

**“Eignung von Arendiazoniumsalzen als Fotoinitiatoren  
für die kationische Fotopolymerisation”**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)  
von der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



angenommene

**DISSERTATION**

von  
Dipl.-Chemiker Andreas Utterodt  
aus Mühlhausen / Thr.

1. Gutachter: Doz. Dr. habil. G. Israel, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Fedtke, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, Technische Universität München

Tag der mündlichen Verteidigung: 21. Juli 1999

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung .....	1
1. Theoretischer Teil	
1.1. Zerfallsreaktionen von Diazoniumsalzen .....	3
1.2. Thermostabilität .....	7
1.3. Absorptionsverhalten .....	9
1.4. Löslichkeit .....	10
1.5. Die kationische Polymerisation .....	11
Struktur und Reaktivität der Monomere .....	13
Anforderungen an kationische Fotoinitiatoren .....	14
2. Ergebnisse und Diskussion .....	16
2.1. Absorptionseigenschaften .....	18
2.2. Löslichkeit und Lipophilie .....	21
2.3. Thermostabilität in Lösung .....	29
2.4. Der Zusammenhang zwischen Thermostabilität und $\sigma$ -Wechselwirkungen - IR-spektroskopische Untersuchungen .....	42
2.5. Fotochemische Eigenschaften .....	48
Quantenausbeuten .....	48
CIDNP-Untersuchungen .....	53
Kurzeitspektroskopie .....	54
2.6. Protonengenerierung und ihre Bestimmung in unpolaren Lösungen .....	60
2.7. Fotopolymerisation und Untersuchungen in Monomersystemen .....	65
Polymerisationskinetik .....	65
Postpolymerisation .....	70
Einfluß des Anions .....	73
Thermostabilität der Monomer-Diazoniumsalzsysteme in Lösung .....	74
Lagerstabilität der Zubereitungen in Substanz .....	76
Reaktion mit Vinylether .....	79
Möglichkeiten einer radikalischen Initiierung .....	84
EPR-Untersuchungen .....	85
Stabilitätsabschätzung .....	92
3. Zusammenfassung .....	98

4. Präparativer Teil .....	101
4.1. Präparation einer acidochromen Siliconschicht .....	101
4-(N-Methyl-N-propyl-1-en-amino)-benzen .....	101
4-(N-Methyl-N-propyl-1-en)-aminoazobenzol .....	101
Fixierung der Sonde im Polymer .....	102
4.2. Regioselektive Synthese von 2,4-Alkyloxyanilin-Verbindungen .....	103
Di-(2,2,2-trichlorethyl)-hydrazodicarboxylat .....	103
Di-(2,2,2-trichlorethyl)-diazodicarboxylat .....	104
Resorcindialkylether .....	104
Reaktion von Resorcindiethern mit Di-(2,2,2-trichlorethyl)-diazodicarboxylat .....	106
2,4-Di-(ethyloxy)-acetanilid .....	107
2,4-Di-(ethyloxy)-aniliniumhydrochlorid .....	108
4.3. Nitroverbindungen .....	109
2-Decyloxy-4-methylnitrobenzol .....	109
4-Octadecyloxynitrobenzol .....	110
4-Allyloxynitrobenzol .....	110
4-(2-Ethyloxy-ethyloxy)-nitrobenzol .....	111
4-(2-Phenyloxy-ethyloxy)-nitrobenzol .....	111
4-(1-Allyloxy-2-hydroxypropyloxy)-nitrobenzol .....	112
2-Allyl-4-nitrophenol .....	113
4.4. Addition von Siloxanen .....	113
4.5. Herstellung der Aniline .....	114
2,6-Di-(methyloxy)-anilin .....	114
Reduktion mit Hydrazinhydrat .....	114
Reduktion mit Zinn(II)-chlorid .....	115
Reduktion mit Eisen und Eisessig (Selektiv neben Doppelbindungen) ....	116
4.6. Darstellung der Diazoniumsalze .....	117
2,5-Di-(butyloxy)-4-morpholinobenzoldiazoniumhexafluorophosphat .....	117
Suspensionsdiazotierung in wässriger Salzsäure .....	117
Diazotierung in Methanol / Wasser .....	125
Wässrige Diazotierung in Eisessig .....	130
5. Beschreibung der Apparaturen und Geräte .....	131

5.1. IR-Absorptionsspektren . . . . .	131
5.2. UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	131
5.3. Protonenbestimmungen . . . . .	132
Kalibrierung des Sondenfarbstoffes	
5.4. Fotolysequantenausbeuten . . . . .	133
5.5. Thermolyse in Lösung . . . . .	136
5.6. Quantenchemische Berechnungen . . . . .	138
5.7. Fotopolymerisation . . . . .	138
5.8. EPR-Spektroskopie . . . . .	139
5.9. NMR-Spektroskopie . . . . .	139
5.10. Kurzzeitspektroskopie . . . . .	139
5.11. Cyclische Voltammetrie . . . . .	140
6. Anhang . . . . .	141
7. Literaturverzeichnis . . . . .	147
Publikationen	
Erklärung	
Danksagung	
Tabellarischer Lebenslauf	

## Abstract

Aromatic diazonium salts DS are known as effective photoinitiators of cationic polymerisation. Technical application is limited by low thermal stability of the monomer solution, poor solubility in nonpolar solvents and side reactions like coupling to colored products, thermal or photoinduced electron transfer. The present work gives detailed information about absorption spectra, solubility, photoreaction and thermostability of substituted  $\text{Ar-N}_2^+\text{X}^-$  in various solvents of low polarity, such as ethers, siloxanes and chlorinated hydrocarbons.

