppen terminal-bifunktionalisiertes Azobenzol zwischen zwei Goldkontakte „geklemmt“, und in Abhängigkeit der Konfiguration die Leitfähigkeit gemessen [287]. Damit konnte gezeigt werden, dass Azobenzol als molekularer Schalter für eine neue Generation von molekularer Elektronik durchaus eine große Rolle spielen kann. Die Gruppe um Tour hat für die molekulare Elektronik mit Azobenzol erst kürzlich ein modulares Konzept vorgestellt, mit dem es auf einfachem Weg möglich ist, eine große Vielfalt von Azobenzolen zu synthetisieren, die sowohl für die Anbindung an Münzmetalle, als auch für die Anbindung an Silizium geeignet sind [288].

Einer der ersten SAMs mit Azobenzolfunktionalität, mit einem Alkylthiol für die Anbindung an Gold bzw. einem Alkylalkohol für die Anbindung an mit Trichlorsilylfunktionalisierung versehenes ITO, wurde 1994 um die Gruppe von Herr und Mirkin dargestellt [52, 289]. Sie wählten das Azobenzol allerdings wegen seiner Redoxchemie, nicht wegen seines Isomerisierungsverhaltens.

³²Unter drastischen Bedingungen kann auch Azobenzol zum Benzo[c]cinnolin zyklisiert werden, aber nur durch Bestrahlung einer Lösung von Azobenzol in Schwefelsäure [283]. Aza-analoge Tetraphenylcyclobutane sind nicht bekannt [284].

Sekkat et al. haben wohl die ersten Azobenzol-SAMs auf Silizium erzeugt und gefunden, dass die Azobenzoleinheiten mit Licht „beschrieben“ und auch wieder „gelöscht“ werden können [48, 290]. In Hinblick auf die Speicherung von Daten, die auch mit Azobenzolhaltigen Polymeren untersucht wurde [39, 291], war dies ein großer Schritt auf dem Weg zu molekularen Speichermedien, obgleich auch Azobenzol wegen seiner thermischen Rückisomerisierung nicht den besten molekularen Baustein für dieses Vorhaben darstellt.

Dass sich der Raumbedarf eines Azobenzols während der Isomerisierung verändert, wurde von Saremi und Tieke diskutiert. Sie untersuchten die Aspekte der Photoisomerisierung in einem ionischen Multischichtsystem und postulierten ein Mindestmaß an freiem Volumen um die Azokomponente, damit eine Schaltung überhaupt funktionieren kann [47]. In der Tat wird in kristallinen Feststoffen, die eine Azokomponente enthalten, keine Isomerisierung beobachtet. Vielmehr ist es sogar möglich, *Z*-Azobenzole zu kristallisieren und im Kristall aufzubewahren. *Z*-Azobenzol bleibt bis zum Erreichen seines Schmelzpunktes, der mit etwa 71 °C [83] knapp 3 °C über dem der *E*-Form liegt, in seiner Konformation stabil. Es muss also ein Mindestabstand zwischen den Azobenzoleinheiten geschaffen werden. Eine Strategie, um diesen Abstand zu schaffen, ist die Präparation von gemischten SAMs auf Gold, ausgehend von Dialkyldisulfidderivaten nach Tamada und Akiyama et al. [43, 44, 292, 293]. Zuerst haben sie ein System untersucht, bei dem durch die Variation der Länge einer Alkylkette die Azobenzoleinheit eingeschlossen ist, oder durch die Verwendung einer kürzeren Kette frei vorliegen kann (Abb. 2.28).

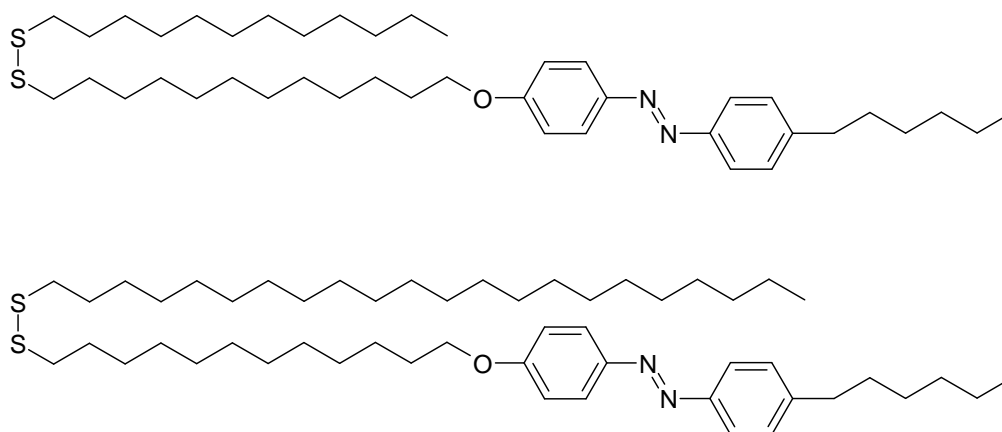


Abb. 2.28: Strukturen der Disulfide für die Bildung eines isomerisierbaren (oben) und eines nicht isomerisierbaren (unten) SAMs nach Tamada und Akiyama et al. [293].

Zudem ist durch die Verwendung von unsymmetrischen Disulfiden eine 1:1-Verteilung von substituierten und unsubstituierten Alkylketten, und damit die Bildung einer sehr homogenen Monolage gewährleistet. Der für die Isomerisierung zur Verfügung stehende Raum entspricht somit stets dem Volumen einer (nicht vorhandenen) Alkylkette, wenn man davon ausgeht, dass sich alle Alkylketten gleichmäßig säulenartig auf dem Substrat anordnen. Es lässt sich also festhalten, dass ein SAM, bestehend aus einer 1:1-Mischung von verhältnismäßig starren „Alkylsäulen“ neben schaltbaren Azobenzoleinheiten diese bildlich gesprochen stützt, so dass sie durch Licht nicht zu isomerisieren sind. Wenn man nun eine flache Landschaft erzeugt, die nur aus Azobenzolmolekülen besteht, so wären in diesem zweidimensionalen Kristall die schaltbaren Einheiten von zwei Seiten gegen ein Umklappen eingeschränkt, nicht jedoch von drei Seiten wie in einem Einkristall. Hierzu stellt sich nun die Frage, ob im Falle einer funktionierenden Isomerisierung, die Moleküle einzeln isomerisiert werden, oder ob die Schicht dominoartig komplett oder in Domänen in die *Z*-Form übergeht. Micheletto et al. haben im Jahr 2004, um diese Frage zu klären, einen Azobenzol-SAM mit einem thiolgebundenen Hexyloxyspacer (vgl. Abb. 2.29) auf sein Isomerisierungsverhalten hin untersucht und durch AFM-Messungen gefunden, dass die einzelnen Azobenzoleinheiten statistisch verteilt isomerisieren, und nur der Anfangs- und Endzustand einen homogenen SAM aufweisen [49]. Es gibt demnach keinen Oberflächendominoeffekt bei der Isomerisierung, zumindest in solchen Systemen. Drei Jahre später hat die Gruppe um Pace et al. die Strategie für einen nur aus Azobenzoleinheiten bestehenden SAM geringfügig dahingehend geändert, dass ein Alkylketten-freier Thiolbaustein für die SAM-Präparation verwendet wurde.

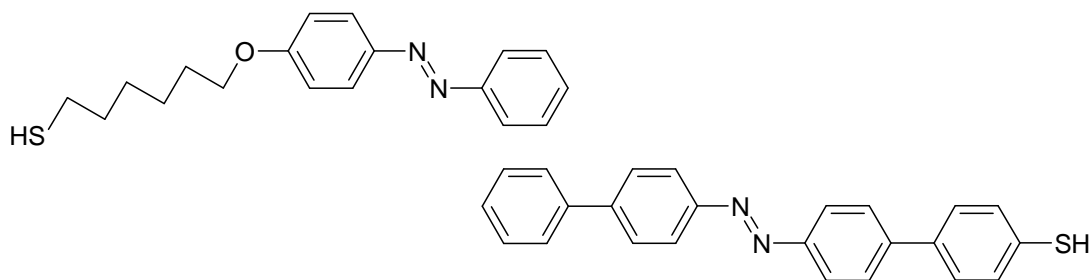


Abb. 2.29: Azobenzolderivate, welche für die Präparation reiner Monolagen angewendet wurden, nach Micheletto et al. [49] (oben links) und Pace et al. [54] (unten rechts).

Durch die π -H- und π - π -Wechselwirkungen der Biphenyleinheiten des verwendeten Moleküls (vgl. Abb. 2.29) kommt es hier zur Ausbildung einer T-förmigen, zweidimensionalen Fischgrätenstruktur (vgl. Lit. [245]), bei der den Molekülen genug Freiraum für die Isomerisierung zur Verfügung steht. Während der photostationäre Zustand des Moleküls in Lösung zu etwa 88 % auf der Seite des *Z*-Isomers liegt, lässt sich der von Pace et al. beschriebene SAM zu fast 100 % photoisomerisieren [54].

Eine optische Methode, die Isomerisierung zu verfolgen, die für Monolagen wegen ihrer geringen Schichtdicke nicht trivial ist, und unbedingt eines starken Chromophors bedarf, ist die UV/vis-Spektrometrie an Monolagen, wie sie von Sortino et al. erstmalig beschrieben wurde [294]. Verwendet wurde ein konventionelles Spektrometer mit großer Empfindlichkeit, sowie ein modifizierter Probenhalter. Als Substrate dienten Quarzplättchen, die mit einem ultradünnen Platinfilm (≈ 10 nm) besputtert wurden. Auf diesem transparenten Metallfilm wurde ein Alkylthioether-SAM mit einer Azobenzoleinheit pro Molekül erzeugt und durch Belichtung geschaltet. Auch Pace et al. haben das Schaltverhalten ihrer SAMs auf diesem Weg beobachten können [54]. Der Dominoeffekt, der von Micheletto nicht gefunden, gar verneint wurde [49], wurde von Pace et al. erstmalig beobachtet. Dicht gepackte Domänen, bestehend aus hunderten von Molekülen, zeigen hier kollektives Verhalten und schalten gleichermaßen in den *Z*-Zustand um und umgekehrt. Da hier eine ganze Fläche durch Licht in Bewegung gerät, trifft der Begriff „Photomechanischer Effekt“ direkt ins schwarze [54]. Die höhere Ordnung im SAM ist wahrscheinlich auch für das etwa siebenmal langsamere Schaltverhalten, bezogen auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit in Lösung, verantwortlich.

Neben der Verdünnung des SAMs durch abstandhaltende Moleküle oder auch der Ordnung in aromatischen Systemen, kann der notwendige Abstand zwischen den schaltbaren Azobenzoleinheiten noch durch eine weitere Strategie erreicht werden, nämlich der Verwendung eines starren, raumfüllenden Abstandhalters zwischen Hafteinheit und der funktionellen Azobenzolgruppe. Ito et al. haben dies durch die Verwendung von p-Carboran, einem Icosaeder mit zehn Boratomen und zwei gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen, erreicht. Die Azobenzoleinheiten werden auf diesem Weg weit genug voneinander entfernt verankert [42].

Takamatsu et al. setzten auf die Verwendung eines räumlich sehr anspruchsvollen Anker-moleküls, einem mit Phenylethynylgruppen versehenen Tetraphenyladamantan-Kern, welcher über drei Thiol-Ankergruppen verfügt (tripodale Hafteinheit) (Abb. 2.30). Auf der Spitze dieses Moleküls befindet sich eine schaltbare Azoeinheit. Durch

den außerordentlich großen Abstand zueinander war es möglich, den Schaltvorgang eines einzelnen Moleküls nachzuweisen [41, 295].

Inwieweit es möglich ist, hochgeordnete Azobenzol-SAMs ohne einen Abstandhalter auf einer Oberfläche zu verankern, und ob dieser SAM noch in der Lage ist, durch Belichtung isomerisiert zu werden, gehört zur Fragestellung dieser Arbeit. Die einzigen Arbeiten, die genau dieses Thema anschnitten, stammen von Pace et al. [54] sowie von der eigenen Arbeitsgruppe [40]. Die Grundidee zu dieser Arbeit fußt auf letztgenannten Vorarbeiten, bei denen zwar ein SAM von etwa 1,2 nm Schichtdicke gebildet werden konnte, aber keinerlei Aussagen zur Schichtqualität möglich waren. Ein Schaltverhalten konnte damals über die Änderung des Wasserkontaktwinkels ($\Delta\theta \approx 10^\circ$) und die der ellipsoidometrisch bestimmten Schichtdicke ($\Delta d \approx 0,2 \text{ nm}$) nachgewiesen werden.

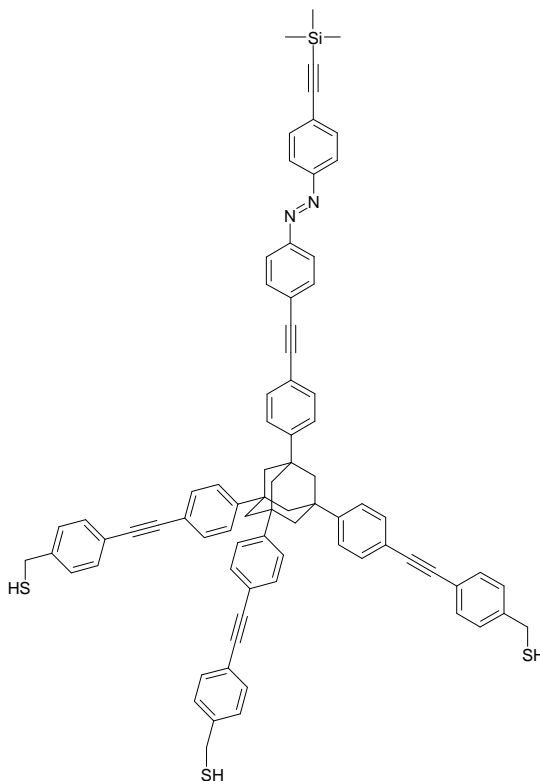


Abb. 2.30: Raumerfüllende, tripodale Hafteinheit nach Takamatsu et al. [41, 295].

Dass die Isomerisierung von Azobenzolen in Polymeren makroskopische Effekte hervorrufen kann, wie zum Beispiel das lichtinduzierte Verbiegen einer Polymerfolie, hat die Gruppe um Ikeda zeigen können, wie auch die Tatsache, dass dieser Effekt reversibel ist und beliebig oft wiederholt werden kann [296, 297]. Im Hinblick auf den Isomerisierungsmechanismus gibt dies einen Hinweis darauf, dass Azobenzoleinheiten, die durch eine Einschränkung der freien Drehbarkeit in einem Polymer fest eingebunden sind, wahrscheinlich über einen Inversionsmechanismus in den *Z*-Zustand übergehen. Ob solche mechanistischen Überlegungen überhaupt auf Monolagen übertragbar sind, ist bislang nicht erforscht. Dass aber auch Monolagen dazu fähig sind, mit Hilfe von Azobenzol Bewegung in die Forschung zu bringen, konnten Ichimura et al. auf eindrucksvolle Weise zeigen. Sie haben durch das bloße Spiel mit dem Licht, wie von Geisterhand, einen Tropfen Olivenöl über ein Substrat wandern lassen, wie auch durch eine von innen mit

einem Azo-SAM belegte Kapillare, und das mit knapp 3,5 mm pro Minute [36, 45].

Wang et al. ist es gelungen, durch die Präparation eines Pyridyl-funktionalisierten Azobenzol-SAMs, erzeugt aus einem Disulfid auf Gold, Zinkionen je nach Isomerisierungszustand auf der Oberfläche zu adsorbieren bzw. sie durch Belichtung reversibel zu desorbieren [298]. Eine aktuelle Arbeit, in der gezeigt werden konnte, dass auch dicht gepackte, hochgeordnete Biphenyl-Azobenzol-SAMs geschaltet werden konnten, stammt von Pace und Mitarbeitern [54]. Sie demonstrierten eine zusammenhängende, molekulare Bewegung dieser doch recht großen und starren Einheiten.

Zur thermischen Stabilität von Azo-Alkylthiolat-SAMs wurden von Onoue et al. Untersuchungen vorgenommen. Während vor allem kleinere Thioether unzerstört von einem Goldsubstrat desorbiert werden können, erleiden größere Moleküle eine Fragmentierung. Kovalent gebundene SAMs sind nicht in der Lage, ohne einen Bindungsbruch desorbiert zu werden, also muss dieser an der schwächsten Stelle erfolgen. Bei einem System, bei dem Azobenzoleinheiten über Sauerstoff an eine Alkylkette gebunden sind, welche wiederum thiolatgebrückt an ein Goldsubstrat gebunden ist, wird die Azobenzolkomponente zuerst zersetzt. Bei Temperaturen von etwa 180 °C können massenspektrometrisch dementsprechend Diazonium- und Phenylfragmente gefunden werden. Der über Sauerstoff gebundene Phenylring wird erst oberhalb von 200 °C merklich desorbiert, gefolgt von den Alkylketten, die nicht von den Schwefelatomen getrennt werden [299]. Ein Kohlenstoff-Schwefel-Bindungsbruch wird nicht beobachtet.

Kapitel 3

Ergebnisse dieser Arbeit

3.1 Synthesergebnisse

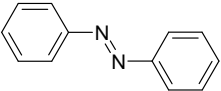
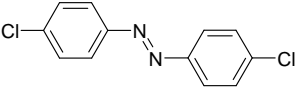
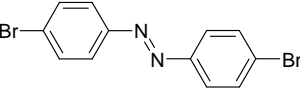
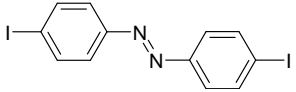
Die Generierung von Oberflächen, die auf einen äußeren Reiz reagieren und dabei ihre Eigenschaften in gewünschter Weise verändern können, hat seit der Einführung von „smart windows“ stark an Bedeutung gewonnen (vgl. Seite 15). Während bei dieser Art der Anwendung elektrochrome Schichten verwendet werden, konnten im Rahmen dieser Arbeit mehrere Derivate des Azobenzols synthetisiert und charakterisiert werden, welche allesamt vielversprechende Kandidaten für die Erzeugung von photoresponsiven (photochromen) Monolagen auf diversen Substraten bilden. Gerade Azobenzol, welches lichtinduziert isomerisiert werden kann und dabei seine Molekülgeometrie sowie sein Absorptionsverhalten stark ändert (vgl. Abbildungen 2.7 bis 2.10), eignet sich hervorragend für dieses Vorhaben, zumal die Reversibilität des Schaltvorganges mit mehr als 10000 Zyklen eine annehmbare Größe hat (vgl. Seite 16). In dieser Arbeit wurden diverse Azobenzolderivate mit einer Ankergruppe auf Schwefelbasis sowie einer Trichlorsilylankergruppe synthetisiert, welche in den folgenden zwei Kapiteln 3.1.4 und 3.1.5 ausführlich besprochen werden.

3.1.1 Vorversuch 1: Symmetrische Azobenzolderivate

Zunächst sollen die durchgeführten Vorversuche zur Darstellung von ausgewählten Azobenzolen vorgestellt werden. Wie in Abbildung 2.11 auf Seite 32 zu sehen, gibt es fünf Wege, auf denen das Azobenzol und seine Derivate dargestellt werden können. Oben rechts auf der Abbildung ist die Oxidation von Benzolaminen gezeigt. Dieser Reaktionsweg wurde 1866 von Glaser erstmalig beschrieben [111] und seither des öfteren zur Darstellung symmetrischer Azobenzolderivate angewendet. In der vorliegenden Arbeit wurde die kupferkatalysierte Oxidation von Benzolamin mit Permanganat nach Noureldin und Bellegarde durchgeführt [300]. In der Praxis löst man das entsprechende Benzolamin in Dichlormethan und rührt es mit einer Verreibung aus gleichen Teilen Kaliumpermanganat und Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat bei Raumtemperatur oder auch darüber. Leider konnten die angegebenen Werte für die Ausbeuten nicht nachvollzogen werden, obwohl einige Parameter (Schutzgas, Reinheit der Reagenzien, Temperatur und Zeit) variiert wurden.

Die in Tabelle 3.1 graphisch abgebildeten Azobenzole konnten mit den dort angegebenen Ausbeuten synthetisiert werden. Die Werte in den Klammern geben die Ausbeuten der Publikation von Noureldin und Bellegarde [300] wieder.

Tab. 3.1: Tabelle mit den hergestellten symmetrischen Azobenzolen und den entsprechenden Ausbeuten an isoliertem Produkt; Ausbeuten von Noureldin und Bellegarde [300] in Klammern.

Nr.	Struktur	Ausbeute	Nr.	Struktur	Ausbeute
1a		28 % (100 %)	5		21 % (100 %)
6		6 % (82 %)	7		18 % (87 %)

Die Ziele dieser Synthesen waren zum einen die Darstellung von reinem *Z*-Azobenzol (**1a**) für Referenzmessungen und Isomerisierungsversuche, sowie die Darstellung von symmetrischem 4,4'-Diiod- und 4,4'-Dibromazobenzol (**7** & **6**) zur Auslotung eines Syntheseweges, ausgehend von symmetrischem Dihalogenazobenzol. Geplant war, wie in Abbildung 3.1 zu sehen, durch unterstöchiometrische Reaktionsführung bei der Sonogashira-Kupplung [301] das dort abgebildete unsymmetrische 4-Bromazobenzolderivat zu erzeugen. Allerdings resultierte eine Mischung, welche hauptsächlich aus dem eingesetzten Edukt (**6**) und dem zweifachsubstituierten 4,4'-Bis(phenylethynyl)azobenzol (**8**) bestand und sich weder thermisch noch chromatographisch trennen ließ. Ausgehend von 4,4'-Diiodazobenzol (**7**) kann, bei stöchiometrischer Reaktionsführung, das 4,4'-Bis(phenylethynyl)azobenzol (**8**) mit fast 90 %iger Ausbeute rein erhalten werden [302].

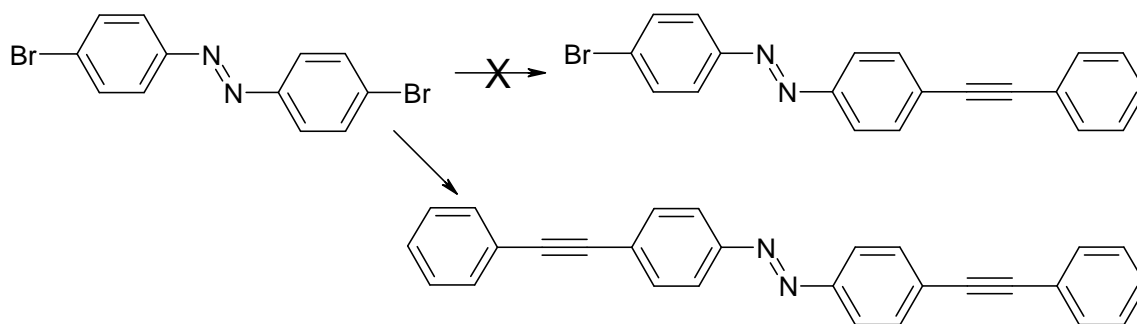


Abb. 3.1: Wunsch und Wirklichkeit. Das unsymmetrische Molekül sollte synthetisiert werden, aber gebildet wurde eine Mischung aus dem Edukt und dem disubstituierten, symmetrischen Azobenzolderivat (**8**). Letzteres war bereits durch Arbeiten u.a. von Grebel-Koehler et al. bekannt [302].

Wegen der geringen Ausbeute bei der oxidativen Azobenzolsynthese aus Benzolaminen, der praktisch nicht vorhandenen Selektivität der Sonogashira-Kupplung zu unsymmetrischen Azobenzolderivaten und der nicht praktikablen chromatographischen Trennung der Azobenzolderivate voneinander, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

3.1.2 Vorversuch 2: 4-Iod- oder 4-Bromazobenzol?

In Kooperation mit Hamelmann et al. (vgl. Kapitel 1.2) wurde bereits das Azobenzol-4-trichlorsilan (**9**), also ein ankerfähiges Molekül zur Darstellung von SAMs, ausgehend von 4-Iodazobenzol (**4**) synthetisiert. Es stellte sich nun auch die Frage, ob dieser Metall-Halogen-Austausch, der allgemein eine kinetisch kontrollierte Reaktion ist, die bei tiefen Temperaturen relativ schnell abläuft und für Iod- und Bromaromaten, aber auch teilweise mit Chloraromaten funktioniert, auch mit 4-Bromazobenzol (**10**) abläuft. Hintergrund zu dieser Fragestellung war die Idee, zuerst 4-Iod-4'-bromazobenzol (**11**) zu synthetisieren, welches dann zu einem Aryl-homologisierten (Suzuki) oder einem Arylethynyl-homologisierten (Sonogashira) 4-Bromazobenzol umgesetzt werden kann, um dann im Anschluss via Halogen-Metall-Austausch zum 4-Lithioazobenzolderivat umgesetzt zu werden, welches wiederum mit der Ankergruppe versehen werden kann. Vergleicht man hierzu die Arbeiten von Koźlecki et al. [303], so hätte diese Reaktion

unproblematisch ablaufen müssen, aber dem war nicht so. Versuche, das 4-Bromderivat des Azobenzols (**10**) in dieser Reaktion, unter den angegebenen Reaktionsbedingungen (-105 °C in THF 1-3 Stunden; -80 °C in THF für 3 Stunden) zu metallieren, schlugen fehl. Nach Aufreinigung des schwach bräunlich verfärbten Ansatzes konnten jeweils über 90 % des eingesetzten Eduktes (**10**) wiedergewonnen werden. Somit steht fest, dass 4-Bromazobenzole, ausgehend von den eigenen Ergebnissen, denkbar ungeeignete Verbindungen sind, um durch eine Metallierung weiter umgesetzt zu werden. Ähnlich sieht es bei der versuchten Syntheseroute mit Grignard-Reagenzien aus. Seit 1928 ist bekannt, dass Magnesiumorganyle vom Typ Grignard-Reagenz Azobenzolderivate zu Diphenylhydrazinen reduzieren [304]. Über 40 Jahre später konnten Bozzini et al. zeigen, dass es Ausnahmen gibt. Einige ausgewählte, unsymmetrisch, in 2-Position substituierten Azobenzole lassen sich sehr wohl metallieren [305]. Für die 4-Position des Azobenzols wurde dies jedoch nicht beobachtet. Somit entfällt auch die Syntheseroute über Grignard-Verbindungen.

3.1.3 Vorversuch 3: Optimale Bedingungen für Halogen-Metall-Austausch und Metathese

Basierend auf Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe (vgl. Kapitel 1.2) wurde die Trichlorsilylgruppe als Hafteinheit für Substrate wie oberflächenoxidiertes Silizium, Glas oder ähnliche, gewählt. Das 4'-unsubstituierte 4-Iodazobenzol (**4**) diente als Modellsubstanz, um die idealen Bedingungen für die Darstellung des Trichlorsilylderivates (**9**) auszuloten. Dieser Reaktionspfad basiert auf den oben genannten Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe, inspiriert von Arbeiten, die von Koźlecki et al. publiziert wurden [303]. Zuerst wird bei tiefer Temperatur das 4-Lithioazobenzol erzeugt, um es anschließend mit Tetrachlorsilan in einer Metathese-Reaktion zum Produkt (**9**) reagieren zu lassen. Diese Reaktion muss bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden, um Nebenreaktionen des 4-Lithioazobenzols mit der Azogruppe zu vermeiden. Das Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 0 °C führt zur vollständigen Zersetzung. Man erhält lediglich ein nicht weiter untersuchtes, braunes Gemisch mehrerer, nicht weiter charakterisierter Verbindungen. Um die optimalen Bedingungen für die Bildung des 4-Lithioazobenzols zu finden, wurde diese durch den Halogen-Metall-Austausch gebildete, nicht isolierbare Zwischenstufe mit dem Abfangreagenz Chlortrimethylsilan zu Azobenzol-4-trimethylsilan (**12**) umgesetzt, welches sich gut isolieren und quantifizieren lässt. Die Verbindung, die bei „höheren“ Temperaturen (-60 °C) als Hauptkomponen-

te isoliert werden konnte, wurde als **1-[4-[4-(Phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (13)** identifiziert. Bezogen auf das eingesetzte (4) betrug die Ausbeute 50,3 %. Die Struktur wurde durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt (Daten im Anhang). Eine ähnliche reduktive Silylierung von Azobenzol ist bislang nur von Kira et al. mit elementarem Lithium als Reduktionsmittel beschrieben worden [306]. Sie erhielten 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin. Das folgende Schema (Abb. 3.2) zeigt die beiden Pfade der Haupt- und Nebenreaktion. Eine Reaktion, bei der auf vergleichbarem Weg die Bildung eines Biphenyls abläuft, wurde erstmalig 1985 von Bumagin et al. als Demetallierung beschrieben [307].

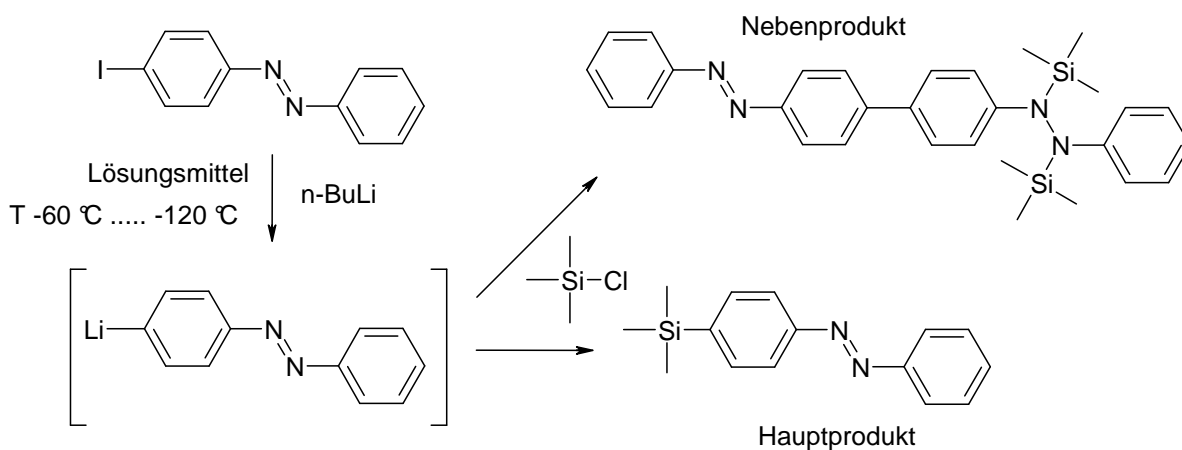


Abb. 3.2: Reaktionsschema der Haupt- und Nebenreaktion von 4-Lithioazobenzol.

Die beiden oben genannten Reaktionen laufen als Konkurrenzreaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ab. Die folgende Tabelle (3.2) zeigt die Produktverteilung der isolierten Produkte bei ausgewählten Reaktionstemperaturen und -zeiten. Da Tetrahydrofuran (THF) bei $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefriert, und in diesem Temperaturbereich die Kontrolle derselbigen sich sehr schwierig gestaltet, wurden diese Tieftemperaturreaktionen auch mit 2-Methyltetrahydrofuran (2Me-THF) als Lösungsmittel durchgeführt (Schmelzpt.: $-136\text{ }^{\circ}\text{C}$), um das zwischenzeitliche Erstarren des Reaktionsansatzes zu verhindern.

Tab. 3.2: Produktverteilung nach Reaktion von 4-Lithioazobenzol mit Chlortrimethylsilan: Variation der Temperatur, des Lösungsmittels und der Reaktionszeit (n.b. - nicht beobachtet).

Temp.	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Edukt (4)	Ausbeute (12)	Hydrazinderivat
-60 °C	THF	2 h	n.b.	≤ 12 %	50,3 %
-80 °C	THF	2 h	n.b.	48,8 %	≤ 16 %
-100 °C	THF	2 h	18,2 %	54,4 %	n.b.
-100 °C	THF	3 h	n.b.	71,0 %	n.b.
-80 °C	2Me-THF	2,5 h	17,7 %	69,5 %	n.b.
-100 °C	2Me-THF	3 h	3,5 %	73,7 %	n.b.
-120 °C	2Me-THF	3 h	≈ 80 %	≈ 20 %	n.b.

Wie in Tabelle 3.2 zu sehen, gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und der Produktverteilung. Während bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (-60 °C) das Hydrazinderivat (**13**) als Hauptprodukt gebildet wird, ist für die Bildung des eigentlich gewünschten Azobenzol-4-trimethylsilans (**12**) eine wesentlich niedrigere Temperatur erforderlich. Die Temperaturgrenze, unterhalb der die Bildungskinetik von (**13**) nicht mehr ausreichend ist, liegt irgendwo zwischen -80 und -100 °C. Das neben der Variation der Temperatur auch die Reaktionszeit eine große Rolle spielt, wird dadurch verdeutlicht, dass nach zwei Stunden (THF, -100 °C) noch immer eine beachtliche Menge des eingesetzten Eduktes 4-Iodazobenzol (**4**) isoliert werden konnte. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden konnte kein (**4**) mehr nachgewiesen werden. Die Entscheidung auf 2-Methyltetrahydrofuran (2Me-THF) als alternatives Lösungsmittel auszuweichen ergab sich aus der Notwendigkeit einer exakten Temperaturkontrolle. THF gefriert bei etwa -108 °C und bei zu starker Kühlung (bei Zugabe von flüssigem Stickstoff in das Kältebad) kommt es zur partiellen Verfestigung im Reaktionsansatz und somit zu einer Störung in der Homogenität. 2Me-THF ist auch bei -120 °C noch flüssig, relativ niederviskos und gewährleistet eine gute Homogenität. Durch die in der Tabelle aufgezeigten Bedingungen ergibt sich die Kombination 2Me-THF als Lösungsmittel und drei Stunden Reaktionszeit bei -100 °C als die am besten untersuchte für die durchzuführenden Synthesen.

3.1.4 Azobenzolderivate mit Trichlorsilylanker

Die geplanten Grundstrukturen der zur Bildung der SAMs angestrebten Azobenzolmoleküle, wurden durch eine modular aufgebaute Synthese erzeugt. Wie am Anfang der Aufgabenstellung beschrieben, haben wir die direkte Anbindung von Azobenzol an ein Siliziumsubstrat mit der Trichlorsilylhafeinheit bereits zusammen mit unserem Kooperationspartner realisiert. Allerdings bestand noch allerhand Klärungsbedarf bezüglich der Syntheseführung und der Substratpräparation, sowie einzelner Schichtparameter. Die Trichlorsilylgruppe wurde ausgewählt, da sie einerseits mit Substraten wie oberflächenoxidiertem Silizium, Glas, Quarz und ITO über eine Kondensationsreaktion mit den Oberflächenhydroxylgruppen angebunden werden kann, aber vor allem, da so eine stabile, kovalente Anbindung an den Untergrund möglich ist. Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt, sind es nur die 4-Iod-Derivate des Azobenzols, die als Prekursoren für die ankerfähigen Trichlorsilyl-Azobenzole genutzt werden können, deren Darstellung im Folgenden gezeigt ist (vgl. Abb. 3.3).

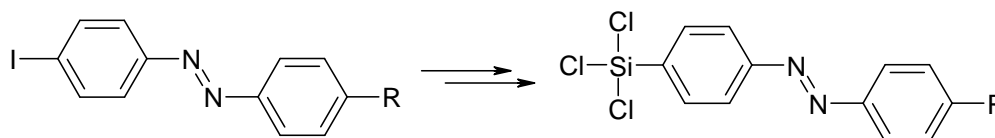
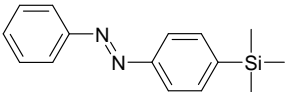
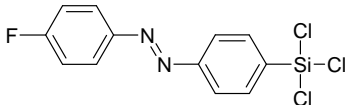
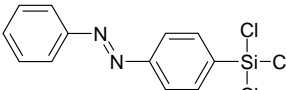
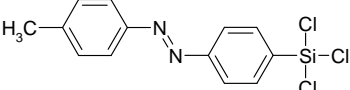


Abb. 3.3: Reaktionsschema von 4-Iodazobenzolen zu Azobenzoltrichlorsilanen. Wichtig ist hierbei die Einhaltung der Temperatur des Lithioazobenzols, welches oberhalb von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ merklich Nebenreaktionen eingeht.

Nachdem die erfolgversprechenste Reaktionsbedingung feststand (2Me-THF, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 Stunden), konnten die Synthesen der Derivate des Azobenzol-4-trichlorsilans in Angriff genommen werden. In der folgenden Tabelle (Tab. 3.3) sind die isolierten Produkte und Syntheserversuche hierzu vermerkt. Die Aufreinigung erfolgte via Sublimation bei einem statischen Vakuum (etwa 10^{-2} hPa) und $40\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur, über Nacht oder länger. „Statisches Vakuum“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Sublimationsapparatur einmal bei Raumtemperatur mit Unterdruck beaufschlagt wurde, und die Apparatur dann gasdicht verschlossen im Bad erwärmt wurde. Die Dichtheit und das Ausbleiben von Ausgasungen wurde durch gelegentliches Drehen des Hahnes festgestellt. Bei ständig geöffnetem Hahn ging zu viel Produkt verloren. Das sublimierte Produkt wurde nur noch in der Glove Box unter Inertgas gehandhabt. Zur Wägung

kleiner Mengen verwendet man wegen der statischen Aufladung in der Box zweckmäßig Wägeschälchen aus Aluminium.

Tab. 3.3: Tabelle mit den hergestellten 4-Silylderivaten des Azobenzols. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Reinsubstanzen. Verbindung **9** konnte in den Vorarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe mit einer Ausbeute von 23 % rein isoliert werden [40], die Verbindungen **12**, **15** und **14** waren bisher unbekannt. Während sich **14** bei der Sublimation zersetzt, konnte auch **15** nicht rein isoliert werden.

Nr.	Struktur	Ausbeute	Nr.	Struktur	Ausbeute
12		73,7 %	14		zers.
9		39,0 %	15		n.i.

Bei (**12**) und (**9**) sind die Ausbeuten der isolierten Reinstoffe angegeben, „zers.“ bedeutet bei (**14**) thermische Zersetzung bei der Sublimation zu einer schmutzig gelben, nicht charakterisierbaren Mischung. Die Verbindung (**15**) wurde nicht rein isoliert, ist wohl aber im Rohprodukt enthalten. (**12**) ist mit einem Schmelzpunkt zwischen -6 und -2 °C, neben dem erst kürzlich von Tanaka et al. beschriebenen Azobenzol-4-triethoxysilan [308], die einzige bei Raumtemperatur flüssige Verbindung des Azobenzols dieser Molmasse.

Darstellung via Azokuppung

Um ein Vorläufer-Azobenzolmolekül zu erzeugen, welches mit einer Trichlorsilyl-hafteinheit versehen werden kann, kann die Azokupplung [118, 309] zur Darstellung genutzt werden (vgl. Abb. 2.11). Hierbei startet man bei kommerziell erhältlichem 4-Brom- und 4-Iodbenzolamin. Allerdings wurde das für diese Arbeit verwendete 4-Iodbenzolamin überwiegend durch Iodierung von Benzolamin mit Benzyltrimethylammoniumdichloriodat(-1) nach Kajigaeshi et al. hergestellt, wie auch das Iodierungsreagenz selbst [310].

Das 4-Iodbenzolamin wird zuerst in sein Diazoniumsalz überführt. Dazu löst man es in heißer, verdünnter Salzsäure unter kräftigem Rühren auf und kühlt es sogleich im Eisbad ab, wobei eine feine Suspension entsteht. Durch Zugabe der entsprechenden Menge Natriumnitritlösung in diese eisgekühlte Suspension erzeugt man das Diazoniumsalz. Es ist wichtig, überschüssiges Nitrit im Anschluss durch Harnstoff zu zerstören, da ansonsten die Ausbeute stark gemindert werden kann. Durch Zugabe einer Kupplungskomponente (Phenole oder Benzolamine) zur gut gerührten Diazoniumsalzlösung entsteht dann unter Azokupplung, einer S_E -Reaktion am Aromaten, das Azobenzolderivat. In dieser Arbeit sind so 4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**), 4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (**17**) und 4-Iod-4'-[4-(N,N-dimethylamino)naphthyl]azobenzol (**40**) synthetisiert worden (siehe Tabelle 3.4). Für (**40**) wurde eine Synthesevariante nach Bamberger und Schieffelin angewendet [311].

Tab. 3.4: Tabelle mit den direkt via Azokupplung hergestellten unsymmetrischen Azobenzolen.

Nr.	Struktur	Ausbeute
16		78 % (65 % [312])
17		73 %
40		82 % (neu)

Das 4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**) ist eine wichtige, nicht kommerziell erhältliche Ausgangsverbindung für eine ganze Reihe weiterer Verbindungen in dieser Arbeit (siehe Tabelle 3.8). Während (**16**) mit größerer Ausbeute als in Lit. [312] dargestellt und isoliert werden konnte, können diesbezüglich für (**17**) keine Angaben gemacht werden, weil in der Literatur keine Vergleichsdaten zu finden waren, obgleich die Verbindung schon länger bekannt ist [313].

Darstellung via Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation

Durch die von Baeyer entdeckte Nitrosokupplung, unter Zuhilfenahme der Ausarbeitungen von Mills und Bamberger [122–124], sind Azobenzole darstellbar, die nicht über die Azokupplung allein zugänglich sind. Diese Kondensationsreaktion spielt in diesem Abschnitt, für die Synthese von Azobenzolen die weder Sauerstoff noch Stickstoff in 4'-Position enthalten, eine enorm wichtige Rolle. Ausgegangen wird von kommerziell erhältlichem 4-Brom- oder 4-Iodnitrobenzol. Nach Erzeugung der entsprechenden Nitrosobenzole (**19** und **2**) werden diese mit einem Benzolamin zu einem Azobenzol kondensiert (vgl. Abb. 2.11, Mitte, sowie Abb. 2.15). Die Darstellung der Nitrosobenzole findet sich in Kapitel 3.1.4. Den Vorstellungen nach wird das zuvor protonierte Nitrosobenzol durch den elektrophilen Stickstoff des Benzolamins unter Bildung der

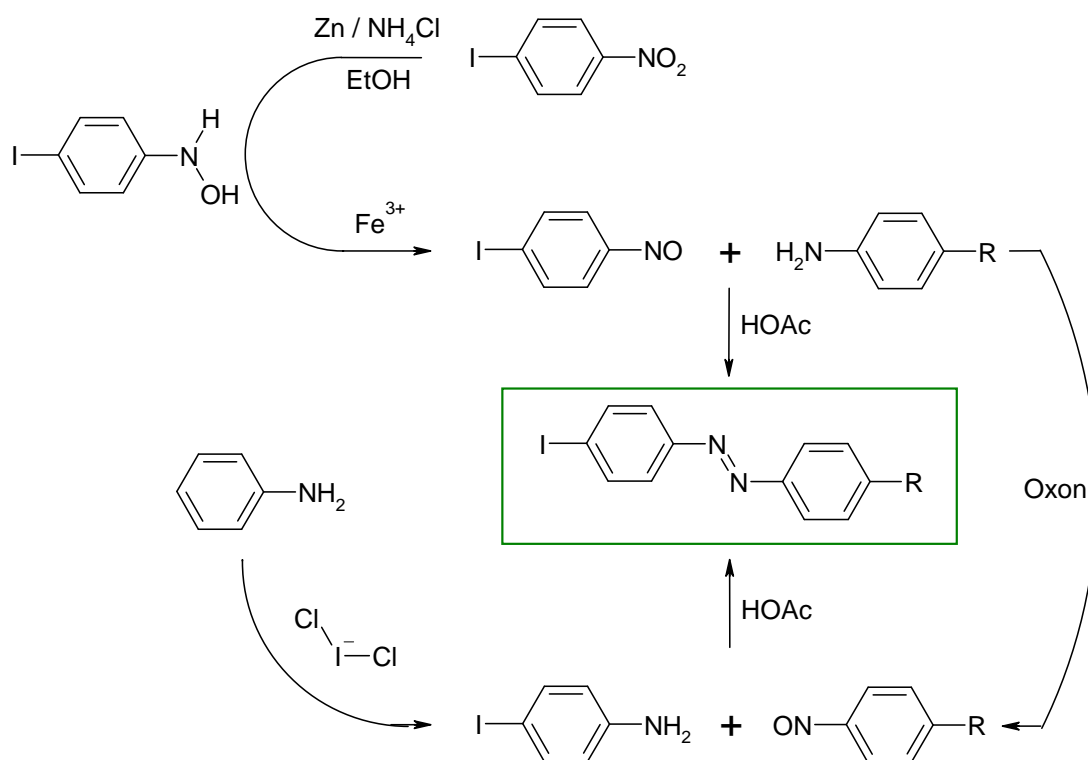
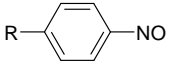
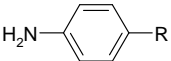
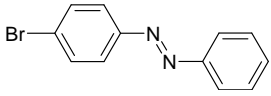
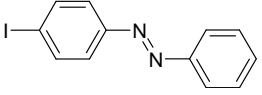
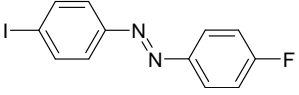
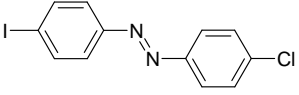
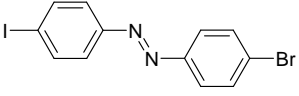
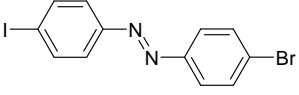
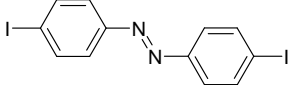


Abb. 3.4: Reaktionsschema von 4-Iodazobenzolderivaten, die nicht durch Kupplung mit Diazoniumsalzen zugänglich sind ($R \neq N/O$).

N-N-Bindung attackiert. Nach Umlagerung eines Protons wird Wasser abkondensiert und das Molekül deprotoniert zum Azobenzol. Kinetischen Untersuchungen zufolge ist

die Addition des Nitrosobenzols an das Benzolamin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion [125, 126]. Es ist zu erwarten, dass Substituenten, die die Elektronendichte im Benzolamin erhöhen, ebenso wie Substituenten, die die Elektronendichte der Nitrosobenzols vermindern, die Reaktion beschleunigen. Ist das Benzolamin jedoch so stark basisch, dass es durch die Essigsäure überwiegend in seiner protonierten Form vorliegt, was durch die positive Ladung eine Verminderung der

Tab. 3.5: Erste Tabelle mit den via Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation hergestellten Azobenzolen. In dieser Tabelle sind die Azobenzole mit Halogensubstitution enthalten. Die mit (x) markierten Verbindungen sind schon bekannt, aber wurden nach eigenem Kenntnisstand bisher nicht durch Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation hergestellt.

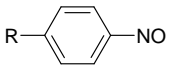
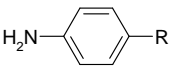
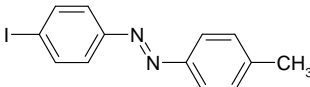
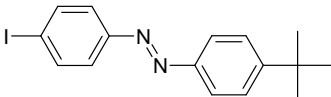
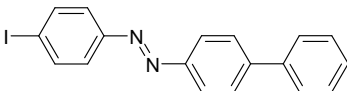
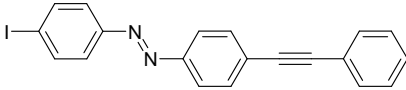
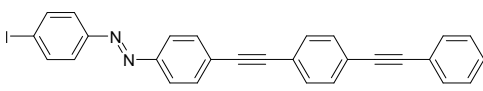
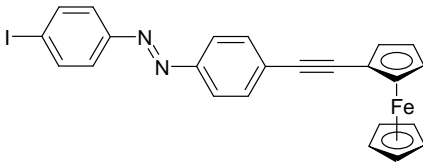
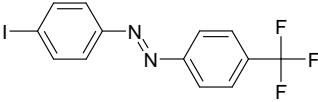
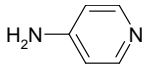
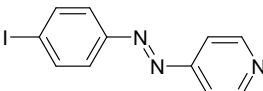
Nitrosobenzol 	Benzolamin 	Produkt	Nr.	Ausbeute
R = H	R = Br		(10)	73 % (x)
R = H	R = I		(4)	85 % (85 % [314])
R = I	R = F		(20)	77 %
R = I	R = Cl		(21)	91 % (neu)
R = I	R = Br		(11)	90 % (x)
R = Br	R = I		(11)	84 % (93 % [314])
R = I	R = I		(7)	97 % (x)

Elektronendichte am Stickstoff bedeutet, so läuft die Reaktion entsprechend schlechter ab [123]. Die ersten beschriebenen Darstellungen von 4-Iodazobenzolderivaten auf diesem Weg stammen um 1900 von Bamberger [124] und Ham [127]. Für die vorlie-

gende Arbeit war diese Reaktion äußerst wertvoll, wie aus den Tabellen 3.5 und 3.6 hervorgeht (Abb. 3.4).

Die Verbindungen aus Tabelle 3.5 wurden aus mehreren Gründen synthetisiert und sollten auch verschiedenen Anwendungen zugeführt werden. So diente vor allem (4) dazu, die optimalen Bedingungen für die Synthese der Trichlorsilyl-substituierten Azobenzole, hier (9), auszuloten. Für die vorliegende Arbeit wurden etwa 25 g (4) hergestellt, charakterisiert und wiederum umgesetzt. (10) und (4) wurden zusammen in Experimenten eingesetzt, in denen die Reaktivitäten der Halogensubstituenten miteinander verglichen werden sollten (vgl. Kapitel 3.1.2). Die 4,4'-Dihalogenazobenzole (11) und (7) sollten ursprünglich eingesetzt werden, um unsymmetrische, teilhalogenierte Azobenzole zu erzeugen, welche als unmittelbare Vorstufe zu denen mit einer Trichlorsilylankergruppe funktionalisierten Azobenzolen umgesetzt werden sollten, was leider so nicht gelang (vgl. Vorversuche 1 und 2). Mit den Verbindungen (20), (21), (11) und (7) sollte außerdem eine Reihe zur Verfügung stehen, anhand derer der Einfluss des Halogens auf die Oberflächeneigenschaften und das Schaltverhalten untersucht werden könnte. Hierzu müsste zuerst einmal für das synthetisierte 4'-Fluorazobenzol-4-trichlorsilan (14), welches zu hydrophoberen Schichten führen sollte als das unsubstituierte Azobenzol-4-trichlorsilan (9), nach einer anderen Aufreinigungsmethode gesucht werden, da die Sublimation nicht das gewünschte Ergebnis geliefert hat. Das 4,4'-Diodazobenzol (7) konnte unter Anwendung der „besten“ Reaktionsbedingungen nicht in das 4'-Iodazobenzol-4-trichlorsilans überführt werden, da die Löslichkeit von (7) bei den angegebenen Temperaturen weder in THF noch in 2Me-THF ausreichend ist.

Tab. 3.6: Zweite Tabelle mit den via Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation hergestellten Azobenzolen. In dieser Tabelle sind die Azobenzole mit einem Kohlenstoff-enthaltenden Substituenten in 4'-Position abgebildet. Die mit (x) markierten Verbindungen sind schon bekannt, aber wurden nach eigenem Kenntnisstand bisher nicht durch Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation hergestellt.

Nitrosobenzol 	Benzolamin 	Produkt	Nr.	Ausbeute
R = I	R = Me		(22)	89 % (x)
R = I	R = tBu		(23)	96 % (neu)
R = I	R = Ph		(24)	97 % (neu)
R = I	R = EPh		(25)	62 % (neu)
R = I	R = EPhEPh		(26)	77 % (neu)
R = I	R = EFc		(27)	32 % (neu)
R = I	R = CF ₃		(28)	84 % (x)
R = I			(29)	63 %

Durch die Modifikation des Azobenzols mit funktionellen Gruppen, die direkt über C-Atome gebunden sind, sollten sich insbesondere bei der Verwendung von ungesättigten Systemen Moleküle erzeugen lassen, die elektronische Informationen vom Substrat bis in die Molekülspitze weitergeben können, und dies in Abhängigkeit vom Isomerisierungszustand. Zu diesen Azobenzolderivaten zählen (24), (25), (26) und (27), wobei letzteres sogar mit einer Gruppe ausgestattet ist, dem Ferrocenyl-Rest (Fc), welche in ihrem Oxidationszustand zwischen Fc^0 und Fc^+ elektronisch geschaltet werden kann. Inwieweit solche Systeme zur Speicherung von Daten von Interesse sein könnten, sei hier nicht weiter diskutiert. Das die „Mutter aller Azomonolagen“, also das System aus einem auf Silizium via Silikat-verankertem Azobenzol, durch Belichtung in ihrem Benetzungsverhalten verändert werden kann, wird später (in Kapitel 3.2) besprochen. An dieser Stelle sei nur schon mal erwähnt, dass vor allem mit (28) als Vorläufer die lichtinduzierte Änderung der Oberflächenenergie, bedingt durch die hydrophobe CF_3 -Gruppe, den größten Betrag haben sollte. Auch (22) und (23) sollten hier, bedingt durch ihre Alkylreste, eine größere Änderung zeigen, als (4). Mit (29) wird ein weiteres Feld erschlossen, da es in der Lage sein sollte, durch die Isomerisierung in die *Z*-Form auf der Oberfläche Metallkationen zu binden. Zudem könnte in diesem Fall die Oberflächenenergie der *E*-Form größer sein, als die der *Z*-Form, da die Pyridineinheit Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann. Die Verbindungen (24) und (26) zeigten leider eine nur geringe Löslichkeit in den für die Metallierung wichtigen Lösungsmitteln THF und 2Me-THF. Diese lassen sich also wahrscheinlich nicht auf dem erarbeiteten Weg in die entsprechenden Trichlorosilane überführen. Konkrete Versuche mit (24) waren ohne Erfolg.

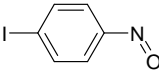
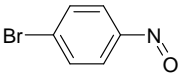
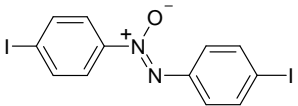
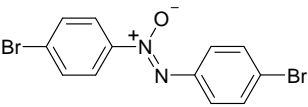
Darstellung der Nitrosobenzole

Dass die Reduktion von Nitrobenzol zu Hydroxylaminderivaten führt, welche in schwach saurer Lösung durch Eisen(III)-Ionen zu Nitrosobenzolen oxidiert werden können, ist vor allem durch die Arbeiten von Bamberger bekannt [124,127]. Armstrong hat die von Caro [131] gefundene Möglichkeit der oxidativen Darstellung von Nitrosobenzolen, ausgehend von Benzolaminen (durch Oxidation mit sog. Oxon), eingehend untersucht und die Reaktionsbedingungen beschrieben [132]. Eine ausführliche Übersicht über die Nitrosokondensation, die hier unsymmetrisch substituierte 4-Iodazobenzole liefert, findet sich in der Literatur [122–127].

Die Synthese der Nitrosobenzole (2) mit Iod und (19) mit Brom in 4-Position, die

in dieser Arbeit Anwendung gefunden hat, folgt im wesentlichen den Vorschriften von Bamberger [129] und Ham [127]. Zunächst wird unter Rückflussbedingungen das in Alkohol (Ethanol oder 1-Propanol) gelöste 4-Iod- bzw. 4-Brom-1-nitrobenzol zu dem entsprechenden Hydroxylamin (**3**) oder (**30**) durch Zinkstaub reduziert, um dann, ohne isoliert zu werden, durch Oxidation mit Eisen(III)-Ionen die Nitrosobenzole (**2**) und (**19**) zu erhalten. Die Aufarbeitung erfolgt dann durch Sublimation (siehe auch Tabelle 3.7). Da bei der Reduktion der Nitrobenzole auch die Benzolamine gebildet werden, und diese, wie auch die Phenylhydroxylamine, mit den Nitrosobenzolen kondensieren können, enthält der Sublimationsrückstand stets eine Mischung dieser beiden Verbindungen. Durch säulenchromatographische Reinigung ließ sich beispielsweise aus einem Ansatz der Darstellung von (**2**) eine orangefarbene Mischung isolieren, welche 4,4'-Diiodazobenzol (**7**) und 4,4'-Diiodazoxybenzol (**31**) im molaren Verhältnis von etwa 55 zu 45¹ enthält. Die Bestimmung der „Verunreinigung“ (**31**) via Schmelzpunkt ist nicht genau genug. Während reines (**7**) bei etwa 236 (±4) °C schmilzt, schmilzt die (fast 1:1)-Mischung um 225 (±2) °C. Reines (**31**) hingegen hat einen Schmelzpunkt von 209 (±1) °C.

Tab. 3.7: Hergestellte Nitroso- und Azoxybenzole nach Vorschriften von Bamberger [129] und Ham [127].

Nr.	Struktur	Ausbeute	Aussehen
2		34 %	grün
19		57 %	blassgelb
31		n.b.	orangerot
33		n.b.	orangerot

¹Bestimmt durch das Integrationsverhältnis aus dem ¹H-NMR-Spektrum

Im Unterschied zur Reinigung von (2) durch Sublimation kann die Reinigung von (19) durch Umfällen geschehen. Zu diesem Zweck suspendiert man das Rohprodukt in warmem Eisessig, filtriert und gießt dann die grüne Lösung in etwa die zehnfache Menge Eiswasser. Das Produkt wird nahezu NMR-rein erhalten und kann abfiltriert und getrocknet werden. Auch hier enthält der Rückstand eine Mischung aus den in Eisessig schwer löslichen Verbindungen (6) und (33).

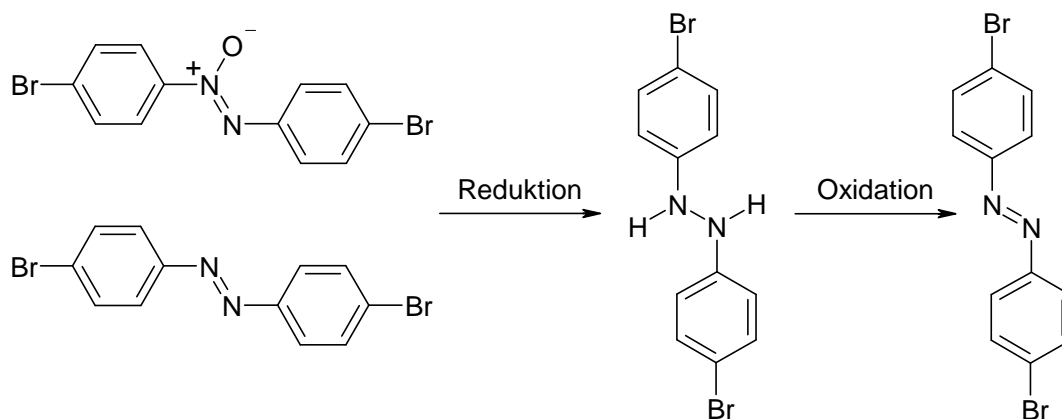


Abb. 3.5: Eine Mischung aus 4,4'-Dibromazoxy- (33) und 4,4'-Dibromazobenzol (6) lässt sich über den Umweg über das 1,2-Diphenylhydrazinderivat (32) in reines (6) umwandeln.

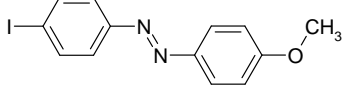
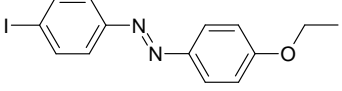
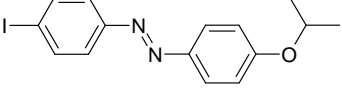
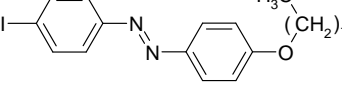
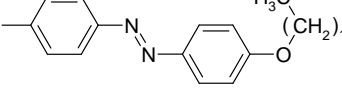
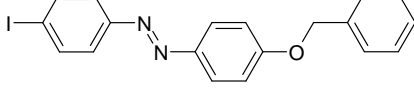
Da mit den Mischungen aus Azo- und Azoxybenzolen nicht direkt weitergearbeitet wurde, diese Mischungen aber bei den Synthesen der Nitrosobenzole stets in unterschiedlichen Mengen und Zusammensetzungen anfielen, wurde nach einer Möglichkeit der Weiterverarbeitung gesucht. Eine selektive und wenig aufwendige Reduktion der Azoxy-Komponente in ein Azobenzolderivat wurde nicht direkt gefunden, aber es ist möglich, das Gemisch komplett in das 1,2-Diphenylhydrazinderivat zu überführen, um dieses anschließend quantitativ zum Azobenzol zu oxidieren (vgl. Abb. 3.5). Die Reaktion wurde für die Mischung der Dibrom-Derivate exemplarisch angewendet. Reduziert wurde mit Zinkstaub in siedendem 1-Propanol. Man erhält hierbei quantitativ das 1,2-Diphenylhydrazinderivat (32) in Form eines fast farblosen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von $127 (\pm 1,5) ^\circ\text{C}$. Durch Oxidation des in Aceton gelösten (32) durch essigsäure Eisen(III)-chloridlösung erhält man schließlich rein und in fast 95 % Ausbeute das Produkt (6) vom Schmelzpunkt $207,5 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ als orangefarbene Kristalle.

Diese Reaktion ist auch auf die Mischung der Iodderivate anwendbar.

Alkylierung von 4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**)

4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**) ist zwar nicht kommerziell erhältlich, kann aber leicht über die Azokupplung aus 4-Iodbenzolamin und Phenol dargestellt werden. Wegen der großen Acidität der OH-Gruppe ist es aber nicht möglich (**16**) direkt einem Halogen-Metall-Austausch zu unterziehen um damit ankerfähige Moleküle vom Typ des Azobenzol-4-trichlorsilans (**9**) zu synthetisieren. Durch O-Alkylierung, einer Reaktion im Sinne der Williamsonschen Ethersynthese, lässt sich die OH-Gruppe leicht in eine OR-Gruppe umwandeln. Die so auf einfachem Weg erhaltenen Verbindungen können mit diversen Alkylketten versehen sein, welche einfach nur lang sind, wie Octyl- und Dodecylgruppen, welche potenziell für flüssigkristalline Anwendungen im Raum stehen, oder besonders sperrig sind, wie Isopropyl- oder Benzylgruppen. In jedem Fall erfolgt die Darstellung der O-alkylierten Derivate von (**16**) in Anlehnung an eine Vorschrift von Michrowska et al. [315]. Die Verwendung von Cäsiumcarbonat als Hilfsreagenz geht zurück auf Arbeiten von Salvatore et al. [316]. Boden et al. [317] haben auf ähnlichem Wege Hydroxyazobenzole alkyliert. Durch den Alkylierungsgrad mit linearen n-Alkylketten lässt sich die Polarität der Kopfgruppe einstellen, so wie auch durch verzweigte Alkylreste. In der folgenden Tabelle (Tab. 3.8) sind die synthetisierten Verbindungen abgebildet.

Tab. 3.8: Tabelle der 4-Iodazobenzole, die durch Alkylierung von 4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**) dargestellt wurden. Die mit (x) markierten Verbindungen sind schon bekannt, wurden aber nach eigenem Kenntnisstand bisher nicht durch Alkylierung von 4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**) hergestellt.

Nr.	Struktur	Ausbeute
34		96 % (x)
35		94 % (neu)
36		88 % (neu)
37		72 % (neu)
38		69 % (neu)
39		95 % (neu)

Weitere Reaktionen zu 4-Iodazobenzol (**4**)

An dieser Stelle soll der zweite Synthesepfad zur Darstellung von (**4**), ausgehend von zuvor dargestelltem 4-Aminoazobenzol (**41**) aufgezeigt werden. Generell sind über die **Sandmeyerreaktion**, welche 1884 von Sandmeyer erarbeitet wurde [117], auch diverse Iodaromaten darstellbar. In diesem Fall (**4**) folgt die Durchführung in wesentlichen Teilen einer Variante von Fertsch und Heubach [116]. Zuerst wurde (**41**) unter den üblichen Bedingungen diazotiert [120, 309], allerdings nicht in reiner wässriger Säure, sondern unter Zusatz eines Lösungsmittels (1,4-Dioxan), das dafür Sorge trägt, dass das gesamte Edukt in Lösung geht. Nach der Diazotierung und der Zerstörung der letzten Nitrite wird Ammoniumiodid im Überschuss, aber in kleinen Portionen zugesetzt,

und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzem Aufkochen, Extraktion mit Hexan und Filtration über Kieselgel erhält man relativ reines (4) vom Schmelzpunkt 105-106 °C mit einer Ausbeute von 52,5 %. Dem gegenüber stehen knapp 24 % Ausbeute bei derselben Reaktion, durchgeführt von Nölting und Werner im Jahre 1890 [116]. Der Unterschied könnte durch das 1,4-Dioxan hervorgerufen worden sein, was allerdings nicht verifiziert wurde.