Solubility of DS in weak polar solvents up to siloxanes is increased by substitution with long chain alkyloxy groups in combination with weak nucleophilic anions. Under those conditions absorption remains in the interesting range  $300 \leq \lambda^{\text{max}} \leq 380 \text{ nm}$ .

Thermolysis shows a bimolecular mechanism of the  $\text{S}_{\text{N}}2$ -type where the solvent acts as a nucleophile. The slowest reactions proceed in the most nonpolar solvents with half-lives  $t_{1/2}(40^\circ\text{C}) \geq 1 \text{ year}$ . Nucleophiles affect the electronic structure of diazonium salts detectable by IR-spectroscopy. A twofold orbital interaction between the diazonio group and the aryl residue can explain the solvatochromie, reactivity to nucleophiles and the influence of the anion.

Quantum yield  $\phi(-\text{DS})$  of photochemical dediazonation was found independent from the solvent structure and polarity with the exception of aliphatic ethers. In these solvents  $\phi(-\text{DS}) \gg 1$  results from a radical chain reaction (MEERWEIN-reduction). Energetics of thermal and photochemical reduction of diazonium salts were measured by cyclic voltammetry. Extremely rapid reactions ( $t_{1/2} < 50 \text{ ns}$ ) with 1,2-dichloroethane and acetonitrile to ionic products was observed in time resolved absorption spectroscopy under irradiation. Quantum yield  $\phi(\text{H}^+)$  of the photochemical formation of protons  $\text{H}^+$  (initiating species of cationic polymerisation) was studied using a new indicator method.  $\phi(\text{H}^+)$  depends on the basicity of the anions.

The photoinitiation (epoxid, vinyl ether) with DS is efficient, but the polymerisation shows a surprising oxygen effect. Under these conditions irradiation of the DS leads to radical cations of the monomer, which initiate the cationic polymerisation. The remaining radicals can start a MEERWEIN-reduction to the DS under formation of cations. Dissolved oxygen reacts as radical scavenger to build unstable hydroperoxides and further products of oxidation (inhibitor for cationic polymerisation). With reduced oxygen concentration and diffusion the radical oxidation grows up to an additional efficient initiation. The photooxidation of the monomers by DS and associated oxygen were proved by EPR-measurement. A lower nucleophilicity of the anion causes a more effective chain propagation of the polymerisation. The poor stability of the monomer formulation is a result of nucleophilic and radical reactions. NMR experiments show the formation of azo coupling products probably also the  $\text{S}_{\text{N}}2$ -product with vinyl ether. Ether radicals were generated by autoxidation. They initiate a radical chain reaction by oxidation to the cation and start the polymerisation. The high reactivity of diazonium salts based on their poverty in electron density not compensatable by any donor substituent.

## Abkürzungen

$\Delta E^{\text{rel}}$	-	Differenz der relativen spektralen Absorption
$\Delta m$	-	Spinquantenzahl
$\Delta Q$	-	Differenz der berechneten Partialladungen
$\delta$	-	chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
$\varepsilon$	-	dekadischer molarer Absorptionskoeffizient <sup>*)</sup>
$\varepsilon_{\text{rel}}$	-	relative Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	-	dekadischer molarer Absorptionskoeffizient von Edukt und Produkt
$\lambda^{\text{exc}}$	-	Anregungswellenlänge des Strahlers
$\lambda^{\text{obs}}$	-	beobachtete Wellenlänge zur Auswertung
$\nu$	-	Wellenzahl einer Absorption im IR-Spektrum
$\sigma^+_p$	-	korrigierte Substituentenkonstante für die 4-Substituenten
$\sigma_p$	-	Substituentenkonstante für die 4-Substituenten (para-Position)
$\vartheta$	-	Temperatur
$\phi^\lambda$	-	Fotolysequantenausbeute bei der Anregungswellenlänge $\lambda$
$\phi_{\text{H}^+}$	-	Quantenausbeute der Protonenbildung
A	-	Akzeptor
A*	-	Akzeptor im elektronischen Anregungszustand
Abs.	-	Absorption
An <sup>-</sup>	-	Anion
B	-	magnetische Flußdichte (magnetische Induktion)
CKW	-	Chlorkohlenwasserstoffe
CV	-	Cyclovoltammetrie
c	-	Konzentration zum Zeitpunkt t
c <sup>max</sup>	-	Sättigungskonzentration
c <sub>0</sub>	-	Ausgangskonzentration
c <sub>1</sub> , c <sub>2</sub>	-	Konzentrationen von Edukt und Produkt
ct	-	charge transfer
c <sub>Vinylether</sub>	-	Konzentration der Vinylethergruppen (bifunktionelle Monomer)
d	-	Dicke der Küvette oder der Schicht
D	-	Donator