Iodaromaten lassen sich in der chemischen Synthese aber auch durch die Entfernung sogenannter Schutzgruppen erzeugen, beispielsweise durch die Entfernung einer Trimethylsilylschutzgruppe. Die Reaktionsführung ist dabei denkbar einfach. Konkret wurde Azobenzol-4-trimethylsilan (12) in Dichlormethan gelöst, mit Iodmonochlorid versetzt, wenige Stunden gerührt, mit Wasser versetzt und nach Lösen in Hexan durch Kieselgel filtriert. Auf diesem Weg konnte (4) fast quantitativ erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag knapp unter 105 °C, denn das Produkt war mit einer kleinen Menge (12) verunreinigt. Eine Optimierung dieser Reaktion, welche durch Felix [135,136] und Wilbur [137] um 1980 erstmalig beschrieben wurde, wurde nicht vorgenommen. Dennoch ist die **Iododesilylierung**, deren Name an die Protodesilylierung angelehnt ist, sicherlich eine hilfreiche Reaktion zur Darstellung von Iodaromaten.

In der folgenden Tabelle (Tab 3.9) sind die Resultate der drei Synthesepfade zur Darstellung von (4) nebeneinander gestellt. Die erzielten Ausbeuten lassen aber keine direkten Rückschlüsse darauf zu, wie sehr die Reaktion geeignet ist.

Tab. 3.9: Gegenüberstellung der Synthesepfade zur Darstellung von 4-Iodazobenzol (4).

Synthesepfad	Ausbeute	Schmelzpunkt	Bewertung
1. Nitrosokondensation	85 %	106,5 °C	Königsweg
2. Sandmeyerreaktion	52,5 %	105-106 °C	ökonomisch
3. Iododesilylierung	95 %	104-105 °C	akademisch

Die Reaktion unter Nr. 1 ist der „Königsweg“ weil sich durch die Nitrosokondensation wirklich viele 4-Iodazobenzole baukastenartig synthetisieren lassen und in hoher Qualität erzeugt werden können. Enthaltene Nebenprodukte lassen sich leicht abtrennen. Die Sandmeyerreaktion (2.) ist am kostengünstigsten, da sowohl 4-Aminoazobenzol (41) als auch Natriumnitrit kommerziell erhältlich sind. Auch sind sie wesentlich günstiger als Nitrosobenzol und 4-Iodbenzylamin. Der geringe Preis rechtfertigt auch den etwas höheren Aufwand und die geringere Ausbeute. Die Iododesilylierung ist insofern

nur von akademischem Interesse, da das hier umgesetzte Azobenzol-4-trimethylsilan (**12**) aus Gründen der Rückgewinnung wieder zu (**4**) umgesetzt wurde, aus dem es einst erzeugt wurde.

3.1.5 Azobenzolderivate mit Anker auf Schwefelbasis

Für die Darstellung von SAMs auf dem wahrscheinlich wichtigsten Substrat, dem Gold, werden vor allem schwefelhaltige Ankergruppen verwendet. Neben den Thiolen sind die Disulfide die wichtigsten Ankergruppen dieser Art (mehr dazu, siehe Kapitel 2.2.7). Sicherlich ist es auch möglich, vom 4-Lithioazobenzol, welches wie gezeigt aus (**4**) darstellbar ist, durch ein elektrophiles Reagenz wie dem Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) zu einem zweifach Azobenzol-substituierten Disulfid zu gelangen, aber dieser Weg stände in keinem Verhältnis zum Aufwand. Stattdessen lässt sich das Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) ganz einfach, ausgehend vom wohlfeilen 4-Aminobenzolthiol und Nitrosobenzol darstellen. Die wichtige Zwischenverbindung ist das durch Luftoxidation von 4-Aminobenzolthiol in Kalilauge erzeugte 4,4'-Dithiobisbenzolamin (**50**). Die verwendete Vorschrift stammt von Fuhr und Fenske und liefert das Produkt mit einer Ausbeute von etwa 92% [318]. Von (**50**) ausgehend wurden dann noch weitere Bis(4-azobenzol)disulfide über die Nitrosokondensation und die Azokupplung mit N,N-Dimethylbenzolamin synthetisiert. Eine Auflistung der so dargestellten Disulfide zeigt Tabelle 3.10.

Tab. 3.10: Dargestellte Bis(4-azobenzol)disulfide im Überblick. Die mit (x) markierten Verbindungen sind schon bekannt, aber wurden nach eigenem Kenntnisstand bisher nicht durch Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation hergestellt.

Nr.	Struktur	Ausbeute
51		62 % (x)
53		49 % (neu)
54		82 % (x)

Die Disulfide (**51**) und (**54**) besitzen eine so gute Löslichkeit in Ethanol und Toluol, dass sie direkt zur Präparation von SAMs auf Gold eingesetzt werden können. Zudem sind sie völlig unkritisch an Luft handhabbar. Einzig die Lagerung von (**54**) in verdünnter Lösung, bei Zutritt von Licht und Luft, ist kritisch, da es hier binnen weniger Tage zu einer Verfärbung, also einer Umwandlung und somit zu einer Verunreinigung der Verbindung kommt. Die Löslichkeit von (**53**) ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr gering. Es lässt sich aus siedendem 1,4-Dioxan umkristallisieren. Allerdings könnte die Löslichkeit in Ethanol und Toluol (schwache Gelbfärbung) gerade ausreichend sein, um einen SAM zu präparieren. Weitere Synthesen von Bis(4-azobenzol)disulfiden, welche unmittelbar über eine Thiolatfunktion an Gold gebunden werden können, wurden nicht weiter untersucht, um eine klare Abgrenzung zur Doktorarbeit von Frauke Bretthauer [251] aufrecht zu erhalten.

Für Experimente mit unserem Kooperationspartner Dr. Weidner aus Heidelberg wurde außer dem Disulfid (**51**) auch seine reduzierte Form, das Azobenzol-4-thiol (**52**) her-

gestellt. Die Synthese durch Reduktion des Disulfids mit Glucose in alkalischer Lösung wurde nach der Vorschrift von Ohlsson et al. durchgeführt [319]. Glucose ist hier ein Reduktionsmittel, welches zwar die Disulfidbrücke zu reduzieren vermag, jedoch nicht die Azogruppe zum Hydrazin. Da (52) relativ oxidationsempfindlich ist, muss die Aufarbeitung schnell gehen und die wässrige Säure sollte gut entgast sein. Die Ausbeute der Reaktion lag mit 33% sieben Prozentpunkte unter der in der Literatur angegebenen. Eine Darstellung des Thiols analog der Nitrosokondensation mit einfachem Nitrosobenzol und 4-Aminobenzolthiol gelingt auch unter Abwesenheit von Luftsauerstoff nicht. Auf diesem Weg wurden stets nur orangebraune, nicht näher definierte Mischungen erhalten, welche sich auch chromatographisch nicht auftrennen ließen.

3.1.6 Röntgenstrukturanalysen einiger Azobenzolderivate

Von einigen der dargestellten Verbindungen gelang es Kristalle zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In den meisten Fällen wurden die NMR-Proben, in denen die Verbindungen häufig in CDCl_3 gelöst vorlagen, durch langsame Verdunstung zur Kristallisation gebracht. Vor allem bei den Azobenzolderivaten, die nicht über Substituenten verfügen, welche zu sterischen oder attraktiven Wechselwirkungen fähig sind, wurden starke Fehlordnungen im Kristall beobachtet. Schon bei symmetrischer Substitution kann es, wie in Abbildung 3.6 skizziert, durch Kristallisation in zwei verschiedenen Ausrichtungen, zu starker Fehlordnung kommen. Die Ellipsoide der Stickstoffatome haben hier eine große Lageunsicherheit.

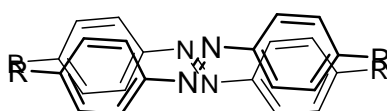


Abb. 3.6: Fehlordnung eines symmetrisch substituierten Azobenzols.

Dieses Phänomen tritt sogar stärker in Erscheinung, wenn das Azobenzol unsymmetrisch mit z.B. Halogensubstituenten versehen ist, da diese zusätzlich statistisch verteilt, mal auf der einen oder der anderen Seite lokalisiert sein können. Ein weiterer Punkt, der zu Fehlordnungen in Azobenzolkristallen führt, ist ihre Planarität. Ähnlich wie Backsteine, die entweder in geraden Reihen gestapelt werden können, oder auch

beliebig versetzt eine Mauer bilden (vgl. Abbildung 3.7), wachsen Azobenzolmoleküle zu einem Kristall. Je nachdem wie stark diese Versetzung in Erscheinung tritt, entstehen Kristalle mit sehr großen Elementarzellen, die auch so groß werden können, dass der Kristall nicht mehr messbar ist. Insbesondere bei Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) ist dieses Phänomen zu beobachten gewesen.

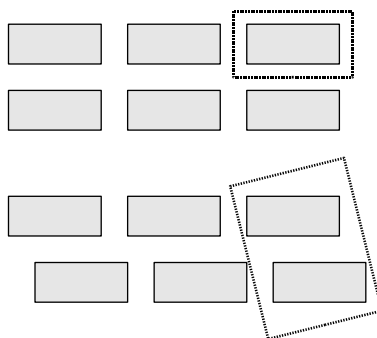


Abb. 3.7: Eine Backsteinmauer als Veranschaulichung der Elementarzelle. Jeder einzelne Stein symbolisiert ein Molekül in der (umrandeten) Elementarzelle, welche durch einen Versatz der Molekülreihen größer wird.

Im Anhang B „Kristallstrukturtabellen“ auf Seite 178 ff. sind alle wichtigen Moleküle, mit denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, mit Angabe der Tabellen und Kristallstrukturparameter, sowie einer Abbildung der Struktur, verzeichnet.

Eine der wenigen Verbindungen, die nicht wie oben beschrieben mehr oder weniger ungeordnet kristallisiert, ist das 4-Iod-4'-methoxyazobenzol (**34**). Hier liegen im Kristall die Moleküle stets mit dem Sauerstoffatom des einen gegenüber dem Iodatome des nächsten Moleküls. Der Iod-Sauerstoffabstand beträgt gerade mal 3,16 Å. Das Hydrazin-Biphenyl-Derivat 1-[4-[4-(Phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**13**) konnte zudem nur über seine Kristallstruktur zweifelsfrei identifiziert werden.

3.1.7 Absorption und Isomerisierung in Lösung

Nach der Synthese der Verbindungen, und nachdem bereits in der Einführung über die Isomerisierung von Azobenzol berichtet wurde, wurden diese Experimente noch einmal mit dem eigenen Equipment wiederholt, um die Brauchbarkeit desselben für das Vorhaben zu prüfen. Die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung von reinem Azobenzol wurde bereits in Abbildung 2.9 gezeigt, welche der Übersicht halber hier (Abb. 3.8) wiederholt abgebildet ist.

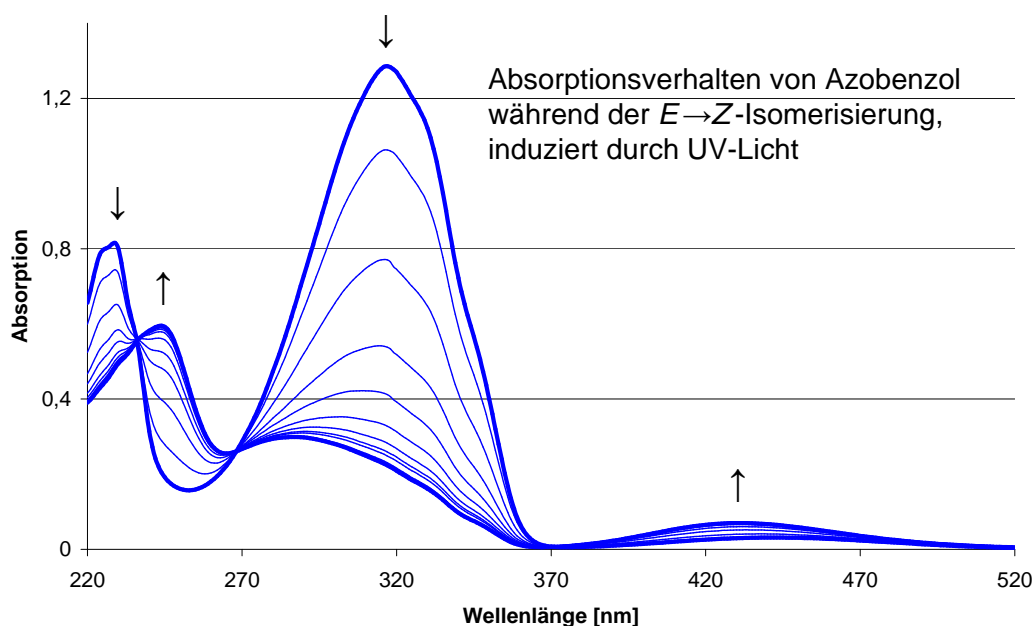


Abb. 3.8: Verschiebung im Absorptionsspektrum von E -Azobenzol durch Bestrahlung.

Für das erste Absorptionsspektrum von reinem E -Azobenzol wurde (**1a**) nach säulenchromatographischer Reinigung in Acetonitril gelöst und sofort in eine lichtdichte Box verbracht. Die Konzentration des gelösten (**1a**) betrug $60 \mu\text{mol/l}$. Das Lösungsmittel war Acetonitril, da es auch in deuterierter Form zur Verfügung stand und somit der Grad der Isomerisierung NMR-spektroskopisch bestimmt werden konnte. Unmittelbar vor Aufnahme des UV/vis-Spektrums wurde die Messlösung in eine 10-mm-Quarzküvette gefüllt. Dieses erste Spektrum, welches durch reines E -Azobenzol erzeugt wurde, ist das obere mit dem absoluten Maximum bei 316 nm. Zur Bestrahlung wurde die gefüllte Küvette für die angegebene Zeit (siehe Tabelle 3.11) unmittelbar vor das Fenster der UV-Lampe gestellt, um eine maximale Strahlungsleistung absorbieren zu

können. Das Vorhandensein isosbestischer Punkte bei $\lambda = 236$ nm, 268 nm und 371 nm ist ein weiteres Indiz für die Reversibilität der $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung. Die Absorption der gebildeten Z -Form nimmt hier in dem Maße zu (oder ab), wie die der verschwindenden E -Form ab- (oder zu-)nimmt.

Tab. 3.11: $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung, Bestrahlungszeiten und Absorptionswerte bei gegebener Wellenlänge. Die Werte wurden so gewählt, dass sie in etwa den Absorptionsmaxima der Einzelverbindungen entsprechen.

Strahldauer	Abs. 430 nm	Abs. 316 nm
0 Sek.	0,030	1,284
30 Sek.	0,040	1,063
90 Sek.	0,051	0,771
150 Sek.	0,060	0,540
210 Sek.	0,066	0,415
270 Sek.	0,069	0,332
330 Sek.	0,071	0,287
390 Sek.	0,071	0,263
450 Sek.	0,072	0,253
600 Sek.	0,072	0,235
1200 Sek.	0,071	0,227
1800 Sek.	0,071	0,228

Dass die Werte gegen Ende, also bei verlängerter Bestrahlungszeit in Sättigung gehen, zeigt an, dass nach gut zehn Minuten das photostationäre Gleichgewicht erreicht wird. NMR-spektrometrische Messungen haben gezeigt, dass in diesem Zustand E - und Z -Azobenzol etwa im Verhältnis von eins zu eins vorliegen (vgl. Abb. 3.9).

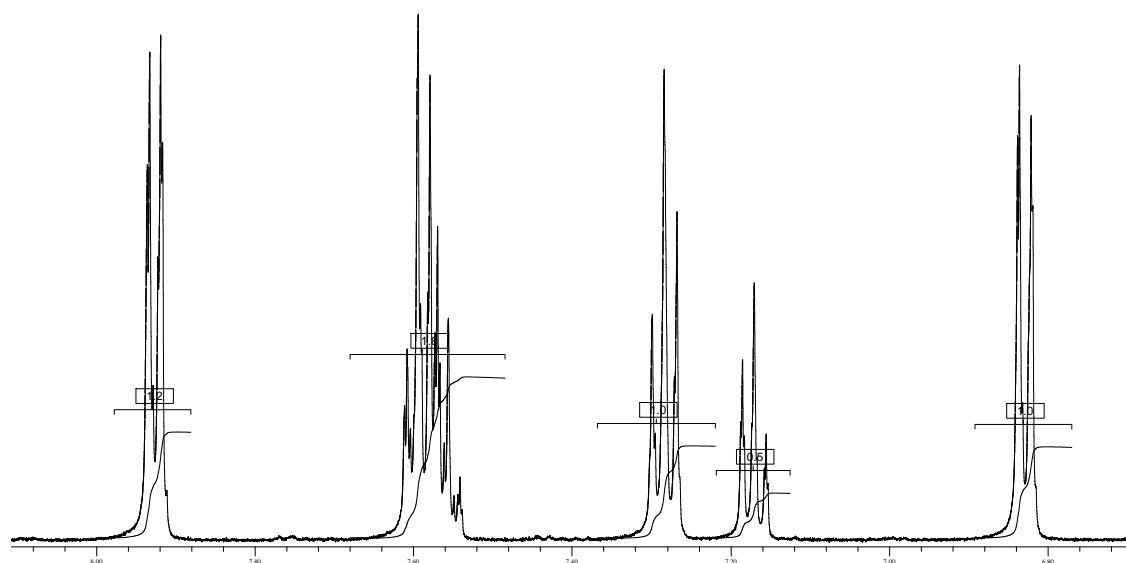


Abb. 3.9: NMR-Spektrum von (1) in Acetonitril im photostationären Gleichgewicht.

Aus Abbildung 3.9 kann zudem die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale für die beiden Azobenzolisomere, gelöst in CD_3CN , getroffen werden. Die Signale unterhalb von 7,40 ppm gehören zum *Z*-Azobenzol (6,83 m 4H, arom. $\text{C}^{2,6,2',6'}\underline{\text{H}}$; 7,17 m 2H, arom. $\text{C}^{4,4'}\underline{\text{H}}$; 7,29 m 4H, arom. $\text{C}^{3,5,3',5'}\underline{\text{H}}$), die darüber gehören zum *E*-Isomer (7,59 m, 6 H, arom. $\text{C}^{2,3,5,2',3',5'}\underline{\text{H}}$; 7,93 m, 4H, arom. $\text{C}^{2,6,2',6'}\underline{\text{H}}$). Das 6 H-Multiplett bei 7,59 ppm ist in CDCl_3 aufgelöst (vgl. Seite 121).

Auch von den Verbindungen Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) und dem 4-Bromderivat (**53**) wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.10 gegenübergestellt. Im Vergleich zum unsubstituierten *E*-Azobenzol ($\lambda_{\text{max}} = 317 \text{ nm}$) ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des unsubstituierten Disulfids (**51**) um 35 nm bathochrom verschoben, bei dem 4-Bromderivat (**53**) sogar um 43 nm. Mit einer Absorption von ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) wäre (**53**), bezogen auf die Absorption, am besten geeignet für Schaltexperimente, da das Maximum der verwendeten UV-Lampe bei ($\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$) liegt.

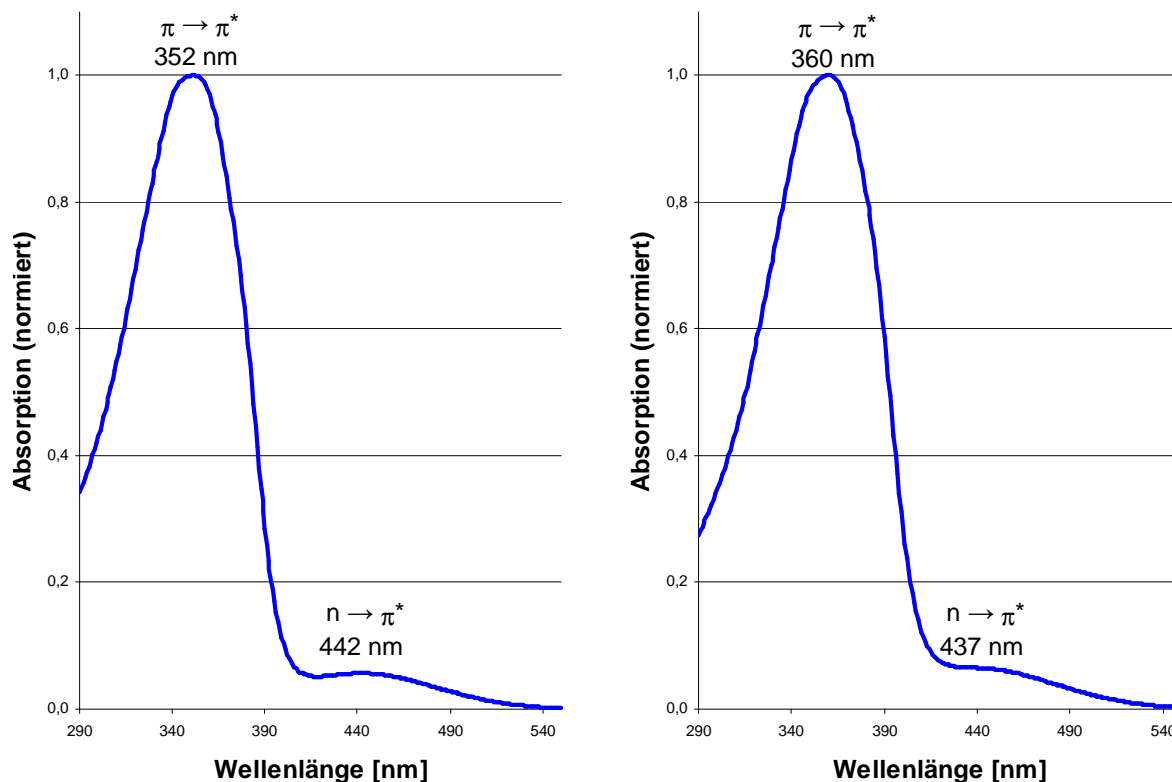


Abb. 3.10: Absorptionsspektren von **(51)**, 45 $\mu\text{mol/l}$ (links) und **(53)**, 30 $\mu\text{mol/l}$ (rechts), gelöst in THF. Die Normierungsfaktoren sind $\frac{1}{1,5518}$ bei **(51)** und $\frac{1}{1,4684}$ bei **(53)**.

Fazit

Aus den hier präsentierten Ergebnissen geht hervor, dass sowohl die **Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation** als auch die **Azokupplung** wertvolle Synthesewerkzeuge sind um 4-Iodazobenzolderivate aufzubauen. 4-Iodazobenzole sind geeignete Kandidaten um zu Trichlorsilanen umgesetzt zu werden, welche wiederum fähig sind auf Oberflächen mit Hydroxylgruppe verankert zu werden. Die Azobenzol-substituierten Disulfide, ausgehend von 4,4'-Dithiobisbenzolamin, können ebenfalls über die beiden Reaktionstypen derivatisiert werden und sind als Disulfide prädestiniert für die Monolagenbildung auf Gold. Nachdem es gelungen ist die kupplungsfähigen Moleküle auf verschiedenen Wegen zu synthetisieren, soll über die Darstellung der SAMs im folgenden Kapitel berichtet werden.

3.2 Schichtergebnisse

Neben der Präparation der adsorptionsfähigen Moleküle wurden mit ihnen auch SAMs auf unterschiedlichen Substraten hergestellt und den Möglichkeiten entsprechend untersucht. Ohne den angegliederten Reinraum und vor allem ohne eine Glove-Box wäre die Präparation der Schichten nicht möglich gewesen. Die Untersuchungen der Monolagen wurden in Kooperation mit mehreren Partnern durchgeführt, da die Auswahl an Untersuchungsmöglichkeiten relativ eingeschränkt ist, aber eine Vielzahl an Messmethoden benötigt werden, um eine Schicht vollständig zu charakterisieren. In diesem Kapitel sollen die Methoden vorgestellt werden, die zur Charakterisierung der Oberflächen und der Messung ihrer Bildungskinetik eingesetzt wurden. Zusätzlich werden die physikalischen Grundlagen erläutert. Wie in (Abb. 3.11) zu sehen ist, gibt es verschiedene Parameter, die an einem SAM von Interesse sind.

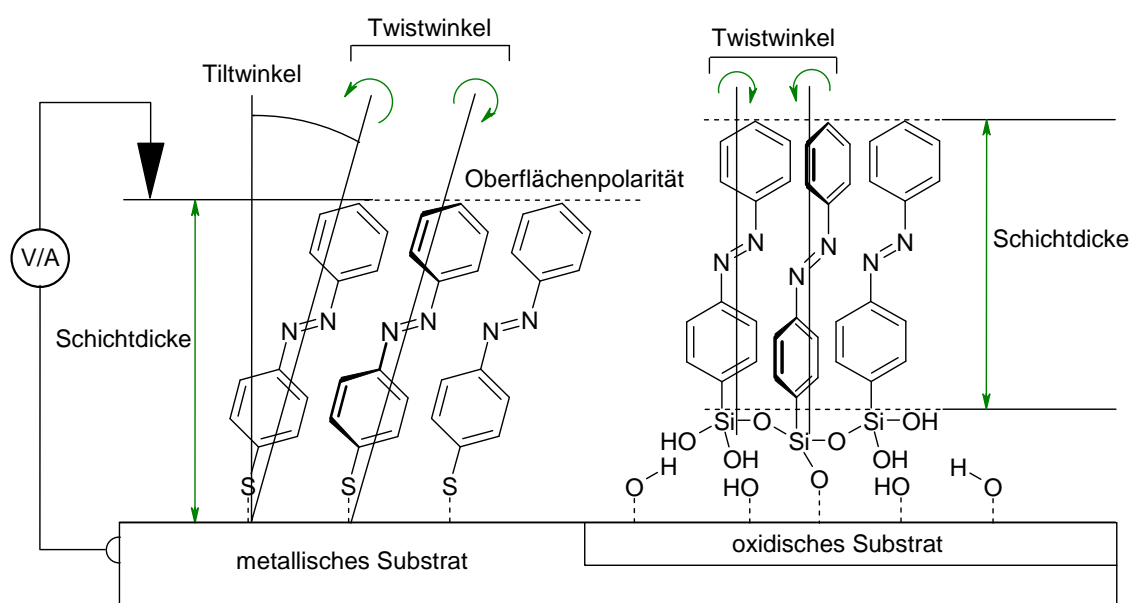


Abb. 3.11: Interessante Oberflächenparameter der hergestellten Schichten.

Folgt man einem SAM von seiner Entstehung bis zu seiner Desorption, so gibt es in jedem Abschnitt einige interessante Parameter zu bestimmen. Die folgende Präsentation der Ergebnisse wurde aus diesem Grunde messmethodenorientiert gewählt, und soweit es möglich war, in genau der Reihenfolge der Entstehung des SAMs. Es wurde nicht explizit nach der Art des Adsorbat-Substrat-Systems unterschieden.

3.2.1 Bildung eines SAMs - SHG

Mit Hilfe der zeitaufgelösten, optischen Frequenzverdopplung (*engl. Second Harmonic Generation*) an Oberflächen besteht die Möglichkeit, die Bildung eines SAMs zu verfolgen. Die Methode beruht auf der nicht-linearen Wechselwirkung eines Materials² mit einer elektromagnetischen Welle. Bei nicht-zentrosymmetrischen NLO-Materialien entsteht der Effekt im Volumen des Materials. Bei zentrosymmetrischen Materialien kann der Effekt aber auch an der Oberfläche erzeugt werden, da dort die Zentrosymmetrie nicht mehr gegeben ist. Der einfallende Laserstrahl muss hierbei eine so große Intensität haben, dass er eine zwei-Photonen-Absorption an der Substratoberfläche erzeugt. Bei der Relaxation kommt es zur Emission eines Photons mit der doppelten Frequenz (halbe Wellenlänge) des einfallenden Laserlichtes. In der Praxis wird oft mit einem Nd:YAG-Laser gearbeitet, der einen Strahl der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm emittiert. Das resultierende SHG-Signal hat die doppelte Frequenz, also die halbe Wellenlänge ($\lambda = 532$ nm). Wird die verwendete Goldoberfläche mit einem Adsorbatmolekül belegt, z.B. durch die oxidative Addition eines Disulfids oder Thiols, wird die Elektronendichte in der Oberfläche (der sogenannte spill-out) erniedrigt. Verbildlicht kann man sich vorstellen, dass freie Oberflächenelektronen an der Grenzfläche zum Adsorbatmolekül durch eine chemische Bindung mit der Ankergruppe lokalisiert werden und nicht mehr zur Signalbildung beitragen. Als Folge dessen nimmt das SHG-Signal ab. Die Methode ist sehr empfindlich und kann gut für die Verfolgung der Oberflächenbelegung, die Bestimmung der Adsorptionskinetik und für die Unterscheidung zwischen Adsorptions- und nachgelagerte Ordnungsprozesse herangezogen werden.

Bianca Krohn, aus der Arbeitsgruppe von Professor Träger³, hat im Laufe ihrer Diplomarbeit die Kinetik der SAM-Bildung von Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) auf Gold mit SHG untersucht [320]. Die Vorgehensweise ist dabei wie folgt: Das saubere Substrat, in diesem Fall ein mit Gold bedampfter Siliziumwafer, wird in reinem Lösungsmittel (Toluol) gemessen. Das hieraus resultierende Signal wird auf den Wert eins normiert. Nach einer kurzen Zeit wird die Lösung des Adsorbatmoleküls (**51**) in die Messzelle gespült und der zeitliche Verlauf der Signaländerung registriert. Frau Krohn hat den zeitlichen Signalverlauf bei drei verschiedenen Konzentrationen (30, 5 und 1 $\mu\text{mol/l}$) aufgenommen (vgl. Abb. 3.12).

²In diesem Zusammenhang spricht man auch von NLO-Materialien.

³Es handelte sich hier um eine interdisziplinäre Kooperation mit der Experimentalphysik I im Rahmen des *Center for Interdisciplinary Nanostructure Science and Technology*, kurz CINSaT.

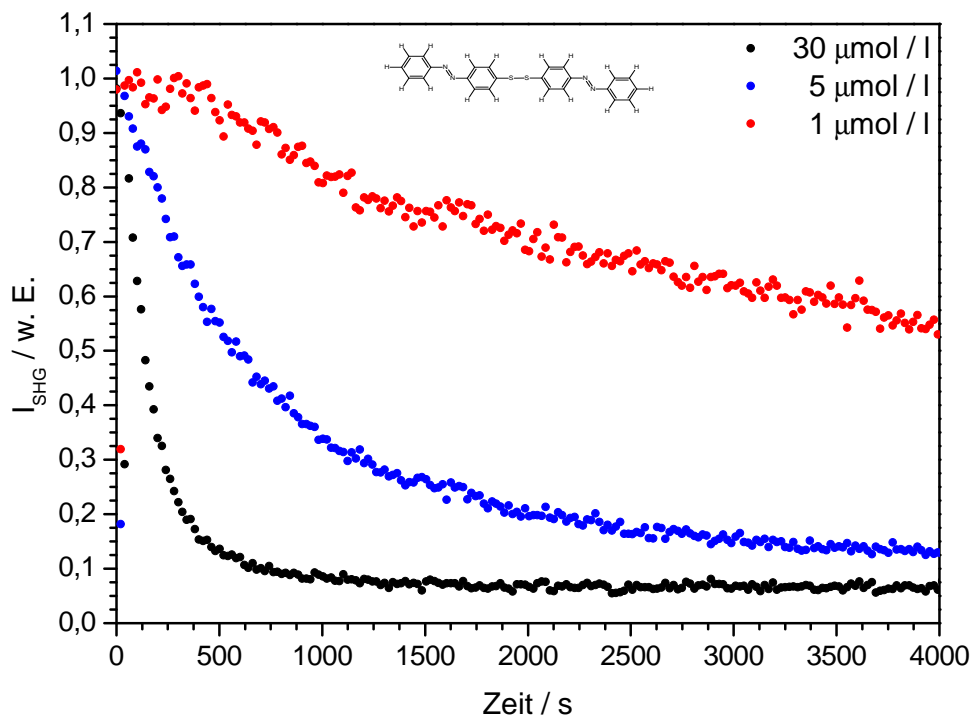


Abb. 3.12: Kinetik der Adsorption von (51), gelöst in Toluol, auf Gold: SHG-Signal im zeitlichen Verlauf [320].

Wie zu erwarten ist, nimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration zu. Frau Krohn hat auch gefunden, dass der Bedeckungsgrad unabhängig von der Konzentration ist, was Hinweise auf eine hohe Bindungsenergie liefert [321]. Auch das schnelle Absinken des Signals auf einen verhältnismäßig kleinen Wert von weniger als $\frac{1}{10}$, deutet auf eine hohe Bindungsenergie hin. Durch das Anpassen der gefundenen Werte an idealisierte Adsorptionskinetiken konnte gezeigt werden, dass die Korrelation mit einer Langmuir-Kinetik zweiter Ordnung am größten ist, wohingegen Jung et al. für Dodecylsulfid, also für ein artverwandtes Molekül, eine Langmuir-Adsorptionskinetik erster Ordnung gefunden haben [322]. Durch die SHG-Messungen konnte gezeigt werden, dass (51) aus Toluollösung auf polykristallinem Gold in relativ kurzer Zeit stabile Monolagen bildet, und zwar nach einer Langmuir-Kinetik zweiter Ordnung. Die gebildeten SAMs sind stabil, mit relativ starker Bindung (Chemisorption) zur Oberfläche, und die Desorption ist vernachlässigbar klein. Die Isomerisierung der gebildeten Monolage sollte ebenfalls untersucht werden, aber während der Bestrahlung mit UV-Licht konnte keine Veränderung im SHG-Signal beobachtet werden.

3.2.2 Schichtdicke und Isomerisierung - Ellipsometrie

Durch die Ellipsometrie ist man in der Lage, die über die Messfläche gemittelte Schichtdicke oder den Brechungsindex zu bestimmen [323]. Der zugrunde liegende Effekt ist die Messung der Änderung des Polarisationszustandes von Licht, welches von der Oberfläche eines Substrates reflektiert wird. Werden transparente Substrate verwendet, ist auch die Messung in Transmission möglich. In der Regel verwendet man bei der Messung Laserlicht, welches linear oder zirkular polarisiert ist. Durch die Änderung des Polarisationszustandes, also durch Wechselwirken mit der Oberfläche, ändert sich (im einfachsten Fall) das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten R_s und R_p ⁴ zwischen einfallender und reflektierter Amplitude. Als Formel gesprochen gilt:

$$\rho = R_p/R_s = \tan \Psi \exp(i\Delta)$$

Da die Reflexionskoeffizienten als reine Wertepaare wenig aussagekräftig sind, werden die beiden ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ angegeben, wobei $\tan\Psi$ gleich dem Betrag von ρ ist, und Δ der Phasendifferenz zwischen s- und p-polarisierter Welle entspricht. Während aber Ψ und Δ gemessene Werte sind, werden die Schichtdicke oder der Brechungsindex berechnet, indem eine Annahme getroffen wird. Meist wird hierbei der Brechungsindex für SAMs aus organischen Molekülen auf $n \approx 1,5$ gesetzt, oder man nimmt eine Schichtdicke aus der Moleküllänge an und berechnet daraus den Brechungsindex. Diese Methode ist seit Jahren in der Ellipsometrie etabliert, aber nicht unumstritten [324].

Um die Bildung eines SAMs zu beobachten ist diese Methode wenig geeignet, anders als SHG, da einerseits keine Informationen über den Bindungszustand erhalten werden und andererseits der apparative Aufwand sehr groß würde. Es können lediglich der Bedeckungsgrad und die gemittelte Schichtdicke, sowie der Brechungsindex der Schicht bestimmt werden. Ursprünglich wurde die Ellipsometrie entwickelt, um die Schichtdicke von Oxidschichten auf Siliziumscheiben zu bestimmen. Die für die Präparation der SAMs verwendeten Siliziumsubstrate wurden nach der Vorbereitung (Reinigung und Aktivierung) ebenfalls vermessen. Die Schichtstärke der Oxidschicht lag, ähnlich der der natürlichen Oxidschicht, zwischen 2 und 6 nm.

Auch die Schichtdicken der SAMs aus dem Disulfid (**51**) und dem Trichlorsilan (**9**) wurden ellipsometrisch vermessen. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Till Spehr (AG

⁴„s“ steht für die Einfallsebene senkrecht zur Oberfläche, „p“ für parallel zur Oberfläche.

Salbeck) durchgeführt und ausgewertet. Wie in Frau Krohns Diplomarbeit veröffentlicht [320], führt das Disulfid, welches einen Thiolat-SAM bildet, zu einer theoretischen Schichtdicke von 1,26 nm, wohingegen die bestimmte Schichtdicke bei nur 1,18 nm liegt, was entweder auf eine geringere Bedeckung hindeutet, oder darauf, dass die Moleküle nicht senkrecht auf der Oberfläche stehen. Herr Dr. Spehr bestimmte auch die Länge des auf Silizium gebundenen Azobenzols, welches theoretisch 1,32 nm lang sein sollte, mit 1,24 nm. Beide Befunde deuten darauf hin, dass die Substrate jeweils mit einer Monolage überzogen sind, bei denen die Moleküle mehr oder weniger senkrecht auf der Oberfläche stehen.

Neben der statischen Messung der Parameter Schichtdicke und Brechungsindex besteht auch die Möglichkeit, dynamische Echtzeitmessungen durchzuführen. Dadurch rückt z.B. bei Azobenzol-SAMs auch die Isomerisierung in den Fokus der Beobachtungen. Während aber die aus (51) hergestellten Schichten keinerlei Änderung während der Bestrahlung gezeigt haben, gab es eine Signaländerung bei den aus (9) auf Silizium präparierten SAMs. Die Parameter Ψ (Abb. 3.13) und Δ (Abb. 3.14) wurden während der Messung beobachtet und aufgezeichnet. In den ersten 60 Minuten erfolgte eine Bestrahlung mit UV-Licht aus einer Leuchtdiode, gefolgt von einer zehnminütigen Dunkelphase. An diese schloss sich eine 60-minütige Bestrahlung mit blauem Licht (Theaterstrahler mit Blaufilter) an. Nach einer weiteren zehnminütigen Dunkelphase wurde die Bestrahlungssequenz wiederholt.

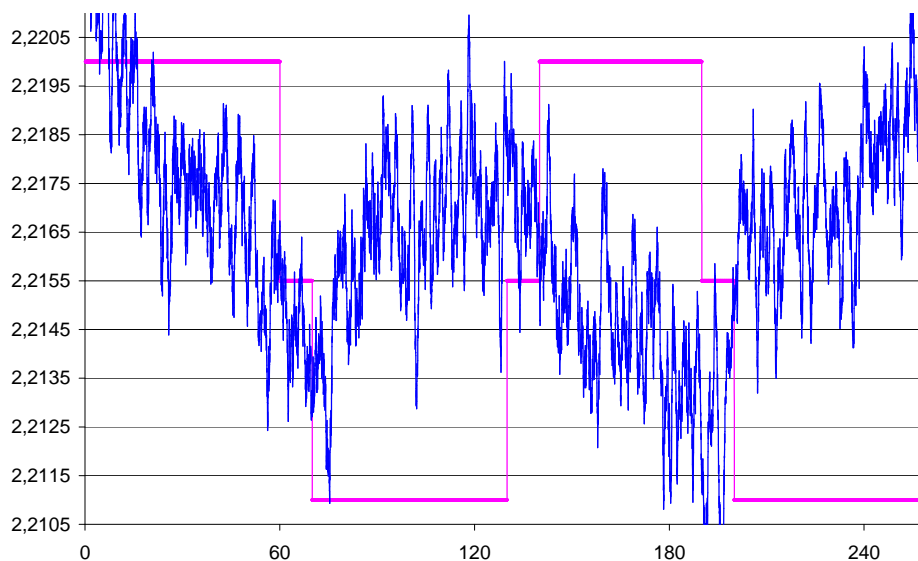


Abb. 3.13: Ψ -Werte während der Isomerisierung. Die Rechtecklinie spiegelt die Bestrahlungssequenz wieder (oben - UV-Licht; mitte - Dunkelphase; unten - blaues Licht).

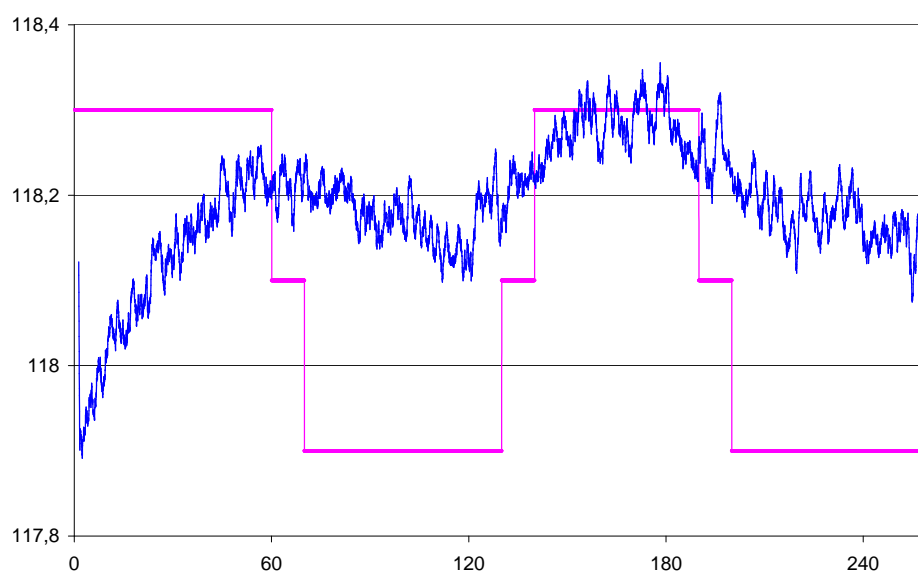


Abb. 3.14: Δ -Werte während der Isomerisierung. Die Rechtecklinie spiegelt die Bestrahlungssequenz wieder (oben - UV-Licht; mitte - Dunkelphase; unten - blaues Licht).

Wie in den Abbildungen 3.13 und 3.14 zu sehen ist, kann durch UV-Licht eine $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung der auf der Oberfläche verankerten Azobenzoleinheiten beobachtet werden. Der Prozess kann zu einem gewissen Grad durch sichtbares (blaues) Licht wieder

rückgängig gemacht werden. Es ist also eine gewisse Reversibilität des Prozesses auf der Oberfläche vorhanden. Weswegen die Isomerisierung aber so lange dauert (fast 60 Minuten bis zur annähernden Sättigung) kann nicht wirklich nachvollzogen werden. Eventuell ist die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit aufgrund der senkrechten Anordnung der Moleküle zum einfallenden Lichtstrahl ein Mitgrund dafür, oder die Dichte der Packung behindert die Isomerisierung. Die Vermessung eines rein Phenyl-terminierten SAMs, dargestellt aus Phenyltrichlorsilan (**55**), hat gezeigt, dass durch die Bestrahlung, weder mit UV- noch mit blauem Licht, ein Beitrag zur Änderung der Ψ - oder Δ -Werte geleistet wird.

3.2.3 Oberflächenpolarität und Isomerisierung - Kontaktwinkel

Die Kontakt- oder Randwinkelmessung beruht auf der von Young erstmalig beschriebenen Adhäsion von Flüssigkeiten auf Festkörperoberflächen [325]. Lässt man einen Wassertropfen auf einer Oberfläche mit bestimmter Oberflächenenergie ruhen, so nimmt dieser Tropfen, wie in (Abb. 3.15) gezeigt, die für ihn energetisch günstigste Form an. Ein von jeglicher Wechselwirkung befreiter Tropfen ist vollkommen rund. Kommt er mit einer sehr hydrophilen Oberfläche in Kontakt, wie z.B. auf einer frisch aktivierten Siliziumdioxidoberfläche, so ist er durch attraktive Wechselwirkungen bestrebt, sich auf der ihm zur Verfügung stehenden Fläche zu verteilen. In dem Fall, in dem der Kontaktwinkel unter einen Wert von 10° fällt, spricht man von Spreitung. Bei gegenteiligem Verhalten, d.h. wenn der Tropfen kreisrund auf der Oberfläche liegt, oder schon ab einem Kontaktwinkel von mehr als 150° , spricht man von „superhydrophoben Oberflächen“, wie man sie auch bei den Pflanzen der Lotusfamilie findet.

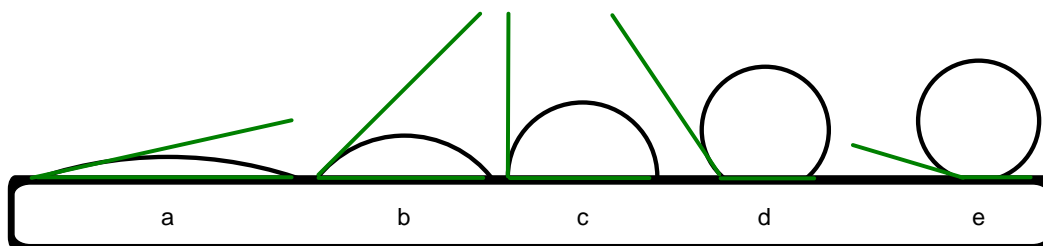


Abb. 3.15: Beispiele für ruhende Wassertropfen (*engl. sessile drop*) auf verschiedenen hydrophilen und hydrophoben Oberflächen: $a \approx 10^\circ$; $b = 45^\circ$; $c = 90^\circ$; $d \approx 125^\circ$; $e \approx 175^\circ$. Ab dem Erreichen von etwa 150° spricht man von „Superhydrophilie“, wie man sie u.a. von der Lotus-pflanze kennt.

Über die Messung des Kontaktwinkels lässt sich vor der Präparation etwas über den Aktivitäts- und Verschmutzungszustand des Substrates aussagen. Wenn nämlich das Substrat von Wasser teilweise benetzt wird und teilweise nicht, spricht dies sehr für fettige Verschmutzungen. Auf frisch aktivierten, oberflächenoxidierten Silizium-, Glas- oder Quarz-Substraten verteilt sich ein Wassertropfen nach wenigen Minuten nahezu vollständig. Nachdem ein SAM auf einem Substrat generiert wurde, können die Kontaktwinkel mit Literaturdaten verglichen werden, sofern vorhanden. Da der Schaltvorgang eines Azobenzol-SAMs die Polarität der Oberfläche infolge der Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbildung mit freien Elektronenpaaren erhöht, kann die Änderung des Kontaktwinkels mit der lichtinduzierten Isomerisierung beobachtet werden. Man hat also einen relativ einfachen Messaufbau, um die Reversibilität des Schaltvorganges beobachten zu können. Zudem kann über die Young-Gleichung ($\gamma_{s,g} - \gamma_{l,s} = \gamma_{l,g} \cos \Phi$) und bei der Verwendung von mindestens zwei verschiedenen Flüssigkeiten die Oberflächenenergie des Substrates ermittelt werden. In diesem Fall ist $\gamma_{s,g}$ die Oberflächenenergie des Festkörpers, $\gamma_{l,s}$ die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit zum Festkörper, $\gamma_{l,g}$ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zur Gasphasengrenze und Φ der Kontaktwinkel. Näheres hierzu ist ausführlich in der Literatur beschrieben [326].

Die beschichteten Proben wurden durch Immersion der Substrate in Lösungen der Trichlorsilane in Toluol mit Konzentrationen von jeweils 1 mmol/l hergestellt. Die Messflüssigkeit war Wasser. Bei jeder Messung wurde eine Tropfengröße von 5-10 μl eingestellt. Die Messung erfolgte computergesteuert und begann 3 s nach Aufgabe des

Tropfens. Es wurden jeweils fünf Aufnahmen mit einer Wartezeit von 0,5 s durchgeführt. Zudem wurden pro Substrat etwa acht Messpunkte für die Mittelwertbildung vermessen. Ausreißer aus den Messdaten wurden nicht mitgewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.12 zusammengefasst:

Tab. 3.12: Zusammenfassung der Kontaktwinkelmessungen der präparierten Schichten; Trichlorsilane auf hydrophilen Substraten. Die angegebenen Daten sind gemittelte Werte aus mehreren Messungen zweier Zyklen.

Modifikation	Si(100)	Glas	ITO
nach Reinigung	$\leq 10^\circ \pm 2^\circ$	$\leq 10^\circ \pm 3^\circ$	$37^\circ \pm 2^\circ$
Phenyl (Ph)	$73^\circ \pm 2^\circ$	$75^\circ \pm 3^\circ$	$66^\circ \pm 3^\circ$
Azobenzol-Rest (Ph-N=N-p-C ₆ H ₄)	$74^\circ \pm 3^\circ$	$78^\circ \pm 4^\circ$	$76^\circ \pm 5^\circ$
1 h mit 366 nm	$70^\circ \pm 3^\circ$	$72^\circ \pm 4^\circ$	$69^\circ \pm 5^\circ$
24 h Laborbeleuchtung	$73^\circ \pm 5^\circ$	$77^\circ \pm 4^\circ$	$74^\circ \pm 5^\circ$

Wie aus den Werten in Tabelle 3.12 hervorgeht, können Azobenzoyl-terminierte SAMs durch Bestrahlung mit UV-Licht (Labor-Handlampe) isomerisiert werden, was sich durch die Abnahme des Wasserkontaktwinkels zeigen lässt. Sichtbares, in diesem Fall weißes Laborlicht, welches von Röhrenstrahlern im Abzug ausgestrahlt wird, führt wieder eine Zunahme des Wasserkontaktwinkels herbei und das mit einer guten Reversibilität (zwei Messzyklen mit annähernd gleichen Werten). Die Änderung des Wasserkontaktwinkels ist mit $\Delta\Phi \approx 5^\circ$ relativ gering. Dies könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, dass die Moleküle im SAM wahrscheinlich sehr dicht und regelmäßig gepackt sind, sodass ihre Isomerisierung nur eingeschränkt möglich ist. Dass die Änderung von Φ für einen Azobenzoyl-SAM auf ITO am größten ist, könnte, wie auch der kleinere Wert des Phenyl-SAMs auf ITO, an einer unregelmäßigeren Bedeckung des Substrates mit Oberflächenhydroxylgruppen liegen. Die daraus resultierenden größeren Abstände zwischen den einzelnen Molekülen erlauben gegebenenfalls eine größere Bewegungsfreiheit für die Isomerisierung.

3.2.4 Orientierung der Moleküle - Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie: NEXAFS

Durch Spektroskopie der Feinstruktur der kantennahen Röntgenabsorption (*engl. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*), kurz „NEXAFS“, werden unbesetzte Molekülorbitale analysiert und so die elektronische Struktur und räumliche Orientierung von Moleküelbindungen bestimmt. Angewandt auf Festkörperoberflächen erlaubt diese Methode die Analyse von Adsorbatmolekülen bezüglich ihrer Orientierung auf dem Substrat.

Die Methode beruht darauf, dass kernnahe, stark gebundene Elektronen durch die Absorption von Röntgenstrahlung mit ausreichender Energie in einen unbesetzten Zustand in das Valenzband angehoben werden können. Dieser Effekt tritt, ähnlich dem photoelektrischen Effekt, ab einer bestimmten Energie auf. Da es hierbei zu einem sprunghaften Anstieg in der Absorption von Röntgenquanten kommt, spricht man an diesem Punkt von einer Absorptionskante. Im Bereich dieser Absorptionskante hängt die Absorption davon ab, wie viele unbesetzte Zustände einer bestimmten Energie für das Elektron zur Verfügung stehen. Durch die Variation des Winkels, der auf die Probe fallenden linear polarisierten Synchrotronstrahlung, ist es möglich, die Orientierung der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle zu ermitteln. Der hierfür verantwortliche Effekt heißt Dichroismus. Je ausgeprägter dieser Dichroismus ist, desto geordneter sind die Moleküle. Er beruht auf der Winkelabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten ε . Mathematisch ausgedrückt gilt: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$

Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten sind die Absorptionskanten der Elemente Kohlenstoff (C 1s \approx 285 eV), Stickstoff (N 1s \approx 399 eV) und Schwefel (S 2p \approx 162,5 eV) von Interesse. Am BESSY II ⁵ in Berlin, steht ein Synchrotronspeicherring für Messungen an Oberflächen zur Verfügung. Dr. Tobias Weidner von der Universität Heidelberg, Arbeitsgruppe Zharnikov, hat dort die entsprechenden Messungen durchgeführt.

Mit Hilfe von NEXAFS konnten die erzeugten Azobenzol-SAMs auf Silizium(100) vermessen werden. Präpariert waren die Schichten mit Lösungen aus 1 mmol/l Azobenzol-4-trichlorsilan (**9**) in Toluol, sowie aus einer gemischten Lösung von 0,1 mmol/l (**9**) und 0,9 mmol/l Phenyltrichlorsilan (**55**), ebenfalls in Toluol. Um das Schaltverhalten zu untersuchen, wurden die Schichten vor und nach einer einstündigen Bestrahlung mit UV-Licht von 366 nm untersucht. Aus den NEXAFS-Messungen, insbesondere aus

⁵BESSY steht für Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H.

dem großen Dichroismus des C 1s-Signals geht hervor, dass die gebildeten SAMs, sowohl der reine Azo-SAM, als auch der gemischte Azo-Phenyl-SAM (1:10) von sehr hoher Qualität waren. Die Moleküle im SAM sind hochgeordnet und stehen praktisch senkrecht zur Ebene. Der Kipp- oder Tiltwinkel liegt, berechnet aus dem Dichroismus der π^* -Resonanzen, im Bereich zwischen 0° und 5° . Auch das Schaltverhalten ist zwar mit NEXAFS sichtbar, allerdings sind die Änderungen der C 1s-Signale relativ klein, sodass es mindestens einer weiteren Messmethode bedarf, diesen zu verifizieren. Sowohl der gemischte als auch der reine Azo-SAM zeigen ein Schaltverhalten. Eine Änderung in der Orientierung der N=N-Doppelbindung durch die Isomerisierung konnte nicht registriert werden.

3.2.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie - XPS

Grundlage für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*engl. X-ray photoelectron spectroscopy*) ist die Photoelektronenspektroskopie, welche auf dem von Einstein⁶ gefundenen Photoelektrischen Effekt beruht. Als Elektronenspektroskopie für die chemische Analytik (kurz ESCA) wurde diese Methode von Siegbahn⁷ als hochaufgelöste Spektroskopiemethode (hr-XPS) weiterentwickelt und etabliert, um vor allem dünne Schichten an Oberflächen zerstörungsfrei untersuchen zu können. Neben der Zusammensetzung können mit dieser Methode auch Bindungsverhältnisse untersucht werden. Durch Beschuss mit Röntgenstrahlung werden Photoelektronen aus dem Material emittiert, deren Energie Aufschluss über ihr Ursprungorbitale und dessen Bindungszustand geben. Über einen energiediskriminierenden Detektor wird dann ein Spektrum erhalten, welches mehr oder weniger kompliziert aussehen kann. Je größer dabei die Ordnungszahl eines untersuchten Elementes ist, desto signalreicher ist das Spektrum. Im Übrigen ist die Informationstiefe bei der Messung von Oberflächen stark vom Winkel abhängig. Je flacher der Winkel zu Oberflächennormalen ist, desto geringer ist die Informationstiefe, was für die Messung an Monolagen von besonderem Interesse ist.

Nach Referenzierung der Energieskala auf 84,0 eV (Au 4f_{7/2}-Niveau) werden für den SAM von (51) folgende Spektren erhalten:

⁶Albert Einstein, Nobelpreis Physik 1921, *1879 †1955

⁷Kai M. B. Siegbahn, Nobelpreis Physik 1981, *1918 †2007

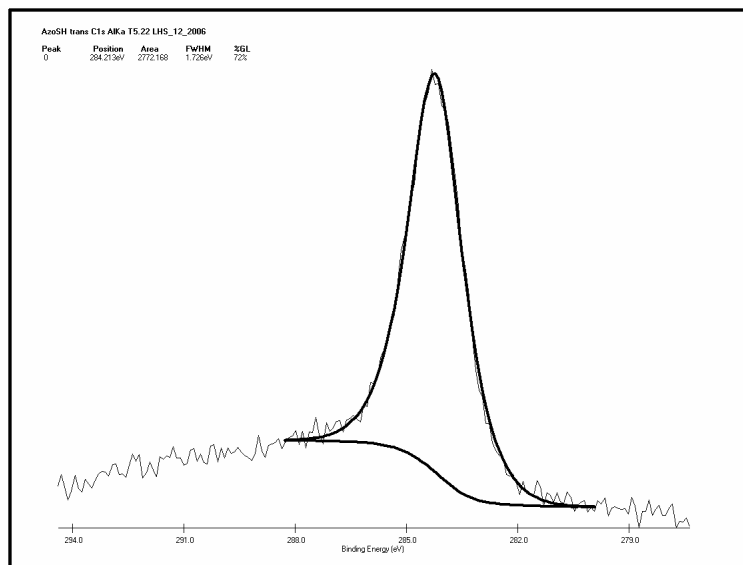


Abb. 3.16: C 1s-Niveau des SAMs von (51) auf Gold; ein scharfer Peak bei 284,21 eV lässt auf gute Homogenität der Schicht schließen.

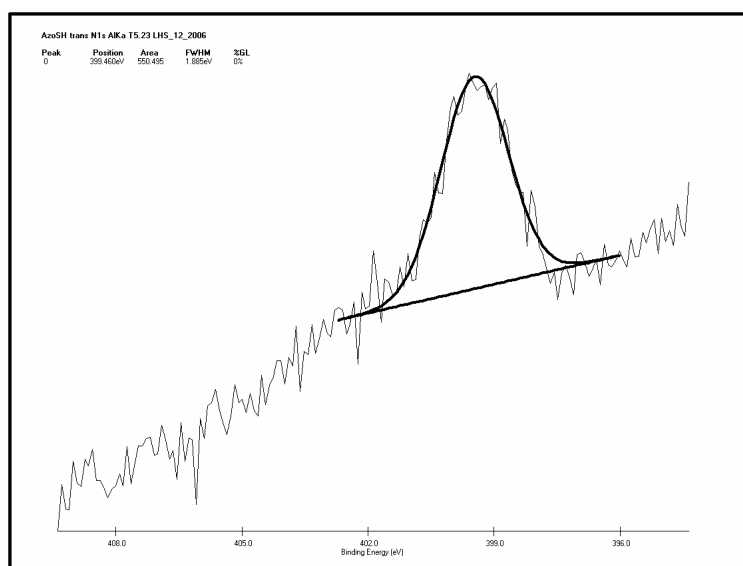


Abb. 3.17: N 1s-Niveau des SAMs von (51) auf Gold; ein scharfer Peak bei 399,46 eV lässt auf sehr gute Homogenität der Schicht und eine hohe Packungsdichte schließen.

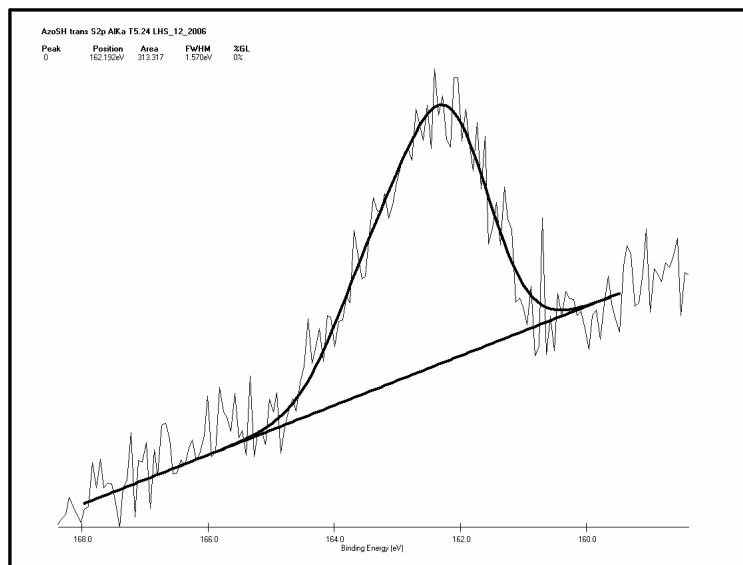


Abb. 3.18: S 2p-Niveau des SAMs von **(51)** auf Gold; ein scharfer Peak bei 162,19 eV lässt darauf schließen, dass die Moleküle ausschließlich Thiolat-artig gebunden sind.

Aus den XPS-Daten errechnet sich eine Schichtdicke von 1,39 nm für den aus **(51)** gebildeten SAM, während aus den Ellipsometriedaten eine Schichtdicke von nur 1,24 nm erhalten wird. Beide Werte streuen um den theoretischen Wert von 1,32 nm für ein senkrecht zur Oberflächennormalen stehendes Azobenzolthiolat. Aus den XPS-Daten geht hervor, dass die Azobenzolthiol-Monolagen homogene SAMs sind, in denen die einzelnen Molekülen senkrecht orientiert sind. Das Vorhandensein von nur einem Peak im S 2p-Spektrum bei 162,19 eV deutet darauf hin, dass es nur eine Art der Schwefelbindung, die Thiolatbindung, an die Oberfläche gibt. Andere Schwefelspezies konnten nicht gefunden werden. Außerdem konnten keinerlei Kontaminationen oder Zersetzungsprodukte detektiert werden. Dieser Fakt deutet darauf hin, dass der gebildete SAM stabil ist und durch Einflüsse wie Luftsauerstoff und Feuchtigkeit (kurzzeitiger Raumluftkontakt) nicht sofort zerstört wird.

Fazit

Durch die Bestimmung der messbaren Parameter konnte einiges über die präparierten SAMs erfahren werden. Durch **SHG**-Messungen konnte die Bildung des Azobenzolthiolat-SAMs beobachtet werden. Daraus geht hervor, dass sich aus Lösung von Bis(4-azobenzol)disulfid **(51)** in kurzer Zeit dichte SAMs bilden. Konzentrationen

um $30 \mu\text{mol/l}$ haben sich hierbei als am besten geeignet erwiesen. Die Bildung des SAMs kommt einer Langmuir-Kinetik zweiter Ordnung am nächsten. Mit **Ellipsometrie** konnten die Schichtdicken sowohl des Azobenzolthiolat-SAMs auf Gold als auch die des Azobenzolsiloxan-SAMs auf Silizium bestimmt, und auch ihr Schaltverhalten visualisiert werden. Aufgrund der ermittelten Schichtdicken ($1,18 \text{ nm}$ für den Au-SAM und $1,24 \text{ nm}$ für den Si-SAM) kann darauf geschlossen werden, dass es sich tatsächlich um Monolagen handelt, die aus relativ dicht stehenden, senkrecht orientierten Molekülen bestehen. Die reversible Änderung der aus ellipsometrischen Messungen erhaltenen Werte Ψ und Δ sind ein guter Hinweis auf ein reversibles Schaltverhalten des SAMs auf Silizium, während der Azobenzolthiolat-SAM durch Bestrahlung keine Änderung dieser Werte hervorruft. Eventuell ist dieser SAM zu dicht gepackt um schaltbar zu sein. Als Referenz, dass nicht die Strahlung der UV- oder Blaulichtquelle etwas zur Signaländerung beitragen, wurde auch ein rein Phenyl-terminierter SAM auf Silizium betrachtet, der aber erwartungsgemäß keine Signaländerung zeigte. Die Reversibilität des Schaltvorganges konnte mittels Messung des **Wasserkontaktwinkels** bestätigt werden, da nach einer gewissen Zeit der Bestrahlung mit sichtbarem Licht der ursprüngliche Kontaktwinkel wieder erreicht wird. Die relativ kleine Winkeländerung von nur etwa 5° ist ein Hinweis auf eine höhere Ordnung und eine dichtere Packung im SAM. Durch die auf NEXAFS basierenden Messungen konnte gezeigt werden, dass sich SAMs von hoher Qualität mit senkrecht stehenden, hoch geordneten Molekülen bilden. Auch hier konnte das Schaltverhalten beobachtet werden, wenn auch die Signaländerung (C 1s) nur schwach ausgeprägt war. Da die Azobenzolmoleküle dicht gepackt und senkrecht stehen, und ein Siloxannetzwerk sich sehr dicht packen müsste, liegt die Vermutung nahe, dass die Azo-Einheiten gegeneinander verkippt angeordnet sein müssen. Der resultierende Verkipps- oder Twistwinkel sollte ähnlich dem in kristallinem Azobenzol sein. Dieser Parameter müsste allerdings mit TEM oder STM bestimmt werden. Auch die aus den XPS-Daten ermittelte Schichtdicke für den Azobenzolthiolat-SAM stimmt mit den ellipsometrisch ermittelten und den theoretisch erwarteten Werten gut überein. Auch dieser SAM ist hoch geordnet mit senkrecht zur Oberfläche stehenden Azobenzoleinheiten. Aus dem S 2p-Spektrum geht hervor, dass die Azobenzole nur über eine Thiolatbindung am Gold verankert sind. Andere Schwefel-haltige Spezies wurden nicht gefunden. Die Probe zeigte keinerlei Spuren von Kontamination, trotz kurzzeitiger Lagerung an Luft. Dies bestätigt erneut eine gute Stabilität. Des Weiteren ist interessant, dass es zwischen den SAMs, gebildet aus dem Disulfid (**51**) oder dem Thiol (**52**), keinen messbaren Unterschied gibt. Allerdings zeigten Experimente, dass auf einem Goldsub-

strat, welches mit einem mit kleinsten Löchern versehenen Polymerfilm bedeckt ist, nur die Thiole, aber nicht die Disulfide mit dem Gold in Wechselwirkung treten können. Hieraus geht hervor, dass die Dissoziation des Disulfids nur auf der Goldoberfläche stattfinden kann, aber nicht in Lösung.

Die größten Anstrengungen dieser Arbeit zielten auf die Synthese von Azobenzolderivaten, die zur Erzeugung von SAMs auf oberflächenoxidiertem Silizium, Glas und Indium-Zinn-Oxid (ITO) geeignet sein sollten. Obwohl die Reindarstellung des 4'-Fluor- und des 4'-Methylazobenzolderivates nicht gelang, konnte das Azobenzol-4-trichlorsilan (**9**) in großer Reinheit dargestellt werden. Auch die Präparation von qualitativ hochwertigen Schichten ist gelungen. An diesen Schichten konnten lichtinduzierte Schaltprozesse und damit verbundene Änderungen von Eigenschaften untersucht werden. Es hat sich gezeigt, dass Azobenzol sowohl mit der Trichlorsilylhafteinheit, als auch als Disulfid oder Thiol auf entsprechenden Oberflächen qualitativ hochwertige SAMs bilden kann und dass das Ziel dieser Arbeit erreicht wurde.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1 Synthese der Verbindungen

4.1.1 Einleitung

Alle präparativen Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Inertgas (Stickstoff 5.0) durchgeführt (Schlenktechnik¹).

Der Stickstoff für die Synthese der Trichlorsilylazobenzolderivate wurde zusätzlich über einen Sauerstoffabsorber (OxiKat) [328] geleitet, um letzte Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu entfernen.

Die verwendeten Lösungsmittel und Basischemikalien wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet² [309]: Dichlormethan auf Phosphor(V)-oxid; Diethylamin auf KOH; Diethylether erst auf KOH, dann auf Kalium-Natrium-Legierung; N,N-Dimethylformamid auf Calciumhydrid; 1,4-Dioxan erst auf KOH, dann auf Natrium; 2-Methyltetrahydrofuran und Tetrahydrofuran erst auf KOH, dann auf Kalium; Pentan auf Kalium-Natrium-Legierung; Toluol auf Natrium. Die zur Chromatographie, Extraktion und Umkristallisation verwendeten Lösungsmittel waren von technischer Qualität und wurden vor Gebrauch destilliert. Zur säulenchromatographischen Reinigung wurden Kieselgel (63-200 μm , 60 Å) und Florisil (150-250 μm) der Firma Merck KGaA verwendet. Bei der Dünnschichtchromatographie kamen DC-Alufolien (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma Merck KGaA zum Einsatz. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Da die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Derivate des Azobenzols durch Tageslicht isomerisiert werden können, wurden die Proben für die NMR-Messungen entweder in Braunglas-NMR-Röhrchen abgefüllt oder bei Verwendung der normalen, weißglas-NMR-Röhrchen über Nacht im Dunkeln bei rund 40 °C im Wärmeschrank verwahrt. In beiden Fällen wurde kein doppelter Signalsatz durch das Auftreten der Z-Form der Azobenzolderivate beobachtet.

Substanzen, die mit dem Symbol ‡ gekennzeichnet sind, sind nach aktuellem Wissensstand (1. Mai 2008) bisher nicht bekannt bzw. unveröffentlicht, und werden somit als neu angenommen.

¹Wilhelm J. Schlenk, Professor *1879 †1943 Tübingen [327]

²jeweils durch Destillation

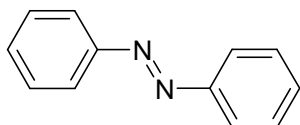
4.1.2 Synthese von symmetrisch substituierten Azobenzolen

Wie schon eingangs erwähnt, lassen sich symmetrisch substituierte Azobenzolderivate durch reduktive Kupplung von Nitrobenzolen (älteste Variante) und durch Oxidation von Benzolaminen oder Hydrazobenzolen darstellen (vgl. Abb. 2.11). Unsymmetrisch substituierte Azobenzolderivate können durch die Kondensation von Nitrosobenzolen mit Benzolaminen, sowie durch die herkömmliche Azokupplung darstellen. Eine ausführliche Zusammenfassung, auch noch weiterer Methoden, findet sich in der Liteartur [106–108, 112].

Die durchgeführten Synthesen der angegebenen Azobenzolderivate, die Bestandteil dieser Arbeit sind, finden sich in diesem Abschnitt, geordnet nach der Verbindungsnummer:

4.1.2.1 Azobenzol (1a)

[bekannt seit 1835 [55]]



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2) = 182,22 \text{ g/mol}$

Die Darstellung von (1a) erfolgt durch kupferkatalysierte Oxidation von Benzolamin mit Permanganat nach Noureldin und Bellegarde [300].

931 mg (10 mmol) Benzolamin werden zusammen mit einer Verreibung aus 2,5 g Kaliumpermanganat und 2,5 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in 100 ml Dichlormethan zum Rückfluss erhitzt. Nach etwa sechs Stunden wird das Filtrat eingeeengt und über Kieselgel filtriert. Nach Trocknung erhält man 255 mg (entspr. 28 % der Theorie) spektroskopisch reines (1a) als rotorangen Feststoff.

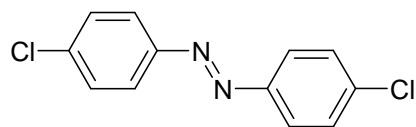
Schmelzpunkt: 68 °C (68 °C [65])

Elementaranalyse (ber.): 79,10 % C; 5,53 % H; 15,37 % N

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7,49 (m, 2 H, arom. $\text{C}^{4,4'}\underline{\text{H}}$); 7,54 (m, 4 H, arom. $\text{C}^{3,5,3',5'}\underline{\text{H}}$); 7,94 (m, 4 H, arom. $\text{C}^{2,6,2',6'}\underline{\text{H}}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 122,8 (arom. $\underline{\text{C}^{2,6,2',6'}}$); 129,1 (arom. $\underline{\text{C}^{3,5,3',5'}}$); 131,0 (arom. $\underline{\text{C}^{4,4'}}$); 152,6 (arom. $\underline{\text{C}^{1,1'}}$)

4.1.2.2 4,4'-Dichlorazobenzol (5)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2) = 251,11 \text{ g/mol}$

Analog der Darstellung von (1a) werden 1276 mg (10 mmol) 4-Chlorbenzylamin für zwei Tage bei Raumtemperatur unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung erhält man 258 mg (entspr. knapp 21 % der Theorie) spektroskopisch reines (5) als rotorangen Feststoff.

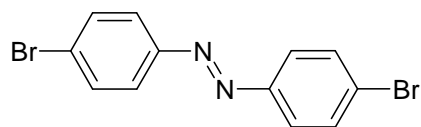
Schmelzpunkt: 186-188 °C (188-189 °C [329])

Elementaranalyse (ber.): 57,40 % C; 3,21 % H; 11,16 % N; 28,23 % Cl

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7,49 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{C}^{3,5,3',5'}\text{H}}$); 7,87 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{C}^{2,6,2',6'}\text{H}}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 124,2 (arom. $\underline{\text{C}^{2,6,2',6'}}$); 129,4 (arom. $\underline{\text{C}^{3,5,3',5'}}$); 137,2 (arom. $\underline{\text{C}^{4,4'}}$); 150,8 (arom. $\underline{\text{C}^{1,1'}}$)

4.1.2.3 4,4'-Dibromazobenzol (6)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2) = 340,01 \text{ g/mol}$

Analog der Darstellung von (1a) werden 1720 mg (10 mmol) 4-Brombenzylamin für zwei Tage bei Raumtemperatur unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung erhält man 103 mg (entspr. 6 % der Theorie) spektroskopisch reines (6) als rotorangen Feststoff.

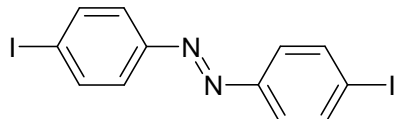
Schmelzpunkt: 207-208 °C (203-204 °C [300]; 206,7-207,5 °C [330])

Elementaranalyse (ber.): 42,39 % C; 2,37 % H; 8,24 % N; 47,00 % Br

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7,65 (m, 4 H, arom. $\text{C}^{3,5,3',5'}\underline{\text{H}}$); 7,80 (m, 4 H, arom. $\text{C}^{2,6,2',6'}\underline{\text{H}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 124,4 (arom. $\underline{\text{C}}^{2,6,2',6'}$); 125,8 (arom. $\underline{\text{C}}^{3,5,3',5'}$); 132,4 (arom. $\underline{\text{C}}^{4,4'}$); 151,1 (arom. $\underline{\text{C}}^{1,1'}$)

4.1.2.4 4,4'-Diiodazobenzol (7)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{I}_2\text{N}_2) = 434,01 \text{ g/mol}$

Analog der Darstellung von (1a) werden 2190 mg (10 mmol) 4-Iodbenzolamin für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung erhält man 400 mg (entspr. gut 18 % der Theorie) spektroskopisch reines (7) als orangefarbenen Feststoff.

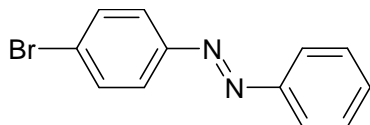
Schmelzpunkt: 232-234 °C (232-240 °C [331]; 237 °C [127])

Elementaranalyse (ber.): 33,21 %C; 1,86 %H; 6,45 %N; 58,48 %I

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7,49 (m, 4 H, arom. $\text{C}^{3,5,3',5'}\underline{\text{H}}$); 7,87 (m, 4 H, arom. $\text{C}^{2,6,2',6'}\underline{\text{H}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 124,2 (arom. $\underline{\text{C}}^{2,6,2',6'}$); 129,4 (arom. $\underline{\text{C}}^{3,5,3',5'}$); 137,2 (arom. $\underline{\text{C}}^{4,4'}$); 150,8 (arom. $\underline{\text{C}}^{1,1'}$)

4.1.2.5 4-Bromazobenzol (10)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2) = 261,12 \text{ g/mol}$

1,08 g (10 mmol) Nitrosobenzol werden in 10 ml Eisessig gelöst, auf 40 °C erwärmt, und mit einer Lösung aus etwa 1,72 g (10 mmol) 4-Brombenzolamin in 5 ml Ethanol versetzt. Nach zwei Stunden bei 40 °C wird der Ansatz auf 100 ml Eiswasser gegossen, über ein

Faltenfilter abfiltriert und das Rohprodukt an der Luft getrocknet. Nach Auflösen des trockenen Rohproduktes in Hexan wird über Kieselgel gereinigt und zur Kristallisation gebracht. Nach Trocknung im Vakuum erhält man knapp 1,9 g (entspr. knapp 73 % der Theorie) spektroskopisch reines (**10**) in Form rotoranger Kriställchen.

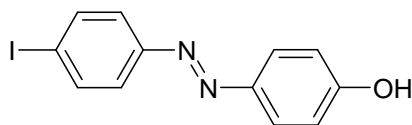
Schmelzpunkt: 90,5-91 °C (89 °C [124,332], 89-90 °C [314])

Elementaranalyse (ber.): 55,20 % C; 3,47 % H; 10,73 % N; 30,60 % Br

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,52 (m, 3 H, arom. C^{3',4',5'}H); 7,66 (m, 2 H, arom. C^{3,5}H); 7,81 (m, 2 H, arom. C^{2,6}H); 7,92 (m, 2 H, arom. C^{2',6'}H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 122,9 (arom. 2 CH); 124,35 (arom. 2 CH); 125,35 (arom. CBr); 129,1 (arom. 2 CH); 131,3 (arom. CH); 132,3 (arom. 2 CH); 151,3 (arom. CN); 152,4 (arom. CN)

4.1.2.6 4-Iod-4'-hydroxyazobenzol (**16**)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IN}_2\text{O}) = 324,12 \text{ g/mol}$

2,2 g (10 mmol) 4-Iodbenzolanin werden in 20 ml 3,5 M Salzsäure durch Erwärmen und schnelles Abkühlen auf 0 °C suspendiert und mit zwei Tropfen 40%iger Natriumhydrogensulfatlösung versetzt. Zu der Suspension gibt man langsam eine kalte Lösung aus 0,69 g (10 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser und rührt weitere 15 Minuten bei 0 °C. Die entstandene, gelbe Diazoniumsalzlösung wird langsam in eine ebenfalls auf 0 °C gekühlte Lösung aus 0,942 g (10 mmol) Phenol und 2 g (50 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser eingetragen und 90 Minuten gerührt. Hierbei darf die Temperatur nicht über 5 °C steigen. Nach Zugabe von etwa 10 g Natriumchlorid wird das braune Rohprodukt abfiltriert und an der Luft getrocknet. Nach Lösen in Essigester, Filtration über wenig Kieselgel und Trocknung erhält man gut 2,5 g (entspr. 78 % der Theorie; 65 % in Lit. [312]) gereinigtes (**16**) als rotviolettbraunen Feststoff.

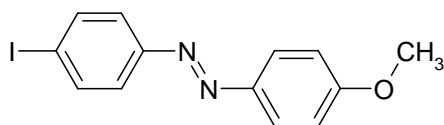
Schmelzpunkt: 162-164 °C (168 °C [333])

Elementaranalyse (ber.): 44,47 % C; 2,80 % H; 8,64 % N; 4,94 % O; 39,15 % I

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm); vgl. Lit. [312]: 5,18 (bs, s, 1 H, OH); 6,94 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,9 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3',5'}\text{H}$); 7,61 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,65 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3,5}\text{H}$); 7,84 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,65 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2,6}\text{H}$); 7,87 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,9 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2',6'}\text{H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm); vgl. Lit. [312]: 96,8 (arom. C^4); 115,8 (arom. $\text{C}^{3',5'}$); 124,2 (arom. $\text{C}^{2,6}$); 125,1 (arom. $\text{C}^{2',6'}$); 138,2 (arom. $\text{C}^{3,5}$); 147,0 (arom. $\text{C}^{1'}$); 151,9 (arom. C^1); 158,4 (arom. C^4)

4.1.2.7 4-Iod-4'-methoxyazobenzol (34)



$M_r(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IN}_2\text{O}) = 338,14 \text{ g/mol}$

2,3 g (7,1 mmol) (**16**) werden in einer Suspension aus 2 g (14,5 mmol) Kaliumcarbonat und 1,15 g (3,5 mmol) Cäsiumcarbonat in 40 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und mindestens 10 Minuten gerührt. In die entstehende, rötlichbraune Lösung werden 886 μl (2,02 g; 14,2 mmol) Iodmethan gegeben und der Ansatz wird, unter DC-Kontrolle, etwa drei bis fünf Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Ist die Umsetzung komplett, wird auf 100 ml Wasser gegossen und fünfmal mit 50 ml Essigester extrahiert. Das Extrakt wird zweimal mit Wasser und einmal mit Sole gewaschen, auf Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum erhält man 2,3 g (entspr. 96 % der Theorie) gereinigtes (**34**) als rotorangen Feststoff.

Schmelzpunkt (umkrist. THF): 179,5-181 °C (175 °C [313])

Elementaranalyse (ber.): 46,18 % C; 3,28 % H; 8,28 % N; 4,73 % O; 37,53 % I

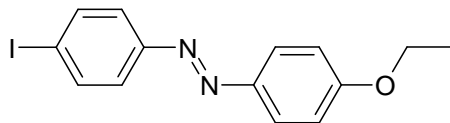
(gef.): 46,24 %C; 3,37 %H; 8,39 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 339,07$ (100 %); 340,00 (17 %); 341,20 (7 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3,90 (s, 3 H, CH_3); 7,01 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,9 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3',5'}\text{H}$); 7,61 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,45 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3,5}\text{H}$); 7,84 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,45 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2,6}\text{H}$); 7,92 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,9 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2',6'}\text{H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 55,6 (CH_3); 96,7 (arom. C^1); 114,25 (arom. 2 CH); 124,2 (arom. 2 CH); 124,9 (arom. 2 CH); 138,2 (arom. 2 CH); 146,8 (arom. CN); 152,0 (arom. CN); 162,3 (arom. COCH_3)

4.1.2.8 4-Iod-4'-ethoxyazobenzol[‡] (35)



$$M_r(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{IN}_2\text{O}) = 352,17 \text{ g/mol}$$

1,62 g (5 mmol) (**16**) werden, analog zur Darstellung von (**34**), mit 810 μl (1,56 g; 10 mmol) Iodethan zur Reaktion gebracht. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,66 g (entspr. 94 % der Theorie) spektroskopisch reines (**35**) als rotorangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 156-158 °C

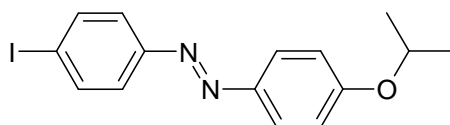
Elementaranalyse (ber.): 47,75 % C; 3,72 % H; 7,95 % N; 4,54 % O; 36,04 % I
(gef.): 47,46 % C; 3,79 % H; 7,88 % N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 353,07$ (100 %); 354,07 (15 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1,46 (t, 3 H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, $\underline{\text{CH}}_3$); 4,12 (q, 2 H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2$); 7,00 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 9,0$ Hz“, arom. $\text{C}^{3',5'}\underline{\text{H}}$); 7,61 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,6$ Hz“, arom. $\text{C}^{3,5}\underline{\text{H}}$); 7,83 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,6$ Hz“, arom. $\text{C}^{2,6}\underline{\text{H}}$); 7,90 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 9,0$ Hz“, arom. $\text{C}^{2',6'}\underline{\text{H}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 14,75 ($\underline{\text{CH}}_3$); 63,85 ($\underline{\text{CH}}_2$); 96,6 (arom. $\underline{\text{C}}_1$); 114,7 (arom. 2 $\underline{\text{C}}_2$); 124,2 (arom. 2 $\underline{\text{C}}_3$); 124,9 (arom. 2 $\underline{\text{C}}_4$); 138,2 (arom. 2 $\underline{\text{C}}_5$); 146,7 (arom. $\underline{\text{C}}_6$); 152,1 (arom. $\underline{\text{C}}_7$); 161,8 (arom. $\underline{\text{COCH}}_2$)

4.1.2.9 4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol[‡] (36)



$$M_r(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}) = 366,20 \text{ g/mol}$$

1,62 g (5 mmol) (**16**) werden, analog zur Darstellung von (**34**), mit 950 μl (1,23 g; 10 mmol) 2-Brompropan zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird in Hexan gelöst und über Kieselgel gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,58 g (entspr. 88 % der Theorie) spektroskopisch reines 4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol (**36**) als orangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 109-110 °C

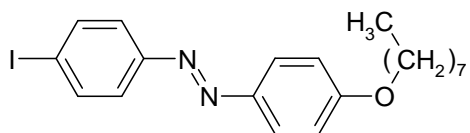
Elementaranalyse (ber.): 49,20 % C; 4,13 % H; 7,65 % N; 4,37 % O; 34,65 % I
(gef.): 49,18 %C; 4,14 %H; 7,72 %N

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 367,00 (100 %); 368,00 (17 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 1,39 (d, 6 H, ³J = 6,07 Hz, CH₃); 4,66 (sep, 1 H, ³J = 6,07 Hz, CH(CH₃)₂); 6,98 („d“, 2 H, „³J = 9,0 Hz“, arom. C^{3',5'}H); 7,61 („d“, 2 H, „³J = 8,6 Hz“, arom. C^{3,5}H); 7,83 („d“, 2 H, „³J = 8,6 Hz“, arom. C^{2,6}H); 7,89 („d“, 2 H, „³J = 9,0 Hz“, arom. C^{2',6'}H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 22,0 (2 CH₃); 70,2 (CH(CH₃)₂); 96,6 (arom. CI); 115,75 (arom. 2 CH); 124,2 (arom. 2 CH); 124,9 (arom. 2 CH); 138,2 (arom. 2 CH); 146,5 (arom. CN); 152,1 (arom. CN); 160,8 (arom. COCH₂)

4.1.2.10 4-Iod-4'-octyloxazobenzol[‡] (37)



M_r(C₂₀H₂₅IN₂O) = 436,33 g/mol

1,62 g (5 mmol) (16) werden, analog zur Darstellung von (34), mit 1740 μl (1,93 g; 10 mmol) 1-Bromooctan zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird in Hexan gelöst und über Kieselgel gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,57 g (entspr. 72 % der Theorie) spektroskopisch reines (37) als hellorangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 111-113 °C

Elementaranalyse (ber.): 55,05 % C; 5,78 % H; 6,42 % N; 3,67 % O; 29,08 % I
(gef.): 55,05 %C; 5,73 %H; 6,45 %N

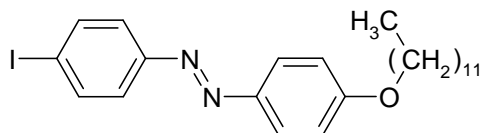
Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 437,13 (100 %); 438,13 (23 %); 439,20 (3,5 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 0,91 (t, 3 H, ³J = 7,0 Hz, C^{8''}H₃); 1,33 (bs, m, 8 H, C^{4'',5'',6'',7''}H₂); 1,48 (m, 2 H, C^{3''}H₂); 1,82 (m, 2 H, C^{2''}H₂); 4,03 (t, 2 H, ³J = 6,6 Hz, C^{1''}H₂); 6,99 (m, 2 H, arom. C^{3',5'}H); 7,61 (m, 2 H, arom. C^{3,5}H); 7,83 (m, 2 H, arom. C^{2,6}H); 7,90 (m, 2 H, arom. C^{2',6'}H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 14,1 (CH₃); 22,6 (CH₂); 26,0 (CH₂); 29,15 (CH₂); 29,2 (CH₂); 29,35 (CH₂); 31,8 (CH₂); 68,35 (OCH₂); 96,6 (arom. CI); 114,7 (arom. 2 CH); 124,2 (arom. 2 CH); 124,9 (arom. 2 CH); 138,2 (arom. 2 CH); 146,6 (arom. CN); 152,0 (arom. CN); 162,0

(arom. $\underline{\text{COCH}_2}$)

4.1.2.11 4-Iod-4'-dodecyloxyazobenzol[‡] (**38**)



$M_r(\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{IN}_2\text{O}) = 492,44 \text{ g/mol}$

1,62 g (5 mmol) (**16**) werden, analog zur Darstellung von (**34**), mit 2,4 ml (2,49 g; 10 mmol) 1-Bromdodecan zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird in Hexan gelöst und über Kieselgel gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,69 g (entspr. 69 % der Theorie) spektroskopisch reines (**38**) als orangefelben Feststoff.

Schmelzpunkt: 107,5-109,5 °C

Elementaranalyse (ber.): 58,54 % C; 6,75 % H; 5,69 % N; 3,25 % O; 25,77 % I

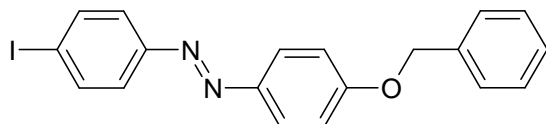
(gef.): 55,58 %C; 6,74 %H; 5,61 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 493,13$ (100 %); 494,20 (27 %); 495,20 (5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0,88 (t, 3 H, $^3\text{J} = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{C}^{12''}\underline{\text{H}}_3$); 1,3 (bs, m, 16 H, $\text{C}^{4''\text{bis}11''}\underline{\text{H}}_2$); 1,46 (m, 2 H, $\text{C}^{3''}\underline{\text{H}}_2$); 1,82 (m, 2 H, $\text{C}^{2''}\underline{\text{H}}_2$); 4,05 (t, 2 H, $^3\text{J} = 6,4 \text{ Hz}$, $\text{C}^{1''}\underline{\text{H}}_2$); 7,00 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 9,0 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3',5'}\underline{\text{H}}$); 7,61 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,65 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3,5}\underline{\text{H}}$); 7,83 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,65 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2,6}\underline{\text{H}}$); 7,90 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 9,0 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2',6'}\underline{\text{H}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 14,1 ($\underline{\text{CH}}_3$); 22,7 ($\underline{\text{CH}}_2$); 26,0 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,15 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,3 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,4 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,55 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,58 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,63 ($\underline{\text{CH}}_2$); 29,65 ($\underline{\text{CH}}_2$); 31,9 ($\underline{\text{CH}}_2$); 68,4 ($\underline{\text{OCH}}_2$); 96,6 (arom. $\underline{\text{CI}}$); 114,7 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 124,2 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 124,9 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 138,2 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 146,6 (arom. $\underline{\text{CN}}$); 152,1 (arom. $\underline{\text{CN}}$); 162,0 (arom. $\underline{\text{COCH}}_2$)

4.1.2.12 4-Iod-4'-benzyloxyazobenzol[‡] (**39**)



$M_r(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}) = 414,24 \text{ g/mol}$

1,62 g (5 mmol) (**16**) werden, analog zur Darstellung von (**34**), mit 1150 μ l (1,27 g; 10 mmol) Chlormethylbenzol zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird in Hexan gelöst und über Kieselgel gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,97 g (entspr. 95 % der Theorie) spektroskopisch reines (**39**) als rotorangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 168-169,5 °C

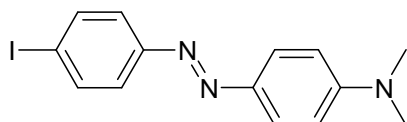
Elementaranalyse (ber.): 55,09 % C; 3,65 % H; 6,76 % N; 3,86 % O; 30,64 % I
(gef.): 55,06 % C; 3,66 % H; 6,77 % N

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 415,00 (100 %); 415,93 (21 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 5,16 (s, 2 H, CH₂); 7,09 (m, 2 H, arom. CH); 7,36 (m, 1 H, arom. CH); 7,44 (m, 4 H, arom. CH); 7,62 (m, 2 H, arom. CH); 7,84 (m, 2 H, arom. CH); 7,92 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 70,3 (OCH₂); 96,7 (arom. CI); 115,15 (arom. 2 CH); 124,2 (arom. 2 CH); 124,9 (arom. 2 CH); 127,5 (arom. 2 CH); 128,2 (arom. CH); 128,7 (arom. 2 CH); 136,3 (arom. CCH₂); 138,2 (arom. 2 CH); 146,9 (arom. CN); 152,0 (arom. CN); 161,5 (arom. COCH₂)

4.1.2.13 4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (**17**)



$M_r(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{IN}_3) = 351,19 \text{ g/mol}$

Die Synthese von (**17**), via Diazotierung und Azokupplung [118,309], erfolgt analog zu der von (**16**). Da während der Neutralisation der Ansatz stark schäumt (Freisetzung von CO₂), sollte das Reaktionsgefäß mindestens 250 ml fassen!

2,2 g (10 mmol) 4-Iodbenzolanin werden, wie bei (**16**) beschrieben, diazotiert. Die entstandene, gelbe Diazoniumsalzlösung wird langsam in eine ebenfalls auf 0 °C gekühlte Lösung aus 1,27 ml (1212 mg - 10 mmol) N,N-Dimethylbenzolanin in 11 ml Salzsäure (etwa 1 mol/l) eingetragen und für 30 bis 45 Minuten gekühlt gerührt. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz unter kräftigem Rühren tropfenweise mit gesättigter Sodalösung alkalisiert. Nach Ausbleiben weiterer Gasentwicklung werden 50 ml Sole zugefügt und der Ansatz über ein Faltenfilter abfiltriert. Das braune Rohprodukt wird an der Luft getrocknet, in wenig Trichlormethan aufgenommen und chromatographisch ge-

reinigt. Nach der Trocknung erhält man gut 2,55 g (entspr. knapp 73 % der Theorie) spektroskopisch reines (**17**) als orangeroten Feststoff.

Schmelzpunkt: 158,5-160 °C (162 °C [313])

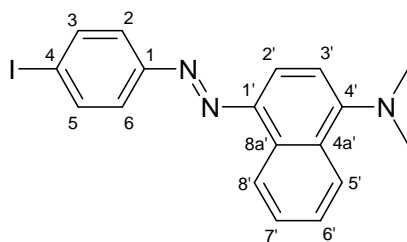
Elementaranalyse (ber.): 47,88 % C; 4,02 % H; 11,97 % N; 36,13 % I

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 352,13 (100 %); 353,07 (15 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 3,09 (s, 6 H, CH₃); 6,75 (m, 2 H, arom. C^{3',5'}H); 7,58 (m, 2 H, arom. C^{2,6}H); 7,80 (m, 2 H, arom. C^{2',6'}H); 7,87 (m, 2 H, arom. C^{3,5}H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 40,3 (CH₃); 95,2 (arom. CI); 111,4 (arom. 2 CH); 123,9 (arom. 2 CH); 125,2 (arom. 2 CH); 138,0 (arom. 2 CH); 143,4 (arom. CN); 152,55 (arom. CN); 152,6 (arom. CN)

4.1.2.14 4-Iod-4'-[4-(N,N-dimethylamino)naphthyl]azobenzol[‡] (**40**)



$M_r(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{IN}_3) = 401,24 \text{ g/mol}$

Die zweistufige Synthese startet bei 1-Naphthalenamin, welches zweifach zum N,N-Dimethyl-1-naphthalenamin (**18**) methyliert wird [315,317]. Darauf folgt die Azokuppung mit diazotiertem 4-Iodbenzolamin in warmem Ethanol (Abb. 4.1).

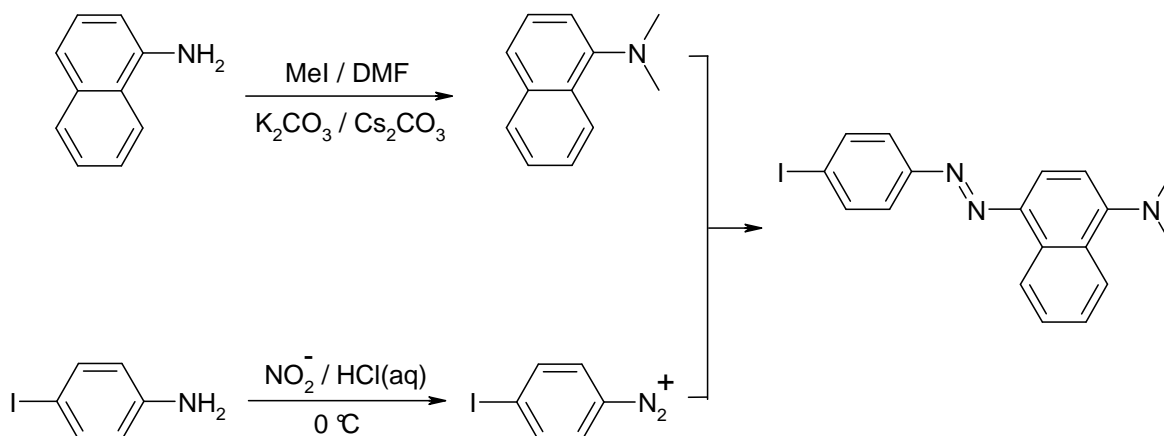


Abb. 4.1: Schema für die konvergente Synthese von 4-Iod-4'-[4-(N,N-dimethylamino)naphthyl]azobenzol (**40**).

1,43 g (10 mmol) 1-Naphthalenamin werden, ähnlich der Darstellung von (**34**), zu einer Suspension aus 5,6 g (40 mmol) Kaliumcarbonat und 1,3 g (4 mmol) Cäsiumcarbonat in 50 ml N,N-Dimethylformamid gegeben und sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wird in etwa 100 ml Eiswasser gegeben und viermal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Nach Waschen der vereinigten Extrakte mit Sole wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan-Diethylether-Mischung (99+1) gereinigt (Fluoreszenzkontrolle). Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,4 g (entspr. 82 % der Theorie) spektroskopisch reines (**18**) als farblose, ölige Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 2,98 (s, 6 H, CH₃); 7,15 (dd, 1 H, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, arom. C²H); 7,47 (dd, 1 H, ³J = 7,8 Hz, ³J = 7,4 Hz, arom. C³H); 7,54 (m, 1 H, arom. CH); 7,57 (m, 1 H, arom. CH); 7,60 (m, 1 H, arom. CH); 7,90 (dd, 1 H, ³J = 7,8 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, arom. C⁴H); 8,34 (ddd, 1 H, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, ⁵J = 0,8 Hz, arom. C⁸H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 45,1 (CH₃); 113,8 (arom. C²); 122,8 (arom. C⁴); 124,1 (arom. C⁸); 125,1 (arom. C⁷); 125,6 (arom. C⁶); 125,7 (arom. C³); 128,3 (arom. C⁵); 128,7 (arom. C^{1a}); 134,7 (arom. C^{4a}); 150,8 (arom. C¹)

Die Zuordnung der Verschiebungen erfolgte in Anlehnung an Lit. [334]

Die zweite Stufe der Synthese, eine in der Durchführung leicht modifizierte Azokuppelung, folgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Bamberger und Schieffelin [311].

1,1 g (5 mmol) 4-Iodobenzolamin werden in 10 ml 3,5 M Salzsäure durch Erwärmen und schnelles Abkühlen auf 0 °C suspendiert und mit zwei Tropfen 40%iger Natriumhydrogensulfatlösung versetzt. Zu der Suspension gibt man langsam eine kalte Lösung aus 345 mg (5 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser und rührt weitere 15 Minuten bei 0 °C. Die entstandene gelbe Diazoniumsalzlösung wird langsam in eine auf 30 °C erwärmte Lösung aus 860 mg (5 mmol) (**18**) in 90%igem Ethanol (10 ml) gegeben, nach kurzem Rühren mit 1 g Natriumacetat versetzt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Der dabei abgeschiedene fast schwarze, dunkelblau schimmernde Feststoff wird in etwa 350 ml Dichlormethan gelöst, zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, auf Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird chromatographisch über Kieselgel mit Hexan-THF-Mischung (95+5) gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1,65 g (entspr. 82 % der Theorie) spektroskopisch reines (**40**) als dunkelrote, ölige Flüssigkeit, die nur widerwillig erstarrt, ohne dabei zu kristallisieren. Versuche, (**40**) aus verschiedenen Lösungsmitteln³ durch Verdunstung oder Abkühlung zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. Erst die Lagerung des sehr zähen Feststoffes bei etwa 4 °C für einen Zeitraum von fast 6 Monaten führte teilweise zum Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand, was deutlichen an der Trübung des Stoffes zu sehen ist. Das Produkt ist jetzt dunkel ziegelrot gefärbt.

Schmelzpunkt (umkrist. Hexan): 78,5-79,5 °C

Elementaranalyse (ber.): 53,88 % C; 4,02 % H; 10,47 % N; 31,63 % I
(gef.): 54,08 % C; 4,09 % H; 10,47 % N

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 402,13 (100 %); 403,07 (19 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 3,03 (s, 6 H, CH₃); 7,08 (d, 1 H, ³J = 8,35 Hz, arom. C^{3'}H); 7,61 (ddd, 1 H, ³J = 8,5 Hz, ³J = 6,7 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, arom. C^{6'}H); 7,68 (ddd, 1 H, ³J = 8,4 Hz, ³J = 6,7 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, arom. C^{7'}H); 7,77 (m, 2 H, arom. C^{3,5}H); 7,89 (m, 2 H, arom. C^{2,6}H); 7,92 (d, 1 H, ³J = 8,35 Hz, arom. C^{2'}H); 8,27 (ddd, 1 H, ³J = 8,5 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, ⁵J = 0,7 Hz, arom. C^{5'}H); 9,04 (ddd, 1 H, ³J = 8,4 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, ⁵J = 0,7 Hz, arom. C^{8'}H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 44,8 (CH₃); 96,5 (arom. C_I); 112,6 (arom. C^{3'}H); 113,0 (arom. C_H); 123,7 (arom. C^{2'}H); 124,4 (arom. 2 C^{2,6}H); 124,5 (arom. C_H); 125,3 (arom. C_H); 126,7 (arom. C_H); 128,0 (arom. C^{4a'}); 133,1 (arom. C^{8a'}); 138,1 (arom. 2 C^{3,5}H); 142,4 (arom. C^{1'}N); 152,6 (arom. C¹N); 154,6 (arom. C^{4'}N(CH₃)₂)

³Aceton, CDCl₃, Hexan, THF

4.1.2.15 4-Iod- (2) und 4-Brom-1-nitrosobenzol (19)



$M_r(\text{C}_6\text{H}_4\text{INO}) = 233,01 \text{ g/mol}$ und $M_r(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}) = 186,01 \text{ g/mol}$

Die Synthese von (2) und (19) folgt im wesentlichen den Vorschriften von Bamberger [129] und Ham [127].

Darstellung von (2):

4,98 g (20 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol werden in 80 ml Ethanol zum Rückfluss erhitzt und mit einer Lösung aus 428 mg (8 mmol) Ammoniumchlorid in 10 ml Wasser versetzt. In die klare, siedende Lösung werden, innerhalb von 30 Minuten, 3,92 g (60 mmol) Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird weitere 20 bis 60 Minuten zum Rückfluss erhitzt, bis kein Edukt mehr nachzuweisen ist (DC-Kontrolle). Die Lösung des entstandenen N-(4-Iodphenyl)hydroxylamins (3) wird, noch heiß, durch Filtration abgetrennt. Der Rückstand wird zweimal mit je 20 ml Ethanol ausgekocht und ebenfalls filtriert. Die vereinigten ethanolschen Auszüge werden in eine eisgekühlte Lösung aus 16,22 g (60 mmol) Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und 1 g Ammoniumchlorid in 150 ml Wasser-Ethanol (5:1) gegossen, gut verrührt, und 30 Minuten kalt stehen gelassen. Das gelbgrüne Rohprodukt wird abfiltriert, im Exsikkator über Calciumchlorid bei 20 hPa getrocknet und anschließend sublimiert (5 hPa, 40 °C). Auf diesem Weg erhält man knapp 1,6 g (entspr. 34 % der Theorie) spektroskopisch reines (2) in Form dunkelgrüner Kristalle.

Schmelzpunkt: 103-104 °C (103,5-104,5 °C [127])

Elementaranalyse (ber.): 30,93 % C; 1,73 % H; 6,01 % N; 54,46 % I; 6,87 % O

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 7,60 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,5 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{3,5}\underline{\text{H}}$); 8,03 („d“, 2 H, „ $^3\text{J} = 8,5 \text{ Hz}$ “, arom. $\text{C}^{2,6}\underline{\text{H}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 105,5 (arom. $\underline{\text{C}}^4$); 121,8 (arom. $\underline{\text{C}}^{3,5}$); 138,7 (arom. $\underline{\text{C}}^{2,6}$); 164,1 (arom. $\underline{\text{C}}^1$)

Aus dem Sublimationsrückstand lassen sich durch Umkristallisation und SC-Reinigung gut 1,4 g einer Mischung aus 4,4'-Diiodazobenzol (7) und 4,4'-Diiodazoxybenzol (31) isolieren, welche um 225 (± 2) °C schmilzt.

Darstellung von (19):

Die Vorgehensweise ist dieselbe wie bei der Darstellung von 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**), nur werden 4,04 g (20 mmol) 1-Brom-4-nitrobenzol eingesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhält man 2,13 g (gut 57 % der Theorie) spektroskopisch reines (**19**) in Form blassgelber Kriställchen, welche beim Schmelzen eine dunkelgrüne Flüssigkeit ergeben.

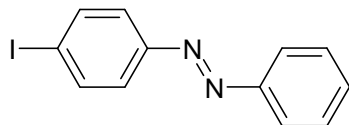
Schmelzpunkt: 91,5-92,5 °C (92-92,5 °C [130])

Elementaranalyse (ber.): 38,74 % C; 2,17 % H; 7,53 % N; 42,96 % Br; 8,60 % O

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,78 (bs, m, 4 H, arom. C^{2,3,5,6}H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 122,2 (arom. C^{3,5}); 131,8 (arom. C¹); 132,7 (arom. C^{2,6}); 163,9 (arom. C⁴)

Außerdem lassen sich aus dem Filtrerrückstand knapp 0,4 g 4,4'-Dibromazobenzol (**6**) vom Schmelzpunkt 203 °C isolieren.

4.1.2.16 4-Iodazobenzol (4)

$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IN}_2) = 308,12 \text{ g/mol}$

4-Iodazobenzol und seine Derivate sind durch die Nitrosokondensation⁴ darstellbar - Synthesepfad 1:

Das wichtigste und vor allem benutzerfreundlichste Verfahren zur Darstellung von (**4**), einem Azobenzolderivat ohne für die Azokupplung essenzielle, aktivierende Komponente, beruht auf der Kondensation von Nitrosobenzolen mit 4-Iodbenzolanilin:

3,535 g (33 mmol) Nitrosobenzol werden in 33 ml Eisessig gelöst, auf 40 °C erwärmt, und mit einer Lösung aus 7,228 g (33 mmol) 4-Iodbenzolanilin in knapp 20 ml Ethanol versetzt. Nach zwei Stunden bei 40 °C wird der Ansatz auf 250 ml Eiswasser gegossen, über ein Faltenfilter abfiltriert und das Rohprodukt an der Luft getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird in Hexan gelöst, über Kieselgel filtriert und zur Kristallisation gebracht. Nach Trocknung im Vakuum erhält man gut 8,6 g (entspr. 85 % der Theorie)

⁴Die Nitrosokondensation wurde von Baeyer entdeckt und von Mills und Bamberger ausgearbeitet [122–124].

sauberes (**4**) in Form rotoranger, kristalliner Plättchen.

Schmelzpunkt: 106,5 °C (105 °C [116])

Auch über die Sandmeyerreaktion sind Iodaromaten darstellbar - Synthesepfad 2:

Um (**4**) zu erhalten, kann man auch 4-Aminoazobenzol (**41**) der 1884 von Sandmeyer [117] gefundenen, gleichnamigen Reaktion unterziehen. Im wesentlichen folgt die Reaktionsführung der Idee von Fertsch und Heubach [116]:

500 mg (2,14 mmol) 4-Aminoazobenzol-Hydrochlorid (**42**)⁵ werden in 10 ml 3,5 M Salzsäure durch Zugabe von 5 ml 1,4-Dioxan gelöst und unter kräftigem Rühren bei 0 °C mit einer Lösung aus 150 mg (2,17 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser versetzt. Nach fünf Minuten werden 310 mg (2,14 mmol) Ammoniumiodid, gelöst in 2 ml Wasser, tropfenweise zugefügt und der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach kurzem Aufkochen extrahiert man viermal mit je 25 ml Hexan, wäscht das organische Extrakt mit Wasser und Sole und engt auf etwa 10 ml ein. Nach Reinigung über Kieselgel (Hexan) und Trocknung im Vakuum erhält man 350 mg (entspr. 53 % der Theorie) gereinigtes (**4**) als rotorangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 105-106 °C (105 °C [116])

Silylderivate können durch Iodoniumionen (I⁺) elektrophil substituiert werden - Synthesepfad 3:

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von (**4**), ist die elektrophile Substitution einer Trimethylsilylgruppe am Aromaten durch I⁺ aus Iodmonochlorid nach Wilbur et al. [137]. Azobenzol-4-trimethylsilan (**12**) wird „entschützt“ und gleichzeitig Iodiert. Diese Reaktion ist ein nützliches Synthesewerkzeug, nicht nur zur Erzeugung von (**4**).

255 mg (1 mmol) (**12**) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit einer Lösung aus 180 mg (1,1 mmol) Iodmonochlorid in 5 ml Dichlormethan versetzt und gerührt. Nach etwa drei Stunden wäscht man die organische Phase zweimal mit Wasser, trocknet im Vakuum bis zur Trockne ein und reinigt das Rohprodukt über Kieselgel (Hexan). Auf diesem Weg erhält man 293 mg (entspr. 95 % der Theorie), mit wenig Edukt verunreinigtes (**4**) als rotorangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 104-105 °C (105 °C [116])

⁵Das (**42**) wird quantitativ in Form von dunkelvioletten kleinen Nadeln durch Überleiten von HCl über eine Lösung aus Aminoazobenzol (**41**) in Diethylether erhalten. Die Kristallstrukturdaten des Hydrochlorids befinden sich im Anhang.

Elementaranalyse (ber.): 46,78 %C; 2,94 %H; 9,09 %N; 41,19 %I

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 309,07 (100 %); 310,07 (13 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,51 (bs, m, 3 H, arom. C^{3',4',5'}H); 7,66 (m, 2 H, arom. C^{2,6}H); 7,87 (m, 2 H, arom. C^{3,5}H); 7,92 (m, 2 H, arom. C^{2',6'}H)

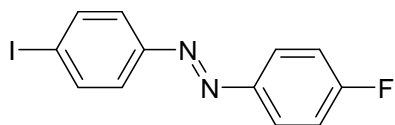
¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 97,6 (arom. C⁴); 123,0 (arom. C^{2',6'}); 124,45 (arom. C^{2,6}); 129,1 (arom. C^{3',5'}); 131,35 (arom. C^{4'}); 138,35 (arom. C^{2',6'}); 151,9 (arom. C¹); 152,4 (arom. C^{1'})

¹H-NMR (C₆D₆) δ(ppm): 7,08 (m, 1 H, arom. CH); 7,15 (m, 2 H, arom. CH); 7,48 (m, 4 H, arom. CH); 7,97 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (C₆D₆) δ(ppm): 98,0 (arom. CI); 123,4 (arom. 2 CH); 124,75 (arom. 2 CH); 129,3 (arom. 2 CH); 131,45 (arom. CH); 138,6 (arom. 2 CH); 152,3 (arom. CN); 152,95 (arom. CN)

Kristallstrukturanalytik: Leider waren aus keinem benutzten Lösungsmittel brauchbare Kristalle zu bekommen.

4.1.2.17 4-Iod-4'-fluorazobenzol (**20**)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FIN}_2) = 326,11 \text{ g/mol}$

Über die Nitrosokondensation, analog dem Synthesepfad 1 von (**4**), werden 932 mg (4 mmol) 1-Iod-4-nitrosobenzol (**2**) in 10 ml Eisessig gelöst, bei 40 °C mit 444 mg (4 mmol) 4-Fluorbenzylamin gemischt und zwei Stunden gerührt. Das durch Eingießen in etwa 100 ml Eiswasser, Filtration und Trocknung an der Luft erhaltene Rohprodukt wird in wenig Toluol-Hexan-Mischung (1:1) gelöst und über etwa 15 cm Kieselgel chromatographiert. Nach Kristallisation werden genau 1000 mg (entspr. knapp 77 % der Theorie) spektroskopisch reines (**20**) als oranger, filziger Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 131-132 °C (133 °C [335])

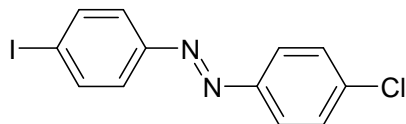
Elementaranalyse (ber.): 44,20 %C; 2,47 %H; 8,59 %N; 5,83 %F; 38,91 %I

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 327,07 (100 %); 328,00 (12 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,24 (m, 2 H, arom. C^{3',5'}H); 7,67 (m, 2 H, arom. C^{2,6}H); 7,90 (m, 2 H, arom. C^{3,5}H); 7,97 (m, 2 H, arom. C^{2',6'}H)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 97,7 (arom. $\underline{\text{CI}}$, d, $^{11}\text{J}(\text{CF}) = 0,5$ Hz); 116,1 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$, d, $^2\text{J}(\text{CF}) = 22,9$ Hz); 124,35 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$, d, $^9\text{J}(\text{CF}) = 0,43$ Hz); 124,95 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$, d, $^3\text{J}(\text{CF}) = 9,0$ Hz); 138,3 (arom. 2 $\underline{\text{C}}$, s); 148,85 (arom. $\underline{\text{CN}}$, d, $^4\text{J}(\text{CF}) = 3,0$ Hz); 151,6 (arom. $\underline{\text{CN}}$, d, $^7\text{J}(\text{CF}) = 0,8$ Hz); 164,5 (arom. $\underline{\text{CF}}$, d, $^1\text{J}(\text{CF}) = 253$ Hz)

4.1.2.18 4-Iod-4'-chlorazobenzol ‡ (21)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClIN}_2) = 342,56$ g/mol

Ähnlich der Kondensation zu (20) werden 233 mg (1 mmol) (2), gelöst in 2 ml Eisessig, bei 50 °C mit 128 mg (1 mmol) 4-Chlorbenzylamin und nach Zugabe von 1 ml Essigsäureethylester binnen zwei Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Lösen des gewaschenen und getrockneten Rohproduktes in wenig Toluol wird über 2 cm Kieselgel gereinigt und das Produkt zur Kristallisation gebracht. Man erhält so 311 mg (entspr. 91 % der Theorie) sauberes (21) als orangerote Kristallplättchen.

Schmelzpunkt: 182-183°C

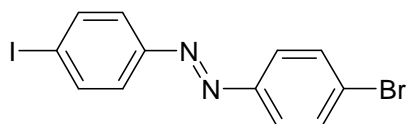
Elementaranalyse (ber.): 42,07 %C; 2,35 %H; 8,18 %N; 10,35 %Cl; 37,05 %I
(gef.): 42,11 %C; 2,43 %H; 8,31 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 343,07$ (100 %); 344,07 (13 %); 345,00 (30 %); 346,00 (3,5 %)

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7,49 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,64 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,87 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{CH}}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 98,0 (arom. $\underline{\text{CI}}$); 124,2 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 124,5 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 129,4 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 137,3 (arom. $\underline{\text{C}}\underline{\text{Cl}}$); 138,4 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 150,75 (arom. $\underline{\text{CN}}$); 151,7 (arom. $\underline{\text{CN}}$)

4.1.2.19 4-Iod-4'-bromazobenzol (11)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrIN}_2) = 387,01$ g/mol

(**11**) wird analog zur Synthese von (**20**) erhalten, indem 1860 mg (10 mmol) 1-Bromnitrosobenzol (**19**), gelöst in 15 ml Eisessig, zusammen mit einer Lösung aus 2190 mg (10 mmol) 4-Iodobenzolamin in 5 ml Essigsäureethylester für zwei Stunden bei 50 °C zur Reaktion gebracht werden. Nach Eingießen in 250 ml Eiswasser, Filtration und Trocknung an der Luft wird das Rohprodukt chromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Hexan und Dichlormethan (6:4) gereinigt. Auf diesem Weg erhält man 3,24 g (entspr. 84 % der Theorie) spektroskopisch reines (**11**) als rotoranges Kristallpulver.

Schmelzpunkt: 205-206 °C (209-212 °C [314])

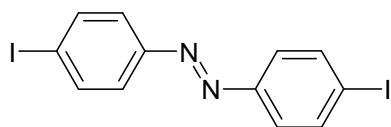
Elementaranalyse (ber.): 37,24 %C; 2,08 %H; 7,24 %N; 20,65 %Br; 32,79 %I

Masse (+ p APCI, M+H⁺) M/z = 387,00 (100 %); 388,07 (14 %); 389,00 (92 %): 390,07 (11 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,64 (m, 2 H, arom. CH); 7,66 (m, 2 H, arom. CH); 7,79 (m, 2 H, arom. CH); 7,87 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 98,1 (arom. CI); 124,4 (arom. 2 CH); 124,5 (arom. 2 CH); 125,8 (arom. CBr); 132,4 (arom. 2 CH); 138,4 (arom. 2 CH); 151,1 (arom. CN); 151,7 (arom. CN)

4.1.2.20 4,4'-Diiodazobenzol (**7**)



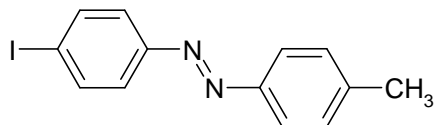
$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{I}_2\text{N}_2) = 434,01 \text{ g/mol}$

Nitrosokondensation - Synthesepfad 2:

Analog der Darstellung von (**4**) werden 1095 mg (5 mmol) 4-Iodobenzolamin mit 1165 mg (5 mmol) (**2**) in Eisessig zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung erhält man 2,1 g (entspr. knapp 97 % der Theorie) spektroskopisch reines (**7**) als rotorangen Feststoff.

Schmelzpunkt: 232-236 °C (237 °C [127])

Die NMR-Daten und weitere Informationen zu **7** finden sich bei der Synthese auf Seite 123.

4.1.2.21 4-Iod-4'-methylazobenzol (22)

$$M_r(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IN}_2) = 322,14 \text{ g/mol}$$

Analog der Darstellung von (21) werden 1,65 g (7,08 mmol) (2) mit 761 mg (7,1 mmol) 4-Methylbenzylamin, gelöst in Essigsäureethylester, in Eisessig zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Hexan können nach Trocknung im Vakuum gut 2 g (entspr. 89 % der Theorie) spektroskopisch reines (22) als rotoranger Feststoff erhalten werden.

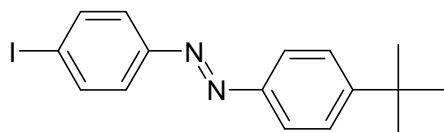
Schmelzpunkt: 166-167 °C (165-166 °C [336])

Elementaranalyse (ber.): 48,47 %C; 3,44 %H; 8,70 %N; 39,39 %I

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 323,07 (100 %); 324,07 (16 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 2,44 (s, 3 H, CH₃); 7,32 (m, 2 H, arom. CH); 7,64 (m, 2 H, arom. CH); 7,84 (m, 4 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 21,55 (CH₃); 97,2 (arom. CI); 122,95 (arom. 2 CH); 124,3 (arom. 2 CH); 129,8 (arom. 2 CH); 138,2 (arom. 2 CH); 141,95 (arom. CCH₃); 150,5 (arom. CN); 151,9 (arom. CN)

4.1.2.22 4-Iod-4'-tert.-butylazobenzol[‡] (23)

$$M_r(\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{IN}_2) = 364,22 \text{ g/mol}$$

Analog der Darstellung von (21) werden 466 mg (2 mmol) (2) mit 298 mg (2 mmol) 4-(1,1-Dimethylethyl)benzylamin, gelöst in Essigsäureethylester, in Eisessig zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung über Kieselgel mit einer Mischung aus Hexan und Toluol (1:1) können nach Trocknung im Vakuum 699 mg (entspr. 96 % der Theorie) sauberes (23) als oranger, filziger Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 124-125 °C

Elementaranalyse (ber.): 52,76 %C; 4,70 %H; 7,69 %N; 34,84 %I

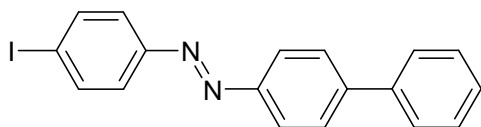
Masse (+ p APCI, M+H⁺) M/z = 365,13 (100 %); 366,13 (17 %)

Masse (+ p ESI-HR, M+H⁺) M/z = 365,0518 (ber.: 365,0509)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 1,38 (s, 9 H, C(CH₃)₃); 7,54 (m, 2 H, arom. CH); 7,64 (m, 2 H, arom. CH); 7,86 (m, 4 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 31,25 (CH₃); 35,05 (C(CH₃)₃); 97,2 (arom. CI); 122,7 (arom. 2 CH); 124,35 (arom. 2 CH); 126,1 (arom. 2 CH); 138,25 (arom. 2 CH); 150,4 (arom. CN); 152,05 (arom. CN); 155,0 (arom. C(CH₃)₃)

4.1.2.23 4-Iod-4'-phenylazobenzol[‡] (24)



$M_r(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{IN}_2) = 384,21 \text{ g/mol}$

Vor der Synthese von (24) lag die zweistufige Synthese von [1,1'-Biphenyl]-4-amin, ausgehend von Biphenyl, wie in der folgenden Abb. 4.2 gezeigt.

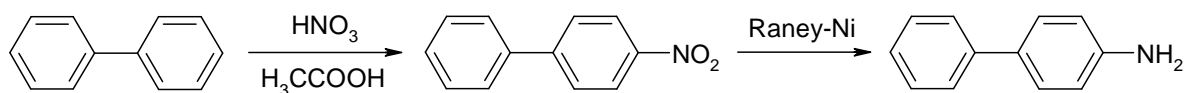


Abb. 4.2: Schema für die Synthese von 1,1'-[Biphenyl]-4-amin, ausgehend von 1,1'-Biphenyl über 4-Nitro-1,1'-biphenyl, nach Vorschriften aus [309] und [337].

Im Anschluss werden, analog der Darstellung von (21), 250 mg (1,07 mmol) (2) mit 200 mg (1,18 mmol) [1,1'-Biphenyl]-4-amin⁶ in einer Mischung aus 2 ml Eisessig und 2 ml Essigsäureethylester zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Toluol können nach Trocknung im Vakuum

⁶Das verwendete [1,1'-Biphenyl]-4-amin wurde zuvor durch Reduktion von 4-Nitro-1,1'-biphenyl mit Raney-Nickel hergestellt [309], welches wiederum durch Nitrierung von 1,1'-Biphenyl mit 100 %iger Salpetersäure in Eisessig hergestellt wurde [337].

400 mg (entspr. gut 97% der Theorie) spektroskopisch reines (**24**) in Form rotoranger Kriställchen erhalten werden.

Schmelzpunkt: 211-213 °C

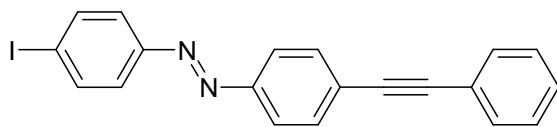
Elementaranalyse (ber.): 56,27 %C; 3,41 %H; 7,29 %N; 33,03 %I
(gef.): 56,15 %C; 3,76 %H; 7,11 %N

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 385,13 (100 %); 386,07 (22 %)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,40 (m, 1 H, arom. CH); 7,48 (m, 2 H, arom. CH); 7,68 (m, 4 H, arom. CH); 7,755 (m, 2 H, arom. CH); 7,88 (m, 2 H, arom. CH); 8,00 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 97,6 (arom. CI); 123,5 (arom. 2 CH); 124,5 (arom. 2 CH); 127,2 (arom. 2 CH); 127,8 (arom. 2 CH); 128,0 (arom. CH); 128,9 (arom. 2 CH); 138,35 (arom. 2 CH); 140,1 (arom. C-C); 144,1 (arom. C-C); 151,55 (arom. CN); 152,0 (arom. CN)

4.1.2.24 4-Iod-4'-(phenylethynyl)azobenzol[‡] (**25**)



$M_r(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IN}_2) = 408,24 \text{ g/mol}$

Die zweistufige Synthese startet, wie in Abb. 4.3 gezeigt, bei 4-Iodbenzolamin, welches in einer Kreuzkupplung nach Sonogashira mit Ethinylbenzol zu 4-(Phenylethynyl)benzolamin (**43**) gekuppelt wird. Darauf folgt die Kondensation mit 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**).

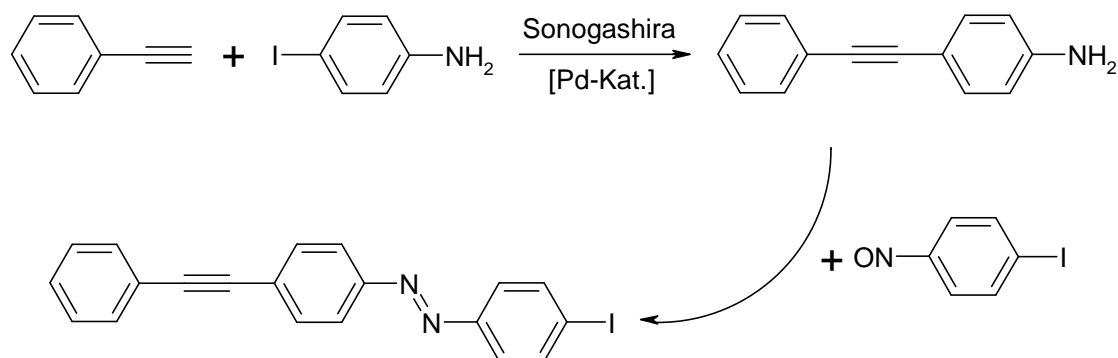


Abb. 4.3: Schema für die zweistufige Synthese von (25)

Die erste Stufe dieser Synthese, die Herstellung von (43) über eine Sonogashira-Kreuzkupplung, folgt der Herstellvorschrift von Létard et al. [338]:

2,53 ml (2,35 g - 23 mmol) Ethinylbenzol werden zusammen mit 5,04 g (23 mmol) 4-Iodobenzolamin in 50 ml trockenem Diisopropylamin unter Stickstoff gelöst, mit 44 mg (0,23 mmol) Kupfer(I)-iodid und 162 mg (0,23 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid versetzt und etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende werden flüchtige Bestandteile am Vakuum entfernt, der Rückstand in 250 ml Trichlormethan aufgenommen, zweimal mit Wasser und einmal mit Sole gewaschen und die organische Phase auf Natriumsulfat getrocknet. Nach Reinigung an Kieselgel (Trichlormethan) wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält das (43) in Form einer fast weißen, kristallinen Masse.

4-(Phenylethinyl)benzolamin (43) - $M_r(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}) = 193,24 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 125,5-127,5 °C (126-128 °C [339])

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 3,80 (bs, s, 2 H, NH₂); 6,64 (m, 2 H, arom. CH); 7,32 (m, 2 H, arom. CH); 7,35 (m, 3 H, arom. CH); 7,52 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 87,3 (C≡C); 90,1 (C≡C); 112,5 (arom. C-C); 114,7 (arom. 2 CH); 123,8 (arom. C-C); 127,6 (arom. CH); 128,2 (arom. 2 CH); 131,3 (arom. 2 CH); 132,9 (arom.

2 $\underline{\text{CH}}$); 146,6 (arom. $\underline{\text{CN}}$)

Die zweite Stufe dieser Synthese verläuft über die Nitrosokondensation zwischen (**43**) und dem 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**), analog der Darstellung von (**21**). Es werden 583 mg (2,5 mmol) (**2**) mit 483 mg (2,5 mmol) (**43**), gelöst in etwa 20 ml Eisessig, bei etwa 50 °C vier Stunden gerührt. Nach Aufarbeitung (Umkristallisation aus THF durch Zugabe von Hexan) erhält man 630 mg (entspr. knapp 62 % der Theorie) spektroskopisch reines (**25**) in Form rotoranger Kristallplättchen.

Schmelzpunkt: 209,5-210 °C

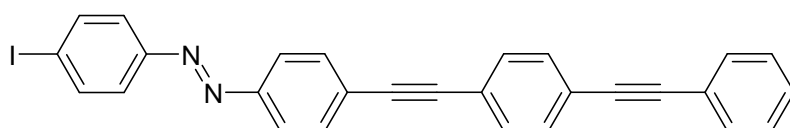
Elementaranalyse (ber.): 58,84 %C; 3,21 %H; 6,86 %N; 31,09 %I
(gef.): 58,81 %C; 3,29 %H; 6,89 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 409,07$ (100 %); 410,07 (27 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7,37 (m, 3 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,57 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,67 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,875 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,915 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{CH}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 89,1 ($\underline{\text{C}}\equiv\text{C}$); 92,2 ($\underline{\text{C}}\equiv\text{C}$); 98,0 (arom. $\underline{\text{CI}}$); 122,85 (arom. $\underline{\text{C-C}}$); 123,05 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 124,5 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 126,4 (arom. $\underline{\text{C-C}}$); 128,4 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 128,65 (arom. $\underline{\text{CH}}$); 131,7 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 132,4 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 138,4 (arom. 2 $\underline{\text{CH}}$); 151,55 (arom. $\underline{\text{CN}}$); 151,9 (arom. $\underline{\text{CN}}$)

4.1.2.25 4-Iod-4'-((4-phenylethynyl)phenylethynyl)azobenzol ‡ (**26**)



$M_r(\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{IN}_2) = 508,35 \text{ g/mol}$

Die sechsstufige Synthese (Abbildungen 4.4 und 4.5) startet bei 1-Brom-4-iodbenzol, welches in einer Sonogashira-Kreuzkupplung [301] mit Ethynyltrimethylsilan zu 4-Brom(phenylethynyl)trimethylsilan (**44**) gekuppelt wird. (**44**) wird, inklusive Aufreinigung, mit etwa 90%iger Ausbeute erhalten und schmilzt um 59 °C (63-63,5 °C + NMR in Lit. [340]). Im zweiten Schritt wird hieraus durch eine Umhalogenierung 4-Iod(phenylethynyl)trimethylsilan (**45**) erzeugt. Das Produkt wird ebenfalls mit knapp

90 % Ausbeute erhalten und schmilzt bei etwa 58 °C (56-58 °C + NMR in Lit. [341]). Im dritten Schritt erfolgt eine erneute Anwendung der Sonogashira-Kreuzkupplung mit Ethynylbenzol zu (4-(Phenylethynyl)phenylethynyl)trimethylsilan (**46**), welches bei etwa 115 °C schmilzt (119 °C + NMR in Lit. [342]). Die Ausbeute liegt nach Aufreinigung bei knapp 90 %. Das „Entschützen“ von (**46**) im vierten Schritt folgt einer Vorschrift von Carpita et al. [343]. Besonders ist in diesem Fall die Katalyse der Reaktion durch Silbernitrat. Alternativ zur Maskierung der Silberionen mit Cyanid erfolgt diese mit einem großen Überschuss Chloridionen. Nach Aufarbeitung wird spektroskopisch reines Azetylderivat (**47**) mit 72%iger Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 84 °C (78-83 °C in Lit. [344], vergleichbares NMR in Lit. [345]). Durch eine weitere Palladium-katalysiert Kupplung von (**47**) mit 4-Iodbenzolamin wird (4-(Phenylethynyl)phenylethynyl)benzolamin (**48**) in gut 94%iger Ausbeute erhalten. Auf ähnlichem Wege erhalten wurde diese Verbindung bisher nur von Stapleton et al. (inkl. ¹H-NMR-Referenzdaten) [346]. (**48**) schmilzt bei 189,5-190 °C, wobei es sich langsam zersetzt, was an der Braunfärbung erkannt werden kann.