DCE	-	1,2-Dichlorethan
DBE	-	1,2-Dibromethan
DME	-	1,2-Dimethoxyethan
DN	-	Lösungsmitteldonorstärke (solvent donicity)
D <sub>s</sub>	-	Donorstärke (donor strength)
DS	-	Arendiazoniumsalz
DSC	-	differential scanning calorimeter
DVE	-	Glycoldivinylether, 1,2-Divinyloxyethan
DVE3	-	Triethylenglycoldivinylether
E	-	Orbitalenergie
EA	-	Elektronenaffinität
E <sub>ges</sub>	-	summarische spektrale Absorption <sup>*)</sup>
E <sub>DS</sub> <sup>λ</sup>	-	spektrale Absorption des DS bei der Wellenlänge λ
E <sub>Prod</sub> <sup>λ</sup>	-	spektrale Absorption des Produktes bei der Wellenlänge λ
E <sup>ox</sup>	-	Oxidationspotential
E <sup>red</sup>	-	Reduktionspotential
Fp	-	Schmelztemperatur
HFP	-	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
HMDS	-	Hexamethyldisiloxan
I <sub>o</sub>	-	Strahlungsintensität
IP	-	Ionisierungspotential
k	-	Geschwindigkeitskonstanten bei konstanter Temperatur
k <sub>1</sub> <sup>40</sup>	-	Geschwindigkeitskonstante nach Kinetik 1. Ordnung bei 40°C
k <sub>2</sub> <sup>40</sup>	-	Geschwindigkeitskonstante nach Kinetik 2. Ordnung bei 40°C
k <sub>a</sub>	-	Abbruchgeschwindigkeit
k <sub>w</sub>	-	Kettenwachstumsgeschwindigkeit
Kat <sup>+</sup>	-	Kation
Kp	-	Siedetemperatur bei Atmosphärendruck
LSM	-	Lösungsmittel
[M] <sub>o</sub>	-	Konzentration vernetzbarer Monomer-Gruppen
n <sup>25</sup>	-	Brechungsindex bei 25°C

<sup>\*)</sup> *Extinktion* - von lat.: extinctio = Auslöschung abgeleitet, soll nach DIN 1349 TI (Juni 1972) *spektrales Absorptionsmaß* genannt werden

$[P^{\oplus}]_0$	-	Konzentration wachsender Polymerketten (Starterkonzentration)
$Q_{\text{abs}}$	-	absorbierte Lichtmenge
$R_p$	-	Polymerisationsgeschwindigkeit
SB	-	Lösungsmittelbasizität (solvent basicity)
SCE	-	Standard-Kalomel-Elektrode
SEP	-	Siliconepoxid
SVE	-	Siliconvinylether
t	-	Zeit
$t_d$	-	Dunkellagerzeit
$t^{\text{exc}}$	-	Bestrahlungszeit
$t_i$	-	Inhibierungszeit der Fotopolymerisation
$t_i^*$	-	formale Inhibierungszeit (zusätzliche Initiierung)
TFE	-	2,2,2-Trifluorethanol
THF	-	Tetrahydrofuran
$T_{\text{zers.}}$	-	Temperatur bei der die Zersetzung des DS beginnt
U	-	relative Elektrodenspannung in $[V^{\text{SCE}}]$ gegen SCE oder $[V^{\text{NHE}}]$ gegen Standard-Wasserstoff-Elektrode (NHE)
$U_{\text{H}}^{\ominus}$	-	Standardelektrodenpotential
$v^{\text{max}}$	-	maximale Polymerisationsgeschwindigkeit



## Einleitung

Seit ihrer erstmaligen Erwähnung durch GRIESS [1] im Jahre 1858 fanden Diazoniumsalze als sehr reaktive Verbindungen in der Organischen Chemie vielseitige Anwendung. Vor allem etablierten sie sich in der Farbstoffindustrie zur Herstellung der vielseitig anwendbaren Azofarbstoffe. Durch ANDRESEN [2] wurde ihre Lichtempfindlichkeit entdeckt. Die im Allgemeinen geringe Thermostabilität der Diazoniumsalze, die bis zur Expansionsneigung reicht [3], machte ihre Isolierung schwierig und behinderte lange Zeit ihre Charakterisierung. In den ersten Arbeiten zur Klärung der Zerfallsmechanismen findet man oft unklare oder widersprüchliche Aussagen. Erst mit den umfangreichen Arbeiten von SCHULTE-FROHLINDE und BLUME [4, 5] waren systematische Untersuchungen verfügbar. Auf der Suche nach alternativen Informationsaufzeichnungssystemen zum Silberhalogenidverfahren erlebten die Diazoniumsalze in den 60er und 70er Jahren eine Renaissance [6]. Eine Vielzahl von thermisch stabileren Diazoniumsalzen mit komplexem Anion (z.B.  $\text{BF}_4^-$ ,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ) wurde synthetisiert und charakterisiert [4, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Die anwendungsbezogenen Untersuchungen konzentrierten sich zu dieser Zeit auf möglichst langwellig absorbierende Verbindungen [13, 14, 15] mit großen Quantenausbeuten. Arendiazoniumsalze sind heute bereits seit 140 Jahren bekannt. Doch erst in den letzten drei Jahrzehnten gelang es, wesentliche Erkenntnisse zu den vielfältigen Reaktionsmechanismen des 'Chamäleons der Organischen Chemie' und den Struktur-Eigenschaft-Zusammenhängen zu gewinnen, wobei auch erstaunliche Entdeckungen zum molekularen Aufbau dieser Substanzklasse ein neues Verständnis für ihre Reaktivität erfordern. Bedeutende Beiträge entstanden durch die langjährigen Arbeiten um ZOLLINGER [16, 17, 18, 19, 20, 21] und BECKER [13, 22, 23, 24, 25]. MUSTROPH entwickelte ein Modell zur Vorhersage des Absorptionsverhaltens auf der Grundlage von MO-Betrachtungen [26, 27]. Ein umfangreiches Modell für den fotoinduzierten Zerfall stellten BECKER, FANGHAENEL, SCHILLER [23] und BECKER, EBISCH, ISRAEL, KROHA [24] in den siebziger Jahren vor. Im Jahr 1988 publizierten RAVENSCROFT und ZOLLINGER [28] Versuche mit  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkiertem Diazoniumsalz, die nicht nur den Positionswechsel der Stickstoffatome in der Diazoniumgruppe bewiesen [17], sondern auch den Austausch mit dem molekularen Stickstoff der Luft. Diese in der organischen Chemie bisher einzigartige Beobachtung führte zu einer neuen Vorstellung vom molekularen Aufbau der Diazoniumsalze und fordert eine neue Betrachtungsweise ihrer Chemie.

Die energetisch begünstigte Heterolyse führt über ein Arylkation und in polaren, protischen LSM zur Ladungsstabilisierung unter Abgabe eines Protons. Dieser Fakt machte die Diazoniumsalze als Fotoinitiatoren für kationische Polymerisationen interessant. Wegen ihrer großen Elektronenaffinität wurden sie außerdem sehr früh als Fotoinitiatoren für radikalische Polymerisationen genutzt [29, 30].

Strahlungsinitierte Polymerisationen erfuhren in den letzten Jahrzehnten einen enormen Aufschwung [31]. Heute besitzen sie eine breite Anwendung zu der die Fotovernetzung von Dentalkompositen, der Einsatz in der industriellen Polygraphie, die Oberflächenveredelung, der Korrosionsschutz und die Verwendung lichtempfindlicher Vernetzer in der Mikroelektronik gehören. Vorzüge der Lichthärtung sind der geringe Energieverbrauch, der Verzicht auf Lösungsmittel, lokal begrenzbar Vernetzung sowie hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten bei moderaten Temperaturen. Die begrenzte Eindringtiefe des Lichtes in das zu vernetzende System beschränkt die Fotopolymerisation auf dünne Oberflächenschichten ( $d \approx 1 \text{ mm}$ ). Gegenüber der bisher angewandten radikalischen Polymerisation bietet der kationische Mechanismus den Vorzug einer nicht vom Sauerstoff der Luft beeinträchtigten Polymerisation an der Oberfläche. Bisher sind jedoch nur wenige technisch einsetzbare Fotoinitiatoren für kationische Verfahren bekannt. Die Erwartungshaltung gegenüber den Oniumsalzen ist entsprechend hoch. Diazoniumsalze bieten gegenüber Iodonium- und Sulfoniumsalzen wesentlich höhere Zerfallsquantenausbeuten, ein höheres molares Absorptionsvermögen und eine längerwellige Absorption, aber allgemein geringere Thermostabilitäten. Die Anwendung von Diazoniumsalzen in lichtempfindlichen Druckplatten und in der nicht verstärkenden Diazotypie beweisen aber ihre ausreichende Lagerfähigkeit über mehrere Jahre. Die Gewährleistung einer hohen Thermostabilität erfordert deshalb eine Untersuchung in unpolaren Systemen. Die kationische Polymerisation im schwach polaren Medium führt leicht zur Bildung von Ionenpaaren über die bisher nur wenig bekannt ist. Zur Beeinflussung der Löslichkeit in solchen Systemen wurden bisher nur sehr allgemeine Untersuchungen in einer Arbeit publiziert [32]. Weitere Studien müssen zu einem besseren Verständnis führen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Nutzungsmöglichkeiten der DS als Fotoinitiatoren für die kationische Polymerisation und den Möglichkeiten zur Lösung der damit verbundenen Probleme hinsichtlich der Thermostabilität, Löslichkeit, Absorptionseigenschaften, Fotoreaktion und Kationenbildung.

## 1. Theoretischer Teil

### 1.1. Zerfallsreaktionen von Diazoniumsalzen

Diazoniumsalze können sowohl thermisch als auch fotolytisch an der C-N-Bindung gespalten werden. Die Zerfallsreaktion kann dabei auf ionischem Weg oder nach einem Radikalmechanismus verlaufen. Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird, hängt letztlich von den Reaktionsbedingungen ab und kann für Thermo- und Fotolyse sehr verschieden sein. Die Abb. 1 gibt eine Übersicht zu den nachfolgend beschriebenen Reaktionen.