(**48**): $M_r(\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}) = 293,36 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3,8 (bs, s, 2 H, NH₂); 6,65 (m, 2 H, arom. CH); 7,35 (m, 5 H, arom. CH); 7,50 (m, 4 H, arom. CH); 7,55 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 87,2 (C≡C); 89,3 (C≡C); 90,9 (C≡C); 92,2 (C≡C); 112,3 (arom. C-C); 114,7 (arom. 2 CH); 122,3 (arom. C-C); 123,1 (arom. C-C); 123,8 (arom. C-C); 128,4 (arom. 3 CH); 131,2 (arom. 2 CH); 131,4 (arom. 2 CH); 131,6 (arom. 2 CH); 133,0 (arom. 2 CH); 146,8 (arom. C-NH₂)

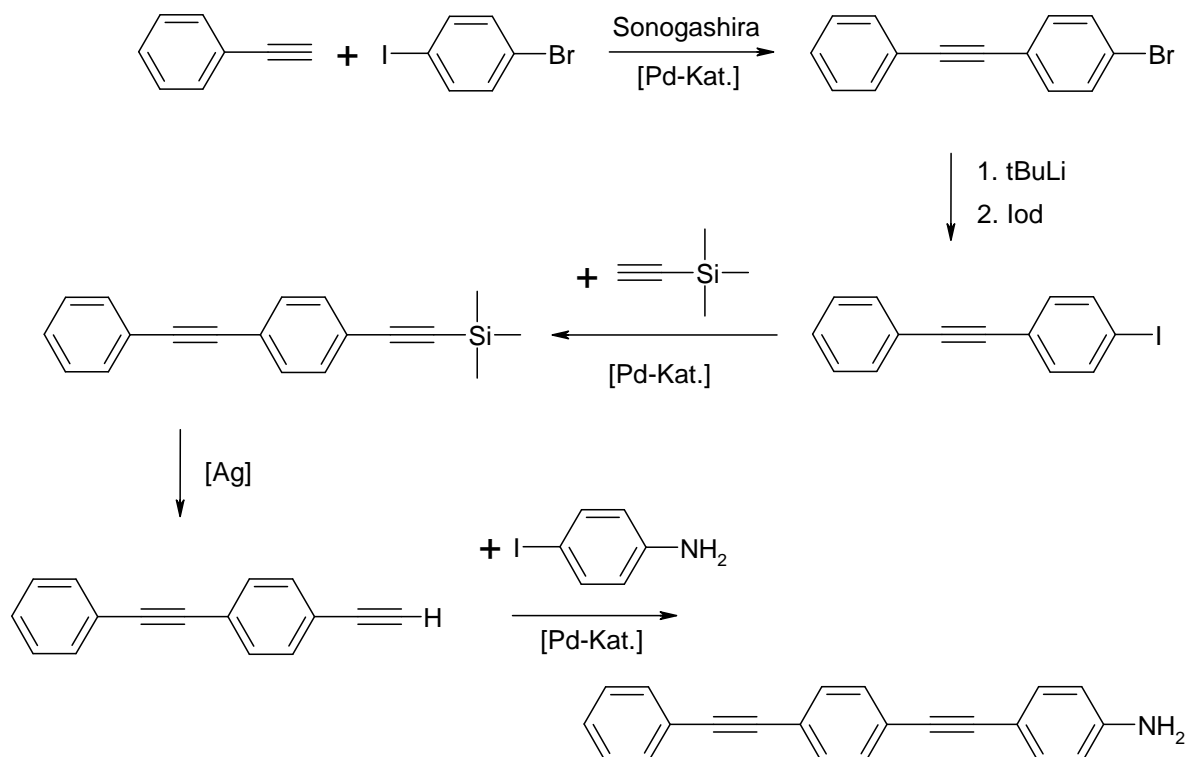


Abb. 4.4: Schema für die fünfstufige Synthese von (4-(Phenylethynyl)phenylethynyl)benzylamin (**48**)

Die sechste Stufe zur Darstellung des 4-Iod-4'-((4-phenylethynyl)phenylethynyl)azobenzols (**26**) verläuft ähnlich der Synthese von (**21**) über die in Abbildung 4.5 gezeigte Nitroso-Kondensation. 640 mg (2,25 mmol) des Benzylamins (**48**) werden in einer Mischung aus 40 ml Trichlormethan und 40 ml Eisessig gelöst und unter rühren mit einer Lösung aus 525 mg (2,25 mmol) 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**) in 10 ml Eisessig versetzt.

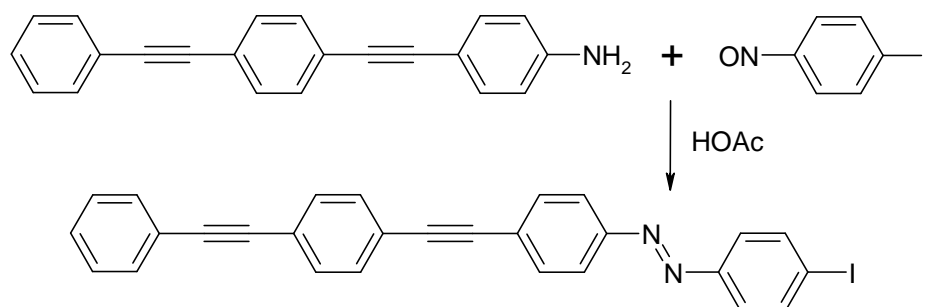


Abb. 4.5: Schema für die Synthese von 4-Iod-4'-((4-phenylethynyl)phenylethynyl)azobenzol (**26**)

Nach kurzem, kräftigen rühren bei RT lässt man etwa 14 Stunden stehen, wäscht mit viel Wasser und erhält nach dem Trocknen ein orangebraunes Pulver. Nach Umkristallisation aus Toluol (Filtration über wenig Kieselgel) erhält man etwa 880 mg (entspr. 77% der Theorie) relativ reines (**26**) in Form feiner, orangefarbener Nadelchen in Lösung, bzw. nach Filtration goldfarbenen, pergamentartigen Feststoff.

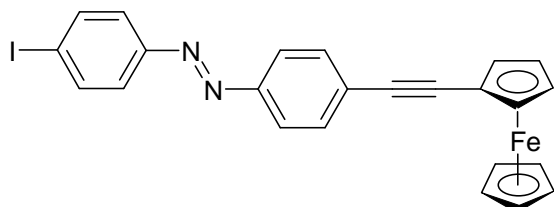
Schmelzpunkt: 286,5-288 °C

Elementaranalyse (ber.): 66,16 %C; 3,37 %H; 5,51 %N; 24,96 %I

(gef.): 66,61 %C; 3,49 %H; 5,52 %N

Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 509,13 (100 %); 510,07 (33 %); 511,13 (6 %)

4.1.2.26 4-Iod-4-(ferrocenylethynyl)azobenzol[†] (**27**)



$M_r(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{FeIN}_2) = 516,15 \text{ g/mol}$

Die zweistufige Synthese von (27) ist vergleichbar mit der des 4-Iod-4'-(phenylethynyl)azobenzols (25), nur dass die terminale Phenyleinheit durch einen Ferrocenrest ausgetauscht wurde (siehe Abbildung 4.6).

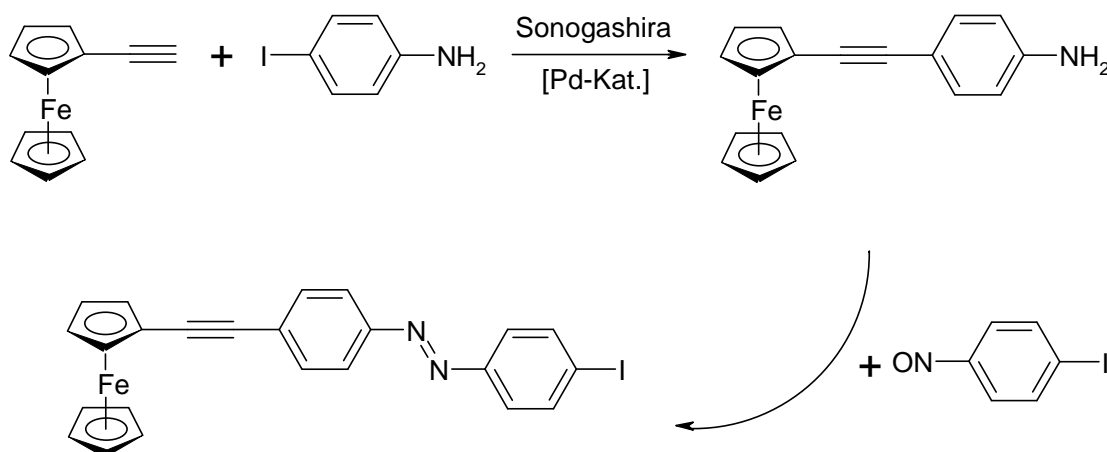


Abb. 4.6: Schema für die zweistufige Synthese von (27)

Die erste Stufe dieser Synthese, die Herstellung von [(4-Aminophenyl)ethynyl]ferrocen (49)[‡] über eine Sonogashira-Kreuzkupplung, wird analog der Herstellvorschrift von 4-(Phenylethynyl)phenylethynyl)benzolamin (48) nach Létard et al. [338] durchgeführt:

525 mg (2,5 mmol) Ethynylferrocen werden zusammen mit 548 mg (2,5 mmol) 4-Iodbenzolamin in 25 ml trockenem Diisopropylamin unter Stickstoff gelöst, sorgfältig entgast und mit 6 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)-iodid sowie 21 mg (0,03 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid versetzt und etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Reaktionsende werden flüchtige Bestandteile am Vakuum entfernt, der Rückstand in etwa 20 ml einer Mischung aus Toluol und Hexan (3:1) gelöst und über etwa 10 cm Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Nach Trocknung erhält man 500 mg (entspr. gut 66 % der Theorie) spektroskopisch reines (48) in Form eines teilkristallinen, kupferroten Feststoffes.

[(4-Aminophenyl)ethynyl]ferrocen (49) - $M_r(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FeN}) = 301,17 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: (49) schmilzt nicht, sondern zersetzt sich ab etwa 188 °C unter Braunfärbung.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 3,77 (bs, s, 2 H, NH_2); 4,20 (t, 2 H, $^3\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$ ferrocenyl CH); 4,23 (s, 5 H, ferrocenyl CH); 4,46 (t, 2 H, $^3\text{J} = 1,8 \text{ Hz}$ ferrocenyl CH); 6,62 (m, 2 H, arom. CH); 7,30 (m, 2 H, arom. CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 66,1 (ferrocenyl CC); 68,5 (ferrocenyl 2 CH); 69,9 (ferrocenyl 2 CH); 71,2 (ferrocenyl 5 CH); 85,5 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 86,1 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 113,4 (arom. CC); 114,7 (arom. 2 CH); 132,7 (arom. 2 CH); 146,1 (arom. CNH_2)

Die zweite Stufe dieser Synthese verläuft über die Nitrosokondensation zwischen (**49**) und dem 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**). Zu einer auf 50°C erwärmten Lösung aus 373 mg (1,6 mmol) 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**) in 5 ml Eisessig wird eine Lösung aus 480 mg (1,6 mmol) [(4-Aminophenyl)ethinyl]ferrocen (**49**) in 25 ml Eisessig gegeben und etwa 2 Stunden bei 50°C gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer Mischung aus Toluol und Hexan (1:1) erhält man dunkelorange Rohprodukt, bzw. nach weiterer Umkristallisation aus Trichlormethan gereinigtes (**27**) in Form brauner Nädelchen. Die Ausbeute beträgt etwa 264 mg (entspr. etwa 32 % der Theorie).

Schmelzpunkt: (**49**) schmilzt nicht, sondern zersetzt sich oberhalb von 200°C .

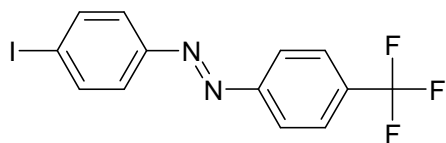
Elementaranalyse (ber.): 55,85 %C; 3,32 %H; 5,43 %N; 10,81 %Fe; 24,59 %I

Masse (+ p ESI-HR, $\text{M}+\text{H}^+$) $\text{M}/z = 515,9767$ (ber.: 515,9780)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 4,27 (m, 5 H, ferrocenyl CH); 4,29 (m, 2 H, ferrocenyl CH); 4,54 (m, 2 H, ferrocenyl CH); 7,61 (m, 2 H, arom. CH); 7,66 (m, 2 H, arom. CH); 7,88 (m, 4 H, arom. CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 64,7 (ferrocenyl CC); 69,15 (ferrocenyl 2 CH); 70,05 (ferrocenyl 5 CH); 71,55 (ferrocenyl 2 CH); 85,7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 91,9 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 97,8 (CI); 123,1 (arom. 2 CH); 123,9 (arom. CC); 124,5 (arom. 2 CH); 132,1 (arom. 2 CH); 138,4 (arom. 2 CH); 151,1 (arom. CN); 152,0 (arom. CN)

Sowohl von (**49**) als auch von (**27**) konnten Kristallstrukturen bestimmt werden (siehe Anhang).

4.1.2.27 4-Iod-4-(trifluormethyl)azobenzol (**28**)

$$M_r(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_3\text{IN}_2) = 376,12 \text{ g/mol}$$

Analog der Darstellung des Chlorderivates (**21**) lässt man 699 mg (3 mmol) 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**), gelöst in 20 ml Eisessig, mit 483 mg (3 mmol) 4-Trifluormethylbenzylamin bei 30 °C etwa 14 Stunden reagieren. Nach Aufarbeitung und Reinigung über Kieselgel mit einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan (4:6) erhält man 950 mg (entspr. gut 84 % der Theorie) spektroskopisch reines (**28**) in Form von orangefarbenen Kristallplättchen.

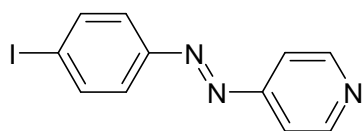
Schmelzpunkt: 147,5-148,5 °C (150-151 °C [314])

Elementaranalyse (ber.): 41,51 %C; 2,14 %H; 7,45 %N; 15,16 %F; 33,74 %I
(gef.): 41,44 %C; 2,52 %H; 7,34 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 377,07$ (100 %); 378,07 (13,5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7,68 (m, 2 H, arom. CH); 7,78 (m, 2 H, arom. CH); 7,89 (m, 2 H, arom. CH); 8,00 (m, 2 H, arom. CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 98,8 (arom. CI , s); 123,1 (arom. 2 CH , s); 123,8 (CF_3 , q, $^1\text{J}(\text{CF}) = 270 \text{ Hz}$); 124,7 (arom. 2 CH , s); 126,3 (arom. 2 C , q, $^3\text{J}(\text{CF}) = 3,8 \text{ Hz}$); 132,5 (arom. CCF_3 , q, $^2\text{J}(\text{CF}) = 32,6 \text{ Hz}$); 138,5 (arom. 2 CH , s); 151,6 (arom. CN , s); 154,1 (arom. CN , q, $^5\text{J}(\text{CF}) = 1,4 \text{ Hz}$)

4.1.2.28 4-[(4-Iodphenyl)azo]pyridin (**29**)

$$M_r(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{IN}_3) = 309,11 \text{ g/mol}$$

Das erst kürzlich von Zenkina et al. [347] erwähnte 4-[(4-Iodphenyl)azo]pyridin (**29**), für das keinerlei analytische Daten angegeben sind, wird nach einer Synthesever variante dargestellt, wie sie zuletzt von Busby et al. veröffentlicht wurde. 400 mg (5 mmol) 4-

Pyridinamin werden in 4 ml Pyridin gelöst, mit 3 ml 50%iger, wässriger Natronlauge versetzt und auf 80 °C erwärmt. 1165 mg (5 mmol) 4-Iod-1-nitrosobenzol (**2**), gelöst in etwa 5 ml Pyridin, werden dem Ansatz binnen 45 Minuten zugetropft und dieser im Anschluss noch etwa eine Stunde bei 80 °C gerührt. Nach abkühlen auf RT wird mit Toluol extrahiert, und nach Trocknung mit einer Mischung aus Toluol und Ethanol (99:1) chromatographiert.

Man erhält zwei orangefarbenen Fraktionen, wobei die zweite das gewünschte Produkt enthält. Die andere Fraktion, ebenfalls ein orangefarbener Feststoff, wurde nicht weiter untersucht. Insgesamt werden 974 mg (entspr. knapp 63 % der Theorie) orangefarbenes 4-[(4-Iodphenyl)azo]pyridin (**29**) spektroskopisch rein erhalten.

Schmelzpunkt: 192-195 °C (ab 184 °C beginnt die Verbindung zusammen zu sintern und wird glasig, was eventuell auf eine Phasenumwandlung hindeutet.)

Elementaranalyse (ber.): 42,74 %C; 2,61 %H; 13,59 %N; 41,06 %I

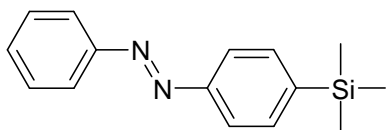
Masse (+ p APCI, MH⁺) M/z = 310,13 (100 %); 311,13 (13 %)

Masse (+ p ESI-HR, M+H⁺) M/z = 309,9838 (ber.: 309,9836)

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,70 (m, 4 H, arom. CH); 7,91 (m, 2 H, arom. CH); 8,82 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 99,7 (arom. CI); 116,2 (arom. 2 CH); 124,9 (arom. 2 CH); 138,6 (arom. 2 CH); 151,4 (arom. 2 CH); 151,6 (arom. CN); 156,9 (arom. CN)

4.1.2.29 Azobenzol-4-trimethylsilan[‡] (**12**)



$M_r(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}) = 254,40 \text{ g/mol}$

Die Darstellung dieser Verbindung verläuft ähnlich der Synthesvorschrift, wie sie bereits durch die eigene Arbeitsgruppe erarbeitet und veröffentlicht wurde [40]. Einige Parameter wurden, wie bereits auf Seite 82 in Tabelle 3.2 gezeigt, variiert, wie Reaktionstemperatur und Reaktionszeit, aber auch die Konzentration in der Reaktionslösung und das Lösungsmittel selbst. Die höchste Ausbeute an Azobenzol-4-trimethylsilan (**12**) kann wie folgt erhalten werden:

In einen ausgeheizten Zweihalskolben (50 ml, NS14) mit Rührfisch werden im Stickstoff-Gegenstrom 400 mg (1,3 mmol) 4-Iodazobenzol (**4**) sowie durch eine Spritze 15 ml trockenes 2-Methyltetrahydrofuran gegeben. Die klare, orangefarbene Lösung wird mit Hilfe eines externen Kältebades auf genau $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dazu werden tropfenweise 0,52 ml (1,3 mmol) n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) gegeben und der Ansatz wird bei dieser Temperatur drei weitere Stunden gerührt. Im Anschluss friert man die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ein und überschichtet das feste Gemisch mit 0,33 ml (282,5 mg - 2,6 mmol) trockenem Chlortrimethylsilan und erwärmt dann wieder auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei man diese Temperatur noch zwei Stunden hält. Nachdem das Gemisch nach etwa 12 Stunden RT erreicht hat, werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit knapp 20 ml Hexan gelöst und über wenig Kieselgel filtriert. Nach Trocknung erhält man so 257 mg gut 95%iges^(NMR) (**12**) als rotorange, ölige Flüssigkeit (Ausbeute entspr. knapp 74 % der Theorie).

Schmelzpunkt: -6 bis $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Siedepunkt: 90 - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,01 hPa)

Elementaranalyse (ber.): 70,82 %C; 7,13 %H; 11,01 %N; 11,04 %Si

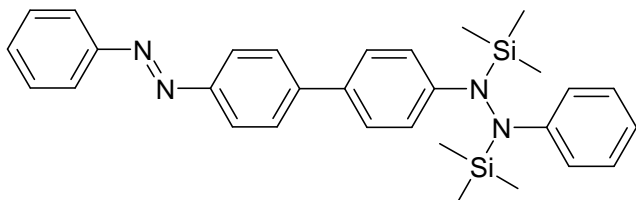
(gef.): 68,89 %C; 6,87 %H; 11,03 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 255,20$ (100 %); 256,13 (21 %); 257,13 (6 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0,42 (s, 9 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 7,54 (m, 1 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,59 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,77 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 8,01 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 8,04 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): -1,165 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 121,9 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 122,8 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 129,0 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 130,9 (arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 134,0 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 144,4 (arom. $\underline{\text{C}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 152,7 (arom. $\underline{\text{C}}\text{N}$); 152,9 (arom. $\underline{\text{C}}\text{N}$)

4.1.2.30 1-[4-[4-(Phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin[‡] (**13**)



$$M_r(\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2) = 508,80 \text{ g/mol}$$

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf -60°C konnte auch eine andere Verbindung dargestellt werden, die als Hydrazinderivat (**13**) identifiziert werden konnte. Die Durchführung ist bis auf die Temperaturerhöhung absolut identisch mit der des Trimethylsilylderivates (**12**). Man erhält 166 mg (entspr. gut 50 % der Theorie) (**13**) in Form orangeroter, kleiner Kristalle.

Schmelzpunkt: $150\text{-}153^\circ\text{C}$

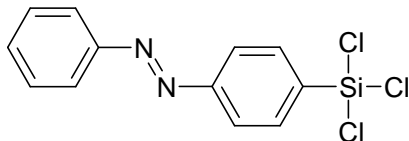
Elementaranalyse (ber.): 70,82 %C; 7,13 %H; 11,01 %N; 11,04 %Si

(gef.): 70,79 %C; 7,14 %H; 11,16 %N

Masse (+ p APCI, MH^+) $M/z = 509,27$ (100 %); $510,27$ (43 %); $511,33$ (13 %); $512,27$ (3 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,367 (s, 9 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 0,369 (s, 9 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 6,80 (m, 1 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 6,85 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 6,93 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,20 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,47 (m, 1 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,53 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,72 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,93 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7,97 (m, 2 H, arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,95 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 1,00 ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 114,2 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 114,7 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 118,4 (arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 122,7 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 123,4 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 126,6 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 127,6 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 129,0 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 129,1 (arom. 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 129,8 (arom. $\underline{\text{C}}\text{-C}$); 130,7 (arom. $\underline{\text{C}}\text{H}$); 143,6 (arom. $\underline{\text{C}}\text{-C}$); 150,0 (arom. $\underline{\text{C}}\text{N}$); 150,8 (arom. $\underline{\text{C}}\text{N}$); 151,0 (arom. $\underline{\text{C}}\text{N}$); 152,8 (arom. $\underline{\text{C}}\text{N}$)

4.1.2.31 Azobenzol-4-trichlorsilan (**9**)

$$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Si}) = 315,66 \text{ g/mol}$$

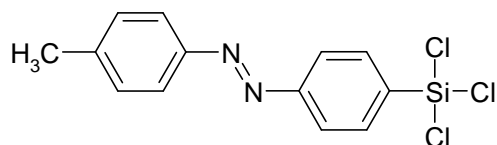
Die Reaktionsführung ist dieselbe wie die zur Darstellung von Azobenzol-4-trimethylsilan[‡] (**12**) beschriebene, mit allen Temperaturen, Konzentrationen und Reaktionszeiten. Der Unterschied besteht zum einen darin, dass die Ansatzgröße um den Faktor 2,5 vergrößert ist (3,245 mmol), sowie zum anderen in der Zugabe der Silizium-organischen Verbindung. Anstelle von zwei Äquivalenten trockenem Chlortrimethylsilan werden vier Äquivalente (1,5 ml bzw. 2,2 g bzw. 13 mmol) trockenes Siliziumtetrachlorid zugefügt. Nach Filtration der Produkt-Hexan-Lösung durch ein Glasfaserfilter wird diese am Vakuum auf etwa 15 bis 20 ml eingeeengt und unter Schutzgas in die -20 °C-Kühltruhe verbracht. Die Rohproduktausbeute beträgt durch diese Kristallisation 802 mg (entspr. gut 78 % der Theorie). Ein weiterer Reinigungsschritt, der für die Qualität der Schichten erforderlich ist, ist eine Sublimation bei 0,001 hPa, während die Badtemperatur bei etwa 70 °C liegt. Auf diesem Weg können 399 mg (entspr. 39 % der Theorie) spektroskopisch reines Azobenzol-4-trichlorsilan (**9**) in Form rotoranger Kriställchen am Kühlfinger erhalten werden.

Schmelzpunkt: wurde nicht bestimmt

Elementaranalyse (ber.): 45,66 % C; 2,87 % H; 8,87 % N; 33,70 % Cl; 8,90 % Si
(gef.): 47,10 %C; 3,30 %H; 8,80 %N [40]

¹H-NMR (C₆D₆) δ(ppm): 7,10 (m, 1 H, arom. CH); 7,16 (m, 2 H, arom. CH); 7,60 (m, 2 H, arom. CH); 7,81 (m, 2 H, arom. CH); 7,98 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (C₆D₆) δ(ppm): 122,95 (arom. 2 CH); 123,6 (arom. 2 CH); 129,4 (arom. 2 CH); 132,0 (arom. 1 CH); 133,7 (arom. CSi); 134,5 (arom. 2 CH); 153,0 (arom. CN); 155,2 (arom. CN)

4.1.2.32 4'-Methylazobenzol-4-trichlorsilan[‡] (**15**)

$$M_r(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Si}) = 329,68 \text{ g/mol}$$

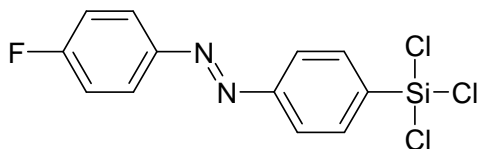
Die Synthese von 4'-Methylazobenzol-4-trichlorsilan (**15**) wird genau so durchgeführt, wie die der unsubstituierten Stammverbindung (**9**), nur wird statt des unsubstituierten 4-Iodazobenzol (**4**) das 4-Iod-4'-methylazobenzol (**22**) eingesetzt. Die Menge an (**22**) beträgt 966 mg (3 mmol), die anderen Mengen sind der Synthese von (**9**) entsprechend.

Schmelzpunkt: konnte nicht bestimmt werden, da Produkt nicht rein isolierbar.

Elementaranalyse (ber.): 47,36 % C; 3,36 % H; 8,50 % N; 32,26 % Cl; 8,52 % Si
(gef.): konnte nicht durchgeführt werden, da Produkt nicht rein isolierbar.

NMR-Analytik nicht möglich.

4.1.2.33 4'-Fluorazobenzol-4-trichlorsilan[‡] (**14**)



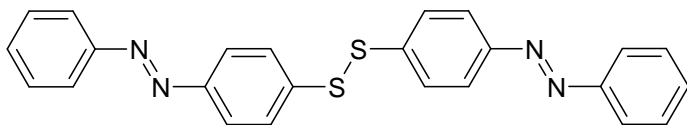
$$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{FN}_2\text{Si}) = 333,65 \text{ g/mol}$$

Die Synthese von 4'-Fluorazobenzol-4-trichlorsilan (**14**) wird genau so durchgeführt, wie die der unsubstituierten Stammverbindung (**9**), nur wird statt des unsubstituierten 4-Iodazobenzol (**4**) das 4-Iod-4'-fluorazobenzol (**20**) eingesetzt. Die Menge an (**20**) beträgt 978 mg (3 mmol), die anderen Mengen sind der Synthese von (**9**) entsprechend.

Schmelzpunkt: konnte nicht bestimmt werden, da Produkt zersetzt.

Elementaranalyse (ber.): 43,20 % C; 2,42 % H; 8,40 % N; 31,88 % Cl; 5,68 % F; 8,42 % Si
(gef.): konnte nicht durchgeführt werden, da Produkt nicht rein isolierbar / zersetzt.

NMR-Analytik nicht möglich.

4.1.2.34 Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**)

$$M_r(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2) = 426,56 \text{ g/mol}$$

Wie in Abbildung 4.7 gezeigt, wird das Disulfid (**51**) in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von 4-Aminobenzolthiol, durch Luftoxidation dargestellt.

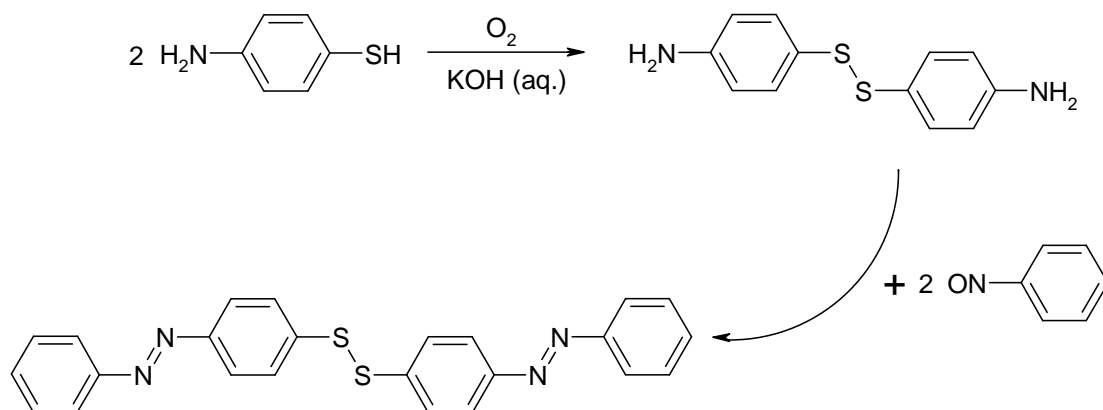


Abb. 4.7: Schema für die zweistufige Synthese der Disulfide (**50**) und (**51**)

Die Synthese von Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) schließt sich an die Synthese von 4,4'-Dithiobisbenzylamin (**50**) an.

(**50**) $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2) = 248,37 \text{ g/mol}$ wird aus

Die Darstellung von (**50**) erfolgt durch Luftoxidation von 4-Aminobenzolthiol nach Fuhr und Fenske [318]. 2,0 g (18 mmol) 4-Aminobenzolthiol werden in 50 ml zweimolarer Kalilauge gelöst und an der Luft gerührt. Der Fortschritt des Umsatzes kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. In diesem speziellen Fall betrug die Reaktionszeit 19 Tage, bedingt durch Feiertage und Urlaub. Das Produkt wird nach Extraktion mit Diethylether (viermal mit je 100 ml) und Filtration über Kieselgel

erhalten. Durch lösen in etwa 40 ml Dichlormethan und eingießen in etwa die zehnfache Menge kaltes (-10 °C) Hexan (sogenanntes Umfällen), können 1825 mg 4,4'-Dithiobisbenzolamin (**50**) (entspr. 92 % der Theorie) spektroskopisch rein, in Form eines hellgrauen, sehr lockeren Feststoffes erhalten werden.

Schmelzpunkt: 75,5-76,5 °C (75-77 °C [348])

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 3,77 (s, bs, 4H, NH₂); 6,58 (m, 4H, arom. CH); 7,25 (m, 4H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 115,3 (arom. 4 CH); 125,7 (arom. 2 CS); 133,9 (arom. 4 CH); 147,0 (arom. 2 CN)

Durch Kondensation von einfachem Nitrosobenzol, in diesem Fall 428 mg (4 mmol) in 5 ml Eisessig, mit 497 mg (2 mmol) 4,4'-Dithiobisbenzolamin (**50**), ebenfalls gelöst in 5 ml Eisessig (bei 40 °C), können, nach Reinigung an Kieselgel, 530 mg (entspr. 62 % der Theorie) spektroskopisch reines Disulfid (**51**) in Form hexagonaler, orangefarbener Kristalle erhalten werden.

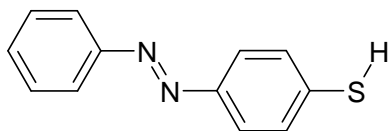
Schmelzpunkt: 164-165,5 °C (156-162 °C [319])

Elementaranalyse (ber.): 67,58 % C; 4,25 % H; 13,13 % N; 15,04 % S

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7,47 (m, 2H, arom. CH); 7,51 (m, 4H, arom. CH); 7,66 (m, 4H, arom. CH); 7,90 (m, 8H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): 122,9 (arom. 4 CH); 123,6 (arom. 4 CH); 127,5 (arom. 4 CH); 129,1 (arom. 4 CH); 131,2 (arom. 2 CH); 139,8 (arom. 2 CS); 151,6 (arom. 2 CN); 152,5 (arom. 2 CN)

4.1.2.35 Azobenzol-4-thiol (**52**)



$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}) = 214,29 \text{ g/mol}$

Durch Reduktion von Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) nach Ohlsson et al., mit Glucose als Reduktionsmittel, kann das Thiol (**52**) erhalten werden [319]. In diesem Fall werden 213 mg (0,5 mmol) Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) in einer 65 °C-warmen Mischung aus 22 ml Ethanol und 9 ml Toluol suspendiert und unter Inertgas und kräftigem Rühren

mit drei Äquivalenten, entsprechend 297 mg (1,5 mmol) Glucose-Monohydrat versetzt. Nach etwa 5 Minuten wird eine Lösung aus 220 mg Natriumhydroxid in 1 ml Wasser zugegeben und der Ansatz von weitere 20 Minuten bei 65-70 °C gerührt. Nach eingießen in entgastes Wasser wird unter Stickstoff filtriert und getrocknet. Auf diesem Weg werden, in diesem Fall, ca. 50 mg einer Mischung aus dem Thiol (**52**) und dem Disulfid (**51**) erhalten. Die NMR-Daten von Ohlsson et al. [319] werden wiedergefunden.

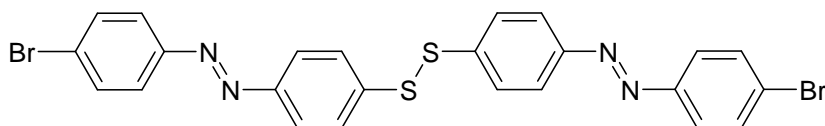
Schmelzpunkt: Bestimmung war nicht möglich, keine Referenzdaten vorhanden!

Elementaranalyse (ber.): 67,26 % C; 4,70 % H; 13,07 % N; 14,97 % S

¹H-NMR (CDCl₃) δ(ppm) [verglichen mit den Daten aus Lit. [319]]: 3,1-3,6 (bs, s (mit Spitze an der linken Seite des Signals, Signal war nicht in Lit. angegeben), 1 H, S underlineH); 7,28 (m, 2 H, arom. CH); 7,50 (m, 2 H, arom. CH); 7,82 (m, 2 H, arom. CH); 7,89 (m, 2 H, arom. CH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm): Es wurde kein ¹³C-NMR aufgenommen.

4.1.2.36 Bis-[4-(4'-bromazobenzol)]disulfid[‡] (**53**)



$M_r(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_2) = 584,35 \text{ g/mol}$

Durch Kondensation von 1-Bromnitrosobenzol (**19**), hier 419 mg (2,25 mmol) gelöst in 5 ml Eisessig, mit 281 mg (1,13 mmol) 4,4'-Dithiobisbenzolamin (**50**), ebenfalls gelöst in 5 ml Eisessig (bei 40 °C), können nach Reinigung an Kieselgel 320 mg (entspr. 49 % der Theorie) spektroskopisch reines Disulfid (**53**) in Form eines orangebraunen Pulvers erhalten werden.

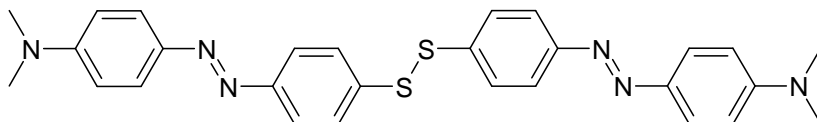
Schmelzpunkt (umkrist. Dioxan): 230-232 °C (dunkelrote Flüssigkeit)

Elementaranalyse (ber.): 49,33 % C; 2,76 % H; 9,59 % N; 27,35 % Br; 10,97 % S
(gef.): 48,21 % C; 2,37 % H; 9,01 % N; 12,37 % S

¹H-NMR (THF-D₈) δ(ppm): 7,71 (m, 8 H, arom. CH); 7,81 (m, 4 H, arom. CH); 7,91 (m, 4 H, arom. CH)

^{13}C -NMR (THF- D_8) δ (ppm): 124,6 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 125,3 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 126,4 (arom. 2 $\underline{\text{CBr}}$); 128,3 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 133,3 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 141,2 (arom. 2 $\underline{\text{CS}}$); 152,3 (arom. 2 $\underline{\text{CN}}$); 152,5 (arom. 2 $\underline{\text{CN}}$)

4.1.2.37 Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (**54**)



$M_r(\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2) = 512,69 \text{ g/mol}$

Im Gegensatz zu den anderen beiden Disulfiden (**51**) und (**53**) wird das Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (**54**) durch eine Azokupplung aus 4,4'-Dithiobisbenzolamin (**50**), suspendiert in halbkonzentrierter Salzsäure, und N,N-Dimethylanilin bei 0 °C dargestellt. Fährt man einen 2-millimolaren Ansatz, so erhält man etwa 830 mg (entspr. etwa 82% der Theorie) spektroskopisch reines Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (**54**) in Form weinroter Kriställchen.

Schmelzpunkt: 199-201 °C (198-199,5 °C [349])

Elementaranalyse (ber.): 65,60 % C; 5,50 % H; 16,39 % N; 12,51 % S

^1H -NMR (CD_2Cl_2) δ (ppm): 3,07 (s, 12 H, arom. $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$); 6,75 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,62 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,78 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{CH}}$); 7,82 (m, 4 H, arom. $\underline{\text{CH}}$)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) δ (ppm): 40,35 ($\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 111,7 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 123,1 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 125,2 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 128,4 (arom. 4 $\underline{\text{CH}}$); 138,1 (arom. 2 $\underline{\text{CS}}$); 143,6 (arom. 2 $\underline{\text{CN}}$); 152,6 (arom. 2 $\underline{\text{CN}}$); 153,0 (arom. 2 $\underline{\text{CN}}$)

4.2 Herstellung der Schichten

Die benutzten Chemikalien waren von der Qualität *pro Analysis* oder *electronic grade*. Das Wasser war entmineralisiert (Deionat, Leitwert größer als $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) und partikelfrei ($< 0,2 \mu\text{m}$). Das verwendete Wasserstoffperoxid wurde von der Firma MicroChemicals GmbH, Ulm (D), geliefert und war unstabilsiert, um eine Kontamination der Substrate mit Phosphationen zu vermeiden. Das für die Schichtpräparation verwendete Toluol stammte von der Firma Acros Organics, Geel (B), und hatte einen Wassergehalt von 10 bis 30 ppm.

4.2.1 Silizium und Glas als Substrat

Die verwendeten Siliziumscheiben (Si-Wafer - Abb. 4.8) stammen von der Firma CrysTec GmbH, Berlin (D), und waren einseitig poliert.

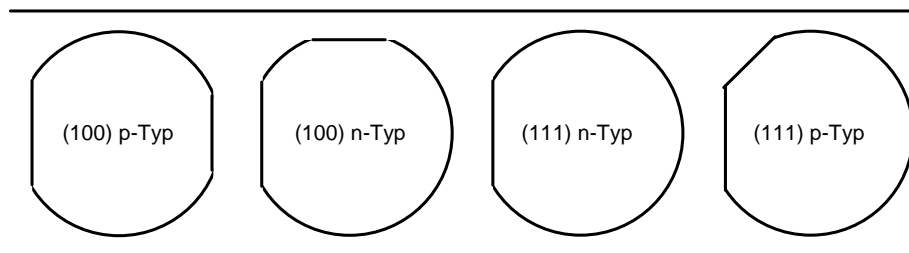


Abb. 4.8: Die Siliziumscheiben lassen sich über ihre Schnittkanten ihrer Topologie und Dotierung zuordnen: Topologie: 100; Dotierung: n (Phosphor); Oberflächenwiderstand: $< 10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$; Topologie: 100; Dotierung: p (Bor); Oberflächenwiderstand: $< 10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$; Topologie: 111; Dotierung: p (Bor); Oberflächenwiderstand: $\approx 100 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$; Topologie: 111; Dotierung: n (Phosphor); Oberflächenwiderstand: $\approx 100 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$

Schichtherstellung, Vorbehandlung und Präparation

Die einseitig polierten Siliziumscheiben (Wafer) mit (100)- und (111)-Topologie wurden, mit der polierten Seite auf einen Träger aufgeklebt, mit einem Diamantschneider

auf 15 x 15 mm zurechtgeschnitten, mit heißem Essigsäureethylester vom Träger abgelöst und in einem zweiten Schritt mit demselbigen von Klebstoffresten befreit.

Die weitere Vorbereitung wurde in einem Reinraum der Klasse 100 vorgenommen⁷. Um letzte Partikel und Klebstoffreste zu entfernen, wurden die Substratstückchen jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad in Aceton, 2-Propanol und Wasser beschallt und mit Stickstoff trockengenblasen. Kurz vor ihrer Verwendung wurden die Substrate einer stark modifizierten RCA-Reinigung [212] unterworfen. Im ersten Reinigungsschritt⁸ werden Reste anhaftender, organischer Verunreinigungen durch Oxidation entfernt. Achtung! An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Kontakt dieser Reinigungsmischung mit organischen Substanzen zu heftigen Detonationen führen kann. Im zweiten Schritt werden die Substrate durch etwa 15-sekündiges Eintauchen in 40 %ige Flußsäure von ihrer Oxidschicht und allen auf ihr verbliebenen Verunreinigungen befreit. Das Volumensilizium erfährt hierbei kaum einen Abtrag. Dieser Schritt hinterlässt eine H-terminierte, relativ hydrophobe Oberfläche. Im dritten Reinigungsschritt, welcher dem ersten entspricht, wird eine homogene Oxidschicht erzeugt, welche zwischen 2 und 5 nm dick ist. Der vierte Reinigungsschritt⁹ entfernt nicht nur letzte Metallionen aus dem Oberflächenoxid, sondern hilft auch dabei die größtmögliche Anzahl an Oberflächensilanolgruppen zu aktivieren. In dieser Lösung verbleibt das Scheibchen bis unmittelbar vor der Präparation, aber nicht länger als eine Stunde. So lange die Wasserstoffperoxidhaltigen Reinigungslösungen frisch angesetzt werden und noch genügend Peroxid in den Lösungen enthalten ist, ist weder ein Ätzen der Oxidschicht noch des Volumensiliziums zu erwarten [212]. Zwischen allen Reinigungsschritten wurde mit demineralisiertem Wasser gespült, bis der Eigenleitwert von etwa $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ erreicht war.

Unmittelbar vor der Präparation, welche in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre (N_2 5.0) vorgenommen wurde, wurden die Substrate aus der Lösung entnommen, mit Stickstoff von anhaftender Flüssigkeit befreit und für eine Minute in die Vakuumschleuse der Glovebox verbracht. In der Box wurden die Substrate für etwa zehn bis zwölf Stunden in die Präparationslösung eingelegt. Im Anschluss wurden die beschichteten Substrate aus der Präparationslösung entnommen, in etwa 20 ml trockenes Toluol ge-

⁷Alle Reinigungsschritte vor und nach der Präparation wurden auf einer Nassbank in einem Reinraum der Klasse 100 durchgeführt. Klasse 100 bedeutet, dass weniger als 100 Partikel der Größe $\leq 0,5 \mu\text{m}$ pro Kubikfuß $\approx 0,028 \text{ m}^3$ vorhanden sind.

⁸30 Minuten, 100°C , H_2SO_4 96 % mit H_2O_2 30 % 7:3 (v/v)

⁹mindestens 15 Minuten, 80°C , NH_3 25 % mit H_2O_2 30 % in H_2O 1:1:5 (v/v)

geben und drei Minuten mit gedrosseltem Ultraschall¹⁰ behandelt. Nach dem Toluol folgen noch Aceton, 2-Propanol und Wasser mit ebenfalls gedrosselter Ultraschallleistung für jeweils drei Minuten. Am Ende wird das fertige Substrat mit Stickstoff trockengeblasen und ist bereit zum Vermessen. Bis dahin werden die Proben in einem mit Stickstoff gefluteten Exsikkator, vor Licht und Staub geschützt, aufbewahrt.

Als Glassubstrate dienten frische Objektträger der Firma Paul Marienfeld GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen (D), mit der Abmessung 76 x 26 mm. Die Glasscheiben wurden in Stücke der ungefähren Maße 13 x 15 mm geschnitten und derselben Reinigungsprozedur und Präparationsprozedur unterworfen wie die Siliziumwafer. Auch diese Proben wurden bis zu ihrer Vermessung in einem vor Licht und Staub geschützten und mit Stickstoff gefluteten Exsikkator aufbewahrt.

4.2.2 Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Substrat

Verwendet wurden ITO-beschichtete Glassubstrate (Borosilikatglas) mit einer Dicke von knapp 1 mm der Firma E. Merck KGaA, Darmstadt (D), mit einer Abmessung von 20 x 20 mm. Die Schichtdicke des ITO betrug 100 nm mit einer Leitfähigkeit von etwa $20 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Da ITO von sauren Reinigungslösungen angegriffen und aufgelöst wird, wird hier die Oberfläche zunächst drei Minuten in einem Plasmaverascher behandelt, um organische Verunreinigungen zu oxidieren. Anschließend behandelt man das Substrat mindestens 15 Minuten bei 80 °C, in einer Lösung aus NH_3 25 % mit H_2O_2 30 % in H_2O (1:1:5; v/v), um letzte Verunreinigungen zu entfernen und die Oberfläche möglichst hydrophil zu machen. Die Präparation wird unmittelbar im Anschluss an diese Reinigung wie unter *Silizium* beschrieben durchgeführt.

4.2.3 Gold als Substrat

Die Goldsubstrate stammten von der Firma Arrandee, Dr. Schröer, Werther (D), und hatten eine Abmessung von 11 x 11 mm. Die Schichtdicke des Goldes betrug etwa 250 nm, bei einer Substratdicke (Borosilikatglas) von etwa 0,7 mm. Die Topologie der Goldauflage entsprach (111).

¹⁰gedrosselt bedeutet hier, dass die Intensität auf 40 % begrenzt war.

Die Goldsubstrate waren staubfrei verpackt und wurden vor ihrer Verwendung nicht weiter gereinigt. Für die Präparation wurden die verwendeten Disulfide und Thiole in absolutem Ethanol gelöst. Die Substrate wurden anschließend für etwa eine Stunde in die Präparationslösung gegeben, mit Ethanol ab gespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Auch diese Proben wurden bis zu ihrer Vermessung in einem vor Licht und Staub geschützten und mit Stickstoff gefluteten Exsikkator aufbewahrt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Präparation von selbstorganisierten Monolagen, sogenannten SAMs, deren Charakterisierung, ihrem photoresponsives Verhalten sowie der Synthese der Moleküle, mit deren Hilfe diese Substrat-Adsorbat-Systeme gebildet werden konnten. Der einleitende Abriss der historischen Entwicklung, sowohl die Synthese von Azobenzolderivaten als auch die Entwicklung der Oberflächenpräparation und -vermessung, machen diese Arbeit zu einer interessanten Zusammenstellung. Durch die Kombination von chemischer Synthese und Oberflächenphysik gewinnt man einen Gesamteinblick.

In der ersten Hälfte, dem primären Ziel dieser Arbeit, geht es um die Optimierung der Synthese des ankerfähigen Azobenzol-4-trichlorsilans (**9**) sowie des Azobenzoldisulfids (**51**), sowie um die Synthese von Verbindungen mit deren Hilfe weitere Oberflächeneigenschaften eingestellt werden können, wie Hydrophobie, Hydrophilie, Komplexierungsverhalten oder elektrische Schaltbarkeit. Eine der grundlegenden Fragestellungen war die Suche nach einer einfachen Synthesestrategie, mit der es gelingt, durch geringfügige Variationen der Wahl der Edukte eine Vielzahl an 4-Iodazobenzolderivaten hervorzubringen. Das Azobenzol wurde als photoschaltbare Einheit gewählt, da es bereits Kern zahlreicher Untersuchungen war und als solcher als guter und zuverlässiger Baustein für reversible photoschaltbare Systeme etabliert ist. Eine Zusammenfassung aller synthetisierten Azobenzole geben die Tabellen 5.1 bis 5.4.

Die zweite Hälfte der Arbeit befasst sich mit der Präparation der Oberflächen und deren physikalischer Vermessung während und nach der Schichtbildung. Silizium wurde als Substrat gewählt, da es wegen seiner Verwendung in der Halbleiterindustrie ein nicht uninteressantes Substrat darstellt, auf dem bekanntermaßen Trichlorsilane aber auch Trialkoxysilane kovalent gebunden werden können. Diese kovalente Bindung sollte dem SAM eine besondere Stabilität verleihen. Die zusätzliche Verwendung von Goldsubstraten sollte zum Vergleich der erhaltenen Daten mit Siliziumsubstraten dienen. Bei letzteren stellte sich auch die Frage, ob es einen Unterschied zwischen Disulfiden und Thiolen bei der Bildung des SAMs oder im fertigen SAM gibt.

Syntheseergebnisse

Im Laufe der Syntheseversuche hat sich gezeigt, dass von den multiplen Möglichkeiten zur Synthese von 4-Iodazobenzolderivaten nur zwei Reaktionstypen praktikabel sind, nämlich die etablierte Azokupplung auf der einen Seite, über die Azobenzole mit Sauerstoff oder Stickstoff in 4'-Position darstellbar sind, und der Nitrosobenzol-Benzolamin-Kondensation auf der anderen Seite, durch die auch Azobenzolderivate zugänglich sind, die über den Weg der Azokupplung nicht zugänglich sind. Diese finden sich in der Übersichtsabbildung 5.1 wieder (unten Mitte und unten rechts).

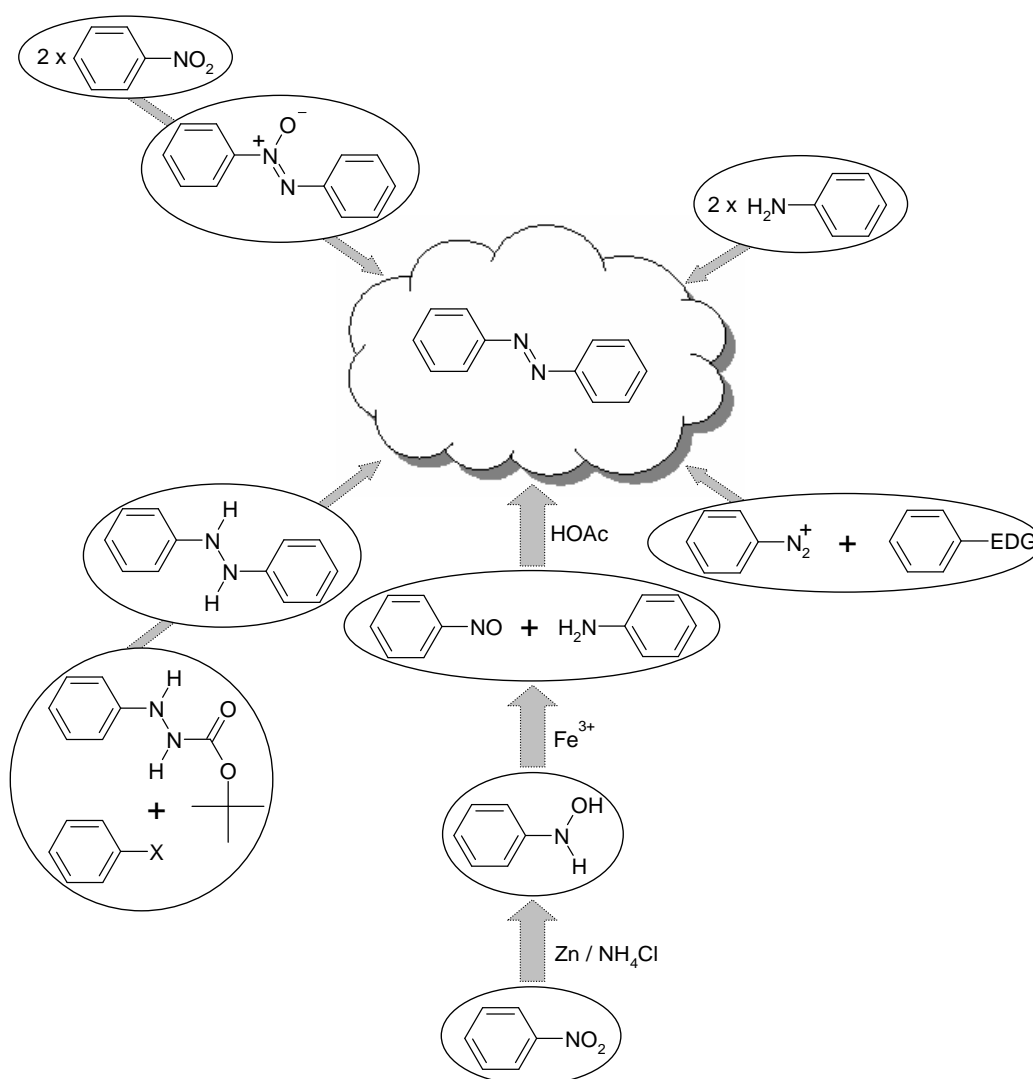


Abb. 5.1: Synthesewege zu Derivaten des Azobenzols.

Durch diese beiden Wege konnten zahlreiche Moleküle synthetisiert werden. Teilweise wurden auch Röntgenstrukturanalysen mit Kristallen der Verbindungen durchgeführt. Die Frage, ob auch Bromazobenzole geeignete Kandidaten sind um Trichlorsilylazobenzole zu synthetisieren, muss mit „nein“ beantwortet werden. Auch das Arbeiten mit Grignard-Reagenzien führt nicht zum Erfolg, sondern zu Hydrazinderivaten. Die Verwendung von 4-Iodazobenzolderivaten ist also unerlässlich. Die Synthese der primären Zielverbindung Azobenzol-4-trichlorsilan (**9**) wurde über die Abfangreaktion des 4-Lithioazobenzols mit Chlortrimethylsilan in verschiedenen Lösungsmitteln, bei unterschiedlich tiefen Temperaturen und Variation der Reaktionszeiten optimiert. Durch diese Abfangreaktion konnte das ebenfalls neue Azobenzol-4-trimethylsilan (**12**) synthetisiert und isoliert werden. Mit einem Schmelzpunkt zwischen -6 und -2 °C ist dieses Silan, neben dem erst kürzlich von Tanaka et al. beschriebenen Azobenzol-4-triethoxysilan [308], das wohl einzige, bei Raumtemperatur flüssige Azobenzolsilanderivat. Während der Optimierungsversuche konnte bei höheren Temperaturen um -60 °C zudem die in (Abb. 2.1) gezeigte, neue Verbindung, das 1-[4-[4-(phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**13**), isoliert und charakterisiert werden.

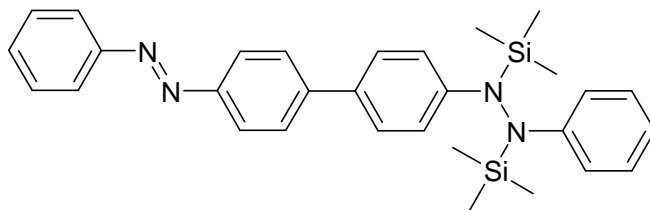


Abb. 5.2: 1-[4-[4-(phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin, ein neues Produkt.

Der Weg der Bildung dieses Hydrazinderivates ist mechanistisch noch völlig unaufgeklärt. Weitere Derivate des Trichlorsilans, wie das 4-Fluor- und 4-Methylderivates von (**9**) konnten nicht als Reinsubstanz isoliert oder näher charakterisiert werden.

Neben der Synthese zahlreicher Verbindungen konnten 13 neue Kristallstrukturen erhalten werden, darunter die des Trichlorsilans (**9**).

Oberflächenergebnisse

Sowohl mit dem Trichlorsilan (**9**), als auch dem Disulfid (**51**) und dem Thiol (**52**) konnten stabile SAMs gebildet werden. Im Falle von (**51**) konnte die Adsorption in Echtzeit verfolgt werden. Sie wurde als Langmuir-Kinetik zweiter Ordnung ermittelt. Nach Untersuchungen von Dr. Weidner sind die Thiolat-SAMs aus (**51**) und (**52**) nicht unterscheidbar, so lange man sich auf einem großen Goldsubstrat bewegt. Er konnte aber zeigen, dass auf einem polymerbeschichteten Goldsubstrat, bei dem in die Polymerschicht winzige Löcher geschossen wurden, zum einen nur das Thiol (**52**) adsorbiert, nicht aber das Disulfid (**51**), und zum anderen, dass diese verteilte Monolage sehr wohl isomerisiert werden kann. Dies wäre eine mögliche Bestätigung der These, dass der hoch geordnete SAM (AzoSAu) aufgrund seiner dichten Packung nicht schaltbar ist. Für die Präparation der SAMs auf Silizium (AzoSiO) wurde ein gut reproduzierbares Vorbehandlungs- und Präparationsprotokoll ausgearbeitet, durch das es leicht fallen sollte, die erzielten Ergebnisse zu reproduzieren. Bei der Verwendung von Silizium als Substrat, konnten SAMs von hoher Qualität und Ordnung generiert werden, was durch XPS- und NEXAFS-Messungen verifiziert werden konnte. Die dichte Packung ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass der Schaltvorgang (etwa 60 Minuten Bestrahlung bis zur Sättigung) relativ lange dauert und die Kontaktwinkeländerung mit $\Phi \approx 5^\circ$ nicht gerade groß ist. Stehen die Moleküle weiter auseinander, oder ordnen diese sich unregelmäßiger an, so ist es nicht verwunderlich, dass die Kontaktwinkeländerung größer wird, ähnlich wie dies auf ITO als Substrat beobachtet wurde. Die Schichten, die zuvor in der eigenen Arbeitsgruppe präpariert und in Kooperation von Dr. Hamelmann (Universität Bielefeld) [40] untersucht wurden, weisen eben diese Charakteristik auf. Interessant ist hingegen der Vergleich beider Schichtsysteme, also Azobenzolsiloxan auf Silizium (AzoSiO) und Azobenzolthiol auf Gold (AzoSAu), mit den von Pace et al. untersuchten Systemen von Bis(biphenyl)azothiolen auf Gold [54]. Beide Systeme (AzoSiO und AzoSAu) wurden in dieser Arbeit präpariert und untersucht. Während (AzoSiO) durch Licht geschaltet werden konnte, ist wahrscheinlich die Packungsdichte in (AzoSAu) zu groß und verhindert so eine Isomerisierung. Das System von Pace et al. ist ebenfalls hoch geordnet, vergleichbar mit (AzoSAu), allerdings sind die Abstände zwischen den einzelnen Azo-Einheiten, bedingt durch ihre Größe und ihre Form relativ groß. Die Wechselwirkungen der Biphenyleinheiten tragen hier zudem zur Bildung einer ausgeprägten Fischgrätenanordnung bei. Durch Bestrahlung ist es wohl so, dass die Moleküle nicht einzeln isomerisieren, sondern dass ganze Domänen dominoartig

umklappen und somit ganze Oberflächenabschnitte regelrecht in Bewegung versetzen.

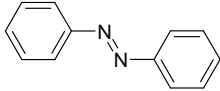
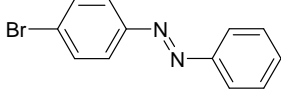
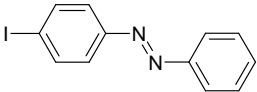
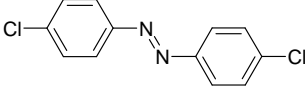
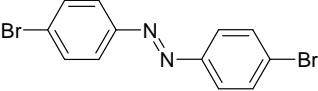
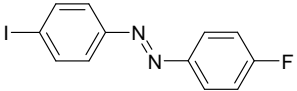
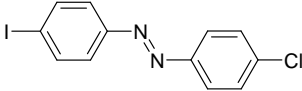
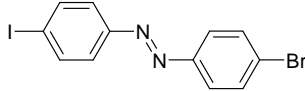
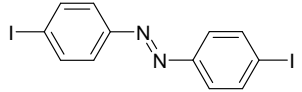
Der Schaltvorgang des SAMs (AzoSiO) konnte durch ellipsometrische Messungen zeitlich verfolgt und durch Kontaktwinkeländerung zwischen Anfangs- und Endzustand visualisiert werden. Aufgrund der langsamen Änderung der Werte Ψ und Δ sollte eher davon ausgegangen werden, dass es einzelne Moleküle, oder sehr kleine Bereiche sind, die zusammen isomerisiert werden. Zudem konnte via Kontaktwinkeländerung gezeigt werden, dass sich reversibel schaltbare SAMs vom Typ (AzoSiO) nicht nur auf oberflächenoxidiertem Silizium, sondern auch auf Glas und ITO bilden lassen.

Die in dieser Arbeit präparierten SAMs sind relativ stabil und können mehrere Tage im Dunkeln gelagert werden. Setzt man sie allerdings über einen Zeitraum von mehr als drei Monaten der Laborluft aus, so werden sie allmählich zerstört.

Zusammenfassung der dargestellten Moleküle auf einen Blick

Die folgenden Tabellen sollen lediglich dazu dienen, einen Überblick über die synthetisierten Moleküle zu verschaffen.

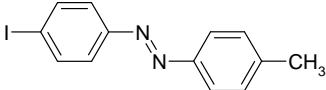
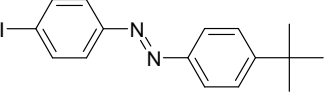
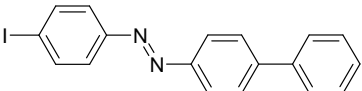
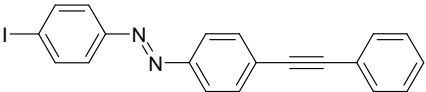
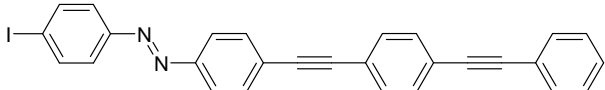
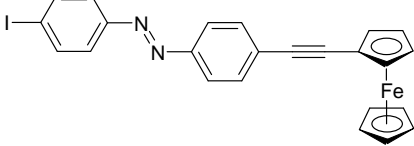
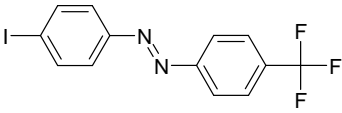
Tab. 5.1: Auf einen Blick: Tabelle mit synthetisierten Azobenzolen. ‡ bedeutet, die Verbindung ist neu.

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
1a		10	
4		5	
6		20	
21‡		11	
7			

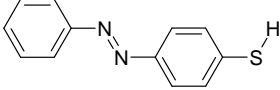
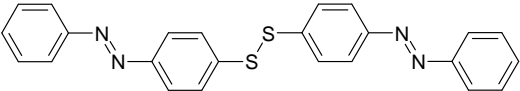
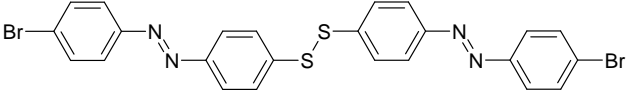
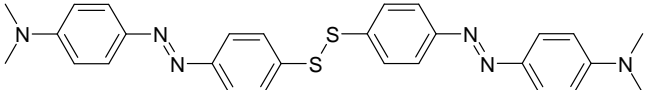
Tab. 5.2: Auf einen Blick: Tabelle mit synthetisierten Azobenzolen via Azokupplung zu (16) mit anschließender Alkylierung. ‡ bedeutet, die Verbindung ist neu.

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
16		34	
35‡		36‡	
37‡		38‡	
39‡		17	
40‡			

Tab. 5.3: Auf einen Blick: Tabelle mit synthetisierten Azobenzolen mit besonders langen oder funktionalen Substituenten. ‡ bedeutet, die Verbindung ist neu.

Nr.	Struktur
22	
23‡	
24‡	
25‡	
26‡	
27‡	
28	

Tab. 5.4: Auf einen Blick: Tabelle mit synthetisierten Azobenzolthiol und -disulfiden. ‡ bedeutet, die Verbindung ist neu.

Nr.	Struktur
52	 <chem>O=S1=CC=C(C=C1)/N=N/c2ccccc2</chem>
51	 <chem>O=S1=CC=C(C=C1)S2=CC=C(C=C2)/N=N/c3ccccc3</chem>
53‡	 <chem>O=S1=CC=C(C=C1)S2=CC=C(C=C2)/N=N/c3ccc(Br)cc3</chem>
54	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)S3=CC=C(C=C3)S4=CC=C(C=C4)/N=N/c5ccc(N(C)C)cc5</chem>

5.2 Ausblick

Trotz dieser Arbeit sind noch viele Fragen zu den Themen SAMs und Azobenzol unbeantwortet, oder es warfen sich sogar neue Fragestellungen auf.