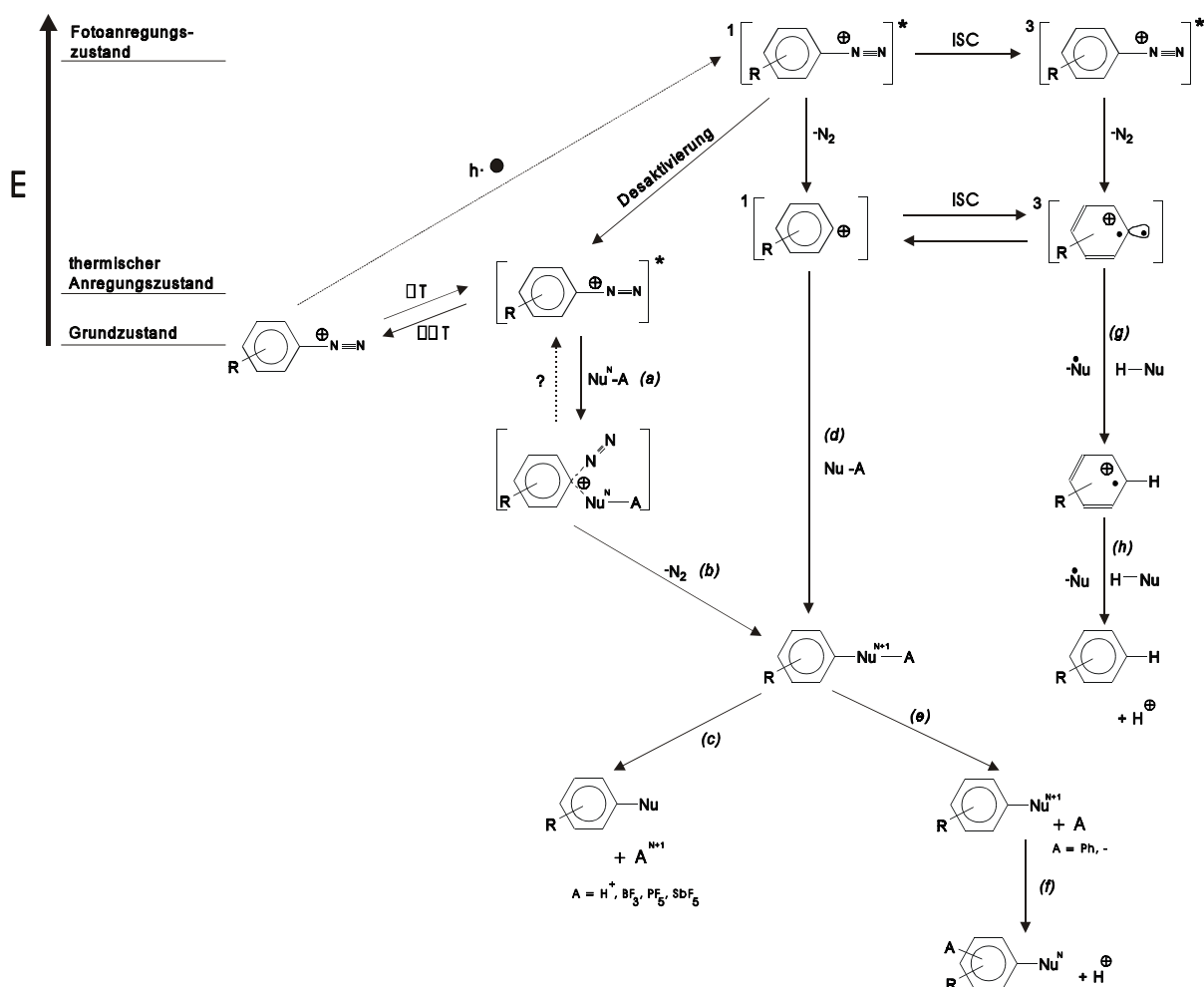


Abb. 1: Ionische Zerfallsreaktionen des Diazoniumkations durch Thermo- oder Fotolyse

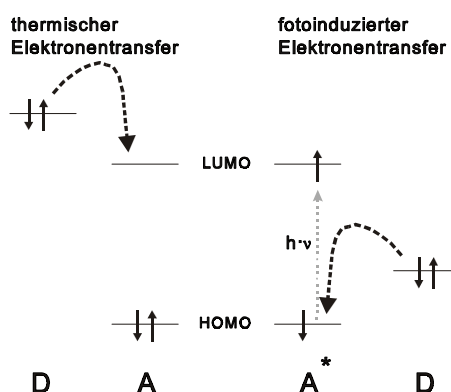
Die Absorption von Licht führt zunächst zur Anregung in einen sehr kurzlebigen Singulett-Zustand, dessen Lebensdauer von ISRAEL [34] mit  $\tau_{S1} < 85$  ps abgeschätzt wurde. Durch Kern-

Spin-Relaxation kann das Molekül in einen schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand übergehen. Diese Situation entspricht einer starken Schwingungsanregung durch Wärmeenergie, wodurch die schwächste Bindung (C-N) leicht dissoziieren kann. Die Aktivierungsenergien für die Thermolyse einfach substituierter Diazoniumsalze wurden mit 95,4 bis 156,1 kJ·mol<sup>-1</sup> bestimmt [4], während ihre UV-Absorptionen ( $\lambda \leq 400$  nm) typisch bei Energien über 300 kJ·mol<sup>-1</sup> liegen. Durch die Absorption von Licht wird deshalb die Dissoziationsenergie bei weitem übertroffen. Dabei ist die Heterolyse nach Schema 1, unabhängig von Substitution oder Solvatationseffekten, immer energetisch begünstigt. Die Triebkraft wird von der Abspaltung des als Abgangsgruppe ideal vorgebildeten Stickstoffmoleküls geliefert. Sehr schnell erfolgt die Bindungsdissoziation aus dem fotoangeregten Zustand unter Bildung des Singulettkations, das bei mesomerer Donorwirkung durch ISC in einen Triplett-Zustand (ABRAMOVITCH-Kation) überführt werden kann. Ein durch ISC erreichter angeregter Triplett-Zustand des DS [35] bildet unter N<sub>2</sub>-Entwicklung das Arylkation direkt als Triplett. Beide elektronischen Zustände wurden durch Berechnungen vorhergesagt und mit Messungen bestätigt. Aus der Anwendung von ab initio MO-Methoden schloß POPLÉ [36] auf einen Triplett-Zustand als stabilsten Grundzustand bei donatorsubstituierten DS. Triplett-Kationen wurden durch AMBROZ und KEMP [37] in ESR-Untersuchungen gefunden und kurzzeitspektroskopisch von SCHUSTER [35] beobachtet. Bestimmt vom jeweiligen Spinzustand des Kations erfolgt der weitere Reaktionsweg auf ionischem (*d*) oder radikalischem (*g*) Weg. Die Bildung von Radikalen kann über radikalische Folgereaktionen und e<sup>-</sup>-Übertragung auf ein Diazoniumkation zum weiteren radikalischen Zerfall führen (vgl. Abb. 2). Auf ionischem Weg wird das nächst verfügbare Nucleophil gebunden (*d*). Es entsteht ein Additionsprodukt, das auch bei der Thermolyse (*a*, *b*) gebildet wird.

Die Zerfallsquantenausbeuten von DS können bisher theoretisch nicht abgeschätzt werden. Eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist bekannt [38] und ein Zusammenhang mit der  $\pi$ -Ladungsdichte wird diskutiert [39]. Abweichend von anderen fotoaktiven Substanzen können die DS nicht nur direkt aus dem fotoangeregten Zustand zerfallen, sondern auch nach erfolgter Desaktivierung aus dem schwingungsangeregten Grundzustand [24]. Die Effizienz der nachfolgenden C-N-Heterolyse ist deshalb von der Bindungsstärke abhängig. Die eingestrahlte Energie übertrifft die erforderliche Aktivierungsenergie deutlich. Bedeutend sind deshalb die Möglichkeiten der Energieverteilung auf die vorhandenen Bewegungsfreiheitsgrade im Molekül selbst und die

Stärke der Wechselwirkung zum Lösungsmittel, die zur Abgabe der thermischen Energie führt. Aus der abstrakten Betrachtung heraus sollten starre Moleküle mit unpolaren Substituenten und kurzweiliger Absorption in unpolaren Lösungsmitteln zu hohen Quantenausbeuten führen. Durch Elektronenübertragung im angeregten Zustand wird ein radikalischer Zerfall eingeleitet. Die Quantenausbeute der Zerfallsreaktion steigt unter diesen Bedingungen mit der Konzentration des Reduktionsmittels an und kann bei geeigneter Lage der Potentiale in eine Radikalkettenreaktion übergehen. Diese thermischen Folgereaktionen können die integralen Quantenausbeuten über den theoretischen Maximalwert von  $\Phi = 1$  ansteigen lassen. Die so erfolgte C-N-Spaltung stellt jedoch keine reine Fotolysereaktion dar, sondern eine thermische Homolyse durch vorangegangene Fotoinitiiierung.

Eine mechanistische Interpretation der Thermolyse diskutierte ZOLLINGER [40]. Seine Untersuchungen zeigten zweifelsfrei Reaktionen nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, in denen freie Arylkationen nicht auftreten. Die nucleophile Reaktion am elektrophilen Aromaten erfolgt durch die Polarisierung eines verfügbaren Nucleophils (*a*) und nachfolgender Stickstoffabspaltung (*b*). In einer Folgereaktion kann sich das Produkt durch ionische (*c*) oder radikalische (*d*) Fragmentierung stabilisieren und weitere Endprodukte (*f*) bilden, wobei stabile Kationen bzw. LEWIS-Säuren entstehen. Als Nucleophile können auch Lösungsmittel und Anionen reagieren.



Schema 1: Möglichkeiten der Elektronenübertragung von einem Donator (D) auf ein Diazoniumsalz als Akzeptor im Grundzustand (A) und im elektronisch angeregten Zustand (A\*)

Ein Elektronentransfer auf das DS leitet den radikalischen Zerfall ein. Die Möglichkeit zu einer solchen thermischen Reaktion entsteht, wenn das Reduktionspotential (LUMO) des DS energetisch tiefer angeordnet ist als das Oxidationspotential (HOMO) eines Reaktionspartners (vgl. Schema 1). Die elektronische Anregung durch Bestrahlung führt durch die teilweise Entleerung

des HOMO zur Absenkung des Akzeptorniveaus von DS und kann einer thermisch nicht möglichen Elektronentransferreaktion exergonischen Charakter verleihen. Es ist deshalb verständlich, daß nach Fotoanregung eine Dediazonierung eher radikalisch verlaufen kann als durch Thermolyse.