Um herauszufinden, wie genau die Bindungen zwischen einem aromatischen Silan mit der Oberfläche einer Siliziumdioxidschicht aussieht, müsste zum einen ein SAM auf einkristallinem Siliziumdioxid präpariert werden, und zwar unter „trockenen“ und unter „feuchten“ Bedingungen, um im Anschluss die Oberfläche mit sehr empfindlichen Methoden auf ihre Struktur hin zu untersuchen. Des Weiteren sind die dielektrischen Eigenschaften im Hinblick auf Anwendungen in molekularer Elektronik von Interesse. Hier stellt sich die Frage, ob sich mit Azobenzolderivaten photoschaltbare Dielektrika generieren lassen. Auf ITO und Gold könnten weitere Untersuchungen, z.B. mit STM oder AFM vorgenommen werden, sowie auch elektrochemische Versuche wie Cyclovoltammetrie an modifizierten Elektroden.

Der Mechanismus der zur Bildung des Hydrazinderivates (**13**) führt, ist ebenfalls noch nicht ausreichend untersucht. Eventuell könnte sich hier ein neuer Weg zur Synthese von 1,2-disubstituierten 1,2-Diphenylhydrazinen eröffnen. Die Verbindungen (**14**) und (**15**) konnten wohl synthetisiert, aber nicht aufgereinigt werden. Die Suche nach einer geeigneten Methode, um diese Produkte in reiner Form für die SAM-Präparation zu erhalten, ist sehr erstrebenswert. Die mit diesen Molekülen erzeugbaren SAMs, gleiches gilt für weitere funktionelle Einheiten, stellen vielseitige Einsatzmöglichkeiten in Aussicht.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten SAMs wurden auf planaren Substraten erzielt. Insbesondere die in 4'-Position verlängerten Azobenzolderivate können aber auf solchen Flächen nicht isomerisiert werden, da ein besonders langer Spacer in diesem Fall mit der Oberfläche zusammenstoßen würde bzw. sogar in sie eindringen müsste. Hier wäre es interessant zu erfahren, ob solche Derivate, angeheftet an konvexe Oberflächen, isomerisierbar sind. Gleichzeitig könnten die Platzprobleme, die wohl für die nicht vorhandene Schaltbarkeit der Azobenzolthiolat-SAMs auf Gold verantwortlich sind, ausgeschaltet werden, wenn beispielsweise Gold-Nanopartikel oder kleine sphärische Goldteilchen als Substrate dienen.

Diese Arbeit ist ein kleiner Beitrag für das weite Feld der Erforschung von Selbstorganisierten Monolagen mit Azobenzolfunktionalität. Es gibt noch viel mehr zu entdecken, als das bisher geschehen ist und viele der in dieser Arbeit aufgezeigten Derivate des

4-Iodazobenzols könnten, versehen mit der Hafteinheit vom Typ Trichlorsilyl, in verschiedenen Nuancen photoschaltbare Oberflächen generieren.

Anhang A

Geräteparameter

A.1 NMR-Analytik

Die NMR-Spektren wurden auf einem „Unity Inova 500 Spektrometer“ der Firma Varian, Palo Alto (US), von Dr. Martin Maurer aufgenommen. Die Messfrequenzen lagen bei 500,022 MHz (^1H), 125,743 MHz (^{13}C) und 99,33 MHz (^{29}Si). Als interne Standards bei ^1H -NMR-Spektren wurden die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel verwendet: $\text{CDCl}_3 = 7,26$ ppm (Singulett); $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 5,30$ ppm (Triplett); $\text{C}_6\text{D}_6 = 7,16$ ppm (Singulett) In der ^{13}C -NMR-Spektroskopie dienen die Signale des Isotops ^{13}C der Lösungsmittel als Referenz: $\text{CDCl}_3 = 77,0$ ppm (Triplett); $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53,7$ ppm (Quintett); $\text{C}_6\text{D}_6 = 128,7$ ppm (Triplett)

Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Signalmultiplizitäten und Integrale, durch Vergleich mit literaturbekannten Daten, sofern erforderlich, durch die Aufnahme korrelierter Spektren, oder durch Inkrementrechnung¹. Die ermittelte Protonenanzahl, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten² [Hz] wurden in Klammern angegeben. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen.

¹Die erforderlichen Daten stammen aus [334]

²Pseudosignalmultiplizitäten und -kopplungskonstanten bei aufgelösten Multipletts wurde in Anführungszeichen gesetzt.

A.2 UV/vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/vis/NIR-Spektren wurden auf einem „Lambda 9“ UV-vis-NIR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer, Waltham (US), im Arbeitskreis Makromolekulare Chemie und Molekulare Materialien³ aufgenommen.

A.3 Kristallstrukturanalysen

Die Datensammlungen für die Einkristallstrukturanalysen wurden auf einem Röntgendiffraktometer „IPDS II“ der Firma Stoe & Cie, Darmstadt (D), aufgenommen. Das Gerät verfügt über einen Eu-dotierten BaFCl Flächendetektor und eine Mo-Röntgenquelle (Wellenlänge: 0,71069 Å, MoK α) mit Zr-Filter und Graphitmonochromator. Die Einkristalle wurden mit Perfluorether auf Glasfäden geklebt und bei 133 K bzw. 153 K im Stickstoffstrom vermessen. Die Absorptionskorrektur wurde durch numerische Integration [350], sowie ferner durch Lorentz- und Polarisationskorrektur vorgenommen. Die Strukturen wurden im Arbeitskreis von C. Bruhn durch direkte Methoden gelöst (SHELXS97) und verfeinert (SHELXL97) [351]. Graphiken der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3 win angefertigt [352]. Alle Atome, außer Wasserstoff, wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome mit dem 1,2-fachen des isotropen Auslenkungsparameters ihres Bindungspartners in das Modell einbezogen.

A.4 Kontaktwinkelmessungen

Die Messung der Kontaktwinkel wurden mit einem „CAM 100 Contact Angle Meter“ der Firma KSV Instruments, Helsinki (F), über eine CCD-Digitalkamera (IEEE 1394) mit 50 mm Linse aufgenommen. Gearbeitet wurde mit der Methode des ruhenden Tropfens (*engl. sessile drop*) mit einer Tropfengröße von etwa 5 μ l. Die Aufnahmeverzögerung betrug 3 s und es wurden Serien von fünf Bildern mit jeweils 0,5 s Wartezeit aufgenommen. Die Auswertung der Bilder erfolgte automatisch über die Geräteeigene Software.

³Arbeitskreis MMCMM, Professor J. Salbeck

A.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem „Melting Point Apparatus SMP3“ der Firma Stuart Scientific, Staffordshire (UK), bestimmt.

A.6 Mobile Analytik

Als UV-Quelle ($\lambda = 254 \text{ nm} / 366 \text{ nm}$, 2 x 6 Watt) zur Feststellung von Fluoreszenzsignalen oder Fluoreszenzlöschung bei der Dünnschichtchromatographie, sowie teilweise bei den Isomerisierungsversuchen, wurde eine UV-Handlampe vom Typ „NU-6 KL“ der Firma K. Benda Laborgeräte, Wiesloch (D), verwendet.

Für die Kontrolle der Temperatur bei den Tieftemperatursynthesen wurde mit einem elektronischen Präzisionsthermometer „Qtemp 600“ mit einem „Typ K - Thermoelement“, welches für tiefe Temperaturen ausgelegt ist, von der Firma E. Merck, Darmstadt (D), gearbeitet.

A.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt.

A.8 Massenspektroskopie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen wurden von Dr. Sven Fürmeier in der Abteilung Mesoskopische Chemie der Universität Kassel durchgeführt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt). ESI- und APCI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan LCQ Deca der Firma ThermoQuest, San José (USA) gemessen. ESI-Exakte Massenbestimmungen wurden auf dem Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF (Bruker Daltonics, Bremen)

unter Verwendung einer ApolloTM Ion Funnel ESI-Ionenquelle vorgenommen. Die Massenkalibrierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Alkaliformiat-Clustern oder mittels ESI-Tune-Mix-Standard der Firma Agilent, Waldbronn (D).

A.9 Fortgeschrittene Oberflächenanalytik

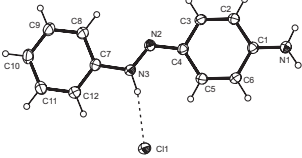
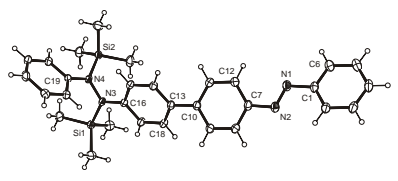
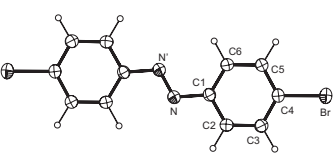
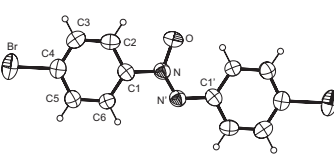
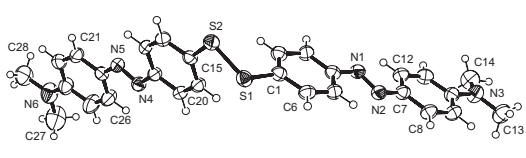
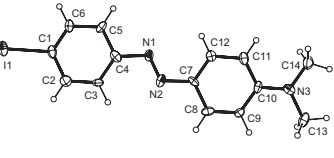
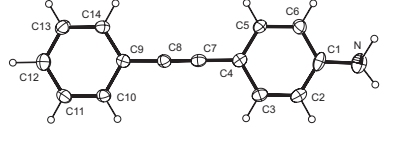
Die Messungen für die NEXAFS- und XPS-Spektren wurden von T. Weidner und N. Ballav bei BESSY II an der HE-SGM Beamline durchgeführt und ausgewertet.

Anhang B

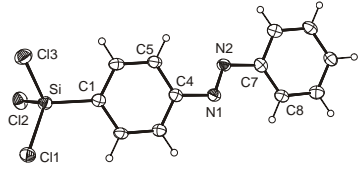
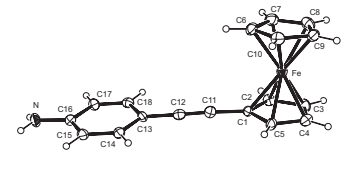
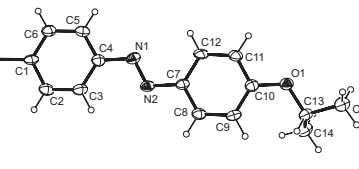
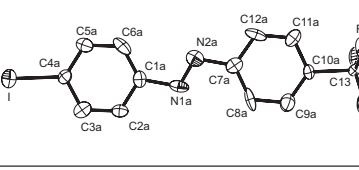
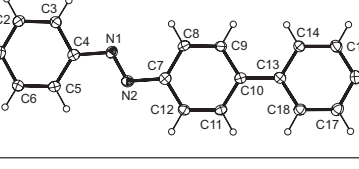
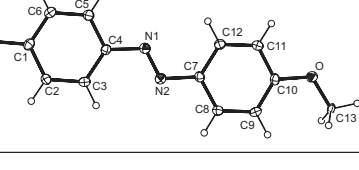
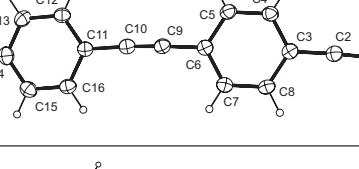
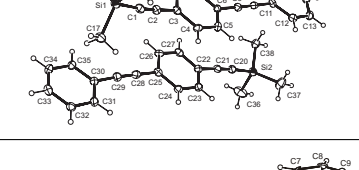
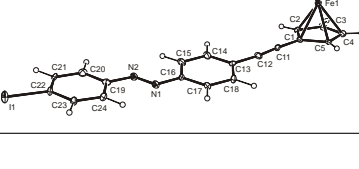
Kristallstrukturtabellen

In der folgenden (Tabelle B.1) sind die wichtigsten Verbindungen, von denen Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erzeugt werden konnten, kurz zusammengefasst. Bei neuen Kristallstrukturen sind, auf den folgenden Seiten, die kompletten fünf Tabellen angegeben, bei altbekannten nur die erste.

Tab. B.1: Diese Tabelle beinhaltet einige der im Laufe dieser Arbeit erzeugten Kristalle, mit denen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Nr.	int. Code	Struktur	Raumgruppe	Lit.
42	i0021		$P\frac{2_1}{c}$	[353]
13	i0043		$P\bar{1}$	[neu]
6	i0068		$P\frac{2_1}{c}$	[354]
33	i0081		$P\frac{2_1}{c}$	[355]
54	i0125		$I\frac{4_1}{a}$	[neu]
17	i0129		$P2_1$	[neu]
43	i0223		$Pna2_1$	[neu]

Tab. B.2: Fortsetzung von (Tabelle B.1).

Nr.	int. Code	Struktur	Raumgruppe	Lit.
9	i0229		P_{21}^2/n	[neu]
49	i0241		$Pna2_1$	[neu]
36	i0242		P_{21}^2/c	[neu]
28	i0258		$Pnaa$	[neu]
24	i0278		$Pna2_1$	[neu]
34	i0328		$Pca2_1$	[neu]
47	i0360		$Pna2_1$	[neu]
46	i0365		$P2_122_1$	[neu]
27	i0367		P_{21}^2/c	[neu]

B.1 i0021 - 4-Aminoazobenzol Hydrochlorid (42)

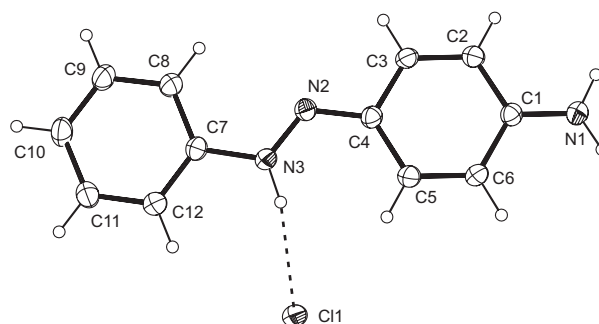


Abb. B.1: Struktur von 4-Aminoazobenzol Hydrochlorid (42)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Aminoazobenzol Hydrochlorid (42), in gekürzter Form.

Interner Code	i0021	
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Cl} \text{N}_3$	
Formelgewicht	233.70	
Messtemperatur	220(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P\frac{2_1}{c}$	
Elementarzelle	$a = 7.3129(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.495(3)$ Å	$\beta = 111.904(12)^\circ$
	$c = 8.8984(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1116.7(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.390 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.316 1/mm	
$F(000)$	488	
Kristallgröße	0.60 mm × 0.12 mm × 0.09 mm	
θ -Bereich der Datensammlung	2.20 → 24.99°	
Indexbereich	-8 → h → 7, -21 → k → 21, -10 → l → 10	
Gemessene Reflexe	7271	
Symmetrieunabh. Reflexe	1964 [$R_{int} = 0.0713$]	
Beobachtete Reflexe	1403	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9737 und 0.8235	

Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	1964 / 0 / 157
S (gegen F^2)	0.913
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0365$, $wR_2 = 0.0927$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.0976$
Restelektronendichte	0.249 und $-0.236 \text{ e}/\text{\AA}^3$

B.2 i0043 - 1-[4-[4-(phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**13**)

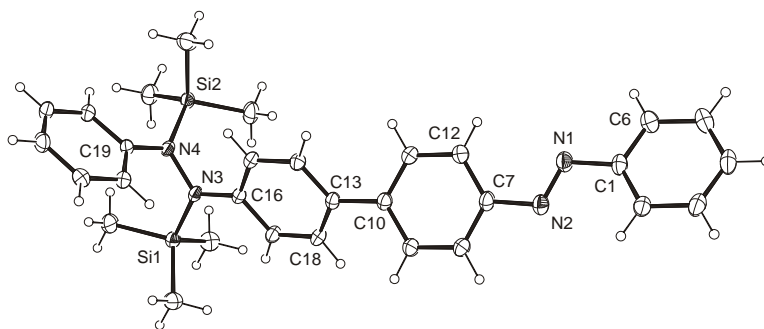


Abb. B.2: Struktur von 1-[4-[4-(phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**13**)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 1-[4-[4-(phenylazo)phenyl]phenyl]-2-phenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazin (**13**).

Interner Code	i0043	
Summenformel	$\text{C}_{30} \text{H}_{36} \text{N}_4 \text{Si}_2$	
Formelgewicht	508.80	
Messtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 9.1743(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 91.524(11)^\circ$
	$b = 9.8564(14) \text{ \AA}$	$\beta = 92.938(11)^\circ$
	$c = 17.768(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 116.181(10)^\circ$
Volumen	$1437.8(4) \text{ \AA}^3$	

Z	2
Berechnete Dichte	1.175 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.148 1/mm
$F(000)$	544
θ -Bereich der Datensammlung	2.30 \rightarrow 25.00°
Indexbereich	-10 \rightarrow $h \rightarrow$ 10, -11 \rightarrow $k \rightarrow$ 11, -21 \rightarrow $l \rightarrow$ 21
Gemessene Reflexe	9522
Symmetrieunabh. Reflexe	4761 [$R_{int} = 0.0592$]
Beobachtete Reflexe	3754
Absorptionskorrektur	Keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	4761 / 0 / 325
S (gegen F^2)	0.971
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0433$, $wR_2 = 0.1134$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0560$, $wR_2 = 0.1190$
Restelektronendichte	0.414 und -0.380 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0043. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	773(3)	14580(2)	6246(1)	37(1)
C(2)	1547(3)	15062(2)	6958(1)	39(1)
C(3)	1078(3)	15926(3)	7429(1)	47(1)
C(4)	-147(3)	16297(3)	7189(1)	50(1)
C(5)	-916(3)	15816(3)	6477(1)	49(1)
C(6)	-473(3)	14935(3)	6000(1)	44(1)
C(7)	2832(3)	12731(2)	5334(1)	37(1)
C(8)	4406(3)	12886(3)	5379(1)	43(1)
C(9)	4871(3)	12063(2)	4876(1)	40(1)
C(10)	3750(3)	11052(2)	4326(1)	33(1)
C(11)	2153(3)	10884(2)	4306(1)	39(1)
C(12)	1679(3)	11700(2)	4799(1)	39(1)
C(13)	4237(2)	10225(2)	3759(1)	31(1)
C(14)	3138(3)	8806(2)	3438(1)	33(1)
C(15)	3566(2)	8068(2)	2873(1)	33(1)
C(16)	5102(2)	8734(2)	2601(1)	29(1)
C(17)	6223(3)	10156(2)	2928(1)	34(1)
C(18)	5790(3)	10865(2)	3497(1)	35(1)
C(19)	4024(2)	5361(2)	1817(1)	30(1)
C(20)	3240(3)	4097(2)	1311(1)	35(1)
C(21)	2970(3)	2673(2)	1536(1)	41(1)

C(22)	3467(3)	2467(2)	2251(1)	43(1)
C(23)	4275(3)	3719(2)	2748(1)	39(1)
C(24)	4553(2)	5150(2)	2533(1)	34(1)
C(25)	7527(3)	7138(3)	1062(2)	54(1)
C(26)	9028(3)	8994(3)	2531(1)	47(1)
C(27)	8160(3)	10412(3)	1177(1)	48(1)
C(28)	3454(4)	9169(3)	1018(1)	53(1)
C(29)	3712(3)	6919(3)	-92(1)	46(1)
C(30)	941(3)	5924(3)	954(1)	50(1)
N(1)	1141(2)	13667(2)	5713(1)	41(1)
N(2)	2488(2)	13656(2)	5861(1)	40(1)
N(3)	5570(2)	8069(2)	2006(1)	31(1)
N(4)	4277(2)	6807(2)	1588(1)	30(1)
Si(1)	7549(1)	8662(1)	1708(1)	34(1)
Si(2)	3127(1)	7182(1)	872(1)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0043.

C(1)-C(2)	1.382(3)	C(10)-C(9)-H(9A)	119.7
C(1)-C(6)	1.390(3)	C(9)-C(10)-C(11)	117.74(17)
C(1)-N(1)	1.441(2)	C(9)-C(10)-C(13)	121.59(19)
C(2)-C(3)	1.389(3)	C(11)-C(10)-C(13)	120.62(18)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(12)-C(11)-C(10)	122.17(19)
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(12)-C(11)-H(11A)	118.9
C(3)-H(3A)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11A)	118.9
C(4)-C(5)	1.380(4)	C(11)-C(12)-C(7)	119.08(19)
C(4)-H(4A)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12A)	120.5
C(5)-C(6)	1.394(3)	C(7)-C(12)-H(12A)	120.5
C(5)-H(5A)	0.9500	C(18)-C(13)-C(14)	117.06(17)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(18)-C(13)-C(10)	121.25(17)
C(7)-C(8)	1.381(3)	C(14)-C(13)-C(10)	121.62(19)
C(7)-C(12)	1.397(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.67(19)
C(7)-N(2)	1.431(2)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.2
C(8)-C(9)	1.394(3)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.2
C(8)-H(8A)	0.9500	C(16)-C(15)-C(14)	120.82(17)
C(9)-C(10)	1.394(3)	C(16)-C(15)-H(15A)	119.6
C(9)-H(9A)	0.9500	C(14)-C(15)-H(15A)	119.6
C(10)-C(11)	1.398(3)	C(15)-C(16)-C(17)	117.83(17)
C(10)-C(13)	1.485(2)	C(15)-C(16)-N(3)	123.07(16)
C(11)-C(12)	1.383(3)	C(17)-C(16)-N(3)	119.08(18)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(2)
C(12)-H(12A)	0.9500	C(18)-C(17)-H(17A)	119.6

C(13)-C(18)	1.391(3)	C(16)-C(17)-H(17A)	119.6
C(13)-C(14)	1.397(3)	C(17)-C(18)-C(13)	121.87(18)
C(14)-C(15)	1.395(3)	C(17)-C(18)-H(18A)	119.1
C(14)-H(14A)	0.9500	C(13)-C(18)-H(18A)	119.1
C(15)-C(16)	1.385(3)	C(24)-C(19)-C(20)	118.36(17)
C(15)-H(15A)	0.9500	C(24)-C(19)-N(4)	122.00(16)
C(16)-C(17)	1.409(3)	C(20)-C(19)-N(4)	119.63(17)
C(16)-N(3)	1.411(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.95(19)
C(17)-C(18)	1.385(3)	C(21)-C(20)-H(20A)	120.0
C(17)-H(17A)	0.9500	C(19)-C(20)-H(20A)	120.0
C(18)-H(18A)	0.9500	C(22)-C(21)-C(20)	121.36(19)
C(19)-C(24)	1.392(3)	C(22)-C(21)-H(21A)	119.3
C(19)-C(20)	1.401(3)	C(20)-C(21)-H(21A)	119.3
C(19)-N(4)	1.414(2)	C(21)-C(22)-C(23)	118.92(19)
C(20)-C(21)	1.387(3)	C(21)-C(22)-H(22A)	120.5
C(20)-H(20A)	0.9500	C(23)-C(22)-H(22A)	120.5
C(21)-C(22)	1.378(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5(2)
C(21)-H(21A)	0.9500	C(22)-C(23)-H(23A)	119.8
C(22)-C(23)	1.386(3)	C(24)-C(23)-H(23A)	119.8
C(22)-H(22A)	0.9500	C(23)-C(24)-C(19)	120.93(18)
C(23)-C(24)	1.386(3)	C(23)-C(24)-H(24A)	119.5
C(23)-H(23A)	0.9500	C(19)-C(24)-H(24A)	119.5
C(24)-H(24A)	0.9500	Si(1)-C(25)-H(25A)	109.5
C(25)-Si(1)	1.859(2)	Si(1)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-H(25A)	0.9800	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(25)-H(25B)	0.9800	Si(1)-C(25)-H(25C)	109.5
C(25)-H(25C)	0.9800	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(26)-Si(1)	1.862(2)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(26)-H(26A)	0.9800	Si(1)-C(26)-H(26A)	109.5
C(26)-H(26B)	0.9800	Si(1)-C(26)-H(26B)	109.5
C(26)-H(26C)	0.9800	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(27)-Si(1)	1.861(2)	Si(1)-C(26)-H(26C)	109.5
C(27)-H(27A)	0.9800	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(27)-H(27B)	0.9800	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(27)-H(27C)	0.9800	Si(1)-C(27)-H(27A)	109.5
C(28)-Si(2)	1.855(2)	Si(1)-C(27)-H(27B)	109.5
C(28)-H(28A)	0.9800	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(28)-H(28B)	0.9800	Si(1)-C(27)-H(27C)	109.5
C(28)-H(28C)	0.9800	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(29)-Si(2)	1.865(2)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(29)-H(29A)	0.9800	Si(2)-C(28)-H(28A)	109.5
C(29)-H(29B)	0.9800	Si(2)-C(28)-H(28B)	109.5

C(29)-H(29C)	0.9800	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(30)-Si(2)	1.851(3)	Si(2)-C(28)-H(28C)	109.5
C(30)-H(30A)	0.9800	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(30)-H(30B)	0.9800	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(30)-H(30C)	0.9800	Si(2)-C(29)-H(29A)	109.5
N(1)-N(2)	1.254(2)	Si(2)-C(29)-H(29B)	109.5
N(3)-N(4)	1.437(2)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
N(3)-Si(1)	1.7598(18)	Si(2)-C(29)-H(29C)	109.5
N(4)-Si(2)	1.7598(16)	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	120.85(18)	H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(2)-C(1)-N(1)	124.27(18)	Si(2)-C(30)-H(30A)	109.5
C(6)-C(1)-N(1)	114.86(19)	Si(2)-C(30)-H(30B)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(2)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	120.4	Si(2)-C(30)-H(30C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	120.4	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	120.5(2)	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	119.8	N(2)-N(1)-C(1)	113.87(17)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.8	N(1)-N(2)-C(7)	113.45(17)
C(3)-C(4)-C(5)	120.13(19)	C(16)-N(3)-N(4)	115.98(15)
C(3)-C(4)-H(4A)	119.9	C(16)-N(3)-Si(1)	126.87(13)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.9	N(4)-N(3)-Si(1)	117.12(11)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(2)	C(19)-N(4)-N(3)	115.41(14)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.9	C(19)-N(4)-Si(2)	126.24(13)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.9	N(3)-N(4)-Si(2)	118.31(11)
C(1)-C(6)-C(5)	119.0(2)	N(3)-Si(1)-C(25)	107.90(10)
C(1)-C(6)-H(6A)	120.5	N(3)-Si(1)-C(27)	110.40(9)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.5	C(25)-Si(1)-C(27)	108.33(12)
C(8)-C(7)-C(12)	119.79(18)	N(3)-Si(1)-C(26)	110.54(10)
C(8)-C(7)-N(2)	116.31(18)	C(25)-Si(1)-C(26)	109.31(11)
C(12)-C(7)-N(2)	123.90(19)	C(27)-Si(1)-C(26)	110.29(11)
C(7)-C(8)-C(9)	120.54(19)	N(4)-Si(2)-C(30)	108.90(10)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.7	N(4)-Si(2)-C(28)	108.56(9)
C(9)-C(8)-H(8A)	119.7	C(30)-Si(2)-C(28)	108.15(12)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(2)	N(4)-Si(2)-C(29)	112.54(9)
C(8)-C(9)-H(9A)	119.7	C(30)-Si(2)-C(29)	109.90(11)
C(10)-C(9)-H(9A)	119.7	C(28)-Si(2)-C(29)	108.70(11)
C(9)-C(10)-C(11)	117.74(17)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0043. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

 U_{11} U_{22} U_{33} U_{23} U_{13} U_{12}

C(1)	43(1)	32(1)	38(1)	2(1)	14(1)	17(1)
C(2)	40(1)	32(1)	43(1)	-1(1)	10(1)	14(1)
C(3)	50(1)	37(1)	47(1)	-8(1)	13(1)	13(1)
C(4)	54(2)	34(1)	62(2)	-2(1)	24(1)	18(1)
C(5)	54(2)	45(1)	61(2)	15(1)	24(1)	31(1)
C(6)	50(1)	48(1)	43(1)	6(1)	11(1)	28(1)
C(7)	48(1)	38(1)	29(1)	-3(1)	3(1)	24(1)
C(8)	47(1)	51(1)	33(1)	-14(1)	-5(1)	26(1)
C(9)	43(1)	48(1)	34(1)	-10(1)	-2(1)	26(1)
C(10)	41(1)	32(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	19(1)
C(11)	41(1)	37(1)	38(1)	-8(1)	-2(1)	18(1)
C(12)	38(1)	43(1)	40(1)	-5(1)	3(1)	21(1)
C(13)	39(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	17(1)
C(14)	35(1)	31(1)	33(1)	1(1)	5(1)	14(1)
C(15)	36(1)	26(1)	33(1)	-4(1)	0(1)	12(1)
C(16)	34(1)	25(1)	28(1)	-3(1)	0(1)	13(1)
C(17)	34(1)	29(1)	34(1)	-5(1)	5(1)	11(1)
C(18)	40(1)	28(1)	32(1)	-6(1)	0(1)	12(1)
C(19)	29(1)	27(1)	35(1)	-3(1)	3(1)	15(1)
C(20)	39(1)	34(1)	36(1)	-7(1)	-1(1)	19(1)
C(21)	41(1)	27(1)	53(1)	-7(1)	2(1)	15(1)
C(22)	45(1)	29(1)	57(1)	5(1)	6(1)	19(1)
C(23)	40(1)	41(1)	42(1)	5(1)	3(1)	23(1)
C(24)	36(1)	32(1)	35(1)	-3(1)	1(1)	17(1)
C(25)	43(1)	56(2)	63(2)	-18(1)	7(1)	24(1)
C(26)	39(1)	43(1)	55(1)	2(1)	-2(1)	16(1)
C(27)	47(1)	51(1)	44(1)	7(1)	8(1)	19(1)
C(28)	82(2)	46(1)	42(1)	-4(1)	-9(1)	41(1)
C(29)	61(2)	47(1)	35(1)	0(1)	3(1)	28(1)
C(30)	43(1)	61(2)	47(1)	-3(1)	-3(1)	26(1)
N(1)	49(1)	44(1)	37(1)	-3(1)	4(1)	27(1)
N(2)	46(1)	41(1)	37(1)	-4(1)	6(1)	23(1)
N(3)	34(1)	26(1)	31(1)	-7(1)	0(1)	12(1)
N(4)	33(1)	24(1)	30(1)	-5(1)	-2(1)	12(1)
Si(1)	34(1)	33(1)	36(1)	-4(1)	2(1)	15(1)
Si(2)	41(1)	32(1)	30(1)	-4(1)	-2(1)	20(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0043.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(2A)	2391	14807	7124	47

H(3A)	1605	16262	7919	56
H(4A)	-462	16887	7514	59
H(5A)	-1750	16084	6312	59
H(6A)	-1015	14584	5514	53
H(8A)	5179	13560	5755	51
H(9A)	5961	12192	4908	48
H(11A)	1367	10185	3942	47
H(12A)	585	11561	4774	47
H(14A)	2072	8332	3610	39
H(15A)	2795	7098	2672	39
H(17A)	7289	10634	2756	41
H(18A)	6575	11816	3714	42
H(20A)	2892	4215	815	42
H(21A)	2432	1821	1189	49
H(22A)	3259	1484	2400	51
H(23A)	4642	3595	3240	47
H(24A)	5112	5998	2880	41
H(25A)	7200	6204	1331	64
H(25B)	8618	7442	887	64
H(25C)	6751	6963	627	64
H(26A)	10116	9291	2353	56
H(26B)	8698	8063	2802	56
H(26C)	9049	9804	2870	56
H(27A)	7377	10221	744	58
H(27B)	9247	10707	999	58
H(27C)	8179	11230	1510	58
H(28A)	2787	9383	634	63
H(28B)	4606	9856	974	63
H(28C)	3141	9319	1521	63
H(29A)	4863	7606	-135	56
H(29B)	3042	7143	-469	56
H(29C)	3536	5870	-177	56
H(30A)	288	6152	570	59
H(30B)	636	6087	1457	59
H(30C)	742	4866	879	59

B.3 i0068 - 4,4'-Dibromazobenzol (6)

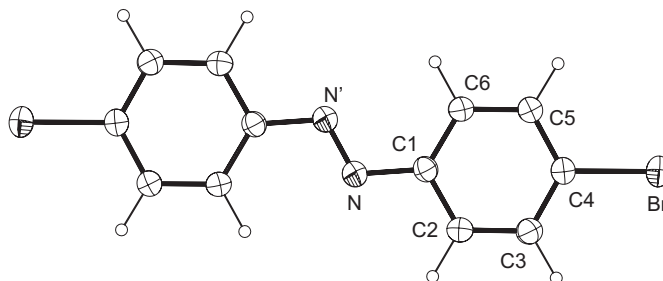


Abb. B.3: Struktur von 4,4'-Dibromazobenzol (6)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4,4'-Dibromazobenzol (6), in gekürzter Form.

Interner Code	i0068	
Summenformel	$C_{12} H_8 Br_2 N_2$	
Formelgewicht	340.01	
Messtemperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P\frac{2_1}{c}$	
Elementarzelle	$a = 3.9942(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.8821(5)$ Å	$\beta = 92.906(9)^\circ$
	$c = 24.693(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$579.40(11)$ Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.949 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	6.967 l/mm	
$F(000)$	328	
Kristallgröße	0.31 mm × 0.14 mm × 0.06 mm	
θ -Bereich der Datensammlung	1.65 → 25.00°	
Indexbereich	-4 → h → 4, -6 → k → 6, -28 → l → 29	
Gemessene Reflexe	7160	
Symmetrieunabh. Reflexe	1019 [$R_{int} = 0.0468$]	
Beobachtete Reflexe	936	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.6630 und 0.1646	

Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	1019 / 0 / 73
S (gegen F^2)	1.069
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0189$, $wR_2 = 0.0477$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0217$, $wR_2 = 0.0488$
Restelektronendichte	0.206 und $-0.330 \text{ e}/\text{\AA}^3$

B.4 i0081 - 4,4'-Dibromazoxybenzol (33)

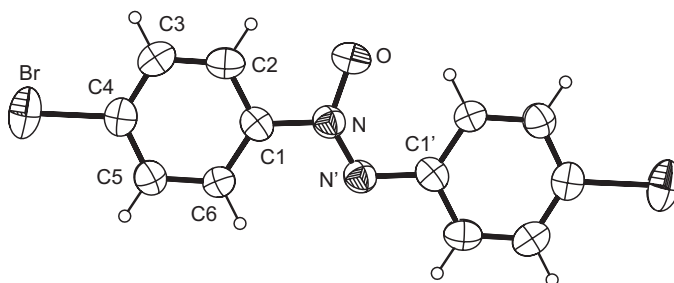


Abb. B.4: Struktur von 4,4'-DiBromazoxybenzol (**33**). Es ist nur eine Split-Lage abgebildet.

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4,4'-Dibromazoxybenzol (**33**), in gekürzter Form.

Interner Code	i0081	
Summenformel	$\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Br}_2 \text{N}_2 \text{O}$	
Formelgewicht	356.01	
Messtemperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\frac{P2_1}{c}$	
Elementarzelle	$a = 3.9919(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.1214(7) \text{ \AA}$	$\beta = 93.385(15)^\circ$
	$c = 24.983(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$609.42(17) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.940 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	6.634 1/mm	

$F(000)$	344
θ -Bereich der Datensammlung	1.63 \rightarrow 25.00°
Indexbereich	-4 \rightarrow $h \rightarrow$ 4, -7 \rightarrow $k \rightarrow$ 7, -29 \rightarrow $l \rightarrow$ 29
Gemessene Reflexe	5465
Symmetrieunabh. Reflexe	1071 [$R_{int} = 0.1641$]
Beobachtete Reflexe	848
Absorptionskorrektur	Keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	1071 / 0 / 82
S (gegen F^2)	1.106
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0666$, $wR_2 = 0.1900$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0780$, $wR_2 = 0.2018$
Restelektronendichte	0.848 und -1.011 $e/\text{\AA}^3$

B.5 i0125 - Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (54)

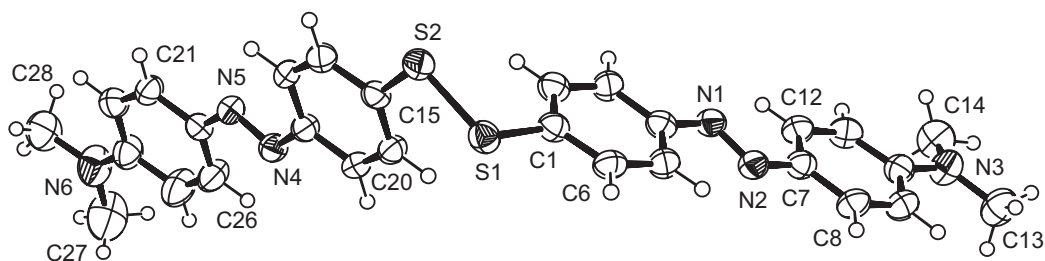


Abb. B.5: Struktur von Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (54)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Bis-[4-[4'-(dimethylamino)azobenzol]]disulfid (54).

Interner Code	i0125
Summenformel	$C_{28} H_{28} N_6 S_2$
Formelgewicht	512.69
Messtemperatur	143(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA (MoK α)

Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I\frac{4}{a}$
Elementarzelle	$a = 41.845(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 41.845(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 6.0944(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$10671.1(16) \text{ \AA}^3$
Z	16
Berechnete Dichte	1.276 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.228 1/mm
$F(000)$	4320
Kristallgröße	$0.80 \text{ mm} \times 0.11 \text{ mm} \times 0.09 \text{ mm}$
θ -Bereich der Datensammlung	$1.38 \rightarrow 25.00^\circ$
Indexbereich	$-49 \rightarrow h \rightarrow 49, -49 \rightarrow k \rightarrow 41, -7 \rightarrow l \rightarrow 6$
Gemessene Reflexe	20276
Symmetrieunabh. Reflexe	4700 [$R_{int} = 0.1776$]
Beobachtete Reflexe	2551
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9822 und 0.8846
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	4700 / 0 / 329
S (gegen F^2)	0.949
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0798, wR_2 = 0.2006$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1402, wR_2 = 0.2345$
Restelektronendichte	$1.419 \text{ und } -0.280 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0125. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	9034(1)	2436(1)	6865(9)	40(1)
C(2)	8787(1)	2415(1)	8379(10)	43(1)
C(3)	8489(1)	2530(1)	7827(9)	42(1)
C(4)	8430(1)	2655(1)	5751(9)	39(1)
C(5)	8678(1)	2686(1)	4257(9)	43(1)
C(6)	8978(1)	2577(1)	4823(9)	43(1)
C(7)	7744(1)	2899(1)	2782(9)	41(1)
C(8)	7692(1)	3023(1)	697(9)	45(1)
C(9)	7388(1)	3119(1)	45(10)	47(1)
C(10)	7128(1)	3095(1)	1449(9)	43(1)
C(11)	7181(1)	2955(2)	3536(10)	47(1)
C(12)	7482(1)	2862(1)	4201(10)	46(1)
C(13)	6760(2)	3321(2)	-1265(12)	66(2)

C(14)	6551(2)	3120(2)	2243(13)	66(2)
C(15)	9288(1)	1795(1)	10855(9)	37(1)
C(16)	9340(1)	1654(1)	12919(9)	41(1)
C(17)	9216(1)	1361(1)	13432(9)	37(1)
C(18)	9032(1)	1197(1)	11854(9)	37(1)
C(19)	8987(1)	1332(1)	9788(9)	38(1)
C(20)	9112(1)	1629(1)	9284(9)	39(1)
C(21)	8798(1)	490(1)	14631(9)	37(1)
C(22)	8868(1)	366(1)	16703(9)	44(1)
C(23)	8768(1)	67(1)	17346(10)	48(1)
C(24)	8584(2)	-122(2)	15916(11)	55(2)
C(25)	8508(2)	10(2)	13825(12)	68(2)
C(26)	8614(2)	308(2)	13223(10)	54(2)
C(27)	8305(2)	-624(2)	14961(18)	101(3)
C(28)	8567(2)	-558(2)	18575(13)	76(2)
N(1)	8107(1)	2744(1)	5296(8)	41(1)
N(2)	8062(1)	2814(1)	3306(8)	42(1)
N(3)	6827(1)	3202(1)	898(9)	53(1)
N(4)	8891(1)	888(1)	12217(7)	40(1)
N(5)	8929(1)	792(1)	14169(7)	40(1)
N(6)	8482(2)	-425(1)	16476(11)	70(2)
S(1)	9429(1)	2289(1)	7293(2)	43(1)
S(2)	9460(1)	2181(1)	10529(2)	43(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0125.

C(1)-C(2)	1.388(8)	C(12)-C(7)-N(2)	124.5(5)
C(1)-C(6)	1.396(8)	C(7)-C(8)-C(9)	120.7(5)
C(1)-S(1)	1.785(6)	C(7)-C(8)-H(8)	119.6
C(2)-C(3)	1.377(8)	C(9)-C(8)-H(8)	119.6
C(2)-H(2)	0.9500	C(10)-C(9)-C(8)	121.3(6)
C(3)-C(4)	1.391(8)	C(10)-C(9)-H(9)	119.3
C(3)-H(3)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9)	119.3
C(4)-C(5)	1.386(7)	N(3)-C(10)-C(9)	122.9(5)
C(4)-N(1)	1.431(7)	N(3)-C(10)-C(11)	119.8(5)
C(5)-C(6)	1.381(8)	C(9)-C(10)-C(11)	117.3(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(12)-C(11)-C(10)	121.7(5)
C(6)-H(6)	0.9500	C(12)-C(11)-H(11)	119.2
C(7)-C(8)	1.388(8)	C(10)-C(11)-H(11)	119.2
C(7)-C(12)	1.403(8)	C(11)-C(12)-C(7)	119.9(5)
C(7)-N(2)	1.414(7)	C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(8)-C(9)	1.391(8)	C(7)-C(12)-H(12)	120.1

C(8)-H(8)	0.9500	N(3)-C(13)-H(13A)	109.5
C(9)-C(10)	1.390(8)	N(3)-C(13)-H(13B)	109.5
C(9)-H(9)	0.9500	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10)-N(3)	1.377(7)	N(3)-C(13)-H(13C)	109.5
C(10)-C(11)	1.417(8)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(12)	1.380(8)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-H(11)	0.9500	N(3)-C(14)-H(14A)	109.5
C(12)-H(12)	0.9500	N(3)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-N(3)	1.436(8)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-H(13A)	0.9800	N(3)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-H(13B)	0.9800	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-H(13C)	0.9800	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(14)-N(3)	1.459(8)	C(20)-C(15)-C(16)	119.0(5)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(20)-C(15)-S(2)	126.2(4)
C(14)-H(14B)	0.9800	C(16)-C(15)-S(2)	114.8(4)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(17)-C(16)-C(15)	121.6(5)
C(15)-C(20)	1.393(8)	C(17)-C(16)-H(16)	119.2
C(15)-C(16)	1.407(8)	C(15)-C(16)-H(16)	119.2
C(15)-S(2)	1.777(5)	C(16)-C(17)-C(18)	119.2(5)
C(16)-C(17)	1.366(8)	C(16)-C(17)-H(17)	120.4
C(16)-H(16)	0.9500	C(18)-C(17)-H(17)	120.4
C(17)-C(18)	1.410(7)	C(19)-C(18)-C(17)	119.5(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(19)-C(18)-N(4)	116.6(5)
C(18)-C(19)	1.392(7)	C(17)-C(18)-N(4)	123.9(5)
C(18)-N(4)	1.438(7)	C(20)-C(19)-C(18)	120.9(5)
C(19)-C(20)	1.384(8)	C(20)-C(19)-H(19)	119.5
C(19)-H(19)	0.9500	C(18)-C(19)-H(19)	119.5
C(20)-H(20)	0.9500	C(19)-C(20)-C(15)	119.7(5)
C(21)-C(26)	1.382(8)	C(19)-C(20)-H(20)	120.1
C(21)-C(22)	1.397(8)	C(15)-C(20)-H(20)	120.1
C(21)-N(5)	1.406(7)	C(26)-C(21)-C(22)	118.3(5)
C(22)-C(23)	1.377(8)	C(26)-C(21)-N(5)	126.1(5)
C(22)-H(22)	0.9500	C(22)-C(21)-N(5)	115.6(5)
C(23)-C(24)	1.404(9)	C(23)-C(22)-C(21)	122.1(6)
C(23)-H(23)	0.9500	C(23)-C(22)-H(22)	119.0
C(24)-N(6)	1.382(8)	C(21)-C(22)-H(22)	119.0
C(24)-C(25)	1.425(9)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0(6)
C(25)-C(26)	1.373(9)	C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(25)-H(25)	0.9500	C(24)-C(23)-H(23)	120.0
C(26)-H(26)	0.9500	N(6)-C(24)-C(23)	122.1(6)
C(27)-N(6)	1.446(10)	N(6)-C(24)-C(25)	120.4(6)
C(27)-H(27C)	0.9800	C(23)-C(24)-C(25)	117.5(6)

C(27)-H(27B)	0.9800	C(26)-C(25)-C(24)	121.1(6)
C(27)-H(27A)	0.9800	C(26)-C(25)-H(25)	119.4
C(28)-N(6)	1.441(9)	C(24)-C(25)-H(25)	119.4
C(28)-H(28A)	0.9800	C(25)-C(26)-C(21)	121.0(6)
C(28)-H(28B)	0.9800	C(25)-C(26)-H(26)	119.5
C(28)-H(28C)	0.9800	C(21)-C(26)-H(26)	119.5
N(1)-N(2)	1.262(6)	N(6)-C(27)-H(27C)	109.5
N(4)-N(5)	1.266(6)	N(6)-C(27)-H(27B)	109.5
S(1)-S(2)	2.028(2)	H(27C)-C(27)-H(27B)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	119.7(5)	N(6)-C(27)-H(27A)	109.5
C(2)-C(1)-S(1)	124.9(4)	H(27C)-C(27)-H(27A)	109.5
C(6)-C(1)-S(1)	115.5(4)	H(27B)-C(27)-H(27A)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	119.3(5)	N(6)-C(28)-H(28A)	109.5
C(3)-C(2)-H(2)	120.4	N(6)-C(28)-H(28B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	120.4	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	120.9(5)	N(6)-C(28)-H(28C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	119.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(5)	N(2)-N(1)-C(4)	112.9(4)
C(5)-C(4)-N(1)	123.7(5)	N(1)-N(2)-C(7)	114.6(5)
C(3)-C(4)-N(1)	116.2(5)	C(10)-N(3)-C(13)	121.0(5)
C(6)-C(5)-C(4)	119.0(5)	C(10)-N(3)-C(14)	120.8(5)
C(6)-C(5)-H(5)	120.5	C(13)-N(3)-C(14)	116.2(5)
C(4)-C(5)-H(5)	120.5	N(5)-N(4)-C(18)	112.2(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.9(5)	N(4)-N(5)-C(21)	115.1(5)
C(5)-C(6)-H(6)	119.5	C(24)-N(6)-C(28)	119.9(6)
C(1)-C(6)-H(6)	119.5	C(24)-N(6)-C(27)	122.0(6)
C(8)-C(7)-C(12)	119.0(5)	C(28)-N(6)-C(27)	118.0(6)
C(8)-C(7)-N(2)	116.5(5)	C(1)-S(1)-S(2)	106.19(19)
C(12)-C(7)-N(2)	124.5(5)	C(15)-S(2)-S(1)	106.61(19)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(5)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0125. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	44(3)	35(3)	40(3)	-1(2)	5(3)	-1(2)
C(2)	46(3)	41(3)	42(3)	-2(3)	6(3)	1(3)
C(3)	44(3)	48(3)	35(3)	4(3)	10(3)	4(3)
C(4)	39(3)	39(3)	39(3)	-3(2)	6(3)	1(2)
C(5)	45(3)	47(3)	36(3)	3(3)	7(3)	3(3)
C(6)	48(3)	46(3)	34(3)	-2(3)	6(3)	-3(3)

C(7)	43(3)	41(3)	38(3)	0(2)	4(3)	-1(2)
C(8)	43(3)	57(4)	35(3)	0(3)	5(3)	-2(3)
C(9)	51(3)	54(3)	37(3)	4(3)	4(3)	-3(3)
C(10)	40(3)	45(3)	43(3)	-3(3)	-3(3)	0(2)
C(11)	39(3)	56(4)	45(3)	-1(3)	14(3)	-3(3)
C(12)	52(4)	49(3)	36(3)	0(3)	7(3)	2(3)
C(13)	53(4)	88(5)	56(4)	8(4)	-3(3)	7(4)
C(14)	41(3)	82(5)	74(5)	1(4)	4(3)	0(3)
C(15)	37(3)	37(3)	37(3)	-3(2)	3(2)	3(2)
C(16)	42(3)	39(3)	40(3)	-3(3)	-5(3)	-2(2)
C(17)	42(3)	39(3)	31(3)	1(2)	-8(2)	3(2)
C(18)	37(3)	40(3)	35(3)	-1(2)	-1(2)	1(2)
C(19)	43(3)	41(3)	29(3)	-2(2)	-2(2)	0(2)
C(20)	42(3)	44(3)	32(3)	2(2)	0(2)	1(2)
C(21)	37(3)	34(3)	38(3)	-1(2)	2(2)	2(2)
C(22)	49(3)	46(3)	36(3)	6(3)	-2(3)	1(3)
C(23)	57(4)	43(3)	44(3)	2(3)	3(3)	5(3)
C(24)	62(4)	47(4)	54(4)	10(3)	-8(3)	-3(3)
C(25)	83(5)	55(4)	65(5)	8(3)	-26(4)	-17(4)
C(26)	68(4)	51(4)	43(4)	5(3)	-16(3)	-8(3)
C(27)	111(7)	57(5)	134(8)	14(5)	-40(7)	-33(5)
C(28)	98(6)	58(4)	72(5)	21(4)	12(4)	-1(4)
N(1)	49(3)	40(3)	35(3)	-2(2)	4(2)	1(2)
N(2)	49(3)	40(3)	36(3)	0(2)	2(2)	0(2)
N(3)	40(3)	69(3)	49(3)	9(3)	4(2)	0(2)
N(4)	48(3)	38(2)	35(3)	3(2)	3(2)	-1(2)
N(5)	44(3)	42(3)	34(3)	2(2)	-3(2)	4(2)
N(6)	78(4)	47(3)	84(4)	17(3)	-14(3)	-16(3)
S(1)	43(1)	41(1)	44(1)	2(1)	6(1)	3(1)
S(2)	46(1)	39(1)	44(1)	-3(1)	-3(1)	0(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0125.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(2)	8823	2323	9782	52
H(3)	8321	2523	8878	51
H(5)	8642	2781	2863	51
H(6)	9149	2597	3808	51
H(8)	7866	3041	-296	54
H(9)	7359	3203	-1388	57
H(11)	7006	2926	4502	56

H(12)	7513	2772	5618	55
H(13A)	6747	3141	-2294	79
H(13B)	6932	3466	-1724	79
H(13C)	6557	3436	-1252	79
H(14A)	6581	3203	3733	79
H(14B)	6526	2888	2297	79
H(14C)	6358	3216	1603	79
H(16)	9463	1765	13982	49
H(17)	9253	1270	14836	45
H(19)	8870	1218	8709	45
H(20)	9078	1720	7874	47
H(22)	8989	492	17700	52
H(23)	8823	-13	18758	58
H(25)	8381	-110	12830	81
H(26)	8560	390	11819	65
H(27C)	8251	-826	15674	121
H(27B)	8437	-666	13661	121
H(27A)	8109	-514	14521	121
H(28A)	8463	-435	19745	91
H(28B)	8799	-549	18762	91
H(28C)	8496	-781	18646	91

B.6 i0129 - 4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (17)

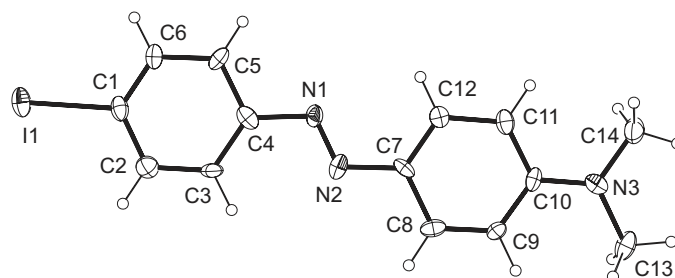


Abb. B.6: Struktur von 4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (17)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Iod-4'-(N,N-dimethylamino)azobenzol (**17**), in gekürzter Form.

Interner Code	i0129		
Summenformel	$C_{14} H_{14} I N_3$		
Formelgewicht	351.19		
Messtemperatur	153(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P2_1$		
Elementarzelle	$a = 10.718(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 21.187(3)$ Å	$\beta = 102.936(19)^\circ$	
	$c = 6.1527(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen	1361.7(5) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.713 g/cm ³		
Absorptionskoeffizient	2.338 1/mm		
$F(000)$	688		
Kristallgröße	0.32 mm × 0.21 mm × 0.10 mm		
θ -Bereich der Datensammlung	4.39 → 24.99°		
Indexbereich	-12 → h → 7, -17 → k → 25, -2 → l → 6		
Gemessene Reflexe	1178		
Symmetrieunabh. Reflexe	1133 [$R_{int} = 0.0127$]		
Beobachtete Reflexe	1067		
Absorptionskorrektur	Integration		
Max. und min. Transmission	0.7700 und 0.5735		
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2		
Daten/Restraints/Parameter	1133 / 1 / 325		
S (gegen F^2)	1.136		
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0240$, $wR_2 = 0.0735$		
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0741$		
Flack-Parameter	0.35(6)		
Extinktionskoeffizient	0.0028(11)		
Restelektronendichte	0.242 und -0.217 e/Å ³		

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0129. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4193(15)	5889(6)	5910(30)	34(4)
C(2)	4327(19)	5625(7)	3900(30)	40(5)
C(3)	3372(17)	5216(8)	2800(30)	34(4)

C(4)	2315(17)	5084(7)	3640(30)	34(5)
C(5)	2194(19)	5359(7)	5670(30)	36(5)
C(6)	3183(16)	5748(6)	6780(30)	34(5)
C(7)	337(16)	4085(7)	-290(30)	29(4)
C(8)	469(19)	3806(7)	-2340(30)	33(5)
C(9)	-419(16)	3367(6)	-3320(20)	28(4)
C(10)	-1435(15)	3191(6)	-2470(20)	27(4)
C(11)	-1562(17)	3478(6)	-510(30)	35(5)
C(12)	-646(15)	3920(7)	590(30)	30(5)
C(13)	-2090(20)	2407(7)	-5510(30)	47(6)
C(14)	-3300(20)	2524(9)	-2500(40)	49(7)
C(15)	879(18)	1972(8)	2500(30)	38(5)
C(16)	1258(16)	2498(6)	1630(30)	32(5)
C(17)	2091(18)	2909(7)	3040(30)	39(5)
C(18)	2479(19)	2774(7)	5270(30)	32(4)
C(19)	2115(18)	2227(9)	6100(30)	44(6)
C(20)	1270(20)	1816(8)	4750(30)	47(6)
C(21)	4540(18)	3633(8)	9580(40)	42(6)
C(22)	4870(20)	4170(8)	8580(40)	39(5)
C(23)	5734(19)	4595(7)	9860(30)	38(5)
C(24)	6360(20)	4460(6)	12050(30)	34(5)
C(25)	5950(20)	3944(8)	13090(30)	42(6)
C(26)	5063(18)	3525(8)	11810(30)	39(5)
C(27)	7898(19)	5321(8)	12070(30)	41(5)
C(28)	7720(20)	4875(8)	15530(30)	43(6)
N(1)	1273(15)	4677(5)	2630(20)	31(4)
N(2)	1320(15)	4496(5)	770(20)	31(4)
N(3)	-2298(16)	2753(6)	-3500(30)	35(5)
N(4)	3382(17)	3265(6)	6490(20)	39(4)
N(5)	3674(18)	3161(7)	8490(20)	44(5)
N(6)	7305(16)	4841(7)	13190(20)	42(5)
I(1)	5634(1)	6514(1)	7630(2)	44(1)
I(2)	-327(1)	1320(1)	343(2)	43(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0129.

C(1)-C(6)	1.34(3)	C(12)-C(7)-C(8)	119.6(14)
C(1)-C(2)	1.39(3)	N(2)-C(7)-C(8)	117.0(17)
C(1)-I(1)	2.127(13)	C(9)-C(8)-C(7)	118.4(19)
C(2)-C(3)	1.40(2)	C(9)-C(8)-H(8A)	120.8
C(2)-H(2A)	0.9500	C(7)-C(8)-H(8A)	120.8
C(3)-C(4)	1.38(3)	C(10)-C(9)-C(8)	123.3(17)

C(3)-H(3A)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9A)	118.3
C(4)-C(5)	1.41(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	118.3
C(4)-N(1)	1.44(2)	C(9)-C(10)-N(3)	121.6(16)
C(5)-C(6)	1.40(2)	C(9)-C(10)-C(11)	117.4(12)
C(5)-H(5A)	0.9500	N(3)-C(10)-C(11)	121.0(18)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(10)-C(11)-C(12)	121(2)
C(7)-C(12)	1.33(3)	C(10)-C(11)-H(11A)	119.4
C(7)-N(2)	1.410(19)	C(12)-C(11)-H(11A)	119.4
C(7)-C(8)	1.43(3)	C(7)-C(12)-C(11)	120.2(18)
C(8)-C(9)	1.37(2)	C(7)-C(12)-H(12A)	119.9
C(8)-H(8A)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12A)	119.9
C(9)-C(10)	1.36(3)	N(3)-C(13)-H(13A)	109.5
C(9)-H(9A)	0.9500	N(3)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10)-N(3)	1.363(19)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10)-C(11)	1.38(3)	N(3)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(12)	1.42(2)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-H(11A)	0.9500	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9500	N(3)-C(14)-H(14A)	109.5
C(13)-N(3)	1.50(3)	N(3)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-H(13A)	0.9800	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-H(13B)	0.9800	N(3)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-H(13C)	0.9800	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(14)-N(3)	1.44(3)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(14)-H(14A)	0.9800	C(16)-C(15)-C(20)	123.0(15)
C(14)-H(14B)	0.9800	C(16)-C(15)-I(2)	119.1(12)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(20)-C(15)-I(2)	117.8(13)
C(15)-C(16)	1.34(3)	C(15)-C(16)-C(17)	118.7(15)
C(15)-C(20)	1.39(2)	C(15)-C(16)-H(16A)	120.7
C(15)-I(2)	2.137(15)	C(17)-C(16)-H(16A)	120.7
C(16)-C(17)	1.40(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.9(17)
C(16)-H(16A)	0.9500	C(18)-C(17)-H(17A)	120.1
C(17)-C(18)	1.37(2)	C(16)-C(17)-H(17A)	120.1
C(17)-H(17A)	0.9500	C(19)-C(18)-C(17)	120.4(14)
C(18)-C(19)	1.36(3)	C(19)-C(18)-N(4)	127.5(14)
C(18)-N(4)	1.50(2)	C(17)-C(18)-N(4)	111.9(15)
C(19)-C(20)	1.39(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.8(17)
C(19)-H(19A)	0.9500	C(18)-C(19)-H(19A)	119.6
C(20)-H(20A)	0.9500	C(20)-C(19)-H(19A)	119.6
C(21)-C(22)	1.38(3)	C(19)-C(20)-C(15)	117.0(18)
C(21)-C(26)	1.38(3)	C(19)-C(20)-H(20A)	121.5
C(21)-N(5)	1.43(2)	C(15)-C(20)-H(20A)	121.5
C(22)-C(23)	1.40(2)	C(22)-C(21)-C(26)	119.5(14)

C(22)-H(22A)	0.9500	C(22)-C(21)-N(5)	125.0(18)
C(23)-C(24)	1.40(2)	C(26)-C(21)-N(5)	115.5(15)
C(23)-H(23A)	0.9500	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(18)
C(24)-N(6)	1.36(2)	C(21)-C(22)-H(22A)	120.4
C(24)-C(25)	1.39(3)	C(23)-C(22)-H(22A)	120.4
C(25)-C(26)	1.41(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121.6(17)
C(25)-H(25A)	0.9500	C(22)-C(23)-H(23A)	119.2
C(26)-H(26A)	0.9500	C(24)-C(23)-H(23A)	119.2
C(27)-N(6)	1.45(3)	N(6)-C(24)-C(25)	120.5(14)
C(27)-H(27A)	0.9800	N(6)-C(24)-C(23)	121.2(16)
C(27)-H(27B)	0.9800	C(25)-C(24)-C(23)	118.3(14)
C(27)-H(27C)	0.9800	C(24)-C(25)-C(26)	118.9(17)
C(28)-N(6)	1.41(2)	C(24)-C(25)-H(25A)	120.5
C(28)-H(28C)	0.9800	C(26)-C(25)-H(25A)	120.5
C(28)-H(28B)	0.9800	C(21)-C(26)-C(25)	121.8(16)
C(28)-H(28A)	0.9800	C(21)-C(26)-H(26A)	119.1
N(1)-N(2)	1.21(2)	C(25)-C(26)-H(26A)	119.1
N(4)-N(5)	1.22(2)	N(6)-C(27)-H(27A)	109.5
C(6)-C(1)-C(2)	121.1(13)	N(6)-C(27)-H(27B)	109.5
C(6)-C(1)-I(1)	120.0(13)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(2)-C(1)-I(1)	118.9(15)	N(6)-C(27)-H(27C)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	118(2)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	120.9	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	120.9	N(6)-C(28)-H(28C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	121.2(18)	N(6)-C(28)-H(28B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	119.4	H(28C)-C(28)-H(28B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	119.4	N(6)-C(28)-H(28A)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(14)	H(28C)-C(28)-H(28A)	109.5
C(3)-C(4)-N(1)	125.8(17)	H(28B)-C(28)-H(28A)	109.5
C(5)-C(4)-N(1)	114.4(18)	N(2)-N(1)-C(4)	113.8(17)
C(6)-C(5)-C(4)	118(2)	N(1)-N(2)-C(7)	116.5(18)
C(6)-C(5)-H(5A)	121.0	C(10)-N(3)-C(14)	121.7(17)
C(4)-C(5)-H(5A)	121.0	C(10)-N(3)-C(13)	120.5(18)
C(1)-C(6)-C(5)	121.7(19)	C(14)-N(3)-C(13)	116.9(14)
C(1)-C(6)-H(6A)	119.1	N(5)-N(4)-C(18)	111.8(15)
C(5)-C(6)-H(6A)	119.1	N(4)-N(5)-C(21)	110.1(16)
C(12)-C(7)-N(2)	123.3(18)	C(24)-N(6)-C(28)	125.8(17)
C(12)-C(7)-C(8)	119.6(14)	C(24)-N(6)-C(27)	121.7(15)
N(2)-C(7)-C(8)	117.0(17)	C(28)-N(6)-C(27)	112.1(13)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0129. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	26(8)	23(7)	52(9)	0(6)	3(8)	0(7)
C(2)	39(11)	44(9)	35(9)	5(6)	6(9)	-1(8)
C(3)	34(10)	45(9)	26(8)	-6(6)	17(8)	2(8)
C(4)	28(10)	31(8)	44(9)	16(6)	8(9)	3(7)
C(5)	49(12)	26(8)	32(9)	-11(6)	5(9)	0(7)
C(6)	30(9)	29(7)	38(9)	-1(6)	-3(8)	-5(6)
C(7)	24(9)	27(7)	40(9)	11(6)	16(8)	-1(8)
C(8)	42(11)	32(8)	28(10)	3(5)	13(9)	15(7)
C(9)	34(9)	29(7)	19(7)	0(5)	4(7)	1(7)
C(10)	24(8)	19(6)	31(8)	-2(6)	-9(8)	6(6)
C(11)	27(9)	30(8)	44(10)	3(6)	-1(9)	-1(7)
C(12)	28(9)	27(8)	32(8)	5(6)	3(9)	2(6)
C(13)	62(14)	22(7)	51(10)	-10(7)	-2(10)	-2(8)
C(14)	35(11)	54(11)	53(12)	-14(9)	0(11)	-5(9)
C(15)	35(10)	41(9)	36(10)	-2(6)	1(9)	17(8)
C(16)	32(9)	28(7)	35(9)	5(6)	5(8)	10(6)
C(17)	36(10)	33(8)	49(10)	5(6)	11(9)	16(7)
C(19)	29(9)	64(11)	36(10)	-11(8)	-1(10)	11(8)
C(20)	57(13)	39(8)	41(10)	0(7)	5(10)	17(8)
C(21)	20(10)	46(10)	63(14)	-1(9)	17(10)	-2(8)
C(22)	37(10)	47(9)	36(11)	-10(7)	16(10)	3(8)
C(23)	52(13)	34(8)	30(9)	-4(6)	9(9)	11(7)
C(24)	49(12)	19(7)	33(10)	-7(6)	8(9)	9(7)
C(25)	44(12)	46(10)	37(10)	1(7)	12(10)	14(8)
C(26)	15(9)	50(10)	57(12)	16(7)	21(9)	1(8)
C(27)	45(11)	54(11)	30(10)	0(7)	22(10)	-2(8)
C(28)	42(13)	54(10)	31(9)	-17(7)	0(9)	13(9)
N(1)	37(9)	20(6)	35(8)	-1(5)	6(7)	-8(6)
N(2)	40(10)	16(5)	28(7)	4(5)	-7(7)	2(5)
N(3)	30(9)	38(8)	40(9)	8(6)	13(8)	3(6)
N(4)	44(10)	36(7)	40(8)	4(5)	14(7)	16(7)
N(5)	43(11)	54(9)	35(9)	1(6)	12(8)	17(8)
N(6)	44(10)	52(9)	33(9)	4(6)	18(8)	-13(7)
I(1)	34(1)	37(1)	54(1)	7(1)	-7(1)	-7(1)
I(2)	42(1)	44(1)	46(1)	-10(1)	14(1)	-8(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0129.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	5048	5720	3303	47

H(3A)	3455	5026	1437	40
H(5A)	1462	5281	6259	44
H(6A)	3141	5918	8194	41
H(8A)	1155	3921	-3003	40
H(9A)	-321	3175	-4671	33
H(11A)	-2276	3376	97	42
H(12A)	-731	4100	1967	36
H(13A)	-1371	2115	-5066	57
H(13B)	-1906	2710	-6594	57
H(13C)	-2867	2169	-6178	57
H(14A)	-3862	2875	-2312	59
H(14B)	-2922	2340	-1036	59
H(14C)	-3796	2201	-3459	59
H(16A)	967	2590	89	38
H(17A)	2387	3280	2450	47
H(19A)	2444	2123	7623	53
H(20A)	964	1446	5335	56
H(22A)	4517	4251	7052	46
H(23A)	5899	4985	9209	46
H(25A)	6264	3874	14642	51
H(26A)	4817	3159	12497	47
H(27A)	7388	5708	11929	49
H(27B)	7941	5170	10579	49
H(27C)	8765	5407	12936	49
H(28C)	8515	5123	15918	52
H(28B)	7885	4448	16146	52
H(28A)	7062	5078	16163	52

B.7 i0223 - 4-(Phenylethynyl)benzolamin (43)

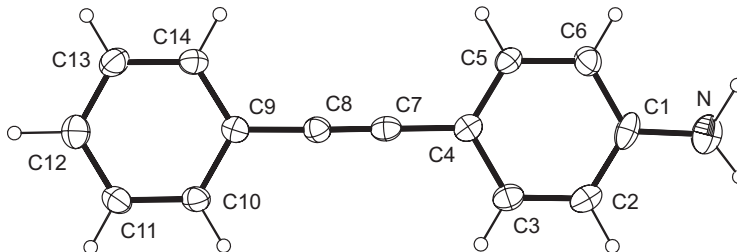


Abb. B.7: Struktur von 4-(Phenylethynyl)benzolamin (43)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-(Phenylethynyl)benzolamin (43), in gekürzter Form.