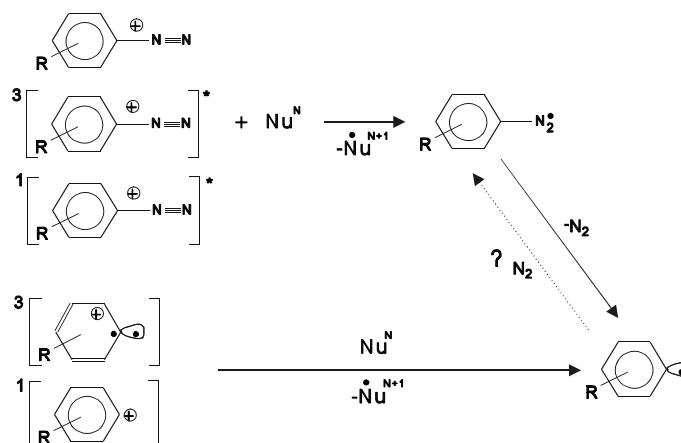


Abb. 2: Mögliche Elektronentransferreaktionen auf Diazonium- und Arylkationen

Die Elektronenübertragung in Abb. 2 auf ein Aryldiazoniumkation im Grund- oder angeregten Zustand führt zur Bildung eines Diazenylradikals [41]. Unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls wird das Singulett-Arylradikal gebildet [42], das nach Gl. (1) durch H-Abstraktion zu einem Benzolderivat, dem Reduktionsprodukt, reagiert. Das dabei gebildete Radikal kann mit einem weiteren Radikal kombinieren, wobei auch vorhandener Sauerstoff in die Reaktion eingreifen kann (Abfangreaktion). Entstehen im Reaktionsverlauf leicht oxidierbare Radikale, so kann eine Oxidation durch das DS nach Gl. (2) stattfinden. Eine Radikalkettenreaktion beginnt, wie sie z. B. als MEERWEIN-Reduktion für leicht oxidierbare Ether bekannt ist. In diesem Fall kommt es durch die Kettenreaktion zu einem sehr schnellen Zerfall des gesamten Diazoniumsalzes.



Neben diesen beiden wichtigsten Zerfallsmechanismen können Reaktionen nach dem Arin-Mechanismus verlaufen, wenn ein Substituent unter Verlust seines Bindungselektronenpaares abgespalten werden kann [43].

## 1.2. Thermostabilität

Aromatische Diazoniumsalze sind als thermisch wenig stabile Verbindungen bekannt. Die geringe Thermostabilität resultiert aus dem niedrigen Reduktionspotential der DS, wodurch ein radikalischer Zerfall durch Elektronentransfer leicht induziert wird. Ohne ein geeignetes Reduktionsmittel sind DS jedoch recht stabil. Umfangreiche Untersuchungen zur Variation des Anions zeigten, daß Salze mit schwer oxidierbaren Anionen die höchsten Zersetzungstemperaturen erreichen. Das Reduktionspotential des Akzeptors entscheidet ebenso über den Ablauf des Elektronentransfers. Die Substitution des aromatischen Kerns hat durch die Beeinflussung der C-N-Bindungsstärke und die Variation des Akzeptorpotentials entscheidenden Einfluß auf die Thermostabilität. Das Reduktionspotential kann nach der HAMMETT-Beziehung abgeschätzt werden ( $\rho = 0,23$ ) [44]. Donatoren wirken einem Elektronentransfer entgegen. Einer Heterolyse können sowohl Donatoren als auch Akzeptoren entgegenwirken. Die Substituenteneffekte sind so groß, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten monosubstituierter Verbindungen über 5 Zehnerpotenzen erstrecken. Die Tab. 1 zeigt einige Beispiele für die Substituentenwirkung.

Tabelle 1: Substituenteneinfluß auf die Thermolysegeschwindigkeitskonstanten  $k_1^{50}$  in 0,1 n HCl bei 50°C [4] und auf die Wellenlängen der Absorptionsbanden [26]

Substitution	$k_1^{50}$ [h <sup>-1</sup> ]	$E_A$ [kJ /mol]	$\lambda^{\max}$ [nm]
3-CH <sub>3</sub>	$5,02 \cdot 10^{-3}$	108,0	271 / 311
3-OCH <sub>3</sub>	$4,83 \cdot 10^{-3}$	108,0	273 / 348
4-NO <sub>2</sub>	$8,58 \cdot 10^{-6}$	116,4	262 / 313
H	$1,41 \cdot 10^{-3}$	109,3	263 / 296
4-F	$6,83 \cdot 10^{-6}$	95,5	268
4-Cl	$3,92 \cdot 10^{-6}$	126,9	283
4-CH <sub>3</sub>	$1,43 \cdot 10^{-4}$	117,6	280
4-OCH <sub>3</sub>	$1,08 \cdot 10^{-7}$	156,2	315
4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,48 \cdot 10^{-7}$	134,0	380

Obwohl die Dediazonierung monomolekular erfolgen soll, wurden für Reaktionen mit verschiedenen Nucleophilen linear konzentrationsabhängige Geschwindigkeiten gefunden [40].