Interner Code	i0223	
Summenformel	$C_{14} H_{12} N$	
Formelgewicht	194.24	
Messstemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	$Pna2_1$	
Elementarzelle	$a = 18.083(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.7835(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.2712(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1074.2(2)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.201 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.070 1/mm	
$F(000)$	412	
Kristallgröße	0.60 mm \times 0.32 mm \times 0.30 mm	
θ -Bereich der Datensammlung	2.25 \rightarrow 25.00°	
Indexbereich	$-21 \rightarrow h \rightarrow 21, -6 \rightarrow k \rightarrow 6, -11 \rightarrow l \rightarrow 12$	
Gemessene Reflexe	6463	
Symmetrieunabh. Reflexe	1820 [$R_{int} = 0.0563$]	
Beobachtete Reflexe	1546	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9828 und 0.9709	

Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	1820 / 3 / 145
S (gegen F^2)	0.955
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0554$, $wR_2 = 0.1837$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0619$, $wR_2 = 0.1908$
Flack-Parameter	7(9)
Restelektronendichte	0.729 und -0.278 $e/\text{\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0223. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-825(2)	4735(7)	6471(4)	46(1)
C(2)	-699(2)	2687(6)	5807(3)	44(1)
C(3)	-137(2)	1263(6)	6162(3)	42(1)
C(4)	339(2)	1847(5)	7194(3)	36(1)
C(5)	211(2)	3880(6)	7874(3)	41(1)
C(6)	-362(2)	5342(6)	7514(4)	46(1)
C(7)	943(2)	356(6)	7518(3)	38(1)
C(8)	1460(2)	-889(6)	7766(3)	38(1)
C(9)	2062(2)	-2374(5)	8102(3)	34(1)
C(10)	2147(2)	-4491(6)	7450(3)	40(1)
C(11)	2720(2)	-5964(6)	7785(4)	44(1)
C(12)	3208(2)	-5394(7)	8776(4)	49(1)
C(13)	3126(2)	-3298(7)	9425(4)	49(1)
C(14)	2558(2)	-1813(6)	9086(3)	40(1)
N	-1383(2)	6168(7)	6051(4)	63(1)

Tabelle 3. Bindungslängen ($1/\text{\AA}$) und -winkel ($1/^\circ$) für i0223.

C(1)-N	1.375(5)	C(2)-C(3)-C(4)	121.0(3)
C(1)-C(2)	1.386(5)	C(2)-C(3)-H(3A)	119.5
C(1)-C(6)	1.405(5)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.5
C(2)-C(3)	1.358(5)	C(5)-C(4)-C(3)	118.8(3)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(5)-C(4)-C(7)	121.4(3)
C(3)-C(4)	1.406(4)	C(3)-C(4)-C(7)	119.8(3)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(4)-C(5)-C(6)	120.5(3)
C(4)-C(5)	1.386(5)	C(4)-C(5)-H(5A)	119.8
C(4)-C(7)	1.432(4)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.8
C(5)-C(6)	1.387(4)	C(5)-C(6)-C(1)	119.8(3)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6A)	120.1

C(6)-H(6A)	0.9500	C(1)-C(6)-H(6A)	120.1
C(7)-C(8)	1.208(4)	C(8)-C(7)-C(4)	178.6(3)
C(8)-C(9)	1.428(4)	C(7)-C(8)-C(9)	178.1(3)
C(9)-C(14)	1.390(4)	C(14)-C(9)-C(10)	118.6(3)
C(9)-C(10)	1.404(5)	C(14)-C(9)-C(8)	121.8(3)
C(10)-C(11)	1.385(5)	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)
C(10)-H(10A)	0.9500	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(3)
C(11)-C(12)	1.386(5)	C(11)-C(10)-H(10A)	120.0
C(11)-H(11A)	0.9500	C(9)-C(10)-H(10A)	120.0
C(12)-C(13)	1.391(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.8(3)
C(12)-H(12A)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11A)	119.6
C(13)-C(14)	1.383(5)	C(12)-C(11)-H(11A)	119.6
C(13)-H(13A)	0.9500	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(3)
C(14)-H(14A)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12A)	120.3
N-H(1A)	0.87(2)	C(13)-C(12)-H(12A)	120.3
N-H(1B)	0.87(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.9(3)
N-C(1)-C(2)	118.8(4)	C(14)-C(13)-H(13A)	120.0
N-C(1)-C(6)	121.8(4)	C(12)-C(13)-H(13A)	120.1
C(2)-C(1)-C(6)	119.4(3)	C(13)-C(14)-C(9)	121.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.6(3)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.4
C(3)-C(2)-H(2A)	119.7	C(9)-C(14)-H(14A)	119.4
C(1)-C(2)-H(2A)	119.7	C(1)-N-H(1A)	129(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(3)	C(1)-N-H(1B)	102(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.5	H(1A)-N-H(1B)	128(6)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0223. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	27(1)	58(2)	52(2)	21(2)	-3(1)	-3(1)
C(2)	42(2)	54(2)	38(2)	4(2)	-6(1)	-14(1)
C(3)	41(2)	45(2)	39(2)	-2(1)	-1(1)	-9(1)
C(4)	33(1)	39(2)	35(2)	3(1)	2(1)	-8(1)
C(5)	32(2)	47(2)	44(2)	-4(1)	-7(1)	-1(1)
C(6)	37(2)	42(2)	60(2)	-3(2)	-1(1)	1(1)
C(7)	36(1)	41(2)	36(2)	-4(1)	3(1)	-11(1)
C(8)	37(2)	42(2)	35(2)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(9)	32(1)	36(2)	34(2)	0(1)	9(1)	-5(1)
C(10)	34(1)	46(2)	39(2)	-10(1)	4(1)	-3(1)
C(11)	42(2)	41(2)	50(2)	-9(2)	8(1)	-2(1)
C(12)	45(2)	47(2)	55(2)	8(2)	-1(2)	6(1)
C(13)	51(2)	55(2)	41(2)	1(2)	-11(1)	0(2)

C(14)	47(2)	39(2)	34(2)	-3(1)	0(1)	-3(1)
N	52(2)	67(3)	71(2)	5(2)	-5(2)	8(2)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0223.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(2A)	-1008	2274	5096	53
H(3A)	-63	-147	5706	50
H(5A)	517	4274	8591	49
H(6A)	-440	6749	7971	55
H(10A)	1812	-4912	6779	48
H(11A)	2780	-7383	7331	53
H(12A)	3594	-6426	9010	58
H(13A)	3461	-2887	10100	59
H(14A)	2507	-385	9533	48
H(1A)	-1500(40)	7540(50)	6330(80)	140(30)
H(1B)	-1640(30)	5250(80)	5560(50)	120(20)

B.8 i0229 - Azobenzol-4-trichlorsilan (9)

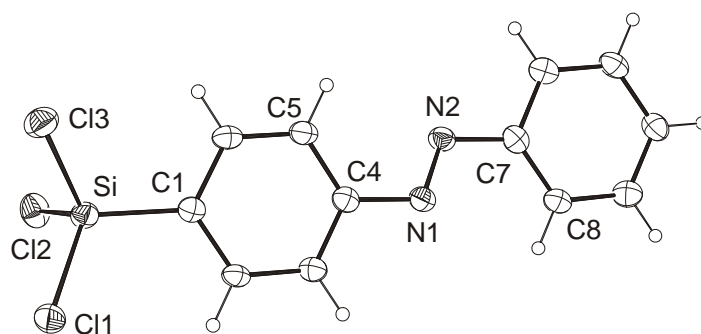


Abb. B.8: Struktur von Azobenzol-4-trichlorsilan (9)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Azobenzol-4-trichlorsilan (9).

Interner Code

i0229

Summenformel	C ₁₂ H ₉ Cl ₃ N ₂ Si		
Formelgewicht	315.66		
Messtemperatur	153(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	$P\frac{2_1}{n}$		
Elementarzelle	$a = 6.0787(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 7.1290(5)$ Å	$\beta = 91.713(7)^\circ$	
	$c = 32.122(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen	1391.4(2) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.507 g/cm ³		
Absorptionskoeffizient	0.726 1/mm		
$F(000)$	640		
Kristallgröße	0.44 mm × 0.42 mm × 0.04 mm		
θ -Bereich der Datensammlung	2.54 → 25.00°		
Indexbereich	-7 → h → 7, -8 → k → 8, -38 → l → 37		
Gemessene Reflexe	8725		
Symmetrieunabh. Reflexe	2460 [$R_{int} = 0.0786$]		
Beobachtete Reflexe	2000		
Absorptionskorrektur	Integration		
Max. und min. Transmission	0.9699 und 0.7389		
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2		
Daten/Restraints/Parameter	2460 / 0 / 163		
S (gegen F^2)	1.327		
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0910$, $wR_2 = 0.2344$		
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1030$, $wR_2 = 0.2384$		
Restelektronendichte	0.920 und -0.471 e/Å ³		

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0229. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7887(12)	2575(11)	3763(2)	35(2)
C(2)	9323(12)	1939(11)	3464(3)	36(2)
C(3)	8693(12)	1984(12)	3045(3)	38(2)
C(4)	6635(12)	2614(11)	2921(3)	37(2)
C(5)	5206(13)	3331(12)	3219(3)	39(2)
C(6)	5835(12)	3319(12)	3634(3)	40(2)
C(7)	3521(13)	2625(11)	1963(3)	39(2)
C(8)	4930(13)	2025(12)	1662(3)	40(2)
C(9)	4229(14)	2054(12)	1244(3)	45(2)

C(10)	2166(14)	2715(12)	1132(3)	45(2)
C(11)	740(14)	3317(13)	1437(3)	45(2)
C(12)	1418(14)	3269(12)	1854(3)	43(2)
N(1)	6084(10)	2542(10)	2484(2)	38(2)
N(2)	4068(10)	2701(10)	2400(2)	39(2)
Si	8582(3)	2360(3)	4327(1)	38(1)
Cl(1)	11882(3)	2347(4)	4434(1)	51(1)
Cl(2)	7381(4)	-58(4)	4563(1)	54(1)
Cl(3)	7263(4)	4504(4)	4651(1)	54(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0229.

C(1)-C(2)	1.393(11)	C(4)-C(3)-H(3)	119.7
C(1)-C(6)	1.407(11)	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(1)-Si	1.854(8)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(8)
C(2)-C(3)	1.387(11)	C(3)-C(4)-N(1)	117.1(7)
C(2)-H(2)	0.9500	C(5)-C(4)-N(1)	123.2(7)
C(3)-C(4)	1.377(11)	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(7)
C(3)-H(3)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	120.1
C(4)-C(5)	1.406(11)	C(4)-C(5)-H(5)	120.1
C(4)-N(1)	1.435(10)	C(5)-C(6)-C(1)	120.4(8)
C(5)-C(6)	1.376(12)	C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-H(5)	0.9500	C(1)-C(6)-H(6)	119.8
C(6)-H(6)	0.9500	C(8)-C(7)-C(12)	120.6(8)
C(7)-C(8)	1.380(12)	C(8)-C(7)-N(2)	124.6(7)
C(7)-C(12)	1.394(11)	C(12)-C(7)-N(2)	114.7(7)
C(7)-N(2)	1.433(11)	C(7)-C(8)-C(9)	119.5(8)
C(8)-C(9)	1.394(12)	C(7)-C(8)-H(8)	120.3
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(8)-H(8)	120.3
C(9)-C(10)	1.378(12)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(8)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(10)-C(11)	1.395(12)	C(8)-C(9)-H(9)	119.8
C(10)-H(10)	0.9500	C(9)-C(10)-C(11)	120.1(8)
C(11)-C(12)	1.390(12)	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(11)-H(11)	0.9500	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(12)-H(12)	0.9500	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(8)
N(1)-N(2)	1.252(8)	C(12)-C(11)-H(11)	120.1
Si-Cl(1)	2.025(3)	C(10)-C(11)-H(11)	120.1
Si-Cl(3)	2.027(3)	C(11)-C(12)-C(7)	119.6(8)
Si-Cl(2)	2.028(3)	C(11)-C(12)-H(12)	120.2
C(2)-C(1)-C(6)	119.2(7)	C(7)-C(12)-H(12)	120.2
C(2)-C(1)-Si	121.2(6)	N(2)-N(1)-C(4)	114.0(6)

C(6)-C(1)-Si	119.5(6)	N(1)-N(2)-C(7)	113.9(6)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(7)	C(1)-Si-Cl(1)	111.2(3)
C(3)-C(2)-H(2)	120.0	C(1)-Si-Cl(3)	110.9(3)
C(1)-C(2)-H(2)	120.0	Cl(1)-Si-Cl(3)	108.73(14)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(8)	C(1)-Si-Cl(2)	111.2(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7	Cl(1)-Si-Cl(2)	107.37(15)
C(2)-C(3)-H(3)	119.7	Cl(3)-Si-Cl(2)	107.26(14)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0229. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	31(4)	31(4)	41(4)	2(4)	2(3)	-3(3)
C(2)	25(4)	35(4)	46(5)	5(4)	3(3)	1(3)
C(3)	32(4)	41(5)	43(5)	-2(4)	0(3)	2(3)
C(4)	35(4)	32(4)	43(4)	2(4)	0(3)	0(3)
C(5)	32(4)	39(5)	47(5)	4(4)	3(3)	5(3)
C(6)	30(4)	39(5)	51(5)	1(4)	7(3)	2(3)
C(7)	40(4)	32(4)	46(5)	4(4)	-3(3)	-5(4)
C(8)	33(4)	40(5)	48(5)	1(4)	-2(4)	1(4)
C(9)	44(5)	40(5)	51(5)	-7(4)	1(4)	1(4)
C(10)	50(5)	40(5)	46(5)	1(4)	-6(4)	6(4)
C(11)	33(4)	45(5)	58(5)	6(4)	-7(4)	1(4)
C(12)	38(4)	37(5)	54(5)	-1(4)	-1(4)	-1(4)
N(1)	34(3)	37(4)	42(4)	3(3)	0(3)	2(3)
N(2)	30(3)	42(4)	44(4)	3(3)	0(3)	1(3)
Si	31(1)	42(1)	40(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
Cl(1)	32(1)	71(2)	48(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
Cl(2)	54(1)	55(1)	52(1)	13(1)	-4(1)	-12(1)
Cl(3)	48(1)	63(2)	52(1)	-16(1)	6(1)	3(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0229.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	10734	1475	3547	43
H(3)	9692	1576	2842	46
H(5)	3812	3821	3133	47
H(6)	4877	3817	3834	47
H(8)	6366	1597	1738	48
H(9)	5180	1614	1036	54

H(10)	1714	2761	847	54
H(11)	-690	3758	1360	54
H(12)	454	3674	2063	52

B.9 i0241 - 4-(Ferrocenylethynyl)benzolamin (49)

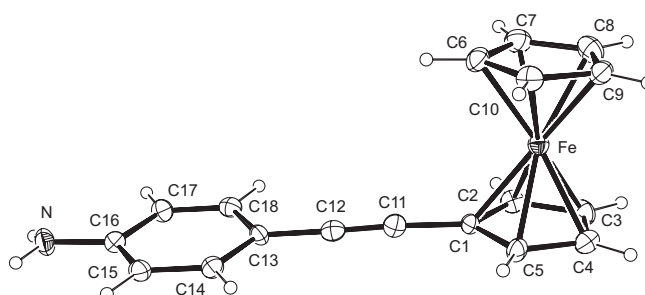


Abb. B.9: Struktur von 4-(Ferrocenylethynyl)benzolamin (49)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für [(4-Aminophenyl)ethynyl]ferrocen (49).

InternerCode	i0241	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₅ Fe N	
Formelgewicht	301.16	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	
Elementarzelle	$a = 10.4844(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.066(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 5.8689(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1357.8(3) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Berechnete Dichte	1.473 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	1.098 1/mm	
<i>F</i> (000)	624	
Kristallgröße	0.26 mm × 0.18 mm × 0.02 mm	
θ -Bereich der Datensammlung	1.85 → 25.00°	

Indexbereich	-12 → <i>h</i> → 12, -26 → <i>k</i> → 26, -6 → <i>l</i> → 6
Gemessene Reflexe	8453
Symmetrieunabh. Reflexe	2338 [$R_{int} = 0.1184$]
Beobachtete Reflexe	1638
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9759 und 0.7276
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	2338 / 3 / 188
S (gegen F^2)	0.859
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0444$, $wR_2 = 0.0881$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0677$, $wR_2 = 0.0937$
Flack-Parameter	-0.01(3)
Restelektronendichte	0.385 und -0.286 $e/\text{\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0241. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	4241(5)	7449(2)	4541(8)	26(1)
C(2)	4682(5)	7539(3)	6825(9)	31(1)
C(3)	3875(5)	7978(3)	7877(10)	39(2)
C(4)	2961(5)	8156(3)	6246(11)	36(2)
C(5)	3167(5)	7835(3)	4226(9)	31(1)
C(6)	6143(5)	8552(3)	2756(10)	37(1)
C(7)	6621(4)	8610(2)	5047(16)	40(1)
C(8)	5868(6)	9036(3)	6190(10)	42(2)
C(9)	4935(5)	9258(3)	4683(12)	36(2)
C(10)	5102(5)	8964(3)	2551(10)	37(1)
C(11)	4745(5)	7013(3)	2959(9)	31(1)
C(12)	5125(5)	6622(3)	1747(8)	31(1)
C(13)	5629(4)	6149(2)	332(12)	26(1)
C(14)	5060(5)	6020(3)	-1814(9)	30(1)
C(15)	5562(5)	5563(3)	-3183(9)	33(1)
C(16)	6625(5)	5232(3)	-2522(10)	33(1)
C(17)	7193(5)	5367(3)	-410(9)	32(2)
C(18)	6704(5)	5817(3)	948(9)	30(1)
N	7169(5)	4797(3)	-3911(9)	41(1)
Fe	4750(1)	8339(1)	5070(1)	29(1)

Tabelle 3. Bindungslängen ($1/\text{\AA}$) und -winkel ($1/^\circ$) für i0241.

C(1)-C(5)	1.424(8)	Fe-C(7)-H(7A)	126.6
C(1)-C(2)	1.431(7)	C(7)-C(8)-C(9)	109.0(6)
C(1)-C(11)	1.438(7)	C(7)-C(8)-Fe	70.3(3)
C(1)-Fe	2.059(5)	C(9)-C(8)-Fe	70.2(3)
C(2)-C(3)	1.428(8)	C(7)-C(8)-H(8A)	125.5
C(2)-Fe	2.046(6)	C(9)-C(8)-H(8A)	125.5
C(2)-H(2A)	0.9500	Fe-C(8)-H(8A)	125.6
C(3)-C(4)	1.411(8)	C(8)-C(9)-C(10)	108.0(5)
C(3)-Fe	2.047(6)	C(8)-C(9)-Fe	69.6(4)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(10)-C(9)-Fe	70.0(3)
C(4)-C(5)	1.398(7)	C(8)-C(9)-H(9A)	126.0
C(4)-Fe	2.040(6)	C(10)-C(9)-H(9A)	126.0
C(4)-H(4A)	0.9500	Fe-C(9)-H(9A)	126.0
C(5)-Fe	2.059(6)	C(9)-C(10)-C(6)	108.1(5)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(9)-C(10)-Fe	69.5(3)
C(6)-C(10)	1.425(8)	C(6)-C(10)-Fe	69.4(3)
C(6)-C(7)	1.441(10)	C(9)-C(10)-H(10A)	125.9
C(6)-Fe	2.048(5)	C(6)-C(10)-H(10A)	125.9
C(6)-H(6A)	0.9500	Fe-C(10)-H(10A)	126.7
C(7)-C(8)	1.399(8)	C(12)-C(11)-C(1)	175.3(6)
C(7)-Fe	2.050(4)	C(11)-C(12)-C(13)	177.8(6)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(18)-C(13)-C(14)	117.6(5)
C(8)-C(9)	1.406(8)	C(18)-C(13)-C(12)	122.1(6)
C(8)-Fe	2.041(6)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(5)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(5)
C(9)-C(10)	1.420(9)	C(15)-C(14)-H(14A)	120.1
C(9)-Fe	2.048(6)	C(13)-C(14)-H(14A)	120.1
C(9)-H(9A)	0.9500	C(16)-C(15)-C(14)	121.5(5)
C(10)-Fe	2.055(6)	C(16)-C(15)-H(15A)	119.2
C(10)-H(10A)	0.9500	C(14)-C(15)-H(15A)	119.2
C(11)-C(12)	1.188(7)	N-C(16)-C(15)	122.1(5)
C(12)-C(13)	1.434(8)	N-C(16)-C(17)	119.5(5)
C(13)-C(18)	1.392(7)	C(15)-C(16)-C(17)	118.3(5)
C(13)-C(14)	1.422(8)	C(18)-C(17)-C(16)	120.4(5)
C(14)-C(15)	1.392(8)	C(18)-C(17)-H(17A)	119.8
C(14)-H(14A)	0.9500	C(16)-C(17)-H(17A)	119.8
C(15)-C(16)	1.388(8)	C(17)-C(18)-C(13)	122.2(5)
C(15)-H(15A)	0.9500	C(17)-C(18)-H(18A)	118.9
C(16)-N	1.382(8)	C(13)-C(18)-H(18A)	118.9
C(16)-C(17)	1.407(7)	C(16)-N-H(1A)	118(4)
C(17)-C(18)	1.373(7)	C(16)-N-H(1B)	111(4)
C(17)-H(17A)	0.9500	H(1A)-N-H(1B)	128(6)

C(18)-H(18A)	0.9500	C(4)-Fe-C(8)	124.6(3)
N-H(1A)	0.90(2)	C(4)-Fe-C(2)	68.1(2)
N-H(1B)	0.88(2)	C(8)-Fe-C(2)	120.6(2)
C(5)-C(1)-C(2)	107.2(4)	C(4)-Fe-C(3)	40.4(2)
C(5)-C(1)-C(11)	127.4(4)	C(8)-Fe-C(3)	106.9(2)
C(2)-C(1)-C(11)	125.3(5)	C(2)-Fe-C(3)	40.8(2)
C(5)-C(1)-Fe	69.8(3)	C(4)-Fe-C(9)	108.7(2)
C(2)-C(1)-Fe	69.1(3)	C(8)-Fe-C(9)	40.2(2)
C(11)-C(1)-Fe	129.8(4)	C(2)-Fe-C(9)	156.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)	107.9(5)	C(3)-Fe-C(9)	121.1(3)
C(1)-C(2)-Fe	70.1(3)	C(4)-Fe-C(6)	157.7(2)
C(3)-C(2)-Fe	69.6(3)	C(8)-Fe-C(6)	68.4(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	126.0	C(2)-Fe-C(6)	123.8(2)
C(3)-C(2)-H(2A)	126.0	C(3)-Fe-C(6)	160.5(2)
Fe-C(2)-H(2A)	125.8	C(9)-Fe-C(6)	68.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	107.3(5)	C(4)-Fe-C(7)	160.1(3)
C(4)-C(3)-Fe	69.5(3)	C(8)-Fe-C(7)	40.0(2)
C(2)-C(3)-Fe	69.5(3)	C(2)-Fe-C(7)	106.8(2)
C(4)-C(3)-H(3A)	126.3	C(3)-Fe-C(7)	123.2(3)
C(2)-C(3)-H(3A)	126.3	C(9)-Fe-C(7)	67.7(2)
Fe-C(3)-H(3A)	126.2	C(6)-Fe-C(7)	41.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	109.3(5)	C(4)-Fe-C(10)	122.8(2)
C(5)-C(4)-Fe	70.8(4)	C(8)-Fe-C(10)	67.9(2)
C(3)-C(4)-Fe	70.1(3)	C(2)-Fe-C(10)	161.4(2)
C(5)-C(4)-H(4A)	125.4	C(3)-Fe-C(10)	157.0(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	125.4	C(9)-Fe-C(10)	40.5(3)
Fe-C(4)-H(4A)	125.3	C(6)-Fe-C(10)	40.6(2)
C(4)-C(5)-C(1)	108.3(5)	C(7)-Fe-C(10)	68.2(3)
C(4)-C(5)-Fe	69.3(4)	C(4)-Fe-C(1)	67.9(2)
C(1)-C(5)-Fe	69.8(3)	C(8)-Fe-C(1)	156.3(2)
C(4)-C(5)-H(5A)	125.8	C(2)-Fe-C(1)	40.8(2)
C(1)-C(5)-H(5A)	125.8	C(3)-Fe-C(1)	68.5(2)
Fe-C(5)-H(5A)	126.7	C(9)-Fe-C(1)	162.1(2)
C(10)-C(6)-C(7)	106.8(5)	C(6)-Fe-C(1)	107.7(2)
C(10)-C(6)-Fe	69.9(3)	C(7)-Fe-C(1)	121.7(2)
C(7)-C(6)-Fe	69.5(3)	C(10)-Fe-C(1)	125.3(2)
C(10)-C(6)-H(6A)	126.6	C(4)-Fe-C(5)	39.9(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	126.6	C(8)-Fe-C(5)	161.3(2)
Fe-C(6)-H(6A)	125.6	C(2)-Fe-C(5)	68.1(2)
C(8)-C(7)-C(6)	108.0(5)	C(3)-Fe-C(5)	67.8(2)
C(8)-C(7)-Fe	69.7(3)	C(9)-Fe-C(5)	125.7(2)
C(6)-C(7)-Fe	69.3(3)	C(6)-Fe-C(5)	122.6(2)

C(8)-C(7)-H(7A)	126.0	C(7)-Fe-C(5)	158.0(3)
C(6)-C(7)-H(7A)	126.0	C(10)-Fe-C(5)	109.5(2)
Fe-C(7)-H(7A)	126.6	C(1)-Fe-C(5)	40.5(2)
C(7)-C(8)-C(9)	109.0(6)		

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0241. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	30(2)	27(3)	23(4)	-3(2)	6(2)	-4(2)
C(2)	34(3)	31(3)	28(3)	6(3)	-2(3)	2(3)
C(3)	54(4)	37(4)	25(3)	-2(3)	4(3)	-7(3)
C(4)	31(3)	39(4)	38(3)	4(3)	5(2)	1(3)
C(5)	26(3)	31(4)	35(3)	-2(3)	1(2)	7(3)
C(6)	37(3)	36(4)	38(3)	3(3)	13(3)	1(3)
C(7)	33(2)	42(3)	46(3)	0(5)	-5(5)	-3(2)
C(8)	55(4)	39(4)	32(3)	-3(3)	-6(3)	-6(3)
C(9)	32(3)	36(3)	40(5)	1(3)	8(3)	1(2)
C(10)	38(3)	41(4)	32(3)	4(3)	-4(2)	-3(3)
C(11)	29(3)	34(4)	30(3)	1(3)	-4(3)	4(3)
C(12)	29(3)	34(3)	29(2)	6(3)	-1(2)	-3(3)
C(13)	30(2)	26(3)	24(3)	-5(3)	-2(3)	-3(2)
C(14)	29(3)	31(3)	29(3)	1(2)	0(2)	0(2)
C(15)	34(3)	40(4)	26(3)	-3(3)	1(2)	-9(3)
C(16)	32(3)	32(3)	34(3)	-4(3)	6(2)	-3(3)
C(17)	34(3)	33(3)	28(4)	0(3)	-3(2)	1(2)
C(18)	32(3)	34(3)	25(3)	4(3)	-1(2)	-7(3)
N	47(3)	38(3)	39(3)	-14(3)	-2(3)	5(3)
Fe	30(1)	30(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	0(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0241.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	5386	7340	7517	37
H(3A)	3941	8124	9396	47
H(4A)	2308	8448	6482	43
H(5A)	2674	7869	2873	37
H(6A)	6460	8290	1604	44
H(7A)	7325	8396	5673	48

H(8A)	5970	9156	7733	50
H(9A)	4303	9552	5031	43
H(10A)	4606	9030	1220	44
H(14A)	4339	6244	-2312	35
H(15A)	5167	5476	-4602	40
H(17A)	7919	5145	80	38
H(18A)	7112	5905	2354	36
H(1A)	7680(50)	4520(20)	-3270(90)	41(13)
H(1B)	6760(50)	4770(30)	-5220(60)	41(13)

B.10 i0242 - 4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol (36)

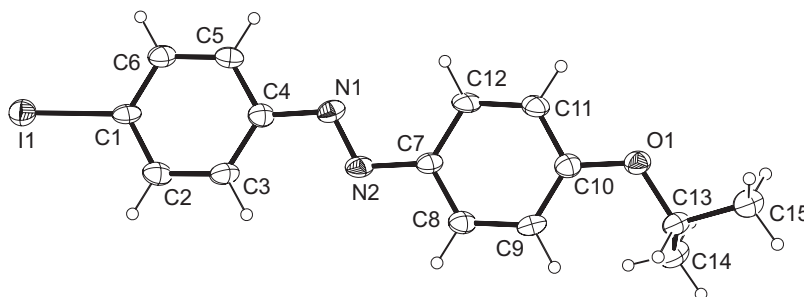


Abb. B.10: Struktur von 4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol (**36**)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Iod-4'-isopropoxyazobenzol (**36**).

Interner Code	i0242	
Summenformel	$C_{15} H_{15} I N_2 O$	
Formelgewicht	366.20	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1^2$	
Elementarzelle	$a = 5.1734(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.5706(12)$ Å	$\beta = 93.078(15)^\circ$
	$c = 29.529(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1459.9(4)$ Å ³	

Z	4
Berechnete Dichte	1.666 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.187 1/mm
$F(000)$	720
Kristallgröße	0.37 mm × 0.24 mm × 0.05 mm
θ -Bereich der Datensammlung	1.38 → 25.00°
Indexbereich	-5 → h → 6, -11 → k → 10, -34 → l → 34
Gemessene Reflexe	8587
Symmetrieunabh. Reflexe	2530 [$R_{int} = 0.1279$]
Beobachtete Reflexe	1861
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.8982 und 0.4887
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	2530 / 0 / 174
S (gegen F^2)	1.118
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0755$, $wR_2 = 0.1667$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0988$, $wR_2 = 0.1778$
Restelektronendichte	0.526 und -1.342 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0242. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-2924(18)	1076(9)	1214(3)	41(2)
C(2)	-971(19)	2026(10)	1314(3)	46(2)
C(3)	488(19)	1863(11)	1709(4)	48(2)
C(4)	-19(18)	783(9)	2011(3)	41(2)
C(5)	-2050(20)	-107(10)	1909(3)	46(2)
C(6)	-3530(20)	25(10)	1512(3)	47(2)
C(7)	4776(17)	1141(9)	2914(3)	39(2)
C(8)	6768(17)	2051(10)	3014(3)	43(2)
C(9)	8351(19)	1907(10)	3406(3)	48(2)
C(10)	7908(19)	801(10)	3696(3)	42(2)
C(11)	5990(20)	-138(9)	3595(3)	45(2)
C(12)	4380(20)	-9(9)	3207(3)	44(2)
C(13)	11261(19)	1580(9)	4247(3)	45(2)
C(14)	9950(20)	2843(11)	4446(4)	60(3)
C(15)	12920(20)	830(11)	4610(4)	53(3)
I(1)	-5094(1)	1261(1)	585(1)	54(1)
N(1)	1482(15)	518(8)	2419(3)	44(2)
N(2)	3243(15)	1408(7)	2510(3)	44(2)
O(1)	9359(13)	564(7)	4093(2)	46(2)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0242.

C(1)-C(2)	1.379(13)	C(5)-C(4)-C(3)	119.1(9)
C(1)-C(6)	1.384(13)	C(5)-C(4)-N(1)	116.8(8)
C(1)-I(1)	2.123(10)	C(3)-C(4)-N(1)	124.0(9)
C(2)-C(3)	1.364(14)	C(4)-C(5)-C(6)	121.0(9)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5A)	119.5
C(3)-C(4)	1.399(14)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.5
C(3)-H(3A)	0.9500	C(5)-C(6)-C(1)	118.4(9)
C(4)-C(5)	1.374(13)	C(5)-C(6)-H(6A)	120.8
C(4)-N(1)	1.423(12)	C(1)-C(6)-H(6A)	120.8
C(5)-C(6)	1.372(14)	C(8)-C(7)-N(2)	116.5(8)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(8)-C(7)-C(12)	119.6(9)
C(6)-H(6A)	0.9500	N(2)-C(7)-C(12)	123.9(8)
C(7)-C(8)	1.369(13)	C(7)-C(8)-C(9)	121.3(9)
C(7)-N(2)	1.419(12)	C(7)-C(8)-H(8A)	119.3
C(7)-C(12)	1.423(13)	C(9)-C(8)-H(8A)	119.3
C(8)-C(9)	1.390(14)	C(10)-C(9)-C(8)	118.7(9)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9A)	120.6
C(9)-C(10)	1.388(13)	C(8)-C(9)-H(9A)	120.6
C(9)-H(9A)	0.9500	C(11)-C(10)-O(1)	115.9(8)
C(10)-C(11)	1.362(13)	C(11)-C(10)-C(9)	120.7(9)
C(10)-O(1)	1.377(11)	O(1)-C(10)-C(9)	123.4(9)
C(11)-C(12)	1.384(14)	C(10)-C(11)-C(12)	121.5(9)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11A)	119.2
C(12)-H(12A)	0.9500	C(12)-C(11)-H(11A)	119.2
C(13)-O(1)	1.439(11)	C(11)-C(12)-C(7)	118.1(9)
C(13)-C(14)	1.519(14)	C(11)-C(12)-H(12A)	120.9
C(13)-C(15)	1.517(14)	C(7)-C(12)-H(12A)	120.9
C(14)-H(14A)	0.9800	O(1)-C(13)-C(14)	110.5(8)
C(14)-H(14B)	0.9800	O(1)-C(13)-C(15)	104.7(8)
C(14)-H(14C)	0.9800	C(14)-C(13)-C(15)	110.5(9)
C(15)-H(15C)	0.9800	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(15)-H(15B)	0.9800	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
C(15)-H(15A)	0.9800	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
N(1)-N(2)	1.266(10)	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	122.1(9)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(2)-C(1)-I(1)	118.6(7)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(6)-C(1)-I(1)	119.2(7)	C(13)-C(15)-H(15C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(9)	C(13)-C(15)-H(15B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	120.9	H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5

C(1)-C(2)-H(2A)	120.9	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(9)	H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	119.5	H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	119.5	N(2)-N(1)-C(4)	114.4(8)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(9)	N(1)-N(2)-C(7)	114.8(8)
C(5)-C(4)-N(1)	116.8(8)	C(10)-O(1)-C(13)	119.3(7)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0242. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	42(5)	21(4)	61(6)	-2(4)	6(4)	0(4)
C(2)	43(6)	32(5)	64(6)	7(4)	5(4)	7(4)
C(3)	37(6)	39(5)	68(7)	3(5)	3(5)	-7(4)
C(4)	37(5)	35(5)	51(5)	2(4)	4(4)	4(4)
C(5)	53(6)	28(5)	58(6)	3(4)	7(5)	-1(4)
C(6)	48(6)	32(5)	61(6)	1(4)	1(5)	-1(4)
C(7)	37(5)	27(4)	52(5)	-3(4)	4(4)	-1(4)
C(8)	38(5)	32(5)	59(6)	4(4)	4(4)	4(4)
C(9)	43(6)	39(5)	61(6)	-3(5)	5(5)	-15(5)
C(10)	43(6)	36(5)	49(5)	-3(4)	4(4)	3(4)
C(11)	58(7)	25(4)	52(6)	0(4)	4(4)	0(4)
C(12)	49(6)	17(4)	66(6)	1(4)	3(5)	4(4)
C(13)	36(5)	35(5)	62(6)	-7(4)	-4(4)	-2(4)
C(14)	50(7)	47(6)	81(8)	-13(5)	-4(5)	-1(5)
C(15)	41(6)	47(6)	71(7)	-5(5)	4(5)	6(4)
I(1)	61(1)	45(1)	54(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
N(1)	38(5)	32(4)	61(5)	-7(3)	3(4)	-2(3)
N(2)	45(5)	25(4)	61(5)	-1(3)	2(3)	1(3)
O(1)	45(4)	35(3)	58(4)	0(3)	-2(3)	0(3)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0242.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	-651	2774	1113	55
H(3A)	1869	2493	1780	58
H(5A)	-2438	-825	2117	55
H(6A)	-4940	-591	1443	56
H(8A)	7074	2795	2810	51
H(9A)	9710	2553	3475	57

H(11A)	5745	-899	3795	54
H(12A)	3040	-670	3139	53
H(14A)	11275	3513	4557	72
H(14B)	8929	2545	4699	72
H(14C)	8818	3286	4212	72
H(15C)	13612	-30	4483	63
H(15B)	11867	600	4865	63
H(15A)	14356	1438	4715	63

B.11 i0258 - 4-Iod-4'-trifluormethylazobenzol (28)

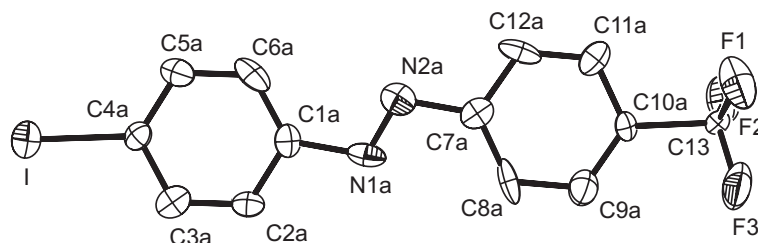


Abb. B.11: Struktur von 4-Iod-4'-trifluormethylazobenzol (**28**). Es ist nur eine der beiden gleichwahrscheinlichen Split-Lage abgebildet. Die H-Atome wurden wegen der Fehlordnung nicht in das Modell einbezogen.

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Iod-4'-trifluormethylazobenzol (**28**).

Interner Code	i0258	
Summenformel	$C_{13} H_8 F_3 I N_2$	
Formelgewicht	376.12	
Messtemperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	<i>Pnaa</i>	
Elementarzelle	$a = 6.0857(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.4341(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 56.700(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Volumen	2565.2(4) Å ³
<i>Z</i>	8
Berechnete Dichte	1.948 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.519 1/mm
<i>F</i> (000)	1440
θ -Bereich der Datensammlung	2.76 \rightarrow 24.99°
Indexbereich	-7 \rightarrow <i>h</i> \rightarrow 6, -8 \rightarrow <i>k</i> \rightarrow 8, -66 \rightarrow <i>l</i> \rightarrow 66
Gemessene Reflexe	7958
Symmetrieunabh. Reflexe	2096 [<i>R</i> _{int} = 0.1464]
Beobachtete Reflexe	1522
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9810 und 0.8020
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen <i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	2096 / 0 / 182
<i>S</i> (gegen <i>F</i> ²)	1.114
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0945, <i>wR</i> ₂ = 0.2304
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1396, <i>wR</i> ₂ = 0.2884
Extinktionskoeffizient	0.0105(17)
Restelektronendichte	1.596 und -1.951 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0258. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1A)	6830(60)	-70(40)	1496(4)	53(9)
C(2A)	4730(60)	-790(30)	1527(4)	46(7)
C(3A)	3770(40)	-800(40)	1749(5)	64(13)
C(4A)	4900(40)	-100(50)	1941(4)	29(10)
C(5A)	7000(40)	610(40)	1911(5)	54(9)
C(6A)	7960(40)	620(40)	1689(6)	58(11)
C(1B)	7400(40)	190(40)	1542(5)	36(8)
C(2B)	5340(50)	-610(40)	1530(5)	42(9)
C(3B)	4110(40)	-850(50)	1734(6)	34(7)
C(4B)	4940(60)	-290(60)	1950(5)	60(20)
C(5B)	7000(60)	510(50)	1962(5)	37(8)
C(6B)	8230(40)	750(40)	1758(7)	49(9)
C(7A)	10260(50)	90(30)	993(3)	53(8)
C(8A)	9040(40)	-570(30)	806(5)	57(10)
C(9A)	9890(40)	-520(40)	578(4)	67(12)
C(10A)	11970(50)	210(40)	539(3)	34(19)
C(11A)	13190(40)	870(40)	726(5)	54(8)
C(12A)	12340(50)	820(30)	954(4)	63(10)

C(7B)	9560(40)	-190(30)	959(4)	36(7)
C(8B)	8700(40)	-820(40)	748(6)	52(8)
C(9B)	9900(50)	-640(40)	540(4)	29(7)
C(10B)	11960(60)	160(50)	545(4)	60(30)
C(11B)	12820(40)	790(50)	757(5)	39(7)
C(12B)	11620(40)	610(30)	964(4)	27(6)
C(13)	13335(16)	352(9)	277(2)	26(2)
N(1A)	7580(40)	-180(30)	1250(7)	55(9)
N(2A)	9510(50)	180(30)	1242(6)	61(9)
N(1B)	8730(40)	410(20)	1344(4)	31(6)
N(2B)	8210(50)	-440(30)	1150(5)	40(7)
F(1)	15050(20)	-356(16)	319(2)	111(4)
F(2)	13375(17)	2008(13)	238(2)	92(3)
F(3)	12110(30)	-440(30)	137(3)	188(10)
I	3209(2)	-314(1)	2260(1)	65(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0258.

C(1A)-C(2B)	1.01(4)	C(5A)-C(6B)-C(1B)	114(2)
C(1A)-C(2A)	1.3900	C(5B)-C(6B)-C(1B)	120.0
C(1A)-C(6A)	1.3900	C(5A)-C(6B)-C(1A)	106(2)
C(1A)-N(1A)	1.47(5)	C(5B)-C(6B)-C(1A)	112.5(13)
C(1A)-N(1B)	1.49(4)	C(1B)-C(6B)-C(1A)	7.5(13)
C(1A)-C(6B)	1.82(4)	C(7B)-C(7A)-C(12B)	147(5)
C(2A)-C(3B)	1.24(5)	C(7B)-C(7A)-C(8A)	29(4)
C(2A)-C(3A)	1.3900	C(12B)-C(7A)-C(8A)	119(2)
C(2A)-C(1B)	1.78(4)	C(7B)-C(7A)-C(12A)	149(4)
C(3A)-C(4A)	1.3900	C(12B)-C(7A)-C(12A)	2(2)
C(3A)-C(4B)	1.39(6)	C(8A)-C(7A)-C(12A)	120.0
C(3A)-C(2B)	1.57(5)	C(7B)-C(7A)-N(2A)	97(4)
C(4A)-C(3B)	1.39(6)	C(12B)-C(7A)-N(2A)	115(3)
C(4A)-C(5A)	1.3900	C(8A)-C(7A)-N(2A)	125(2)
C(4A)-C(5B)	1.36(6)	C(12A)-C(7A)-N(2A)	115(2)
C(4A)-I	2.090(18)	C(7B)-C(7A)-N(2B)	57(4)
C(5A)-C(6B)	1.15(5)	C(12B)-C(7A)-N(2B)	156(3)
C(5A)-C(4B)	1.44(5)	C(8A)-C(7A)-N(2B)	85.1(19)
C(5A)-C(6A)	1.3900	C(12A)-C(7A)-N(2B)	154.9(19)
C(6A)-C(1B)	0.96(4)	N(2A)-C(7A)-N(2B)	40.3(13)
C(6A)-C(5B)	1.66(5)	C(7B)-C(7A)-C(8B)	29(3)
C(6A)-C(2B)	2.05(3)	C(12B)-C(7A)-C(8B)	119(2)
C(1B)-N(1B)	1.39(3)	C(8A)-C(7A)-C(8B)	1.1(17)
C(1B)-C(2B)	1.3900	C(12A)-C(7A)-C(8B)	119.7(15)

C(1B)-C(6B)	1.3900	N(2A)-C(7A)-C(8B)	126(2)
C(1B)-N(1A)	1.68(5)	N(2B)-C(7A)-C(8B)	85(2)
C(2B)-C(3B)	1.3900	C(7B)-C(8A)-C(7A)	14.8(17)
C(3B)-C(4B)	1.3900	C(7B)-C(8A)-C(9A)	134.8(17)
C(4B)-C(5B)	1.3900	C(7A)-C(8A)-C(9A)	120.0
C(4B)-I	2.05(3)	C(7B)-C(8A)-C(9B)	139(3)
C(5B)-C(6B)	1.3900	C(7A)-C(8A)-C(9B)	124.0(18)
C(7A)-C(7B)	0.52(3)	C(9A)-C(8A)-C(9B)	4.5(18)
C(7A)-C(12B)	0.92(3)	C(7B)-C(8A)-C(12B)	38.5(12)
C(7A)-C(8A)	1.3900	C(7A)-C(8A)-C(12B)	23.7(10)
C(7A)-C(12A)	1.3900	C(9A)-C(8A)-C(12B)	96.3(10)
C(7A)-N(2A)	1.48(4)	C(9B)-C(8A)-C(12B)	100.4(17)
C(7A)-N(2B)	1.58(4)	C(8B)-C(9A)-C(10B)	136(2)
C(7A)-C(8B)	1.82(3)	C(8B)-C(9A)-C(10A)	137.5(12)
C(8A)-C(7B)	0.97(3)	C(10B)-C(9A)-C(10A)	2(3)
C(8A)-C(9A)	1.3900	C(8B)-C(9A)-C(8A)	17.6(12)
C(8A)-C(9B)	1.59(4)	C(10B)-C(9A)-C(8A)	118.8(16)
C(8A)-C(12B)	2.01(2)	C(10A)-C(9A)-C(8A)	120.0
C(9A)-C(8B)	1.23(5)	C(9A)-C(10A)-C(11A)	120.0
C(9A)-C(10B)	1.37(5)	C(9A)-C(10A)-C(11B)	108.2(11)
C(9A)-C(10A)	1.3900	C(11A)-C(10A)-C(11B)	11.8(12)
C(10A)-C(11A)	1.3900	C(9A)-C(10A)-C(9B)	9.6(14)
C(10A)-C(11B)	1.41(5)	C(11A)-C(10A)-C(9B)	129.3(13)
C(10A)-C(9B)	1.41(6)	C(11B)-C(10A)-C(9B)	117(2)
C(10A)-C(13)	1.704(18)	C(9A)-C(10A)-C(13)	127.5(18)
C(11A)-C(10B)	1.38(5)	C(11A)-C(10A)-C(13)	112.5(18)
C(11A)-C(12A)	1.3900	C(11B)-C(10A)-C(13)	124(2)
C(11A)-C(12B)	1.66(4)	C(9B)-C(10A)-C(13)	118.1(18)
C(12A)-C(11B)	1.16(4)	C(10B)-C(11A)-C(12A)	118.6(16)
C(12A)-C(7B)	1.85(3)	C(10B)-C(11A)-C(10A)	2(2)
C(7B)-N(2B)	1.37(3)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	120.0
C(7B)-C(8B)	1.3900	C(10B)-C(11A)-C(12B)	104.3(19)
C(7B)-C(12B)	1.3900	C(12A)-C(11A)-C(12B)	14.4(8)
C(7B)-N(2A)	1.63(5)	C(10A)-C(11A)-C(12B)	105.7(8)
C(8B)-C(9B)	1.3900	C(11B)-C(12A)-C(11A)	7.7(19)
C(9B)-C(10B)	1.3900	C(11B)-C(12A)-C(7A)	112.3(18)
C(10B)-C(11B)	1.3900	C(11A)-C(12A)-C(7A)	120.0
C(10B)-C(13)	1.74(2)	C(11B)-C(12A)-C(7B)	103.9(18)
C(11B)-C(12B)	1.3900	C(11A)-C(12A)-C(7B)	111.6(10)
C(13)-F(1)	1.194(15)	C(7A)-C(12A)-C(7B)	8.4(10)
C(13)-F(3)	1.24(2)	C(7A)-C(7B)-C(8A)	137(5)
C(13)-F(2)	1.251(12)	C(7A)-C(7B)-N(2B)	105(4)

N(1A)-N(2B)	0.71(3)	C(8A)-C(7B)-N(2B)	118(3)
N(1A)-N(1B)	0.98(3)	C(7A)-C(7B)-C(8B)	141(3)
N(1A)-N(2A)	1.21(4)	C(8A)-C(7B)-C(8B)	4(2)
N(2A)-N(1B)	0.77(3)	N(2B)-C(7B)-C(8B)	114(2)
N(2A)-N(2B)	1.06(3)	C(7A)-C(7B)-C(12B)	21(3)
N(1B)-N(2B)	1.31(4)	C(8A)-C(7B)-C(12B)	116(2)
C(2B)-C(1A)-C(2A)	4(3)	N(2B)-C(7B)-C(12B)	126(2)
C(2B)-C(1A)-C(6A)	117(2)	C(8B)-C(7B)-C(12B)	120.0
C(2A)-C(1A)-C(6A)	120.0	C(7A)-C(7B)-N(2A)	65(4)
C(2B)-C(1A)-N(1A)	116(3)	C(8A)-C(7B)-N(2A)	159(3)
C(2A)-C(1A)-N(1A)	112(3)	N(2B)-C(7B)-N(2A)	40.3(15)
C(6A)-C(1A)-N(1A)	128(3)	C(8B)-C(7B)-N(2A)	154.4(17)
C(2B)-C(1A)-N(1B)	154(3)	C(12B)-C(7B)-N(2A)	85.6(17)
C(2A)-C(1A)-N(1B)	151(2)	C(7A)-C(7B)-C(12A)	23(3)
C(6A)-C(1A)-N(1B)	89(2)	C(8A)-C(7B)-C(12A)	114(2)
N(1A)-C(1A)-N(1B)	38.8(12)	N(2B)-C(7B)-C(12A)	128(2)
C(2B)-C(1A)-C(6B)	114(3)	C(8B)-C(7B)-C(12A)	117.8(13)
C(2A)-C(1A)-C(6B)	117.3(16)	C(12B)-C(7B)-C(12A)	2.6(13)
C(6A)-C(1A)-C(6B)	3.2(16)	N(2A)-C(7B)-C(12A)	87.8(17)
N(1A)-C(1A)-C(6B)	130(3)	C(9A)-C(8B)-C(9B)	7.4(17)
N(1B)-C(1A)-C(6B)	92(2)	C(9A)-C(8B)-C(7B)	113.0(17)
C(3B)-C(2A)-C(1A)	114.5(18)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	120.0
C(3B)-C(2A)-C(3A)	7(2)	C(9A)-C(8B)-C(7A)	102.7(18)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	120.0	C(9B)-C(8B)-C(7A)	109.7(9)
C(3B)-C(2A)-C(1B)	105(2)	C(7B)-C(8B)-C(7A)	10.4(9)
C(1A)-C(2A)-C(1B)	9.9(14)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	120.0
C(3A)-C(2A)-C(1B)	110.1(14)	C(10B)-C(9B)-C(10A)	2(3)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	120.0	C(8B)-C(9B)-C(10A)	121.2(14)
C(4A)-C(3A)-C(4B)	6(3)	C(10B)-C(9B)-C(8A)	105.3(9)
C(2A)-C(3A)-C(4B)	121.6(19)	C(8B)-C(9B)-C(8A)	14.7(9)
C(4A)-C(3A)-C(2B)	106.7(12)	C(10A)-C(9B)-C(8A)	106.5(18)
C(2A)-C(3A)-C(2B)	13.4(12)	C(9A)-C(10B)-C(11A)	122(2)
C(4B)-C(3A)-C(2B)	108(2)	C(9A)-C(10B)-C(9B)	9.7(13)
C(3B)-C(4A)-C(5A)	111.6(16)	C(11A)-C(10B)-C(9B)	132.0(13)
C(3B)-C(4A)-C(3A)	9.4(19)	C(9A)-C(10B)-C(11B)	110.5(12)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	120.0	C(11A)-C(10B)-C(11B)	12.0(13)
C(3B)-C(4A)-C(5B)	122(3)	C(9B)-C(10B)-C(11B)	120.0
C(5A)-C(4A)-C(5B)	12.5(19)	C(9A)-C(10B)-C(13)	126(2)
C(3A)-C(4A)-C(5B)	131.1(19)	C(11A)-C(10B)-C(13)	111(2)
C(3B)-C(4A)-I	122.0(19)	C(9B)-C(10B)-C(13)	117.0(19)
C(5A)-C(4A)-I	126.0(16)	C(11B)-C(10B)-C(13)	123.0(19)
C(3A)-C(4A)-I	113.9(16)	C(12A)-C(11B)-C(12B)	18.4(12)

C(5B)-C(4A)-I	114(2)	C(12A)-C(11B)-C(10B)	138.2(12)
C(6B)-C(5A)-C(4B)	136(3)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	120.0
C(6B)-C(5A)-C(4A)	136.3(17)	C(12A)-C(11B)-C(10A)	140(3)
C(4B)-C(5A)-C(4A)	6(3)	C(12B)-C(11B)-C(10A)	121.2(19)
C(6B)-C(5A)-C(6A)	16.6(17)	C(10B)-C(11B)-C(10A)	2(3)
C(4B)-C(5A)-C(6A)	121(2)	C(7A)-C(12B)-C(11B)	131.4(18)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.0	C(7A)-C(12B)-C(7B)	11.6(18)
C(1B)-C(6A)-C(5A)	130(2)	C(11B)-C(12B)-C(7B)	120.0
C(1B)-C(6A)-C(1A)	10(2)	C(7A)-C(12B)-C(11A)	135(3)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	120.0	C(11B)-C(12B)-C(11A)	3.7(17)
C(1B)-C(6A)-C(5B)	132(3)	C(7B)-C(12B)-C(11A)	123.7(17)
C(5A)-C(6A)-C(5B)	5(2)	C(7A)-C(12B)-C(8A)	37.2(12)
C(1A)-C(6A)-C(5B)	122.6(18)	C(11B)-C(12B)-C(8A)	94.3(12)
C(1B)-C(6A)-C(2B)	35.7(14)	C(7B)-C(12B)-C(8A)	25.7(12)
C(5A)-C(6A)-C(2B)	93.9(14)	C(11A)-C(12B)-C(8A)	98.0(15)
C(1A)-C(6A)-C(2B)	26.1(14)	F(1)-C(13)-F(3)	116.5(15)
C(5B)-C(6A)-C(2B)	96.6(17)	F(1)-C(13)-F(2)	116.8(11)
C(6A)-C(1B)-N(1B)	117(3)	F(3)-C(13)-F(2)	111.4(15)
C(6A)-C(1B)-C(2B)	121(2)	F(1)-C(13)-C(10A)	103.3(14)
N(1B)-C(1B)-C(2B)	122(2)	F(3)-C(13)-C(10A)	103.6(13)
C(6A)-C(1B)-C(6B)	3(3)	F(2)-C(13)-C(10A)	102.9(13)
N(1B)-C(1B)-C(6B)	118(2)	F(1)-C(13)-C(10B)	102.4(16)
C(2B)-C(1B)-C(6B)	120.0	F(3)-C(13)-C(10B)	103.5(14)
C(6A)-C(1B)-N(1A)	153(3)	F(2)-C(13)-C(10B)	104.0(16)
N(1B)-C(1B)-N(1A)	35.8(13)	C(10A)-C(13)-C(10B)	1(3)
C(2B)-C(1B)-N(1A)	86.5(19)	N(2B)-N(1A)-N(1B)	100(4)
C(6B)-C(1B)-N(1A)	153.4(19)	N(2B)-N(1A)-N(2A)	61(4)
C(6A)-C(1B)-C(2A)	120(3)	N(1B)-N(1A)-N(2A)	39.3(17)
N(1B)-C(1B)-C(2A)	123(3)	N(2B)-N(1A)-C(1A)	160(4)
C(2B)-C(1B)-C(2A)	1.4(19)	N(1B)-N(1A)-C(1A)	71(4)
C(6B)-C(1B)-C(2A)	119.7(17)	N(2A)-N(1A)-C(1A)	109(4)
N(1A)-C(1B)-C(2A)	86.8(18)	N(2B)-N(1A)-C(1B)	150(4)
C(1A)-C(2B)-C(3B)	134(2)	N(1B)-N(1A)-C(1B)	56(3)
C(1A)-C(2B)-C(1B)	14(2)	N(2A)-N(1A)-C(1B)	93(3)
C(3B)-C(2B)-C(1B)	120.0	C(1A)-N(1A)-C(1B)	15.6(17)
C(1A)-C(2B)-C(3A)	137(3)	N(1B)-N(2A)-N(2B)	90(4)
C(3B)-C(2B)-C(3A)	5(2)	N(1B)-N(2A)-N(1A)	54(3)
C(1B)-C(2B)-C(3A)	123.1(19)	N(2B)-N(2A)-N(1A)	35.8(17)
C(1A)-C(2B)-C(6A)	37.3(13)	N(1B)-N(2A)-C(7A)	156(3)
C(3B)-C(2B)-C(6A)	96.3(14)	N(2B)-N(2A)-C(7A)	75(4)
C(1B)-C(2B)-C(6A)	23.7(14)	N(1A)-N(2A)-C(7A)	109(4)
C(3A)-C(2B)-C(6A)	99.4(19)	N(1B)-N(2A)-C(7B)	142(3)

C(2A)-C(3B)-C(4A)	133(3)	N(2B)-N(2A)-C(7B)	57(3)
C(2A)-C(3B)-C(4B)	135.6(15)	N(1A)-N(2A)-C(7B)	91(3)
C(4A)-C(3B)-C(4B)	6(3)	C(7A)-N(2A)-C(7B)	18.4(13)
C(2A)-C(3B)-C(2B)	15.7(15)	N(2A)-N(1B)-N(1A)	87(4)
C(4A)-C(3B)-C(2B)	117.7(19)	N(2A)-N(1B)-N(2B)	54(3)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.0	N(1A)-N(1B)-N(2B)	32(2)
C(5A)-C(4B)-C(3B)	108.7(15)	N(2A)-N(1B)-C(1B)	160(3)
C(5A)-C(4B)-C(5B)	12.0(16)	N(1A)-N(1B)-C(1B)	88(4)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	120.0	N(2B)-N(1B)-C(1B)	119(3)
C(5A)-C(4B)-C(3A)	116(3)	N(2A)-N(1B)-C(1A)	150(3)
C(3B)-C(4B)-C(3A)	9(2)	N(1A)-N(1B)-C(1A)	70(4)
C(5B)-C(4B)-C(3A)	128.0(17)	N(2B)-N(1B)-C(1A)	101(3)
C(5A)-C(4B)-I	126(3)	C(1B)-N(1B)-C(1A)	18.6(15)
C(3B)-C(4B)-I	124.6(19)	N(1A)-N(2B)-N(2A)	84(4)
C(5B)-C(4B)-I	115(2)	N(1A)-N(2B)-N(1B)	48(3)
C(3A)-C(4B)-I	116(2)	N(2A)-N(2B)-N(1B)	36(2)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	120.0	N(1A)-N(2B)-C(7B)	156(4)
C(6B)-C(5B)-C(4A)	118.4(19)	N(2A)-N(2B)-C(7B)	83(4)
C(4B)-C(5B)-C(4A)	6(3)	N(1B)-N(2B)-C(7B)	117(3)
C(6B)-C(5B)-C(6A)	13.0(11)	N(1A)-N(2B)-C(7A)	143(4)
C(4B)-C(5B)-C(6A)	107.1(11)	N(2A)-N(2B)-C(7A)	65(3)
C(4A)-C(5B)-C(6A)	105(2)	N(1B)-N(2B)-C(7A)	99(3)
C(5A)-C(6B)-C(5B)	8(3)	C(7B)-N(2B)-C(7A)	18.4(11)
C(5A)-C(6B)-C(1B)	114(2)	C(4A)-I-C(4B)	4(2)
C(5B)-C(6B)-C(1B)	120.0		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0258. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1A)	80(20)	36(12)	41(14)	-3(10)	8(15)	19(16)
C(2A)	42(15)	38(12)	59(17)	3(10)	-14(11)	10(11)
C(3A)	90(30)	35(13)	60(20)	-3(11)	-15(17)	40(16)
C(4A)	39(16)	23(9)	26(13)	10(7)	-3(7)	4(7)
C(5A)	49(15)	46(14)	70(20)	22(15)	6(15)	-7(10)
C(6A)	34(12)	55(16)	90(30)	31(18)	13(16)	21(10)
C(7A)	70(20)	37(12)	54(16)	-1(10)	-12(15)	12(15)
C(8A)	64(15)	39(13)	70(20)	38(14)	45(15)	31(11)
C(9A)	65(19)	90(30)	50(20)	0(15)	3(17)	16(15)
C(10A)	40(20)	23(17)	40(20)	-1(7)	13(10)	10(8)
C(11A)	80(20)	39(13)	45(15)	-6(11)	-7(14)	18(14)
C(12A)	36(14)	37(12)	120(30)	3(14)	-12(15)	-11(11)

C(13)	40(5)	9(4)	30(5)	0(3)	-3(4)	4(3)
N(1A)	38(11)	41(11)	90(30)	12(12)	-22(14)	-5(8)
N(2A)	54(14)	53(12)	80(20)	12(11)	-6(15)	5(10)
F(1)	90(7)	137(10)	107(11)	42(7)	36(7)	29(7)
F(2)	106(6)	79(6)	91(7)	21(5)	33(6)	15(5)
F(3)	223(18)	260(20)	80(11)	-72(12)	80(11)	-140(16)
I	78(1)	66(1)	53(1)	5(1)	8(1)	6(1)

B.12 i0278 - 4-Iod-4'-phenylazobenzol (24)

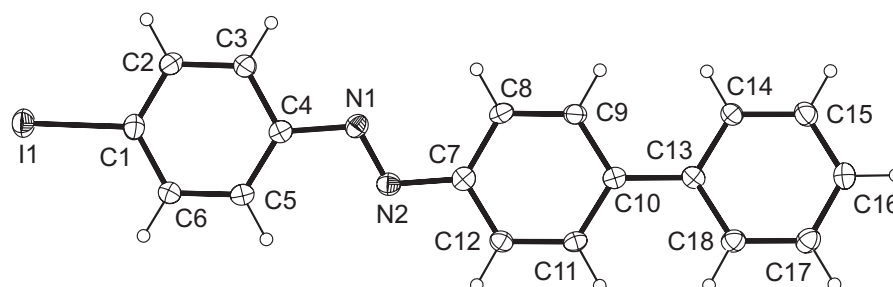


Abb. B.12: Struktur von 4-Iod-4'-phenylazobenzol (24)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Iod-4'-phenylazobenzol (24).

Interner Code	i0278	
Summenformel	$C_{18} H_{13} I N_2$	
Formelgewicht	384.21	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	$Pna2_1$	
Elementarzelle	$a = 6.0270(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.2842(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 33.773(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1482.7(2)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.721 g/cm ³	

Absorptionskoeffizient	2.154 1/mm
$F(000)$	752
Kristallgröße	0.60 mm \times 0.50 mm \times 0.24 mm
θ -Bereich der Datensammlung	2.41 \rightarrow 25.00°
Indexbereich	-7 \rightarrow $h \rightarrow$ 6, -8 \rightarrow $k \rightarrow$ 8, -40 \rightarrow $l \rightarrow$ 40
Gemessene Reflexe	7565
Symmetrieunabh. Reflexe	2528 [$R_{int} = 0.0354$]
Beobachtete Reflexe	2333
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.7775 und 0.6479
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	2528 / 1 / 190
S (gegen F^2)	1.038
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0238$, $wR_2 = 0.0647$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0650$
Flack-Parameter	0.32(2)
Restelektronendichte	0.382 und -0.554 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0278. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-6500(8)	131(5)	-5909(1)	35(1)
C(2)	-7788(7)	796(6)	-5603(1)	33(1)
C(3)	-6946(7)	741(5)	-5220(1)	32(1)
C(4)	-4842(7)	38(5)	-5146(1)	30(1)
C(5)	-3580(7)	-661(6)	-5456(1)	34(1)
C(6)	-4397(7)	-614(5)	-5838(1)	33(1)
C(7)	-1402(9)	-61(6)	-4292(2)	29(1)
C(8)	-2712(7)	696(6)	-3983(1)	31(1)
C(9)	-1896(7)	697(5)	-3601(1)	31(1)
C(10)	215(7)	4(5)	-3503(1)	26(1)
C(11)	1494(8)	-693(6)	-3819(1)	28(1)
C(12)	693(7)	-709(5)	-4205(1)	30(1)
C(13)	1052(7)	18(4)	-3093(1)	27(1)
C(14)	-55(7)	975(5)	-2790(1)	33(1)
C(15)	712(7)	952(6)	-2403(1)	36(1)
C(16)	2589(7)	-20(5)	-2302(2)	35(1)
C(17)	3754(8)	-948(6)	-2596(1)	36(1)
C(18)	3003(7)	-919(5)	-2985(1)	33(1)
N(1)	-4144(6)	137(4)	-4741(1)	32(1)
N(2)	-2098(7)	-178(4)	-4692(1)	32(1)

I(1) -7770(1) 219(1) -6487(1) 44(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0278.

C(1)-C(2)	1.380(6)	C(5)-C(4)-C(3)	120.0(4)
C(1)-C(6)	1.400(7)	C(5)-C(4)-N(1)	125.2(4)
C(1)-I(1)	2.098(4)	C(3)-C(4)-N(1)	114.8(4)
C(2)-C(3)	1.391(6)	C(6)-C(5)-C(4)	119.9(4)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5A)	120.0
C(3)-C(4)	1.390(6)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.0
C(3)-H(3A)	0.9500	C(5)-C(6)-C(1)	119.5(4)
C(4)-C(5)	1.391(6)	C(5)-C(6)-H(6A)	120.2
C(4)-N(1)	1.433(6)	C(1)-C(6)-H(6A)	120.2
C(5)-C(6)	1.380(6)	C(12)-C(7)-N(2)	117.0(4)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(12)-C(7)-C(8)	119.0(4)
C(6)-H(6A)	0.9500	N(2)-C(7)-C(8)	124.0(4)
C(7)-C(12)	1.380(7)	C(9)-C(8)-C(7)	119.2(4)
C(7)-N(2)	1.417(7)	C(9)-C(8)-H(8A)	120.4
C(7)-C(8)	1.420(7)	C(7)-C(8)-H(8A)	120.4
C(8)-C(9)	1.381(6)	C(8)-C(9)-C(10)	122.8(4)
C(8)-H(8A)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9A)	118.6
C(9)-C(10)	1.408(6)	C(10)-C(9)-H(9A)	118.6
C(9)-H(9A)	0.9500	C(9)-C(10)-C(11)	116.4(4)
C(10)-C(11)	1.411(6)	C(9)-C(10)-C(13)	121.9(4)
C(10)-C(13)	1.473(6)	C(11)-C(10)-C(13)	121.7(4)
C(11)-C(12)	1.389(6)	C(12)-C(11)-C(10)	121.5(4)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(12)-C(11)-H(11A)	119.3
C(12)-H(12A)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11A)	119.3
C(13)-C(14)	1.407(6)	C(7)-C(12)-C(11)	121.0(4)
C(13)-C(18)	1.408(6)	C(7)-C(12)-H(12A)	119.5
C(14)-C(15)	1.386(5)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.5
C(14)-H(14A)	0.9500	C(14)-C(13)-C(18)	116.5(4)
C(15)-C(16)	1.378(6)	C(14)-C(13)-C(10)	121.6(4)
C(15)-H(15A)	0.9500	C(18)-C(13)-C(10)	121.9(4)
C(16)-C(17)	1.393(7)	C(15)-C(14)-C(13)	121.5(4)
C(16)-H(16A)	0.9500	C(15)-C(14)-H(14A)	119.3
C(17)-C(18)	1.387(6)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.3
C(17)-H(17A)	0.9500	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(4)
C(18)-H(18A)	0.9500	C(16)-C(15)-H(15A)	119.5
N(1)-N(2)	1.266(6)	C(14)-C(15)-H(15A)	119.5
C(2)-C(1)-C(6)	121.1(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.0(5)
C(2)-C(1)-I(1)	118.7(3)	C(15)-C(16)-H(16A)	120.5

C(6)-C(1)-I(1)	120.1(3)	C(17)-C(16)-H(16A)	120.5
C(1)-C(2)-C(3)	118.8(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.6	C(18)-C(17)-H(17A)	119.9
C(3)-C(2)-H(2A)	120.6	C(16)-C(17)-H(17A)	119.9
C(2)-C(3)-C(4)	120.6(4)	C(17)-C(18)-C(13)	121.8(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.7	C(17)-C(18)-H(18A)	119.1
C(4)-C(3)-H(3A)	119.7	C(13)-C(18)-H(18A)	119.1
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(4)	N(2)-N(1)-C(4)	113.7(3)
C(5)-C(4)-N(1)	125.2(4)	N(1)-N(2)-C(7)	113.8(4)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0278. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	38(3)	37(2)	29(2)	-3(2)	-4(2)	-4(2)
C(2)	27(2)	35(2)	35(2)	3(2)	0(2)	2(2)
C(3)	33(2)	32(2)	31(2)	0(2)	1(2)	0(2)
C(4)	30(2)	26(2)	33(2)	0(1)	-1(2)	-2(2)
C(5)	26(2)	38(2)	36(2)	-3(2)	0(2)	4(2)
C(6)	32(3)	37(2)	29(2)	-4(2)	0(2)	4(2)
C(7)	31(3)	22(2)	34(2)	0(2)	-1(2)	-4(2)
C(8)	24(2)	32(2)	38(2)	-1(2)	-1(2)	3(2)
C(9)	26(2)	32(2)	34(2)	-5(2)	1(2)	3(2)
C(10)	25(2)	18(2)	33(2)	3(1)	3(2)	-4(1)
C(11)	24(2)	26(2)	35(2)	4(2)	1(2)	2(2)
C(12)	31(3)	25(2)	34(2)	-1(2)	2(2)	2(2)
C(13)	33(2)	17(2)	31(2)	1(2)	1(2)	-4(1)
C(14)	32(2)	39(2)	27(2)	4(2)	4(2)	4(2)
C(15)	39(3)	35(2)	32(2)	1(2)	3(2)	2(2)
C(16)	41(3)	36(2)	29(2)	3(2)	-4(2)	-4(2)
C(17)	37(3)	33(2)	39(2)	-2(2)	-7(2)	3(2)
C(18)	32(2)	29(2)	37(2)	-2(2)	-2(2)	3(2)
N(1)	33(2)	30(2)	33(2)	2(1)	-2(2)	1(1)
N(2)	33(2)	31(2)	32(2)	0(1)	2(2)	0(1)
I(1)	44(1)	55(1)	32(1)	1(1)	-5(1)	-2(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0278.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	-9223	1283	-5653	39

H(3A)	-7817	1189	-5006	38
H(5A)	-2157	-1170	-5405	40
H(6A)	-3538	-1084	-6051	39
H(8A)	-4134	1196	-4039	38
H(9A)	-2796	1187	-3396	37
H(11A)	2936	-1162	-3767	34
H(12A)	1602	-1172	-4412	36
H(14A)	-1358	1651	-2852	39
H(15A)	-68	1617	-2205	43
H(16A)	3082	-56	-2035	42
H(17A)	5067	-1603	-2531	44
H(18A)	3826	-1548	-3182	39

B.13 i0328 - 4-Iod-4'-methoxyazobenzol (**34**)

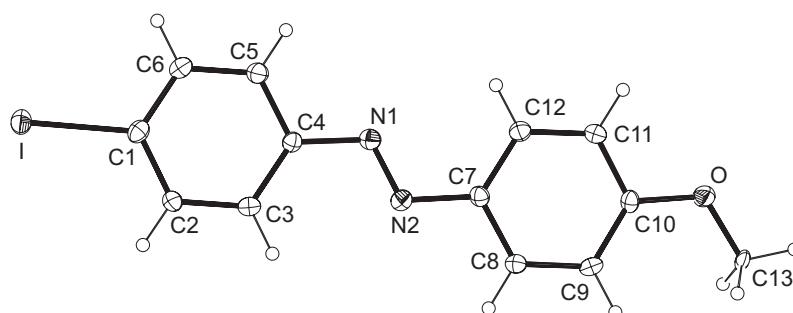


Abb. B.13: Struktur von 4-Iod-4'-methoxyazobenzol (**34**)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Iod-4'-methoxyazobenzol (**34**).

Interner Code	i0328
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ I N ₂ O
Formelgewicht	338.14
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
Elementarzelle	$a = 6.1320(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$

	$b = 7.1513(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 27.897(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1223.34(19) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.836 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	2.602 1/mm	
$F(000)$	656	
Kristallgröße	$0.41 \text{ mm} \times 0.34 \text{ mm} \times 0.02 \text{ mm}$	
θ -Bereich der Datensammlung	$1.46 \rightarrow 24.99^\circ$	
Indexbereich	$-6 \rightarrow h \rightarrow 7, -8 \rightarrow k \rightarrow 8, -32 \rightarrow l \rightarrow 32$	
Gemessene Reflexe	7150	
Symmetrieunabh. Reflexe	2152 [$R_{int} = 0.0407$]	
Beobachtete Reflexe	2058	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9460 und 0.3510	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2	
Daten/Restraints/Parameter	2152 / 1 / 155	
S (gegen F^2)	0.966	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0247, wR_2 = 0.0646$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0258, wR_2 = 0.0650$	
Flack-Parameter	-0.01(2)	
Restelektronendichte	0.369 und -0.412 e/\AA^3	

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0328. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-722(7)	2365(6)	973(2)	27(1)
C(2)	-2797(6)	3110(6)	900(2)	26(1)
C(3)	-3669(6)	3165(6)	441(2)	26(1)
C(4)	-2460(7)	2456(5)	52(2)	22(1)
C(5)	-356(8)	1769(8)	130(2)	27(1)
C(6)	492(6)	1697(6)	592(2)	26(1)
C(7)	-5906(7)	2548(6)	-966(2)	23(1)
C(8)	-7968(6)	3289(5)	-1063(1)	24(1)
C(9)	-8812(6)	3275(6)	-1527(2)	24(1)
C(10)	-7597(8)	2447(5)	-1889(2)	23(1)
C(11)	-5559(7)	1660(8)	-1797(2)	26(1)
C(12)	-4721(6)	1712(6)	-1336(2)	25(1)
C(13)	-10249(7)	3059(6)	-2485(2)	23(1)
N(1)	-3187(7)	2350(4)	-430(1)	25(1)
N(2)	-5186(7)	2701(5)	-482(2)	25(1)

O	-8243(6)	2311(4)	-2361(1)	30(1)
I	601(1)	2235(1)	1665(1)	31(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0328.

C(1)-C(6)	1.383(7)	C(2)-C(3)-H(3A)	120.1
C(1)-C(2)	1.394(6)	C(4)-C(3)-H(3A)	120.1
C(1)-I	2.096(6)	C(5)-C(4)-C(3)	119.6(4)
C(2)-C(3)	1.388(6)	C(5)-C(4)-N(1)	114.7(4)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(3)-C(4)-N(1)	125.7(4)
C(3)-C(4)	1.407(6)	C(6)-C(5)-C(4)	120.1(4)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(6)-C(5)-H(5A)	120.0
C(4)-C(5)	1.397(6)	C(4)-C(5)-H(5A)	120.0
C(4)-N(1)	1.420(6)	C(1)-C(6)-C(5)	119.9(4)
C(5)-C(6)	1.392(7)	C(1)-C(6)-H(6A)	120.1
C(5)-H(5A)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6A)	120.1
C(6)-H(6A)	0.9500	C(8)-C(7)-C(12)	119.4(5)
C(7)-C(8)	1.397(6)	C(8)-C(7)-N(2)	115.7(4)
C(7)-C(12)	1.395(7)	C(12)-C(7)-N(2)	124.8(4)
C(7)-N(2)	1.426(7)	C(7)-C(8)-C(9)	120.8(4)
C(8)-C(9)	1.394(6)	C(7)-C(8)-H(8A)	119.6
C(8)-H(8A)	0.9500	C(9)-C(8)-H(8A)	119.6
C(9)-C(10)	1.387(6)	C(10)-C(9)-C(8)	118.6(4)
C(9)-H(9A)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9A)	120.7
C(10)-O	1.379(5)	C(8)-C(9)-H(9A)	120.7
C(10)-C(11)	1.394(6)	O-C(10)-C(9)	124.8(4)
C(11)-C(12)	1.387(7)	O-C(10)-C(11)	113.8(4)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(9)-C(10)-C(11)	121.4(4)
C(12)-H(12A)	0.9500	C(12)-C(11)-C(10)	119.4(4)
C(13)-O	1.385(6)	C(12)-C(11)-H(11A)	120.3
C(13)-H(13A)	0.9800	C(10)-C(11)-H(11A)	120.3
C(13)-H(13B)	0.9800	C(11)-C(12)-C(7)	120.3(4)
C(13)-H(13C)	0.9800	C(11)-C(12)-H(12A)	119.9
N(1)-N(2)	1.259(7)	C(7)-C(12)-H(12A)	119.9
C(6)-C(1)-C(2)	120.7(5)	O-C(13)-H(13A)	109.5
C(6)-C(1)-I	119.0(3)	O-C(13)-H(13B)	109.5
C(2)-C(1)-I	120.4(4)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(4)	O-C(13)-H(13C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	120.1	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	120.1	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(4)	N(2)-N(1)-C(4)	113.8(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	120.1	N(1)-N(2)-C(7)	113.3(4)

C(4)-C(3)-H(3A) 120.1 C(10)-O-C(13) 117.8(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0328. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	24(2)	25(2)	31(3)	0(2)	-5(2)	-2(1)
C(2)	25(2)	29(2)	24(2)	-6(2)	-1(2)	2(2)
C(3)	22(2)	25(2)	30(2)	0(2)	2(2)	3(2)
C(4)	20(2)	23(2)	22(2)	2(1)	0(2)	-3(1)
C(5)	25(2)	28(2)	28(2)	-3(2)	1(2)	1(2)
C(6)	21(2)	27(2)	31(2)	5(2)	-2(2)	1(1)
C(7)	24(2)	25(2)	20(2)	2(2)	2(2)	-2(2)
C(8)	22(2)	24(2)	25(2)	1(2)	3(2)	1(2)
C(9)	18(2)	23(2)	32(2)	4(2)	1(2)	2(2)
C(10)	24(2)	26(2)	18(2)	4(1)	-1(2)	-6(2)
C(11)	25(2)	26(2)	26(2)	-2(2)	4(2)	3(2)
C(12)	22(2)	26(2)	27(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(13)	17(2)	39(2)	14(2)	4(2)	-5(2)	-3(2)
N(1)	26(2)	24(2)	25(2)	3(1)	2(2)	1(1)
N(2)	24(2)	25(2)	26(2)	2(1)	-1(2)	0(1)
O	25(2)	39(2)	26(2)	2(1)	2(1)	2(1)
I	32(1)	35(1)	25(1)	0(1)	-5(1)	0(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0328.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	-3612	3578	1163	31
H(3A)	-5077	3680	389	31
H(5A)	496	1350	-134	33
H(6A)	1903	1191	646	32
H(8A)	-8805	3809	-810	28
H(9A)	-10191	3821	-1594	29
H(11A)	-4751	1093	-2049	31
H(12A)	-3335	1176	-1271	30
H(13A)	-10224	4415	-2435	28
H(13B)	-11388	2500	-2284	28
H(13C)	-10554	2790	-2822	28

B.14 i0360 - 1-Ethynyl(2-phenylethynyl)benzol (47)

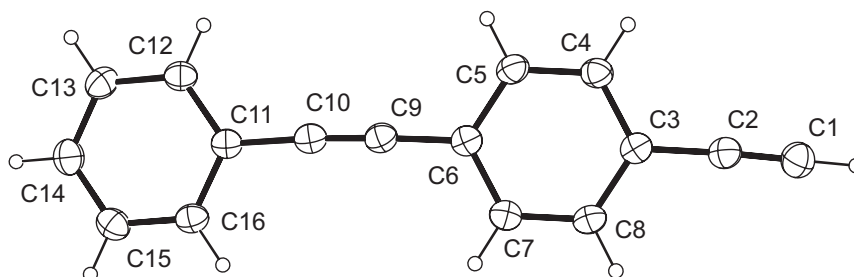


Abb. B.14: Struktur von 1-Ethynyl(2-phenylethynyl)benzol (47)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 1-Ethynyl(2-phenylethynyl)benzol (47), in gekürzter Form.

Interner Code	i0360	
Summenformel	$C_{16} H_{10}$	
Formelgewicht	202.25	
Messstemperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	$Pna2_1$	
Elementarzelle	$a = 12.0229(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.2573(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.4013(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1169.31(18)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.149 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.065 1/mm	
$F(000)$	424	
Kristallgröße	0.60 mm \times 0.23 mm \times 0.23 mm	
θ -Bereich der Datensammlung	2.28 \rightarrow 23.29°	
Indexbereich	-13 \rightarrow $h \rightarrow$ 12, -8 \rightarrow $k \rightarrow$ 7, -14 \rightarrow $l \rightarrow$ 14	
Gemessene Reflexe	5958	
Symmetrieunabh. Reflexe	918 [$R_{int} = 0.0638$]	
Beobachtete Reflexe	789	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9891 und 0.9658	

Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	918 / 1 / 145
S (gegen F^2)	0.949
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0292$, $wR_2 = 0.0633$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0346$, $wR_2 = 0.0648$
Restelektronendichte	0.095 und -0.118 $e/\text{\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0360. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	8218(2)	3048(4)	529(2)	59(1)
C(2)	7812(2)	3000(3)	1337(2)	47(1)
C(3)	7355(2)	2986(3)	2345(1)	42(1)
C(4)	6348(2)	2082(3)	2550(2)	47(1)
C(5)	5919(2)	2056(3)	3522(2)	48(1)
C(6)	6496(2)	2950(3)	4304(1)	43(1)
C(7)	7494(2)	3868(3)	4091(1)	46(1)
C(8)	7925(2)	3878(3)	3123(1)	44(1)
C(9)	6077(2)	2906(3)	5318(2)	45(1)
C(10)	5775(2)	2868(3)	6179(2)	44(1)
C(11)	5461(2)	2886(3)	7226(1)	42(1)
C(12)	4480(2)	2050(3)	7557(2)	47(1)
C(13)	4202(2)	2062(4)	8574(2)	54(1)
C(14)	4913(2)	2910(4)	9259(2)	55(1)
C(15)	5884(2)	3750(4)	8933(2)	53(1)
C(16)	6165(2)	3739(3)	7923(1)	46(1)

Tabelle 3. Bindungslängen ($1/\text{\AA}$) und -winkel ($1/^\circ$) für i0360.

C(1)-C(2)	1.189(3)	C(5)-C(4)-H(4A)	119.8
C(1)-H(1)	0.9500	C(3)-C(4)-H(4A)	119.8
C(2)-C(3)	1.457(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.2(2)
C(3)-C(4)	1.404(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	119.9
C(3)-C(8)	1.406(3)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.9
C(4)-C(5)	1.401(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119.11(17)
C(4)-H(4A)	0.9500	C(7)-C(6)-C(9)	119.92(18)
C(5)-C(6)	1.414(3)	C(5)-C(6)-C(9)	120.96(19)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(8)-C(7)-C(6)	120.59(19)
C(6)-C(7)	1.402(3)	C(8)-C(7)-H(7A)	119.7
C(6)-C(9)	1.449(3)	C(6)-C(7)-H(7A)	119.7

C(7)-C(8)	1.397(3)	C(7)-C(8)-C(3)	120.39(19)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(7)-C(8)-H(8A)	119.8
C(8)-H(8A)	0.9500	C(3)-C(8)-H(8A)	119.8
C(9)-C(10)	1.210(3)	C(10)-C(9)-C(6)	177.1(2)
C(10)-C(11)	1.453(3)	C(9)-C(10)-C(11)	177.0(2)
C(11)-C(12)	1.399(3)	C(12)-C(11)-C(16)	119.22(17)
C(11)-C(16)	1.405(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.43(19)
C(12)-C(13)	1.403(3)	C(16)-C(11)-C(10)	119.34(18)
C(12)-H(12A)	0.9500	C(11)-C(12)-C(13)	120.4(2)
C(13)-C(14)	1.397(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.8
C(13)-H(13A)	0.9500	C(13)-C(12)-H(12A)	119.8
C(14)-C(15)	1.388(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119.7(2)
C(14)-H(14A)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13A)	120.2
C(15)-C(16)	1.395(3)	C(12)-C(13)-H(13A)	120.2
C(15)-H(15A)	0.9500	C(15)-C(14)-C(13)	120.14(19)
C(16)-H(16A)	0.9500	C(15)-C(14)-H(14A)	119.9
C(2)-C(1)-H(1)	180.0	C(13)-C(14)-H(14A)	119.9
C(1)-C(2)-C(3)	177.5(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.4(2)
C(4)-C(3)-C(8)	119.32(17)	C(14)-C(15)-H(15A)	119.8
C(4)-C(3)-C(2)	120.64(18)	C(16)-C(15)-H(15A)	119.8
C(8)-C(3)-C(2)	120.04(18)	C(15)-C(16)-C(11)	120.2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.40(19)	C(15)-C(16)-H(16A)	119.9
C(5)-C(4)-H(4A)	119.8	C(11)-C(16)-H(16A)	119.9
C(3)-C(4)-H(4A)	119.8		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0360. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	53(1)	66(2)	56(1)	-6(1)	4(1)	3(2)
C(2)	42(1)	44(1)	55(1)	-5(1)	2(1)	3(1)
C(3)	41(1)	34(1)	51(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(4)	44(1)	42(1)	53(1)	-7(1)	0(1)	-2(1)
C(5)	43(1)	43(1)	57(1)	-2(1)	5(1)	-5(1)
C(6)	43(1)	35(1)	50(1)	0(1)	1(1)	4(1)
C(7)	46(1)	44(1)	48(1)	0(1)	-4(1)	-2(1)
C(8)	39(1)	39(1)	55(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(9)	45(1)	38(1)	53(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(10)	45(1)	37(1)	51(1)	3(1)	-2(1)	1(1)
C(11)	45(1)	34(1)	46(1)	3(1)	-1(1)	1(1)
C(12)	47(1)	40(1)	53(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(13)	51(1)	57(1)	56(1)	7(1)	7(1)	-6(1)

C(14)	62(1)	56(1)	46(1)	3(1)	2(1)	5(2)
C(15)	55(1)	51(1)	54(1)	-4(1)	-8(1)	4(1)
C(16)	44(1)	39(1)	56(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0360.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(1)	8542	3087	-117	70
H(4A)	5956	1484	2027	56
H(5A)	5239	1437	3656	57
H(7A)	7880	4490	4610	55
H(8A)	8608	4490	2990	53
H(12A)	3999	1469	7091	56
H(13A)	3533	1498	8796	65
H(14A)	4731	2912	9949	66
H(15A)	6361	4335	9401	64
H(16A)	6834	4309	7706	56

B.15 i0365 - Trimethyl[(4-(phenylethynyl)phenyl)ethynyl]silan (46)

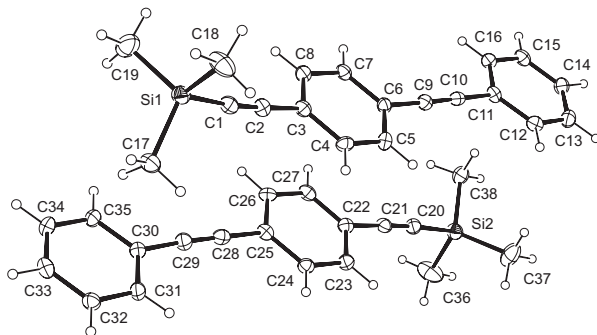


Abb. B.15: Struktur von Trimethyl[(4-(phenylethynyl)phenyl)ethynyl]silan (46)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Trimethyl[(4-(phenylethynyl)phenyl)ethynyl]silan (46).

Interner Code	i0365
Summenformel	C ₁₉ H ₁₈ Si
Formelgewicht	274.43
Messtemperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₂ ₁
Elementarzelle	$a = 30.3167(19)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.4690(6)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 11.1483(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3200.3(4) Å ³
<i>Z</i>	8
Berechnete Dichte	1.139 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.135 1/mm
<i>F</i> (000)	1168
Kristallgröße	0.58 mm × 0.51 mm × 0.07 mm
θ -Bereich der Datensammlung	1.34 → 25.00°
Indexbereich	-36 → <i>h</i> → 35, -11 → <i>k</i> → 10, -13 → <i>l</i> → 13
Gemessene Reflexe	20825
Symmetrieunabh. Reflexe	3218 [<i>R</i> _{int} = 0.1325]
Beobachtete Reflexe	2036
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9889 und 0.9262
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen <i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	3218 / 0 / 367
<i>S</i> (gegen <i>F</i> ²)	0.815
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0445, <i>wR</i> ₂ = 0.0856
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0761, <i>wR</i> ₂ = 0.0920
Restelektronendichte	0.175 und -0.278 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0365. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	-3588(2)	6455(5)	-3804(4)	35(1)
C(2)	-3892(2)	7109(5)	-3357(4)	31(1)
C(3)	-4236(2)	7986(5)	-2888(4)	30(1)
C(4)	-4580(2)	8449(5)	-3647(4)	32(1)
C(5)	-4891(2)	9405(5)	-3218(4)	32(1)
C(6)	-4873(2)	9910(5)	-2055(4)	28(1)
C(7)	-4539(2)	9432(5)	-1291(4)	30(1)
C(8)	-4226(2)	8465(5)	-1712(4)	31(1)

C(9)	-5188(2)	10947(5)	-1638(4)	30(1)
C(10)	-5442(2)	11814(5)	-1274(4)	29(1)
C(11)	-5752(2)	12842(4)	-800(4)	29(1)
C(12)	-6078(2)	13406(5)	-1547(4)	33(1)
C(13)	-6374(2)	14392(5)	-1069(4)	39(1)
C(14)	-6344(2)	14819(5)	117(4)	36(1)
C(15)	-6014(2)	14270(5)	843(4)	36(1)
C(16)	-5718(2)	13293(5)	395(4)	30(1)
C(17)	-3260(2)	4136(5)	-5463(4)	39(1)
C(18)	-2834(2)	7017(5)	-5460(5)	59(2)
C(19)	-2728(2)	5105(7)	-3252(4)	65(2)
C(20)	-6423(2)	8764(5)	-1331(4)	33(1)
C(21)	-6124(2)	8061(5)	-1691(4)	33(1)
C(22)	-5769(2)	7144(5)	-2125(4)	30(1)
C(23)	-5780(2)	6655(5)	-3307(4)	32(1)
C(24)	-5463(2)	5698(5)	-3707(4)	30(1)
C(25)	-5132(2)	5218(5)	-2923(4)	28(1)
C(26)	-5116(2)	5749(5)	-1748(4)	33(1)
C(27)	-5435(2)	6693(5)	-1364(4)	33(1)
C(28)	-4814(2)	4190(5)	-3332(4)	32(1)
C(29)	-4552(2)	3332(5)	-3683(4)	33(1)
C(30)	-4253(2)	2281(4)	-4160(4)	28(1)
C(31)	-4289(2)	1868(5)	-5351(4)	33(1)
C(32)	-4002(2)	859(5)	-5834(4)	34(1)
C(33)	-3675(2)	298(5)	-5108(4)	35(1)
C(34)	-3632(2)	715(5)	-3923(4)	35(1)
C(35)	-3919(2)	1709(5)	-3452(4)	33(1)
C(36)	-7325(2)	8431(6)	-314(6)	74(2)
C(37)	-7119(2)	10809(7)	-2051(4)	66(2)
C(38)	-6742(2)	10814(5)	525(4)	41(1)
Si(1)	-3099(1)	5643(1)	-4497(1)	37(1)
Si(2)	-6907(1)	9740(1)	-779(1)	37(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0365.

C(1)-C(2)	1.217(7)	C(16)-C(11)-C(10)	120.3(5)
C(1)-Si(1)	1.840(6)	C(13)-C(12)-C(11)	118.7(4)
C(2)-C(3)	1.431(7)	C(13)-C(12)-H(12A)	120.6
C(3)-C(8)	1.388(6)	C(11)-C(12)-H(12A)	120.6
C(3)-C(4)	1.412(7)	C(14)-C(13)-C(12)	121.0(5)
C(4)-C(5)	1.392(6)	C(14)-C(13)-H(13A)	119.5
C(4)-H(4A)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13A)	119.5

C(5)-C(6)	1.382(6)	C(13)-C(14)-C(15)	119.7(5)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(13)-C(14)-H(14A)	120.2
C(6)-C(7)	1.399(6)	C(15)-C(14)-H(14A)	120.2
C(6)-C(9)	1.446(7)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(4)
C(7)-C(8)	1.399(6)	C(16)-C(15)-H(15A)	119.7
C(7)-H(7A)	0.9500	C(14)-C(15)-H(15A)	119.7
C(8)-H(8A)	0.9500	C(15)-C(16)-C(11)	120.0(5)
C(9)-C(10)	1.196(6)	C(15)-C(16)-H(16A)	120.0
C(10)-C(11)	1.453(7)	C(11)-C(16)-H(16A)	120.0
C(11)-C(12)	1.401(7)	Si(1)-C(17)-H(17A)	109.5
C(11)-C(16)	1.402(6)	Si(1)-C(17)-H(17B)	109.5
C(12)-C(13)	1.400(7)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9500	Si(1)-C(17)-H(17C)	109.5
C(13)-C(14)	1.386(6)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(13)-H(13A)	0.9500	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(14)-C(15)	1.387(7)	Si(1)-C(18)-H(18A)	109.5
C(14)-H(14A)	0.9500	Si(1)-C(18)-H(18B)	109.5
C(15)-C(16)	1.382(7)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(15)-H(15A)	0.9500	Si(1)-C(18)-H(18C)	109.5
C(16)-H(16A)	0.9500	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(17)-Si(1)	1.853(4)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(17)-H(17A)	0.9800	Si(1)-C(19)-H(19C)	109.5
C(17)-H(17B)	0.9800	Si(1)-C(19)-H(19B)	109.5
C(17)-H(17C)	0.9800	H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-Si(1)	1.870(5)	Si(1)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-H(18A)	0.9800	H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-H(18B)	0.9800	H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-H(18C)	0.9800	C(21)-C(20)-Si(2)	176.1(4)
C(19)-Si(1)	1.858(5)	C(20)-C(21)-C(22)	177.6(5)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(27)-C(22)-C(23)	119.5(5)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(27)-C(22)-C(21)	121.1(4)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(23)-C(22)-C(21)	119.3(4)
C(20)-C(21)	1.193(6)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(5)
C(20)-Si(2)	1.840(5)	C(24)-C(23)-H(23A)	120.0
C(21)-C(22)	1.466(7)	C(22)-C(23)-H(23A)	120.0
C(22)-C(27)	1.389(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(4)
C(22)-C(23)	1.397(6)	C(23)-C(24)-H(24A)	119.9
C(23)-C(24)	1.394(6)	C(25)-C(24)-H(24A)	119.9
C(23)-H(23A)	0.9500	C(26)-C(25)-C(24)	119.3(4)
C(24)-C(25)	1.406(6)	C(26)-C(25)-C(28)	120.9(4)
C(24)-H(24A)	0.9500	C(24)-C(25)-C(28)	119.9(4)
C(25)-C(26)	1.404(6)	C(27)-C(26)-C(25)	119.7(4)

C(25)-C(28)	1.444(7)	C(27)-C(26)-H(26A)	120.1
C(26)-C(27)	1.383(7)	C(25)-C(26)-H(26A)	120.1
C(26)-H(26A)	0.9500	C(26)-C(27)-C(22)	121.3(4)
C(27)-H(27A)	0.9500	C(26)-C(27)-H(27A)	119.4
C(28)-C(29)	1.203(7)	C(22)-C(27)-H(27A)	119.4
C(29)-C(30)	1.447(7)	C(29)-C(28)-C(25)	179.4(5)
C(30)-C(31)	1.388(6)	C(28)-C(29)-C(30)	176.7(6)
C(30)-C(35)	1.395(6)	C(31)-C(30)-C(35)	119.3(4)
C(31)-C(32)	1.400(6)	C(31)-C(30)-C(29)	119.7(4)
C(31)-H(31A)	0.9500	C(35)-C(30)-C(29)	120.9(4)
C(32)-C(33)	1.386(7)	C(30)-C(31)-C(32)	120.7(5)
C(32)-H(32A)	0.9500	C(30)-C(31)-H(31A)	119.6
C(33)-C(34)	1.385(6)	C(32)-C(31)-H(31A)	119.6
C(33)-H(33A)	0.9500	C(33)-C(32)-C(31)	118.8(4)
C(34)-C(35)	1.384(7)	C(33)-C(32)-H(32A)	120.6
C(34)-H(34A)	0.9500	C(31)-C(32)-H(32A)	120.6
C(35)-H(35A)	0.9500	C(34)-C(33)-C(32)	121.0(5)
C(36)-Si(2)	1.848(5)	C(34)-C(33)-H(33A)	119.5
C(36)-H(36A)	0.9800	C(32)-C(33)-H(33A)	119.5
C(36)-H(36B)	0.9800	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(5)
C(36)-H(36C)	0.9800	C(35)-C(34)-H(34A)	120.1
C(37)-Si(2)	1.857(5)	C(33)-C(34)-H(34A)	120.1
C(37)-H(37A)	0.9800	C(34)-C(35)-C(30)	120.3(5)
C(37)-H(37B)	0.9800	C(34)-C(35)-H(35A)	119.8
C(37)-H(37C)	0.9800	C(30)-C(35)-H(35A)	119.8
C(38)-Si(2)	1.843(5)	Si(2)-C(36)-H(36A)	109.5
C(38)-H(38C)	0.9800	Si(2)-C(36)-H(36B)	109.5
C(38)-H(38B)	0.9800	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(38)-H(38A)	0.9800	Si(2)-C(36)-H(36C)	109.5
C(2)-C(1)-Si(1)	174.1(4)	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	174.9(5)	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(8)-C(3)-C(4)	118.7(5)	Si(2)-C(37)-H(37A)	109.5
C(8)-C(3)-C(2)	121.3(5)	Si(2)-C(37)-H(37B)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(4)	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(4)	Si(2)-C(37)-H(37C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4A)	120.1	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
C(3)-C(4)-H(4A)	120.1	H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	121.4(4)	Si(2)-C(38)-H(38C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	119.3	Si(2)-C(38)-H(38B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5A)	119.3	H(38C)-C(38)-H(38B)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	119.2(4)	Si(2)-C(38)-H(38A)	109.5
C(5)-C(6)-C(9)	120.7(4)	H(38C)-C(38)-H(38A)	109.5

C(7)-C(6)-C(9)	120.1(4)	H(38B)-C(38)-H(38A)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	119.9(4)	C(1)-Si(1)-C(17)	110.8(2)
C(6)-C(7)-H(7A)	120.0	C(1)-Si(1)-C(19)	106.8(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.0	C(17)-Si(1)-C(19)	112.5(2)
C(3)-C(8)-C(7)	121.1(5)	C(1)-Si(1)-C(18)	107.3(2)
C(3)-C(8)-H(8A)	119.5	C(17)-Si(1)-C(18)	108.4(2)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.5	C(19)-Si(1)-C(18)	111.1(3)
C(10)-C(9)-C(6)	178.6(5)	C(20)-Si(2)-C(38)	109.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)	178.3(5)	C(20)-Si(2)-C(36)	107.7(2)
C(12)-C(11)-C(16)	120.0(4)	C(38)-Si(2)-C(36)	109.6(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.7(4)	C(20)-Si(2)-C(37)	107.1(2)
C(16)-C(11)-C(10)	120.3(5)	C(38)-Si(2)-C(37)	113.2(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(4)	C(36)-Si(2)-C(37)	110.0(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0365. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	38(3)	31(3)	35(3)	1(2)	2(2)	-5(2)
C(2)	36(3)	30(3)	26(3)	2(2)	4(2)	0(2)
C(3)	34(3)	28(2)	29(3)	-2(2)	3(2)	-1(2)
C(4)	36(3)	37(3)	22(2)	-3(2)	-4(2)	-2(2)
C(5)	31(3)	31(3)	33(2)	5(2)	0(2)	6(2)
C(6)	31(3)	24(2)	29(2)	-1(2)	0(2)	3(2)
C(7)	37(3)	26(2)	28(2)	-4(2)	2(2)	0(2)
C(8)	37(3)	29(2)	27(2)	0(2)	0(2)	0(2)
C(9)	33(3)	30(3)	28(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(10)	31(3)	34(3)	22(2)	4(2)	-2(2)	-9(3)
C(11)	38(3)	25(2)	24(2)	2(2)	8(2)	0(2)
C(12)	37(4)	34(3)	28(3)	-1(2)	3(2)	-4(3)
C(13)	40(4)	38(3)	39(3)	6(2)	-3(2)	5(3)
C(14)	35(3)	32(3)	42(3)	-5(2)	1(2)	8(3)
C(15)	46(4)	29(2)	32(2)	-3(2)	6(2)	-2(3)
C(16)	36(3)	30(2)	25(2)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(17)	41(4)	35(2)	42(3)	-6(2)	3(2)	-2(3)
C(18)	52(3)	42(3)	81(4)	-11(3)	28(3)	-11(3)
C(19)	59(4)	73(4)	63(3)	-25(3)	-19(3)	19(3)
C(20)	29(3)	33(3)	38(3)	1(2)	2(2)	-1(2)
C(21)	35(4)	29(3)	35(3)	0(2)	-2(3)	-6(3)
C(22)	30(3)	31(2)	28(3)	3(2)	2(2)	-4(2)
C(23)	30(3)	32(3)	34(3)	0(2)	-1(2)	0(2)
C(24)	35(3)	32(2)	24(2)	-2(2)	0(2)	-2(2)

C(25)	30(3)	28(2)	27(2)	0(2)	8(2)	-4(2)
C(26)	33(3)	35(2)	30(2)	-6(2)	-3(2)	-5(3)
C(27)	40(4)	30(3)	27(2)	-6(2)	6(2)	-2(2)
C(28)	38(3)	35(3)	22(2)	3(2)	-1(2)	-7(3)
C(29)	38(4)	33(3)	27(3)	-1(2)	1(2)	1(3)
C(30)	26(3)	28(2)	30(2)	2(2)	3(2)	0(2)
C(31)	34(3)	27(2)	38(3)	3(2)	-2(3)	3(2)
C(32)	41(3)	32(2)	29(2)	-4(2)	-2(2)	1(3)
C(33)	37(3)	27(2)	40(3)	2(2)	9(2)	2(2)
C(34)	33(3)	37(3)	33(3)	6(2)	-4(2)	6(3)
C(35)	39(4)	31(3)	28(3)	3(2)	-7(2)	3(3)
C(36)	48(4)	66(4)	108(5)	-22(4)	29(4)	-18(3)
C(37)	60(4)	85(4)	53(3)	-11(3)	-9(3)	36(4)
C(38)	34(3)	47(3)	43(3)	0(3)	3(2)	8(3)
Si(1)	33(1)	35(1)	43(1)	-9(1)	0(1)	3(1)
Si(2)	33(1)	36(1)	43(1)	-8(1)	3(1)	4(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0365.

	x	y	z	U_{eq}
H(4A)	-4599	8110	-4447	38
H(5A)	-5120	9717	-3734	38
H(7A)	-4525	9762	-487	36
H(8A)	-4003	8132	-1184	37
H(12A)	-6099	13124	-2363	39
H(13A)	-6599	14775	-1566	47
H(14A)	-6548	15484	431	44
H(15A)	-5992	14568	1654	43
H(16A)	-5492	12928	896	36
H(17A)	-3514	4405	-5956	47
H(17B)	-3338	3326	-4960	47
H(17C)	-3012	3882	-5986	47
H(18A)	-2778	7867	-4982	70
H(18B)	-3030	7251	-6129	70
H(18C)	-2554	6654	-5774	70
H(19C)	-2448	4765	-3583	78
H(19B)	-2868	4348	-2787	78
H(19A)	-2673	5917	-2728	78
H(23A)	-6004	6975	-3839	38
H(24A)	-5471	5369	-4511	36
H(26A)	-4888	5462	-1219	39

H(27A)	-5424	7038	-565	39
H(31A)	-4511	2275	-5843	39
H(32A)	-4031	565	-6645	41
H(33A)	-3477	-383	-5428	41
H(34A)	-3407	320	-3435	42
H(35A)	-3887	2003	-2642	40
H(36A)	-7212	7880	364	89
H(36B)	-7390	7796	-986	89
H(36C)	-7596	8921	-73	89
H(37A)	-7191	10185	-2724	79
H(37B)	-6892	11487	-2301	79
H(37C)	-7384	11319	-1798	79
H(38C)	-7002	11290	857	50
H(38B)	-6526	11523	273	50
H(38A)	-6612	10203	1139	50

B.16 i0367 - 4-Iod-4'-(ferrocenylethynyl)azobenzol (**27**)

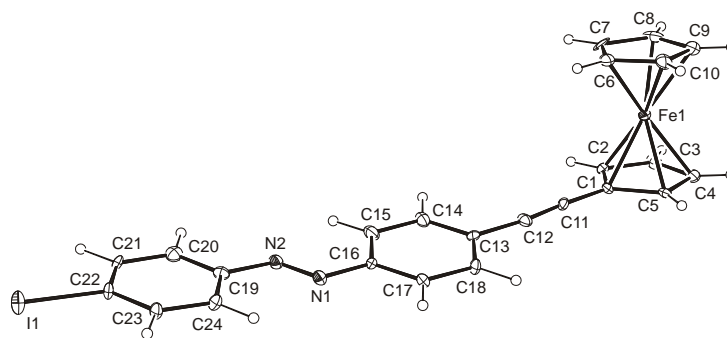


Abb. B.16: Struktur von 4-Iod-4'-(ferrocenylethynyl)azobenzol (**27**)

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für 4-Iod-4'-(ferrocenylethynyl)azobenzol (**27**).

Interner Code	i0367
Summenformel	C ₂₄ H ₁₇ Fe I N ₂
Formelgewicht	516.15

Messtemperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P\frac{2_1}{c}$
Elementarzelle	$a = 5.9809(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 31.005(3)$ Å $\beta = 94.668(8)^\circ$ $c = 10.6385(11)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1966.2(3) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.744 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.349 1/mm
$F(000)$	1016
Kristallgröße	0.31 mm \times 0.05 mm \times 0.03 mm
θ -Bereich der Datensammlung	2.03 \rightarrow 25.00°
Indexbereich	-7 \rightarrow h \rightarrow 6, -36 \rightarrow k \rightarrow 36, -12 \rightarrow l \rightarrow 12
Gemessene Reflexe	12035
Symmetrieunabh. Reflexe	3443 [$R_{int} = 0.0774$]
Beobachtete Reflexe	2452
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9270 und 0.7566
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	3443 / 0 / 253
S (gegen F^2)	0.825
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0294$, $wR_2 = 0.0507$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0519$, $wR_2 = 0.0540$
Restelektronendichte	0.622 und -0.730 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0367. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7141(7)	2573(1)	2775(4)	21(1)
C(2)	4840(6)	2518(1)	2315(4)	22(1)
C(3)	3866(7)	2212(1)	3084(4)	26(1)
C(4)	5542(7)	2063(1)	4012(4)	26(1)
C(5)	7569(7)	2283(1)	3824(4)	21(1)
C(6)	8504(7)	1812(1)	800(4)	28(1)
C(7)	6239(8)	1770(1)	358(4)	32(1)
C(8)	5272(8)	1451(1)	1113(4)	31(1)
C(9)	6954(8)	1298(1)	2018(4)	30(1)
C(10)	8960(7)	1522(1)	1823(4)	27(1)
C(11)	8677(7)	2878(1)	2311(4)	22(1)

C(12)	9857(7)	3151(1)	1929(4)	22(1)
C(13)	11240(7)	3476(1)	1382(4)	21(1)
C(14)	10429(7)	3677(1)	252(4)	24(1)
C(15)	11709(7)	3978(1)	-317(4)	24(1)
C(16)	13827(6)	4088(1)	242(4)	20(1)
C(17)	14625(7)	3895(1)	1371(4)	22(1)
C(18)	13334(7)	3592(1)	1952(4)	22(1)
C(19)	15927(6)	4841(1)	-1908(4)	20(1)
C(20)	15004(7)	5016(1)	-3042(4)	25(1)
C(21)	16289(7)	5298(1)	-3713(4)	25(1)
C(22)	18441(7)	5394(1)	-3249(4)	23(1)
C(23)	19374(7)	5220(1)	-2126(4)	23(1)
C(24)	18099(7)	4938(1)	-1456(4)	24(1)
N(1)	15305(5)	4387(1)	-294(3)	22(1)
N(2)	14461(6)	4555(1)	-1304(3)	24(1)
Fe	6508(1)	1949(1)	2225(1)	20(1)
I	20317(1)	5814(1)	-4317(1)	32(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0367.

C(1)-C(2)	1.433(5)	C(7)-C(8)-Fe	70.0(2)
C(1)-C(11)	1.434(5)	C(9)-C(8)-H(8A)	125.8
C(1)-C(5)	1.440(5)	C(7)-C(8)-H(8A)	125.8
C(1)-Fe	2.047(3)	Fe-C(8)-H(8A)	125.9
C(2)-C(3)	1.410(6)	C(10)-C(9)-C(8)	107.4(4)
C(2)-Fe	2.032(4)	C(10)-C(9)-Fe	69.6(2)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(8)-C(9)-Fe	69.6(2)
C(3)-C(4)	1.425(6)	C(10)-C(9)-H(9A)	126.3
C(3)-Fe	2.057(4)	C(8)-C(9)-H(9A)	126.3
C(3)-H(3A)	0.9500	Fe-C(9)-H(9A)	126.0
C(4)-C(5)	1.418(5)	C(9)-C(10)-C(6)	108.1(4)
C(4)-Fe	2.062(4)	C(9)-C(10)-Fe	70.0(2)
C(4)-H(4A)	0.9500	C(6)-C(10)-Fe	69.8(2)
C(5)-Fe	2.048(4)	C(9)-C(10)-H(10A)	125.9
C(5)-H(5A)	0.9500	C(6)-C(10)-H(10A)	125.9
C(6)-C(7)	1.403(6)	Fe-C(10)-H(10A)	125.9
C(6)-C(10)	1.420(6)	C(12)-C(11)-C(1)	176.0(4)
C(6)-Fe	2.049(4)	C(11)-C(12)-C(13)	176.3(4)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(18)-C(13)-C(14)	119.5(3)
C(7)-C(8)	1.426(6)	C(18)-C(13)-C(12)	121.7(3)
C(7)-Fe	2.056(4)	C(14)-C(13)-C(12)	118.8(3)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(4)

C(8)-C(9)	1.417(6)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.7
C(8)-Fe	2.047(4)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.7
C(8)-H(8A)	0.9500	C(14)-C(15)-C(16)	119.7(4)
C(9)-C(10)	1.416(6)	C(14)-C(15)-H(15A)	120.1
C(9)-Fe	2.052(4)	C(16)-C(15)-H(15A)	120.1
C(9)-H(9A)	0.9500	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(3)
C(10)-Fe	2.047(4)	C(17)-C(16)-N(1)	116.3(3)
C(10)-H(10A)	0.9500	C(15)-C(16)-N(1)	123.8(3)
C(11)-C(12)	1.194(5)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(4)
C(12)-C(13)	1.455(5)	C(18)-C(17)-H(17A)	119.7
C(13)-C(18)	1.394(5)	C(16)-C(17)-H(17A)	119.7
C(13)-C(14)	1.404(5)	C(17)-C(18)-C(13)	119.5(4)
C(14)-C(15)	1.378(5)	C(17)-C(18)-H(18A)	120.2
C(14)-H(14A)	0.9500	C(13)-C(18)-H(18A)	120.2
C(15)-C(16)	1.398(5)	C(24)-C(19)-C(20)	120.7(4)
C(15)-H(15A)	0.9500	C(24)-C(19)-N(2)	124.8(3)
C(16)-C(17)	1.391(5)	C(20)-C(19)-N(2)	114.5(3)
C(16)-N(1)	1.431(5)	C(19)-C(20)-C(21)	119.3(4)
C(17)-C(18)	1.390(5)	C(19)-C(20)-H(20A)	120.3
C(17)-H(17A)	0.9500	C(21)-C(20)-H(20A)	120.3
C(18)-H(18A)	0.9500	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(4)
C(19)-C(24)	1.381(5)	C(22)-C(21)-H(21A)	120.3
C(19)-C(20)	1.396(6)	C(20)-C(21)-H(21A)	120.3
C(19)-N(2)	1.436(5)	C(21)-C(22)-C(23)	121.7(4)
C(20)-C(21)	1.397(6)	C(21)-C(22)-I	117.7(3)
C(20)-H(20A)	0.9500	C(23)-C(22)-I	120.6(3)
C(21)-C(22)	1.374(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119.1(4)
C(21)-H(21A)	0.9500	C(22)-C(23)-H(23A)	120.5
C(22)-C(23)	1.386(6)	C(24)-C(23)-H(23A)	120.5
C(22)-I	2.110(4)	C(19)-C(24)-C(23)	119.8(4)
C(23)-C(24)	1.394(5)	C(19)-C(24)-H(24A)	120.1
C(23)-H(23A)	0.9500	C(23)-C(24)-H(24A)	120.1
C(24)-H(24A)	0.9500	N(2)-N(1)-C(16)	112.9(3)
N(1)-N(2)	1.262(4)	N(1)-N(2)-C(19)	114.8(3)
C(2)-C(1)-C(11)	125.8(3)	C(2)-Fe-C(10)	159.11(16)
C(2)-C(1)-C(5)	107.2(3)	C(2)-Fe-C(1)	41.13(15)
C(11)-C(1)-C(5)	126.9(4)	C(10)-Fe-C(1)	123.53(16)
C(2)-C(1)-Fe	68.9(2)	C(2)-Fe-C(8)	121.79(17)
C(11)-C(1)-Fe	129.3(3)	C(10)-Fe-C(8)	67.78(17)
C(5)-C(1)-Fe	69.4(2)	C(1)-Fe-C(8)	158.15(17)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(3)	C(2)-Fe-C(5)	69.05(15)
C(3)-C(2)-Fe	70.8(2)	C(10)-Fe-C(5)	108.77(16)

C(1)-C(2)-Fe	70.0(2)	C(1)-Fe-C(5)	41.18(14)
C(3)-C(2)-H(2A)	125.9	C(8)-Fe-C(5)	159.12(16)
C(1)-C(2)-H(2A)	125.9	C(2)-Fe-C(6)	122.24(16)
Fe-C(2)-H(2A)	124.9	C(10)-Fe-C(6)	40.57(16)
C(2)-C(3)-C(4)	108.6(4)	C(1)-Fe-C(6)	107.64(16)
C(2)-C(3)-Fe	68.9(2)	C(8)-Fe-C(6)	67.68(17)
C(4)-C(3)-Fe	70.0(2)	C(5)-Fe-C(6)	124.06(17)
C(2)-C(3)-H(3A)	125.7	C(2)-Fe-C(9)	158.12(17)
C(4)-C(3)-H(3A)	125.7	C(10)-Fe-C(9)	40.43(16)
Fe-C(3)-H(3A)	127.0	C(1)-Fe-C(9)	159.75(17)
C(5)-C(4)-C(3)	108.0(4)	C(8)-Fe-C(9)	40.43(17)
C(5)-C(4)-Fe	69.2(2)	C(5)-Fe-C(9)	123.51(16)
C(3)-C(4)-Fe	69.5(2)	C(6)-Fe-C(9)	68.12(16)
C(5)-C(4)-H(4A)	126.0	C(2)-Fe-C(7)	106.28(17)
C(3)-C(4)-H(4A)	126.0	C(10)-Fe-C(7)	67.93(17)
Fe-C(4)-H(4A)	126.8	C(1)-Fe-C(7)	122.01(16)
C(4)-C(5)-C(1)	108.0(3)	C(8)-Fe-C(7)	40.68(16)
C(4)-C(5)-Fe	70.4(2)	C(5)-Fe-C(7)	159.07(16)
C(1)-C(5)-Fe	69.4(2)	C(6)-Fe-C(7)	39.98(17)
C(4)-C(5)-H(5A)	126.0	C(9)-Fe-C(7)	68.34(17)
C(1)-C(5)-H(5A)	126.0	C(2)-Fe-C(3)	40.34(15)
Fe-C(5)-H(5A)	125.8	C(10)-Fe-C(3)	159.76(16)
C(7)-C(6)-C(10)	108.5(4)	C(1)-Fe-C(3)	68.27(15)
C(7)-C(6)-Fe	70.3(2)	C(8)-Fe-C(3)	107.53(17)
C(10)-C(6)-Fe	69.6(2)	C(5)-Fe-C(3)	68.15(16)
C(7)-C(6)-H(6A)	125.7	C(6)-Fe-C(3)	157.84(17)
C(10)-C(6)-H(6A)	125.7	C(9)-Fe-C(3)	123.26(16)
Fe-C(6)-H(6A)	125.9	C(7)-Fe-C(3)	122.27(18)
C(6)-C(7)-C(8)	107.5(4)	C(2)-Fe-C(4)	68.43(16)
C(6)-C(7)-Fe	69.7(2)	C(10)-Fe-C(4)	124.24(16)
C(8)-C(7)-Fe	69.3(2)	C(1)-Fe-C(4)	68.49(15)
C(6)-C(7)-H(7A)	126.3	C(8)-Fe-C(4)	123.17(16)
C(8)-C(7)-H(7A)	126.3	C(5)-Fe-C(4)	40.37(15)
Fe-C(7)-H(7A)	126.2	C(6)-Fe-C(4)	160.29(17)
C(9)-C(8)-C(7)	108.5(4)	C(9)-Fe-C(4)	108.43(16)
C(9)-C(8)-Fe	69.9(2)	C(7)-Fe-C(4)	158.63(17)
C(7)-C(8)-Fe	70.0(2)	C(3)-Fe-C(4)	40.48(16)
C(9)-C(8)-H(8A)	125.8		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0367. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	29(2)	13(2)	20(2)	-3(2)	7(2)	-1(2)
C(2)	24(2)	19(2)	22(2)	-3(2)	3(2)	2(2)
C(3)	23(2)	20(2)	36(3)	-4(2)	10(2)	-3(2)
C(4)	36(3)	16(2)	28(2)	-5(2)	13(2)	-3(2)
C(5)	27(2)	17(2)	20(2)	-2(2)	4(2)	0(2)
C(6)	39(3)	24(2)	24(2)	-3(2)	15(2)	-3(2)
C(7)	48(3)	28(2)	20(2)	-7(2)	1(2)	-2(2)
C(8)	35(3)	26(2)	32(3)	-14(2)	7(2)	-12(2)
C(9)	51(3)	16(2)	25(2)	-2(2)	16(2)	-7(2)
C(10)	28(2)	23(2)	30(2)	-4(2)	7(2)	5(2)
C(11)	24(2)	18(2)	25(2)	-2(2)	3(2)	-1(2)
C(12)	28(2)	16(2)	22(2)	-3(2)	4(2)	3(2)
C(13)	28(2)	13(2)	23(2)	-3(2)	8(2)	0(2)
C(14)	21(2)	20(2)	30(2)	0(2)	1(2)	-3(2)
C(15)	29(2)	19(2)	24(2)	3(2)	2(2)	-2(2)
C(16)	24(2)	13(2)	22(2)	-4(2)	5(2)	0(2)
C(17)	24(2)	17(2)	26(2)	-4(2)	4(2)	-1(2)
C(18)	29(2)	19(2)	19(2)	4(2)	2(2)	1(2)
C(19)	22(2)	13(2)	24(2)	-3(2)	7(2)	1(2)
C(20)	22(2)	27(2)	26(2)	0(2)	5(2)	-2(2)
C(21)	33(3)	28(2)	16(2)	4(2)	4(2)	1(2)
C(22)	24(2)	19(2)	28(2)	7(2)	10(2)	1(2)
C(23)	20(2)	23(2)	27(2)	2(2)	4(2)	-5(2)
C(24)	29(2)	22(2)	20(2)	6(2)	1(2)	-2(2)
N(1)	26(2)	16(1)	24(2)	0(2)	4(2)	-1(1)
N(2)	27(2)	19(2)	25(2)	1(2)	7(2)	-3(1)
Fe	24(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
I	28(1)	32(1)	36(1)	16(1)	8(1)	-2(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0367.

	x	y	z	U_{eq}
H(2A)	4098	2663	1613	26
H(3A)	2347	2119	2998	31
H(4A)	5338	1854	4645	31
H(5A)	8963	2245	4306	26
H(6A)	9557	2002	471	34
H(7A)	5488	1925	-320	38
H(8A)	3756	1356	1023	37
H(9A)	6770	1084	2641	36

H(10A)	10365	1485	2294	32
H(14A)	8982	3604	-123	28
H(15A)	11154	4109	-1086	29
H(17A)	16066	3970	1749	27
H(18A)	13876	3466	2732	27
H(20A)	13518	4944	-3355	30
H(21A)	15680	5421	-4483	30
H(23A)	20862	5293	-1817	28
H(24A)	18722	4813	-692	28

Anhang C

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich besonders meinem akademischen Lehrer, Herrn Professor Dr. **Ulrich Siemeling**, für die Bereitstellung dieses interessanten Themas sowie der begleitenden Betreuung meiner Arbeit danken. Dem Land Hessen danke ich für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Herrn Professor Dr. **Josef Salbeck** möchte ich meinen besten Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens aussprechen und für die Zeit, die er sich hierfür genommen hat.

Den Herren Professor Dr. **Holger Wöhrmann** und Dr. habil. **Tom Fuhrmann-Lieker** danke ich für die Teilnahme an meiner Prüfungskommission.

Meinen Kooperationspartnern Dr. **Tobias Weidner**, Dr. **Nirmalya Ballav** und ihrem Arbeitsgruppenleiter PD Dr. **Michael Zharnikov** aus Heidelberg danke ich sehr für die NEXAFS und XPS-Spektren sowie deren freundliche Auswertung.

Frau **Astrid Pilz** danke ich für die sorgfältige Auswahl der Kristalle zur Strukturanalyse und Herrn Dr. **Clemens Bruhn** gilt mein Dank für die Erzeugung der daraus resultierenden Strukturen, sowie für die interessanten Gespräche währenddessen.

Herrn Professor Dr. **H. Hilmer**, besonders seinen Mitarbeitern **Ina Kommallein** und **Dirk Albert**, danke ich sehr für die Einführung in die Reinraumtechnik und die dortige Unterstützung, die zum Gelingen meiner Arbeit essenziell beigetragen hat.

Herrn Dr. **Tobat Saragi** aus der Arbeitsgruppe Salbeck danke ich sehr für einige Silizium- und ITO-Substrate, sowie für die informative und freundliche Zusammenarbeit.

Für die Einführung in die Bedienung des Ellipsometers danke ich den Herren Dr. habil **Tom Fuhrmann-Lieker** und Dr. **Till Spehr**.

Herrn Dr. **Martin Maurer** möchte ich, insbesondere für die ^{13}C -NMR-Spektren, sowie für die äußerst hilfreichen Tipps bei der Auswertung mancher Spektren danken.

Meinem Kollegen **Jürgen Nistal** danke ich für seine Arbeit als Computeradministrator und für die unentberliche Hilfe bei \LaTeX -Fragen. Er hat dazu beigetragen dieses Programm, dass die Arbeit quasi von selbst schreibt, bei uns zu etablieren. Ebenso danke ich hiermit Herrn Professor **Donald E. Knuth** und Herrn Dr. **Leslie Lamport** für die Entwicklung von \LaTeX , ohne das diese Arbeit nicht so aussehen würde.

Allen übrigen Mitgliedern meines metallorganischen Arbeitskreises und meinen Freunden und Kollegen aus der benachbarten Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie und Molekulare Materialien (AG Salbeck), insbesondere **Jens Hoßbach** und **Joscha Londenberg**, danke ich für ihre immerwährende Diskussionsbereitschaft, viele konstruktive Anregungen, ein besonderes Arbeitsklima und ihre Freundschaft.

Dank gilt auch meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung meines Studiums. Ohne sie wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Meiner lieben Freundin **Lea Gatterdam** danke ich aus tiefstem Herzen für ihre unendliche Geduld, für all die schöne Zeit während der Promotion und für ihre stete Motivation.

Anhang D

Lebenslauf

5. Aug. 1974	geboren in Helmstedt, Eltern: Wolfgang und Sigrid Meier
1981-1985	Grundschule Offleben
1985-1987	Orientierungsstufe Esbeck
1987-1991	Valentin-Traudt-Schule, Kassel
1991-1994	Berufliches Gymnasium - Elisabeth-Knipping-Schule, Kassel
Juni 1994	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
Juni 1995	Abschluss als staatl. geprüfter Chemisch-Technischer-Assistent
Okt. 1995 - Sep. 1996	Wehrdienst
Okt. 1996 - Dez. 2002	Studium der Chemie an der Universität Kassel, Spezialisierung während des Hauptstudiums auf anorganische, organische und metallorganische Synthesechemie
Jan. 2003 - Okt. 2003	Diplomarbeit an der Universität Kassel „Metallofunktionalisierte Dendrimere zur Detektion von SO ₂ mit der Cantilever-Quarzmikrowaage: Synthese und Aufbau eines Miniatorsensors mit N,C,N-Platin-Pincer-Dendrimeren“
Okt. 2003	Diplom mit Gesamtnote „gut“ bestanden.
Nov. 2003 - Okt. 2007	Doktorarbeit an der Universität Kassel
Nov. 2007	Einstieg ins Berufsleben als Lacksystementwickler bei der Möller Medical GmbH in Fulda, Abteilung NanoCoatings

Literaturverzeichnis

- [1] BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C.: *Planta* **1997** 202 1
- [2] CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S.: *Trans. Farad. Soc.* **1944** 40 546
- [3] SPITZE, L. A.; RICHARDS, D. O.: *J. Appl. Phys.* **1947** 18 904
- [4] NUN, E.; OLES, M.; SCHLEICH, B.: *Macromol. Symp.* **2002** 187 677
- [5] NUN, E.; OLES, M.; DEGUSSA AG, DEUTSCHLAND: „*Selbstreinigende Oberflächen mit durch hydrophobe strukturgebende Partikel und Wachspartikel gebildete Erhebungen.*“ EUROPÄISCHES PATENTAMT, PATENTNUMMER EP 1674535 A1 **2006**
- [6] HENNIGE, V.; HYING, C.; HÖRPEL, G.; OLES, M.; NUN, E.; SCHLEICH, B.; DEGUSSA AG, DEUTSCHLAND: „*Textile Substrate mit selbstreinigenden Eigenschaften (Lotuseffekt).*“ EUROPÄISCHES PATENTAMT, PATENTNUMMER EP 1674610 A1 **2006**
- [7] NUN, E.; OLES, M.; CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH, DEUTSCHLAND: „*Erhalt des Lotus-Effektes durch Verhinderung des Mikrowachstums auf selbstreinigenden Oberflächen.*“ DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT, PATENTNUMMER DE 10139574 A1 **2003**
- [8] NUN, E.; EISENREICH, A.; CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH, DEUTSCHLAND: „*Verfahren zur Unterdrückung von Schimmelbildung unter Verwendung hydrophober Stoffe sowie ein schimmelpilzhemmendes Mittel für Gebäudeteile.*“ DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT, PATENTNUMMER DE 10315128 A1 **2004**
- [9] BERQUIER, J.-M.; DEUIL-LA-BARRE, FRANCE: „*Non-wettable Glass Sheet.*“ UNITED STATES PATENT OFFICE, PATENTNUMMER US 5368892 A1 **1994**
- [10] POCKELS, A.: *Nature* **1891** 43 437
- [11] OLES, M.; NUN, E.; CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH, DEUTSCHLAND: „*Hydrophile Oberflächen.*“ WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM, PATENTNUMMER WO 03074194 A2 **2003**
- [12] FUNK, S.: *Galvanotechnik* **2007** 98 182

- [13] COOPER, R. J.; CAMP, P. J.; HENDERSON, D. K.; LOVATT, P. A.; NATION, D. A.; RICHARDS, S.; TASKER, P. A.: *Dalton Trans.* **2007** (13) 1300
- [14] WANG, D.; THOMAS, S. G.; WANK, K. L.; XIA, Y.; WHITESIDES, G. M.: *Appl. Phys. Lett.* **1997** 70 1593
- [15] VEINOT, J. G. C.; MARKS, T. J.: *Acc. Chem. Res.* **2005** 38 632
- [16] KLAUK, H.; ZSCHIESCHANG, U.; PFLAUM, J.; HALIK, M.: *Nature* **2007** 445 745
- [17] YOON, M.-H.; FACCHETTI, A.; MARKS, T. J.: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2005** 102 4678
- [18] EFFENBERGER, F.; SCHÜTZ, M.; MAISCH, S.; SEIFRITZ, S.; SCHMID, G.; HALIK, M.; KLAUK, H.; ZSCHIESCHANG, U.; HOLBERG, S.; INFINEON TECHNOLOGIES AG, DEUTSCHLAND: „*Syntheseverfahren für eine Verbindung zur Bildung einer selbstorganisierenden Monolage, Verbindung zur Bildung einer selbstorganisierenden Monolage und eine Schichtstruktur für ein Halbleiterbauelement.*“ DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT, PATENTNUMMER DE 10328810 B4 **2005**
- [19] COLLET, J.; THARAUD, O.; CHAPOTON, A.; VUILLAUME, D.: *Appl. Phys. Lett.* **2000** 76 1941
- [20] PARK, Y. D.; KIM, D. H.; JANG, Y.; HWANG, M.; LIM, J. A.; CHO, K.: *Appl. Phys. Lett.* **2005** 87 243509
- [21] BACH, K.; GÄBLER, D.; X-FAB SEMICONDUCTOR FOUNDERIES AG, DEUTSCHLAND: „*Verfahren zur Entspiegelung von fotoelektronischen Bauelementen durch selbstorganisierte Nanostrukturen und entsprechende Bauelemente*“ DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT, PATENTNUMMER DE 102005048365 A1 **2007**
- [22] JUNG, A.; WOLTERS, B.; BERLIN, P.: *Thin Solid Films* **2007** 515 6867
- [23] LEE, Y. W.; REED-MUNDELL, J.; SUKENIK, C. N.; ZULL, J. E.: *Langmuir* **1993** 9 3009
- [24] ARYA, S. K.; SOLANKI, P. R.; SINGH, S. P.; KANETO, K.; PANDEY, M. K.; DATTA, M.; MALHOTRA, B. D.: *Biosensors & Bioelectronics* **2007** 22 2516
- [25] CECCHET, F.; DUWEZ, A.-S.; GABRIEL, S.; JÉRÔME, C.; JÉRÔME, R.; GLINEL, K.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S.; JONAS, A. M.; NYSTEN, B.: *Anal. Chem.* **2007** 79 6488
- [26] MUGELE, F.; KLINGNER, A.; BUEHRLE, J.; STEINHAUSER, D.; HERMINGHAUS, S.: *J. Phys. Cond. Matter* **2005** 17 559, siehe auch Literatur [14] in dem Artikel
- [27] COLLET, J.; LEFANT, S.; VUILLAUME, D.; BOULOUSA, O.; RONDELEZ, F.; GAY, J. M.; KHAM, K.; CHEVROT, C.: *Appl. Phys. Lett.* **2000** 76 1339
- [28] COLLET, J.; VUILLAUME, D.: *Appl. Phys. Lett.* **1998** 73 2681
- [29] GRANQVIST, C. G.: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007** 91 1529

- [30] NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.: *J. Mater. Chem.* **2007** 17 127
- [31] TONAR, L.; ANDERSON, S.; THEISTE, A.; GENTEX CORP., ZEELAND / MICHIGAN (US): „*Elektrochromische Schicht und Vorrichtungen mit derselben.*“ DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT, PATENTNUMMER DE 69532924 T2 **2004**
- [32] AZENS, A.; GRANQVIST, C. G.: *J. Solid State Electrochem.* **2003** 7 64
- [33] ROWLEY, N. M.; MORTIMER, R. J.: *Science Progress* **2002** 85 243
- [34] BECHINGER, C.; FERRERE, S.; ZABAN, A.; SPRAGUE, J.; GREGG, B. A.: *Nature* **1996** 383 608
- [35] SVENSSON, J. S. E. M.; GRANQVIST, C. G.: *Appl. Phys. Lett.* **1986** 49 1566
- [36] ICHIMURA, K.; OH, S.-K.; NAKAGAWA, M.: *Science* **2000** 288 1624
- [37] HARTLEY, G. S.: *Nature* **1937** 140 281
- [38] ZOLLINGER, HEINRICH: „*Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.*“ VCH VERLAGSGESELLSCHAFT MBH, WEINHEIM 2., ÜBERARBEITETE AUFLAGE **1991**
- [39] HOLME, N. C. R.; RAMANUJAM, P. S.; HVILSTED, S.: *Opt. Lett.* **1996** 21 902
- [40] HAMELMANN, F.; HEINZMANN, U.; SIEMELING, U.; BRETTHAUER, F.; VOR DER BRÜGGEN, J.: *Appl. Surf. Sci.* **2004** 222 1
- [41] TAKAMATSU, D.; YAMAKOSHI, Y.; FUKUI, K.: *J. Phys. Chem. B* **2006** 110 1968
- [42] ITO, M.; WEI, T. X.; CHEN, P.-L.; AKIYAMA, H.; MATSUMOTO, M.; TAMADA, K.; YAMAMOTO, Y.: *J. Mater. Chem.* **2005** 15 478
- [43] AKIYAMA, H.; TAMADA, K.; NAGASAWA, J.; ABE, K.; TAMAKI, T.: *J. Phys. Chem. B* **2003** 107 130
- [44] TAMADA, K.; AKIYAMA, H.; WEI, T.-X.: *Langmuir* **2002** 18 5239
- [45] OH, S.-K.; NAKAGAWA, M.; ICHIMURA, K.: *J. Mater. Chem.* **2002** 12 2262
- [46] STILLER, B.; KNOCHENHAUER, G.; MARKAVA, E.; GUSTINA, D.; MUZIKANTE, I.; KARAGEORGIEV, P.; BREHMER, L.: *Mat. Sci. Engin. C* **1999** 8-9 385
- [47] SAREMI, F.; TIEKE, B.: *Adv. Mater.* **1998** 10 388
- [48] SEKKAT, Z.; WOOD, J.; GEERTS, Y.; KNOLL, W.: *Langmuir* **1996** 12 2976
- [49] MICHELETTO, R.; YOKOKAWA, M.; SCHROEDER, M.; HOBARA, D.; DING, Y.; KAKIUCHI, T.: *Appl. Surf. Sci.* **2004** 228 265
- [50] TAMADA, K.; NAGASAWA, J.; NAKANISHI, F.; ABE, K.; ISHIDA, T.; HARA, M.; KNOLL, W.: *Langmuir* **1998** 14 3264
- [51] WANG, R.; IYODA, T.; JIANG, L.; TRYK, D. A.; KAZUHITO, H.; FUJISHIMA, A.: *J. Electroanalytical Chem.* **1997** 438 213

- [52] CALDWELL, W. B.; CAMPBELL, D. J.; CHEN, K.; HERR, B. R.; MIRKIN, C. A.; MALIK, A.; DURBIN, M. K.; DUTTA, P.; HUANG, K. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **1995** *117* 6071
- [53] WOLF, H.; RINGSDORF, H.; DELAMARCHE, E.; TAKAGI, T.; KANG, H.; MICHEL, B.; GERBER, CH.; JASCKE, M.; BUTT, H.-J.; BAMBERG, E.: *J. Phys. Chem.* **1995** *99* 7102
- [54] PACE, G.; FERRI, V.; GRAVE, C.; ELBING, M.; VON HÄNISCH, C.; ZHARNIKOV, M.; MAYOR, M.; RAMPI, M. A.; SAMORI, P.: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007** *104* 9937
- [55] MITSCHERLICH, EILHARD: „Über das Benzin und die Verbindungen desselben.“ WISLICHENUS, J. (HRSG.), ABHANDLUNGEN DER KÖNIGLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN, BERLIN **1835**
- [56] MUSPRATT, J. S.; HOFMANN, A. W.: *Ann. Chem. Pharm.* **1845** *53* 221
- [57] ZININ, N.: *Ann. Chem. Pharm.* **1853** *85* 328; *Ann. Chem. Pharm.* **1860** *114* 217
- [58] NOBEL, A.: *Ann. Chem. Pharm.* **1856** *98* 253
- [59] HOFMANN, P. W.: *Ann. Chem. Pharm.* **1860** *115* 362; *Quart. J. Chem. Soc. London* **1862** *14* 60
- [60] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N.: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie.“ WALTER DE GRUYTER, BERLIN, 101., VERB. U. ERW. AUFLAGE **1995**
- [61] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, REGEL 5.3.3.1, URL: http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/93/r93_377.htm **1993** Stand: Oktober 2007
- [62] GRIFFITHS, J.: *Chem. Soc. Rev.* **1972** *1* 481, erweiterte mit der Darstellung aus [38]
- [63] BOCK, H.; RUDOLPH, G.; BALTIM, E.; KRONER, J.: *Angew. Chem.* **1965** *77* 469
- [64] GORKE, H.; KÖPPE, E.; STAIGER, F.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1908** *41* 1156
- [65] CRYMBLE, C. R.; STEWART, A. W.; WRIGHT, R.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1910** *43* 1188
- [66] Buttergelb ist die Trivialbezeichnung für 4-(N,N-Dimethylamino)azobenzol. Dieser Stoff wurde zum Gelbfärben von Butter eingesetzt (Name). Wegen seiner krebserzeugenden Wirkung wurde der Stoff aber 1938 in Deutschland verboten.
- [67] REICHE, DAGMAR: „Roche Lexikon Medizin.“ URBAN & FISCHER (BEI ELSEVIER) GMBH, MÜNCHEN 5. AUFLAGE **2003**
- [68] Früher wurden anstelle der Präfixe E- und Z- die Präfixe trans- und cis- für diese Art von Konfigurationsisomeren verwendet.
- [69] Stilben: 1,1'-(1,2-Ethendiy)l)bisbenzol [588-59-0]; (E)-Form [103-30-0]; (Z)-Form [645-49-8]

- [70] ARONSTEIN, L.; HOLLEMAN, A. F.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1888** 21 281
- [71] Azobenzol: Diphenyldiazen [103-33-3]; (E)-Form [17082-12-1]; (Z)-Form [1080-16-6]
- [72] HANTZSCH, A.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1894** 27 1702
- [73] Benzylidenanilin: N-(Phenylmethylen)benzolamin [538-51-2]; (E)-Form [1750-36-3]; (Z)-Form [33993-35-0]
- [74] BRANDSTÄTTER, M.: *Mikrochimica Acta* **1947** 33 137
- [75] HARADA, J.; OGAWA, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **2004** 126 3539
- [76] AMMAL, S. C.; YAMATAKA, H.: *Eur. J. Org. Chem.* **2006** (19) 4327
- [77] HARADA, J.; HARAKAWA, M.; OGAWA, K.: *Acta Cryst. B* **2004** 60 578
- [78] GORTNER, C. V.; GORTNER, R. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1910** 32 1294
- [79] VON AUWERS, K.: *Ann. Chem.* **1932** 499 123
- [80] MÜLLER, E.; HORY, E.; KRÜGER, W.; KREUTZMANN, W.: *Ann. Chem.* **1932** 493 166; MÜLLER, E.; KREUTZMANN, W.: *Ann. Chem.* **1932** 495 132
- [81] ZECHMEISTER, L.; FREHDEN, O.; FISCHER JÖRGENSEN, P.: *Naturwissenschaften* **1938** 26 495
- [82] VON AUWERS, K.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1938** 71 611
- [83] COOK, A. H.: *J. Chem. Soc.* **1938** 876
- [84] STOERMER, R.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1909** 42 4865
- [85] HARTLEY, G. S.: *J. Chem. Soc.* **1938** 633
- [86] VON MECHEL, L.; STAUFFER, H.: *Helv. Chim. Acta* **1941** 24 151E
- [87] DE LANGE, J. J.; ROBERTSON, J. M.; WOODWARD, I.: *Proc. R. Soc. London A* **1939** 171 398, siehe auch ROBERTSON, J. M.: *J. Chem. Soc.* **1939** 232
- [88] CHAMBERS, E. J.; HAWORTH, I. S.: *Chem. Comm.* **1994** (14) 1631
- [89] HYATT, J. A.: *Tetrahedron Letters* **1977** 18 141
- [90] KIM, S. S. B.; HÖMMER, R. B.; CANNON, R. D.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006** 27 255
- [91] MOSTAD, A.; ROMMING, C.: *Acta Chim. Scand.* **1971** 25 3561
- [92] SCHULTE-FROHLINDE, D.: *Ann. Chem.* **1958** 612 131 & 138
- [93] HAMPSON, G. C.; ROBERTSON, J. M.: *J. Chem. Soc.* **1941** 409
- [94] BRIQUET, L.; VERCAUTEREN, D. P.; PERPETE, E. A.; JACQUEMIN, D.: *Chem. Phys. Lett.* **2006** 417 190
- [95] FLIEGL, H.; KÖHN, A.; HÄTTIG, C.; AHLRICHS, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **2003** 125 9821, Werte wurden durch eigene Messungen bestätigt.

- [96] CIMINELLI, C.; GRANUCCI, G.; PERSICO, M.: *Chem. Eur. J.* **2004** *10* 2327
- [97] NONNENBERG, C.; GAUB, H.; FRANK, I.: *Chem. Phys. Chem.* **2006** *7* 1455
- [98] CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L.; ORLANDI, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **2004** *126* 3234
- [99] LEDNEV, I. K.; YE, T.-Q.; HESTER, R. E.; MOORE, J. N.: *J. Phys. Chem.* **1996** *100* 13338
- [100] RAU, H.: *J. Photochem.* **1984** *26* 221
- [101] LIU, R. S. H.; MEAD, D.; ASATO, A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **1985** *107* 6609
- [102] BARTOCCI, G.; GALIAZZO, G.; MARRI, E.; MAZZUCATO, U.; SPALETTI, A.: *Inorg. Chim. Acta* **2007** *360* 961
- [103] YANG, L.-Y.; HARIGAI, M.; IMAMOTO, Y.; KATAOKA, M.; HO, T.-I.; ANDRIOUKHINA, E.; FEDEROVA, O.; SHEVYAKOV, S.; LIU, R. S. H.: *Photochem. Photobio. Sci.* **2006** *5* 874
- [104] LIU, R. S. H.; YANG, L.-Y.; HIRATA, C.; LIU, J.; HO, T.-I.: *J. Chinese Chem. Soc.* **2006** *53* 227
- [105] FUSS, W.; KOSMIDIS, C.; SCHMID, W. E.; TRUSHIN, S. A.: *Angew. Chem.* **2004** *116* 4273
- [106] KLAMANN, D. (HRSG.): „*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*.“ Erweiterungsband E XVI d: „*Organische Stickstoffverbindungen IV.*“ GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, ERWEITERUNGSBAND ZUR 4. AUFLAGE **1992**
- [107] MÜLLER, E. (HRSG.): „*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*.“ Band X/3: „*Stickstoffverbindungen I.*“ GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, 4., NEU GESTALTETE AUFLAGE **1965**
- [108] BARBERO, M.; CADAMURO, S.; DUGHERA, S.; GIAVENO, C.: *Eur. J. Org. Chem.* **2006** *21* 4884
- [109] WERIGO, A.: *Ann. Chem. Pharm.* **1865** *135* 176; *Ann. Chem.* **1873** *165* 189
- [110] FARBENFABRIKEN: „*Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azobenzol.*“ REICHS-DRUCKEREI BERLIN, PATENTNUMMER DE 210806 A **1909**
- [111] GLASER, C.: *Ann. Chem. Pharm.* **1867** *142* 364 siehe auch SCHMITT, R.: *J. Prakt. Chem.* **1878** *18* 195
- [112] LIM, Y.-K.; LEE, K.-S.; CHO, C.-G.: *Org. Lett.* **2003** *5* 979
- [113] KIM, K.-Y.; SHIN, J.-T.; LEE, K.-S.; CHO, C.-G.: *Tetrahedron Letters* **2004** *45* 117
- [114] JANOVSKY, J. V.; ERB, L.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1886** *19* 2155; *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1887** *20* 357

- [115] JANOVSKY, H.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1882** 15 2575
- [116] NOELTING, E.; WERNER, P.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1890** 23 3252; genauere Beschreibung der Synthese: FERTSCH, F. K.; HEUBACH, F.: *Ann. Chem.* **1898** 303 330
- [117] SANDMEYER, T.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1884** 17 1633 und 2650
- [118] GRIESS, P.: *Ann. Chem. Pharm.* **1858** 106 123; *Ann. Chem. Pharm.* **1861** 117 1 und 120 125
- [119] WIELKE-DÖRFURT, E.; BALZ, G.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1927** 60 115
- [120] DAHLEN, M. A.; E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO.: „*Manufacture of Amino-Azobenzenes.*“ UNITED STATES PATENT OFFICE, PATENTNUMMER US 1977266 A1 **1934**
- [121] HOFMANN, A. W.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1891** 24 1
- [122] BAEYER, A.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1874** 7 1638; *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1874** 7 963
- [123] MILLS, C.: *J. Chem. Soc. Trans.* **1895** 67 925
- [124] BAMBERGER, E.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1896** 29 102
- [125] UENO, K.; AKIYOSHI, S.: *J. Am. Chem. Soc.* **1954** 76 3670
- [126] OGATA, Y.; TAKAGI, Y.: *J. Am. Chem. Soc.* **1958** 80 3591
- [127] HAM, WILLEM: „*Kondensations-Versuche mit Nitrosokörpern.*“ BUCHDRUCKEREI JEAN FRANK ZÜRICH, INAUGURAL-DISSERTATION, ZÜRICH **1904** spätere Veröffentlichung: BAMBERGER, E.; HAM, W.: *Ann. Chem.* **1911** 382 82
- [128] BAMBERGER, E.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1894** 27 1548
- [129] BAMBERGER, E.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1895** 28 245
- [130] BAMBERGER, E.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1895** 28 1218
- [131] CARO, H.: *Angew. Chem* **1898** 11 845
- [132] ARMSTRONG, A.: *Angew. Chem.* **2004** 116 1484
- [133] BOSCH, E.; KOCHI, J. K.: *J. Org. Chem.* **1994** 59 5573
- [134] PICCARD, J.; KHARASCH, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1918** 40 1074
- [135] FELIX, G.; DUNOQUÈS, J.; CALAS, R.: *Angew. Chem.* **1979** 91 430
- [136] FELIX, G.; DUNOQUÈS, J.; PISCIOTTI, F.; CALAS, R.: *Angew. Chem.* **1977** 89 502
- [137] WILBUR, D. S.; ANDERSON, K. W.; STONE, W. E.; O'BRIEN JR., H. A.: *J. Label. Comp. Radiopharm.* **1982** 19 1171
- [138] BIGELOW, W. C.; GLASS, E.; ZISMAN; W. A.: *J. Colloid Sci.* **1947** 2 563
- [139] BIGELOW, W. C.; PICKETT, D. L.; ZISMAN; W. A.: *J. Colloid Sci.* **1946** 1 513
- [140] POLYMEROPOULOS, E. E.; SAGIV, J.: *J. Chem. Phys.* **1978** 69 1836

- [141] LANGMUIR, I.; BLODGETT, K. B.: *Phys. Rev.* **1937** 51 964
- [142] BLODGETT, K. B.: *Phys. Rev.* **1939** 55 391
- [143] BLODGETT, K. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **1935** 57 1007
- [144] LANGMUIR, I.: *J. Am. Chem. Soc.* **1917** 39 1848
- [145] MAOZ, R.; SAGIV, J.: *J. Colloid Interf. Sci.* **1984** 100 465
- [146] KUHN, H.; MÖBIUS, D.: *Angew. Chem.* **1971** 83 672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971** 10 670
- [147] KUHN, H.: *Pure Appl. Chem.* **1971** 27 421
- [148] TSOI, S.; SZETO, B.; FLEISCHAUER, M. D.; VEINOT, J. G. C.; BRETT, M. J.: *Langmuir* **2007** 23 6498
- [149] LEE, S. H.; SAITO, N.; TAKAI, O.: *Jap. J. Appl. Phys.* **2007** 46 1118
- [150] KRUMPFER, J. W.; FADEEV, A. Y.: *Langmuir* **2006** 22 8271
- [151] KOGA, T.; MORITA, M.; ISHIDA, H.; YAKABE, H.; SASAKI, S.; SAKATA, O.; OTSUKA, H.; TAKAHARA, A.: *Langmuir* **2005** 21 905
- [152] ROZLOSNIK, N.; GERSTENBERG, M. C.; LARSEN, N. B.: *Langmuir* **2003** 19 1182
- [153] WANG, Y.; LIEBERMAN, M.: *Langmuir* **2003** 19 1159
- [154] CHOI, B.; RHEE, J.; LEE, H. H.: *Appl. Phys. Lett.* **2001** 79 2109
- [155] RYE, R. R.; NELSON, G. C.; DUGGER, M. T.: *Langmuir* **1997** 13 2965
- [156] BANGA, R.; YARWOOD, J.; MORGAN, A. M.; EVANS, B.; KELLS, J.: *Thin Solid Films* **1996** 284-285 261
- [157] BIERBAUM, K.; KINZLER, M.; WÖLL, C.; GRUNZE, M.; HÄHNER, G.; HEID, S.; EFFENBERGER, F.: *Langmuir* **1995** 11 512
- [158] TRIPP, C. P.; HAIR, M. L.: *Langmuir* **1995** 11 1215
- [159] ALLARA, D. L.; PARIKH, A. N.; RONDELEZ, F.: *Langmuir* **1995** 11 2357
- [160] MCGOVERN, M. E.; KALLURY, K. M. R.; THOMPSON, M.: *Langmuir* **1994** 10 3607
- [161] LE GRANGE, J. D.; MARKHAM, J. L.; KURKJIAN, C. R.: *Langmuir* **1993** 9 1749
- [162] TRIPP, C. P.; HAIR, M. L.: *Langmuir* **1992** 8 1120
- [163] SILBERZAN, P.; LÉGER, L.; AUSSERRÉ, D.; BENATTAR, J. J.: *Langmuir* **1991** 7 1647
- [164] NETZER, L.; SAGIV, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1983** 105 674
- [165] NAKAMURA, T.; MIYAMAE, T.; YOSHIMURA, D.; KOBAYASHI, N.; NOZOYE, H.; MATSUMOTO, M.: *Langmuir* **2005** 21 5026
- [166] HOLMLIN, R. E.; HAAG, R.; CHABINYC, M. L.; ISMAGILOV, R. F.; COHEN, A. E.; TERFORT, A.; RAMPI, M. A.; WHITESIDES, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **2001** 123 5075

- [167] FREY, S.; STADLER, V.; HEISTER, K.; ECK, W.; ZHARNIKOV, M.; GRUNZE, M.: *Langmuir* **2001** *17* 2408
- [168] LAIBINIS, P. E.; WHITESIDES, G. M.; ALLARA, D. L.; TAO, Y.-T.; PARIKH, A. N.; NUZZO, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **1991** *113* 7152
- [169] NUZZO, R. G.; ZEGARSKY, B. R.; DUBOIS, L. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **1987** *109* 733
- [170] SABATANI, E.; RUBINSTEIN, I.; MAOZ, R.; SAGIV, J.: *J. Electroanal. Chem.* **1987** *219* 365
- [171] NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1983** *105* 4481
- [172] WEIDNER, T.; SHAPORENKO, A.; MÜLLER, J.; HÖLTING, M.; TERFORT, A.; ZHARNIKOV, M.: *J. Phys. Chem. C* **2007** *111* 11627
- [173] FINKLEA, H. O.; ROBINSON, L. R.; BLACKBURN, A.; RICHTER, B.; ALLARA, D.; BRIGHT, T.: *Langmuir* **1986** *2* 239
- [174] ASWAL, D. K.; LEFANT, S.; GUERIN, D.; YAKHMI, J. V.; VUILLAUME, D.: *Anal. Chim. Acta* **2006** *568* 84
- [175] HANSON, E. L.; SCHWARTZ, J.; NICKEL, B.; KOCH, N.; DANISMAN, M. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **2003** *125* 16074
- [176] DULCEY, C. S.; GEORGER JR., J. H.; KRAUTHAMER, V.; STENGER, D. A.; FARE, T. L.; CALVERT, J. M.: *Science* **1991** *252* 551
- [177] SUKENIK, C. N.; BALACHANDER, N.; CULP, L. A.; LEWANDOWSKA, K.; MERRITT, K.: *J. Biomed. Mat. Res.* **1990** *24* 1307
- [178] SAGIV, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980** *102* 92
- [179] FENG, C. L.; JIN, J.; ZHANG, Y. J.; SONG, Y. L.; XIE, L. Y.; QU, G. R.; XU, Y.; JIANG, L.: *Surf. Interf. Anal.* **2001** *32* 121
- [180] KOH, S. E.; McDONALD, K. D.; HOLT, D. H.; DULCEY, C. S.; CHANEY, J. A.; PEHRSSON, P. E.: *Langmuir* **2006** *22* 6249
- [181] HOQUE, E.; DE ROSE, J. A.; HOURIET, R.; HOFFMANN, P.; MATHIEU, H. J.: *Chem. Mater.* **2007** *19* 798
- [182] DEKA, K.; BAROOAH, N.; SARMA, N.; BARUAH, R. J.: *J. Mol. Struct.* **2007** *827* 44
- [183] OGAWA, H.; CHIHARA, T.; TAYA, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **1985** *107* 1365
- [184] ALLARA, D. L.; NUZZO, R. G.: *Langmuir* **1985** *1* 45 und 52
- [185] HAN, S. M.; ASHURST, R.; CARRARO, C.; MABOUDIAN, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **2001** *123* 2422
- [186] LIU, Y.; YU, Z.; ZHOU, S.; WU, L.: *Appl. Surf. Sci.* **2006** *252* 3818
- [187] NOGUES, C.; LANG, P.: *Langmuir* **2007** *23* 8385

- [188] SINAPI, F.; ISSAKOVA, T.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z.: *Thin Solid Films* **2007** 515 6833
- [189] SUTTON, C.; HERMAN, R.; SATTAUR, O.: *New Scientist* **1983** 98 20
- [190] BEMERKUNG VOM AUTOR: Die Begriffe „Physisorption“ und „Chemisorption“ werden in diesem Zusammenhang zwar oft benutzt, sind aber weder eindeutig definiert noch klar trennbar.
- [191] LAVRICH, D. J.; WETTERER, S. M.; BERNASEK, S. L.; SCOLES, G.: *J. Phys. Chem. B* **1998** 102 3456
- [192] BALAUR, E.; ZHANG, Y.; DJENIZIAN, T.; BOUKHERROUB, R.; SCHMUKI, P.: *J. Electroceramics* **2006** 16 71
- [193] SUN, QIAO-YU; DE SMET, L. C. P. M.; VAN LANGEN, B.; GIESBERS, M.; THÜNE, P. C.; VAN ENGELENBURG, J.; ZUILHOF, H.; SUDHÖLTER, E. J. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127 2514
- [194] SUN, QIAO-YU; DE SMET, L. C. P. M.; VAN LANGEN, B.; WRIGHT, A.; ZUILHOF, H.; SUDHÖLTER, E. J. R.: *Angew. Chem.* **2004** 116 1376
- [195] PANDEY, D.; ZEMLYANOV, D. Y.; BEVAN, K.; REIFENBERGER, R. G.; DIRK, S. M.; HOWELL, S. W.; WHEELER, D. R.: *Langmuir* **2007** 23 4700
- [196] PINSON, J.; PODVORICA, F.: *Chem. Soc. Rev.* **2005** 34 429
- [197] LAFORGUE, A.; ADDOU, T.; BÉLANGER, D.: *Langmuir* **2005** 21 6855
- [198] COMBELLAS, C.; DELAMAR, M.; KANOUI, F.; PINSON, J.; PODVORICA, F. I.: *Chem. Mater.* **2005** 17 3968
- [199] PHILP, D.; STODDARD, J. F.: *Angew. Chem.* **1996** 108 1242
- [200] LEE, B. H.; SUNG, M. M.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006** 26 127
- [201] SCHWARTZ, D. K.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001** 52 107
- [202] SCHREIBER, F.: *Prog. Surf. Sci.* **2000** 65 151
- [203] ULMAN, A.: *Chem. Rev.* **1996** 96 1533
- [204] YAMANE, H.; NAGAMATSU, S.; FUKAGAWA, H.; KERA, S.; FRIEDLEIN, R.; OKUDAIRA, K. K.; UENO, N.: *Phys. Rev. B* **2005** 72 153412
- [205] BERNAL, J. M. G.; TIRADO, M. M.; FREIRE, J. J.; DELA TORRE, J. G.: *Macromolecules* **1991** 24 593, ANDRÉ, J. M.; BRÉDAS, J. L.: *Chem. Phys.* **1977** 20 367, FLORY, P. J.; BUECHE, A. M.: *J. Polymer Sci.* **1958** 27 219
- [206] ARCHER, R. J.: *J. Electrochem. Soc.* **1957** 104 619
- [207] HIROSE, F.; NAGATO, M.; KINOSHITA, Y.; NAGASE, S.; NARITA, Y.; SUEMITSU, M.: *Surf. Sci.* **2007** 601 2302

- [208] NARDUCCI, D.; PEDEMONTE, L.; BRACCO, G.: *Appl. Surf. Sci.* **2003** 212-213 649
- [209] ZHURAVLEV, L. T.: *Langmuir* **1987** 3 316
- [210] MADELEY, J. D.; RICHMOND, R. C.: *Z. anorg. allg. Chem.* **1972** 389 92
- [211] ANGST, D. L.; SIMMONS, G. W.: *Langmuir* **1991** 7 2236
- [212] KERN, W.; PUOTINEN, D. A.: *Rad. Corp. Am. Rev.* **1970** 31 187
- [213] WILLIAMS, K. R.; MULLER, R. S.: *J. Microelectromech. Sys.* **1996** 5 256
- [214] WIEGAND, MARCO: „Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die Eigenschaften des Niedertemperatur-Waferbondes monokristalliner Siliziumoberflächen.“ DISSERTATION, UNIVERSITÄT HALLE **2001**
- [215] GRANIER, M.; LANNEAU, G. F.; MOINEAU, J.; GIRARD, P.; RAMONDA, M.: *Langmuir* **2003** 19 2691
- [216] WASSERMAN, S. R.; WHITESIDES, G. M.; TIDSWELL, I. M.; OCKO, B. M.; PERSHAN, P. S.; AXE, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1989** 111 5852
- [217] WASSERMAN, S. R.; TAO, Y.-T.; WHITESIDES, G. M.: *Langmuir* **1989** 5 1074
- [218] WANG, R.; WUNDER, S. L.: *Langmuir* **2000** 16 5008
- [219] FAIRBANK, R. W. P.; WIRTH, M. J.: *J. Chromatography A* **1999** 830 285
- [220] KALLURY, K. M. R.; KRULL, U. J.; THOMPSON, M.: *Anal. Chem.* **1988** 60 169
- [221] KIM, H. K.; LEE, J. P.; PARK, C. R.; KWAK, H. T.; SUNG, M. M.: *J. Phys. Chem. B* **2003** 107 4348
- [222] KLUTH, G. J.; SUNG, M. M.; MABOUDIAN, R.: *Langmuir* **1997** 13 3775
- [223] HAIR, M. L.; TRIPP, C. P.: *Colloids Surf. A* **1995** 105 95
- [224] POMERANTZ, M.; SEGMÜLLER, A.; NETZER, L.; SAGIV, J.: *Thin Solid Films* **1985** 132 153
- [225] SMITH, M. B.; EFIMENKO, K.; FISCHER, D. A.; LAPPI, S. E.; KILPATRICK, P. K.; GENZER, J.: *Langmuir* **2007** 23 673
- [226] RYE, R. R.: *Langmuir* **1997** 13 2588
- [227] STEVENS, M. J.: *Langmuir* **1999** 15 2773
- [228] FUJII, M.; SUGISAWA, S.; FUKADA, K.; KATO, T.; SEIMIYA, T.: *Langmuir* **1995** 11 405
- [229] TIDSWELL, I. M.; RABEDAU, T. A.; PERSHAN, P. S.; KOSOWSKY, S. D.; FOLKERS, J. P.; WHITESIDES, G. M.: *J. Chem. Phys.* **1991** 95 2854
- [230] CRAIEVICH, A. F.; DENICOLO, I.; DOUCET, J.: *Phys. Rev. B* **1984** 30 4782
- [231] KOJIO, K.; GE, S.; TAKAHARA, A.; KAJIYAMA, T.: *Langmuir* **1998** 14 971

- [232] MAOZ, R.; SAGIV, J.; DEGENHARDT, D.; MÖHWALD, H.; QUINT, P.: *Supramol. Sci.* **1995** 2 9
- [233] EABORN, C.: „*Organosilicon Compounds.*“ BUTTERWORTH SCIENTIFIC PUBLICATIONS, LONDON **1960**
- [234] PLÜDDEMANN, E. P.: „*Silanes and Other Coupling Agents.*“ MITTAL, K. L. (HRSG.), VSP INTERNATIONAL SCIENCE PUBLISHERS, UTRECHT **1992**
- [235] HARRIS, G. I.: *J. Chem. Soc.* **1963** 5978
- [236] BAPTISTE, A.; GIBAUD, A.; BARDEAU, J. F.; WEN, K.; MAOZ, R.; SAGIV, J.; OCKO, B. M.: *Langmuir* **2002** 18 3916
- [237] CUNNINGHAM, J. A.; SHARIF, L. E.; BAIRD, S. S.: *Electrochem. Technol.* **1963** 1 242
- [238] WIMMERS, O. J.; TOUWSLAGER, F. J.; PONJEÉ, J. J.: *J. Electrochem. Soc* **1989** 136 1769
- [239] ELSCHENBROICH, C.; HENSEL, F.; HOPF, H.: „*Organometallchemie.*“ B. G. TEUBNER VERLAG / GWV FACHVERLAG GMBH, WIESBADEN, 5., ÜBERARBEITETE AUFLAGE **2005**
- [240] HELM, D. F.; MACK, E. JR.: *J. Am. Chem. Soc.* **1937** 59 60
- [241] EABORN, C.: *J. Chem. Soc.* **1956** 4858
- [242] GILMAN, H.; BROOK, A. G.; MILLER, L. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **1953** 75 4531
- [243] BRANDOW, S. L.; CHEN, M.-S.; AGGARWAL, R.; DULCEY, C. S.; CALVERT, J. M.; DRESSIK, W. J.: *Langmuir* **1999** 15 5429
- [244] SAITO, N.; HANEDA, H.; SEKIGUCHI, T.; OHASHI, N.; SAKAGUCHI, I.; KOUMOTO, K.: *Adv. Mater.* **2002** 14 418
- [245] MEYER, E. A.; CASTELLANO, R. K.; DIEDERICH, F.: *Angew. Chem.* **2003** 115 1244
- [246] NETZER, L.; ISCOVICI, R.; SAGIV, J.: *Thin Solid Films* **1983** 99 235, sowie fortgesetzt im selben Journal: 100 67
- [247] HARADA, Y.; GIROLAMI, G. S.; NUZZO, R. G.: *Langmuir* **2004** 20 10878
- [248] ONCLIN, S.; RAVOO, B. J.; REINHOUDT, D. N.: *Angew. Chem.* **2005** 117 6438
- [249] SCHWARTZ, D. K.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001** 52 107
- [250] ULMAN, A.: „*An Introduction to Ultrathin Organic Films.*“ ACADEMIC PRESS, BOSTON **1991**
- [251] BRETTHAUER, FRAUKE: „*Photoschaltbare Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monolagen auf Gold(111)-Oberflächen.*“ DISSERTATION, UNIVERSITÄT KASSEL **2007**
- [252] WEIDNER, T.; KRÄMER, A.; BRUHN, C.; ZHARNIKOV, M.; SHAPORENKO, A.; SIE-MELING, U.; TRÄGER, F.: *Dalton Trans.* **2006** (23) 2767

- [253] KRÄMER, ANDREAS: „*Synthese und Charakterisierung neuer Schwefel-Tripodliganden für molekulare Filme auf Goldoberflächen.*“ INAUGURAL-DISSERTATION, UNIVERSITÄT KASSEL **2006**
- [254] GUPTA, P.; LOOS, K.; KORNIKOV, A.; SPAGNOLI, C.; COWMAN, M.; ULMAN, A.: *Angew. Chem.* **2004** *116* 527
- [255] DUBOIS, L. H.; ZEGARSKI, B. R.; NUZZO, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **1990** *112* 570
- [256] BONANDER, N.; LECKNER, J.; GUO, H.; KARLSSON, B. G.; SJÖLIN, L.: *Eur. J. Biochem.* **2000** *267* 4511
- [257] BIEBUYCK, H. A.; BAIN, C. D.; WHITESIDES, G. M.: *Langmuir* **1994** *10* 1825
- [258] WEIDNER, T.: Privatmitteilung
- [259] NOH, J.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005** *26* 553
- [260] THROUGHTON, E. B.; BAIN, C. D.; WHITESIDES, G. M.; NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L.; PORTER, M. D.: *Langmuir* **1988** *4* 365
- [261] LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZZO, R. G.; WHITESIDES, G. M.: *Chem. Rev.* **2005** *105* 1103
- [262] NUZZO, R. G.: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2001** *98* 4827
- [263] FLINK, S.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; REINHOUDT, D. R.: *Adv. Mater.* **2000** *12* 1315
- [264] ULMAN, A.: „*Self assembled monolayers of thiols.*“ ACADEMIC PRESS, SAN DIEGO **1998**
- [265] GRUNZE, M.; ECK, W.; GÖLZHÄUSER, A.; ZHARNIKOV, M.; STADLER, V.; GEXER, W.; UNIVERSITÄT HEIDELBERG (D): „*Oberflächenmodifiziertes Schichtsystem.*“ WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM, PATENTNUMMER WO 0123962 A2 **2001**
- [266] WHITESIDES, G. M.: *Small* **2005** *1* 172
- [267] TANIGUCHI, N.: *Kinzoku Hyomen Gijutsu (allgemeiner Übersichtsartikel, geschrieben auf Japanisch) „Nanotechnology: Materials processing with an atomic or molecular size working unit“* **1978** *29* 220
- [268] TAO, F.; BERNASEK, S. L.: *Chem. Rev.* **2007** *107* 1408
- [269] HENZL, J.; BREDOW, T.; MORGENSTERN, K.: *Chem. Phys. Lett.* **2007** *435* 278
- [270] SATTI, M.; IACOBUCCI, S.; LARCIPRETE, R.: *Phys. Rev. B* **2007** *75* 155401
- [271] MIWA, J. A.; WEIGELT, S.; GERSEN, H.; BESENBACHER, F.; ROSEI, F.; LINDEROTH, T. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006** *128* 3164
- [272] SOUBATCH, S.; TEMIROV, R.; TAUTZ, F. S.: *Langmuir* **2006** *22* 9572
- [273] DE FEYTER, S.; DE SCHRYVER, F. C.: *J. Phys. Chem. B* **2005** *109* 4290

- [274] SORIAGA, M. P.; HUBBARD, A. T.: *J. Am. Chem. Soc.* **1982** *104* 3937
- [275] TURCHANIN, A.; EL-DESAWY, M.; GÖLZHÄUSER, A.: *Appl. Phys. Lett.* **2007** *90* 053102
- [276] CHOI, I. S.; CHI, Y. S.: *Angew. Chem.* **2006** *118* 5014
- [277] KIRKLAND, J. J.: *Chromatographia* **1975** *8* 661
- [278] GUO, Z.; LEI, A.; LIANG, X.; XU, Q.: *Chem. Comm.* **2006** (43) 4512
- [279] CORMA, A.; GARCIA, H.: *Adv. Synth. Catal.* **2006** *348* 1391
- [280] WHITTEN, D. G.: *Angew. Chem.* **1979** *91* 472
- [281] RODIER, J.-M.; CI, X.; MYERS, A. B.: *Chem. Phys. Lett.* **1991** *183* 55
- [282] SYAMALA, M. S.; RAMAMURTHY, V.: *J. Org. Chem.* **1986** *51* 3712
- [283] BADGER, G. M.; DREWER, R. J.; LEWIS, G. E.: *Austr. J. Chem.* **1964** *17* 1036
- [284] KOJIMA, M.; TAKAGI, T.; KARATSU, T.: *Chem. Lett.* **2000** *29* 686
- [285] KIM, I.; RABOLT, J. F.; STROEVE, P.: *Colloids Surf. A* **2000** *171* 167
- [286] LIU, Z.-F.; MORIGAKI, K.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.: *Anal. Chem.* **1992** *64* 134
- [287] ZHANG, C.; DU, M.-H.; CHENG, H.-P.; ZHANG, X.-G.; ROITBERG, A. E.; KRAUSE, J. L.: *Phys. Rev. Lett.* **2004** *92* 158301
- [288] YU, B.-C.; SHIRAI, Y.; TOUR, J. M.: *Tetrahedron* **2006** *62* 10271
- [289] HERR, B. R.; MIRKIN, C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116* 1157
- [290] SEKKAT, Z.; WOOD, J.; GEERTS, Y.; KNOLL, W.: *Langmuir* **1995** *11* 2856
- [291] FUHRMANN, T.; WENDORFF, J. H.: *Int. J. Polymeric Mater.* **2000** *45* 621
- [292] TAMADA, K.; AKIYAMA, H.; WEI, T.-X.; KIM, S.-A.: *Langmuir* **2003** *19* 2306
- [293] AKIYAMA, H.; TAMADA, K.; NAGASAWA, J.; NAKANISHI, F.; TAMAKI, T.: *Trans. Mat. Res. Soc. Jap.* **2000** *25* 425
- [294] SORTINO, S.; PETRALIA, S.; CONOCI, S.; DIBELLA, S.: *J. Mater. Chem.* **2004** *14* 811
- [295] TAKAMATSU, D.; YAMAKOSHI, Y.; FUKUI, K.: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2006** *4* 249
- [296] YU, Y.; MAEDA, T.; MAMIYA, J.; IKEDA, T.: *Angew. Chem.* **2007** *119* 899
- [297] IKEDA, T.; NAKANO, M.; YU, Y.; TSUTSUMI, O.; KANAZAWA, A.: *Adv. Mater.* **2003** *15* 201
- [298] WANG, Z.; NYGARD, A.-M.; COOK, M. J.; RUSSEL, D. A.: *Langmuir* **2004** *20* 5850
- [299] ONOUE, M.; HAN, M. R.; ITO, E.; HARA, M.: *Surf. Sci.* **2006** *600* 3999
- [300] NOURELDIN, N. A.; BELLEGARDE, J. W.: *Synthesis* **1999** (6) 939

- [301] SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; NAGIHARA, N.: *Tetrahedron Letters* **1975** 50 4467
- [302] GREBEL-KOEHLER, D.; LIU, D.; DE FEYTER, S.; ENKELMANN, V.; WEIL, T.; ENGELS, C.; SAMYN, C.; MÜLLEN, K.; DE SCHRYVER, F. C.: *Macromolecules* **2003** 36 578
- [303] KOŹLECKI, T.; SYPER, L.; WILK, K. A.: *Synthesis* **1997** (6) 681
- [304] RHEINBOLDT, H.; KIRBERG, R.: *J. Prakt. Chem.* **1928** 118 1
- [305] BOZZINI, S.; RISALITI, A.; STENER, A.: *Tetrahedron* **1970** 26 3927
- [306] KIRA, M.; NAGAI, S.; NISHIMURA, M.; SAKURAI, H.: *Chem. Lett.* **1987** 16 153
- [307] BUMAGIN, N. A.; PONOMARYOV, A. B.; BELETSKAYA, I. P.: *J. Orgmet. Chem.* **1985** 291 129
- [308] TANAKA, T.; OGINO, H.; IWAMATO, M.: *Langmuir* **2007** 23 11417
- [309] BECKER, HEINZ G. O.: „Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum.“ JOHANN AMBROSIOUS BARTH VERLAG, HEIDELBERG, 20., BEARBEITETE UND ERWEITERTE AUFLAGE **1996**
- [310] KAJIGAESHI, S.; KAKINAMI, T.; YAMASAKI, H.; FUJISAKI, S.; OKAMOTO, T.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1988** 61 600
- [311] BAMBERGER, E.; SCHIEFFELIN, W. J.: *Ber. Deu. Chem. Ges.* **1889** 22 1374
- [312] NAKAI, T.; KARIM, S. M. A.; TERAGUCHI, M.; SANDA, F.; MASUDA, T.: *J. Macromolecular Science A* **2002** 39 935
- [313] YILDIRIR, S.; TOY, M.: *Marmara Universitesi Fen Bilimleri Dergisi* **1989** (6) 213
- [314] YU, B.-C.; SHIRAI, Y.; TOUR, J. M.: *Tetrahedron* **2006** 62 10303
- [315] MICHROWSKA, A.; BUJOK, R.; HARUTYUNYAN, S.; VOLODYMIR, S.; DOLGONOS, G.; GRELA, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **2004** 126 9318
- [316] SALVATORE, R. N.; NAGLE, A. S.; JUNG, K. W.: *J. Org. Chem.* **2002** 67 674
- [317] BODEN, N.; BUSHBY, R. J.; CLARK, L. D.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983** (3) 543
- [318] FUHR, O.; FENSKE, D.: *Z. anorg. allg. Chem.* **2004** 630 1607
- [319] OHLSSON, J.; WOLPHER, H.; HAGFELDT, A.; GRENNBERG, H.: *J. Photochemistry Photobiology A* **2002** 148 41
- [320] KROHN, BIANCA: „Untersuchungen der Adsorptionskinetik mono- und bidentater Phosphorliganden und Azosulfiden auf Gold mit optischer Frequenzverdopplung.“ DIPLOM-ARBEIT, UNIVERSITÄT KASSEL **2005**

- [321] Frau Krohn bestimmte den Wert der freien Bindungsenergie für Bis(4-azobenzol)disulfid (**51**) mit $\Delta G \approx 34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Aufgemerkt: Die freie Bindungsenergie ist nicht gleich der Bindungsenergie. Hierzu müssen noch die enthalpischen und entropischen Anteile berücksichtigt werden.
- [322] JUNG, C.; DANNENBERGER, O.; XU, Y.; BUCK, M.; GRUNZE, M.: *Langmuir* **1998** *14* 1103
- [323] TOMPKINS, H. G.; MCGAHAN, W. A.: „*Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: a user's guide.*“ WILEY VCH, NEW YORK, 1. AUFLAGE **1999**, ebenfalls ein gutes Buch zu diesem Thema: TOMPKINS, H. G.; IRENE, E. A.: „*Handbook of Ellipsometry.*“ SPRINGER VERLAG, BERLIN, 1. AUFLAGE **2005**
- [324] Aussage von Herrn Dr. Spehr: Man kann die Parameter so weit raten, dass man entweder eine Monolage oder eine Scheibe Salami auf dem Substrat errechnet.
- [325] YOUNG, T.: *Phil. Trans. Royal Soc. London* **1805** *95* 65
- [326] DÖRFLER, H.-D.: „*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie.*“ SPRINGER VERLAG, BERLIN, 1. AUFLAGE **2002**
- [327] TIDWELL, THOMAS T.: *Angew. Chem.* **2001** *113* 343
- [328] KRAUSS, H. L.; STACH, H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969** *366* 34
- [329] HOU, Z.; FUJIWARA, Y.; TANIGUCHI, H.: *J. Org. Chem.* **1988** *53* 3118
- [330] KAGEYAMA, Y.; MURATA, S.: *J. Org. Chem.* **2005** *70* 3140
- [331] KMIECIK, J. E.: *J. Org. Chem.* **1965** *30* 2014
- [332] AYYANGAR, N. R.; NAIK, S. N.; SRINIVASAN K. V.: *Tetrahedron Letters* **1989** *30* 7253
- [333] COLINESE, D. C.; IBBITSON, D. A.; STONE, C. W.: *J. Chem. Soc. B* **1971** (3) 570
- [334] KALINOWSKI, H.-O.; BERGER, S.; BRAUN, S.: „*¹³C-NMR-Spektroskopie.*“ GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART **1984** sowie HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B.: „*Spektroskopische Methoden der organischen Chemie.*“ GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, 7., ÜBERARBEITETE AUFLAGE **2005**
- [335] MITCHELL, P. J.; PHILLIPS, L.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974** (2) 109
- [336] JACOBSON, P.: *Ann. Chem.* **1922** *427* 142
- [337] MÜLLER, E. (HRSG.): „*Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl).*“ Band X/1; aus dem Kapitel: „*Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aromatischen Nitroverbindungen.*“ GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, 4., NEU GESTALTETE AUFLAGE **1971** 488
- [338] LÉTARD, J.-F., GUIONNEAU, P.; CODJOVI, E.; LAVASTRE, O.; BRAVIC, G.; CHASSEAU, D.; KAHN, O.: *J. Am. Chem. Soc.* **1997** *119* 10861

- [339] YASUHARA, A.; KASANO, A.; SAKAMOTO, T.: *J. Org. Chem.* **1999** *64* 2301
- [340] STEINMETZ, M. G.; YU, C.; LI, L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1994** *116* 932
- [341] HSUNG, R. P.; CHIDSEY, C. E. D.; SITA, L. R.: *Organometallics* **1995** *14* 4808
- [342] LYDON, D. P.; PORRES, L.; BEEBY, A.; MARDER, T. B.; LOW, P. J.: *New J. Chem.* **2005** *29* 972
- [343] CARPITA, A.; MANNOCCI, L.; ROSSI, R.: *Eur. J. Org. Chem.* **2005** (9) 1859
- [344] MISUMI, S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961** *37* 1827
- [345] LAVASTRE, O.; CABIOCH, S.; DIXNEUF, P. H.; VOHLIDAL, J.: *Tetrahedron* **1997** *53* 7595
- [346] STAPLETON, J. J.; DANIEL, T. A.; UPPILI, S.; CABARCOS, O. M.; NACIRI, J.; SHASHIDHAR, R.; ALLARA, D. L.: *Langmuir* **2005** *21* 11061
- [347] ZENKINA, O.; ALTMAN, M.; LEITUS, G.; SHIMON, L. J. W.; COHEN, R.; VAN DER BOOM, M. E.: *Organometallics* **2007** *26* 4528
- [348] OLAH, G. A.; ARVANAGHI, M.; VAN-KAR, Y. D.: *Synthesis* **1979** (9) 721
- [349] BURKHARD, R. K.; SETTER, D. E.; GROSSMAN, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1954** *76* 4976
- [350] „X-Red“, *Programmversion 1.06* **2005** STOE & CIE GMBH, DARMSTADT
- [351] SHELDRIK, G. M.: „SHELXS97“ und „SHELXL97“, *Programme zur Lösung von Kristallstrukturen* **1997** UNIVERSITÄT GÖTTINGEN
- [352] FARRUGIA, L. J.: *J. Appl. Crystallogr.* **1999** *32* 837
- [353] MAHMOUDKHANI, A. H.; LANGER, V.: *Acta Cryst. E* **2001** *57* 839
- [354] HOWARD, J. A. K.; BATSANOV, A. S.; BRYCE, M. R.; CHESNEY, A.: *Acta Cryst. C* **1994** *50* 1818
- [355] ADDAMIANO, A.: *J. Phys. Chem.* **1958** *62* 1018

Verbindungsverzeichnis

- 1** AZOBENZOL, A - 1*E*-AZOBENZOL, B - 1*Z*-AZOBENZOL; IUPAC-NAME: DIPHENYLDIAZEN, BZW. (1*E*)- ODER (1*Z*)-
CAS-NUMMER [103-33-3], [17082-12-1], [1080-16-6]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2) = 182,22 \text{ g/mol}$
- 2** IUPAC-NAME: 4-IOD-1-NITROSOBENZOL
CAS-NUMMER [13125-93-4]; $M_r(\text{C}_6\text{H}_4\text{INO}) = 233,01 \text{ g/mol}$
- 3** N-(4-IODPHENYL)HYDROXYLAMIN; IUPAC-NAME: N-HYDROXY-4-IODBENZOLAMIN
CAS-NUMMER [14454-14-9]; $M_r(\text{C}_6\text{H}_6\text{INO}) = 235,02 \text{ g/mol}$
- 4** 4-IODAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)PHENYLDIAZEN
CAS-NUMMER [6639-27-6]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IN}_2) = 308,12 \text{ g/mol}$
- 5** 4,4'-DICHLORAZOBENZOL; IUPAC-NAME: BIS(4-CHLORPHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [1602-00-2]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2) = 251,11 \text{ g/mol}$
- 6** 4,4'-DIBROMAZOBENZOL; IUPAC-NAME: BIS(4-BROMPHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [1601-98-5]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2) = 340,01 \text{ g/mol}$
- 7** 4,4'-DIIODAZOBENZOL; IUPAC-NAME: BIS(4-IODPHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [1601-97-4]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{I}_2\text{N}_2) = 434,01 \text{ g/mol}$
- 8** 4,4'-BIS(PHENYLETHINYL)AZOBENZOL IUPAC-NAME: BIS[4-(PHENYLETHINYL)-PHENYL]DIAZEN
CAS-NUMMER [173179-54-9]; $M_r(\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2) = 382,46 \text{ g/mol}$
- 9** AZOBENZOL-4-TRICHLORSILAN; IUPAC-NAME: PHENYL[4-(TRICHLORSILYL)PHENYL]-DIAZEN
CAS-NUMMER [678992-40-0]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Si}) = 315,66 \text{ g/mol}$
- 10** 4-BROMAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-BROMPHENYL)PHENYLDIAZEN
CAS-NUMMER [4418-84-2]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2) = 261,12 \text{ g/mol}$
- 11** 4-IOD-4'-BROMAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-BROMPHENYL)(4-IODPHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrIN}_2) = 387,01 \text{ g/mol}$
- 12** 4-TRIMETHYLSILYL AZOBENZOL; IUPAC-NAME: [4-(TRIMETHYLSILYL)PHENYL]-PHENYLDIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}) = 254,40 \text{ g/mol}$
- 13** IUPAC-NAME: 1-[4-[4-(PHENYLAZO)PHENYL]PHENYL]-2-PHENYL-1,2-BIS(TRIMETHYLSILYL)HYDRAZIN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2) = 508,80 \text{ g/mol}$
- 14** 4'-FLUORAZOBENZOL-4-TRICHLORSILAN; IUPAC-NAME: 4-FLUORPHENYL[4-(TRICHLORSILYL)PHENYL]DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{FN}_2\text{Si}) = 333,65 \text{ g/mol}$

- 15** 4'-METHYLAZOBENZOL-4-TRICHLORSILAN; IUPAC-NAME: 4-METHYLPHENYL[4-(TRICHLORSILYL)PHENYL]DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Si}) = 329,68 \text{ g/mol}$
- 16** 4-IOD-4'-HYDROXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: 4-[(4-IODPHENYL)AZO]PHENOL
CAS-NUMMER [2703-28-8]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IN}_2\text{O}) = 324,12 \text{ g/mol}$
- 17** 4-IOD-4'-(N,N-DIMETHYLAMINO)AZOBENZOL; IUPAC-NAME: 4-[(4-IODPHENYL)-AZO]-N,N-DIMETHYLBENZOLAMIN
CAS-NUMMER [3805-67-2]; $M_r(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{IN}_3) = 351,19 \text{ g/mol}$
- 18** IUPAC-NAME: N,N-DIMETHYL-1-NAPHTHALINAMIN
CAS-NUMMER [86-56-6]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}) = 171,24 \text{ g/mol}$
- 19** IUPAC-NAME: 4-BROM-1-NITROSOBENZOL
CAS-NUMMER [3623-23-2]; $M_r(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}) = 186,01 \text{ g/mol}$
- 20** 4-IOD-4'-FLUORAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-FLUORPHENYL)(4-IODPHENYL)-DIAZEN
CAS-NUMMER [42917-34-0]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FIN}_2) = 326,11 \text{ g/mol}$
- 21** 4-IOD-4'-CHLORAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-CHLORPHENYL)(4-IODPHENYL)-DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClIN}_2) = 342,56 \text{ g/mol}$
- 22** 4-IOD-4'-METHYLAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-METHYLPHENYL)-DIAZEN
CAS-NUMMER [120567-90-0]; $M_r(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IN}_2) = 322,14 \text{ g/mol}$
- 23** 4-IOD-4'-TERT.-BUTYLAZOBENZOL; IUPAC-NAME: [4-(1,1-DIMETHYLETHYL)-PHENYL](4-IODPHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{IN}_2) = 364,22 \text{ g/mol}$
- 24** 4-IOD-4'-PHENYLAZOBENZOL; IUPAC-NAME: [1,1'-BIPHENYL]-4-YL(4-IODPHENYL)-DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{IN}_2) = 384,21 \text{ g/mol}$
- 25** 4-IOD-4'-(PHENYLETHINYL)AZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)-[4-(PHENYLETHINYL)PHENYL]DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IN}_2) = 408,24 \text{ g/mol}$
- 26** 4-IOD-4'-(4-(PHENYLETHINYL)PHENYLETHINYL)AZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)-[4-(PHENYLETHINYL)(4-(PHENYLETHINYL)PHENYL)]DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{IN}_2) = 508,35 \text{ g/mol}$
- 27** 4-IOD-4'-(FERROCENYLETHINYL)AZOBENZOL; IUPAC-NAME: [4-[(4-IODPHENYL)-AZO]PHENYLETHINYL]FERROCEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{FeIN}_2) = 516,15 \text{ g/mol}$

- 28** 4-IOD-4'-TRIFLUORMETHYLAZOBENZOL; IUPAC-NAME: [4-(TRIFLUORMETHYL)-PHENYL](4-IODPHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER DER *E*-FORM [915721-94-7]; $M_r(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_3\text{IN}_2) = 376,12 \text{ g/mol}$
- 29** IUPAC-NAME: 4-[(4-IODPHENYL)AZO]PYRIDIN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{IN}_3) = 309,11 \text{ g/mol}$
- 30** N-(4-BROMPHENYL)HYDROXYLAMIN; IUPAC-NAME: N-HYDROXY-4-BROMBENZOL-AMIN
CAS-NUMMER [10468-46-9]; $M_r(\text{C}_6\text{H}_6\text{BrNO}) = 188,02 \text{ g/mol}$
- 31** 4,4'-DIIODAZOXYBENZOL; IUPAC-NAME: BIS(4-IODPHENYL)DIAZEN-1-OXID
CAS-NUMMER [19618-18-9]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}) = 450,01 \text{ g/mol}$
- 32** IUPAC-NAME: 1,2-BIS(4-BROMPHENYL)HYDRAZIN
CAS-NUMMER [19717-43-2]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2) = 342,03 \text{ g/mol}$
- 33** 4,4'-DIBROMAZOXYBENZOL; IUPAC-NAME: BIS(4-BROMPHENYL)DIAZEN-1-OXID
CAS-NUMMER [1215-42-5]; $M_r(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}) = 356,01 \text{ g/mol}$
- 34** 4-IOD-4'-METHOXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-METHOXY-PHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [131837-78-0]; $M_r(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IN}_2\text{O}) = 338,14 \text{ g/mol}$
- 35** 4-IOD-4'-ETHOXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-ETHOXYPHENYL)-DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{IN}_2\text{O}) = 352,17 \text{ g/mol}$
- 36** 4-IOD-4'-ISOPROPOXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-(1-METHYL-ETHYL)PHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}) = 366,20 \text{ g/mol}$
- 37** 4-IOD-4'-OCTYLOXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-OCTYLOXY-PHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{IN}_2\text{O}) = 436,33 \text{ g/mol}$
- 38** 4-IOD-4'-DODECYLOXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-DODECYLOXY-PHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{IN}_2\text{O}) = 492,44 \text{ g/mol}$
- 39** 4-IOD-4'-BENZYLOXYAZOBENZOL; IUPAC-NAME: (4-IODPHENYL)(4-(PHENYL-METHOXY)PHENYL)DIAZEN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}) = 414,24 \text{ g/mol}$
- 40** 4-IOD-4'-[4-(N,N-DIMETHYLAMINO)NAPHTHYL]AZOBENZOL; IUPAC-NAME: 4-[(4-IODPHENYL)AZO]-N,N-DIMETHYL-1-NAPHTHALINAMIN
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{IN}_3) = 401,24 \text{ g/mol}$

- 41 4-AMINOAZOBENZOL; IUPAC-NAME: 4-(PHENYLAZO)BENZOLAMIN
CAS-NUMMER [60-09-3]; $M_r(C_{12}H_{11}N_3) = 198,25$ g/mol
- 42 4-AMINOAZOBENZOL HYDROCHLORID; IUPAC-NAME: 4-(PHENYLAZO)BENZOLAMIN
MONOHYDROCHLORID
CAS-NUMMER [3457-98-5]; $M_r(C_{12}H_{12}ClN_3) = 233,70$ g/mol
- 43 IUPAC-NAME: 4-(PHENYLETHINYL)BENZOLAMIN
CAS-NUMMER [1849-25-8]; $M_r(C_{14}H_{11}N) = 193,24$ g/mol
- 44 IUPAC-NAME: [(4-BROMPHENYL)ETHINYL]TRIMETHYLSILAN
CAS-NUMMER [16116-78-2]; $M_r(C_{11}H_{13}BrSi) = 253,21$ g/mol
- 45 IUPAC-NAME: [(4-IODPHENYL)ETHINYL]TRIMETHYLSILAN
CAS-NUMMER [134856-58-9]; $M_r(C_{11}H_{13}ISi) = 300,21$ g/mol
- 46 IUPAC-NAME: TRIMETHYL[(4-(PHENYLETHINYL)PHENYL)ETHINYL]SILAN
CAS-NUMMER [147492-76-0]; $M_r(C_{19}H_{18}Si) = 274,43$ g/mol
- 47 IUPAC-NAME: 1-ETHINYL(2-PHENYLETHINYL)BENZOL
CAS-NUMMER [92866-00-7]; $M_r(C_{16}H_{10}) = 202,25$ g/mol
- 48 IUPAC-NAME: 4-[[4-(PHENYLETHINYL)PHENYL]ETHINYL]BENZOLAMIN
CAS-NUMMER [871038-70-9]; $M_r(C_{22}H_{15}N) = 293,36$ g/mol
- 49 IUPAC-NAME: [(4-AMINOPHENYL)ETHINYL]FERROCEN; CAS-NUMMER [N.E.V.];
 $M_r(C_{18}H_{15}FeN) = 301,16$ g/mol
- 50 IUPAC-NAME: 4,4'-DITHIOBISBENZOLAMIN
CAS-NUMMER [722-27-0]; $M_r(C_{12}H_{12}N_2S_2) = 248,37$ g/mol
- 51 BIS(4-AZOBENZOL)DISULFID; IUPAC-NAME: BIS[4-(PHENYLAZO)PHENYL]DISULFID
CAS-NUMMER [88855-89-4]; $M_r(C_{24}H_{18}N_4S_2) = 426,56$ g/mol
- 52 AZOBENZOL-4-THIOL; IUPAC-NAME: 4-(PHENYLAZO)BENZOLTHIOL
CAS-NUMMER [457637-69-3]; $M_r(C_{12}H_{10}N_2S) = 214,29$ g/mol
- 53 BIS-[4-(4'-BROMAZOBENZOL)]DISULFID; IUPAC-NAME: BIS[4-(4-BROMPHENYLAZO)-
PHENYL]DISULFID
CAS-NUMMER [N.E.V.]; $M_r(C_{24}H_{16}Br_2N_4S_2) = 584,35$ g/mol
- 54 BIS-[4-[4'-(DIMETHYLAMINO)AZOBENZOL]]DISULFID; IUPAC-NAME: 4,4'-[DITHIOBIS-
(4,1-PHENYLENAZO)]BIS[N,N-DIMETHYLBENZOLAMIN]
CAS-NUMMER [855946-39-3]; $M_r(C_{28}H_{28}N_6S_2) = 512,69$ g/mol
- 55 PHENYLTRICHLORSILAN IUPAC-NAME: TRICHLORSILYL BENZOL
CAS-NUMMER [98-13-5]; $M_r(C_6H_5Cl_3Si) = 211,55$ g/mol
- 56 PHENYLTRIMETHOXYSILAN IUPAC-NAME: TRIMETHOXYSILYL BENZOL
CAS-NUMMER [2996-92-1]; $M_r(C_9H_{14}O_3Si) = 198,29$ g/mol