Andererseits wurde im Widerspruch zu gewöhnlichen  $S_N2$ -Reaktionen eine verringerte Geschwindigkeit auch durch -M-Substituenten gefunden [4, 45]. Die Aktivierungsenergien zur Dediazonierung wurden mit  $E_A = 114$  und  $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in Wasser [45] und TFE [46] für das Benzoldiazoniumsalz ermittelt. Solche hohen Aktivierungsenergien sind für  $S_N1$ -Reaktionen charakteristisch. Untypisch für einfache aromatische Verbindungen folgen die Thermolysegeschwindigkeiten nicht der HAMMETT-Beziehung, sondern einer Gleichung mit dualem Substituentenparameter (DSP) nach DICKSON und EABORN [47], wobei eine lineare Korrelation gefunden wurde (SWAIN [48]:  $\rho_F = -4,09$ ;  $\rho_R = 2,72$ ). ZOLLINGER [49] diskutierte nach der Beobachtung des  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten Positionswechsels beider Diazoniumatome und dem erstaunlichen  $\text{N}_2$ -Austausch zwischen Diazoniumsalz und Luft [28] das Modell einer captodativen Wechselwirkung zwischen einem Arylkation und einem Stickstoffmolekül, ähnlich der in metallorganischen Komplexen. Ein Austausch mit dem isoelektronischen CO gelang ebenfalls. Die unterschiedlichen Vorzeichen von induktiver und mesomerer Reaktionskonstante der DSP-Gleichung lassen sich mit dem Bindungsmodell zwischen  $\text{N}_2$ - $\pi$ -HOMO / Ar- $\sigma$ -LUMO und Ar- $\pi$ -HOMO /  $\text{N}_2$ - $\pi$ -LUMO gut vereinbaren. Das Stickstoffmolekül ist als guter  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor bekannt. Nachweisbar stabilisieren entsprechend Substituenten mit -I und +M-Effekt am effektivsten. Quantenchemische Berechnungen von GLASER und HORAN [16] auf der Grundlage eines aus den Fragmenten Arylkation / Stickstoffmolekül zusammengesetzten Kations ergaben für die C-N-Heterolyse eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , welcher von den experimentellen Werten bestätigt wird. Nach der gleichen Berechnung trägt die Diazoniumgruppe nur eine Ladung von +0,018. Die Orbital-Wechselwirkungen zeigen dabei eine größere Stabilisierung des Arylkations im Diazoniumsalz als das  $\text{N}_2$ -Molekül destabilisiert wird. So wird die gefundene Diskrepanz zwischen der Struktur (Geometrie nach Röntgendiffraktometrie), UV-VIS- und IR-Absorption des Aromaten im DS und dem Arylkation verständlich und auch die ähnliche N-N-Distanz und IR-Frequenz für Diazoniumgruppe und Stickstoffmolekül erhält eine verständliche Grundlage. Diese Ergebnisse führen zu einer für die Organische Chemie ungewöhnlichen Vorstellung für einen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die molekularen Stickstoff zu binden vermögen, waren bisher nur aus der Anorganischen Chemie bekannt. Ein solches Modell vom Diazoniumsalz erfordert eine neue Denkweise für die Zusammenhänge der Eigenschaften, besonders im Hinblick auf die ionischen Reaktionen. Obwohl am klassischen Bild vom Diazoniumsalz als gewöhnliche kovalente Verbindung mehr



und mehr Zweifel aufkommen, steht der eindeutige Beweis für die elektronischen Zusammenhänge bis heute aus.

### 1.3. Absorptionsverhalten

Das Absorptionsverhalten von Diazoniumkationen kann nach einer Theorie von MUSTROPH [26] abgeschätzt werden. Sie basiert auf der quantenchemischen Betrachtung der durch Monosubstitution beeinflussten Molekülorbitale im DS und ist in der Abb. 3 grafisch dargestellt.

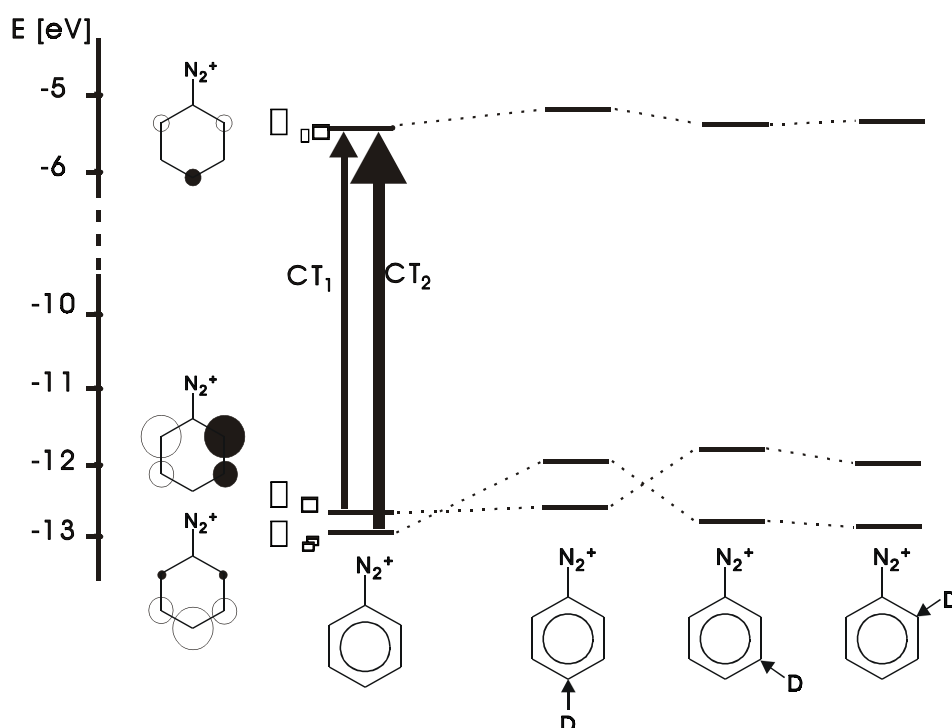


Abb. 3: Wirkung von Donatorsubstituenten in verschiedenen Positionen auf die elektronischen Übergänge nach dem Modell von MUSTROPH [26]

Unter den besetzten Molekülorbitalen liegen die beiden höchsten sehr dicht beieinander. Ihre Energiedifferenz zum LUMO ist ähnlich und liegt im Bereich der Energie des kurzwelligeren Lichtes. Sie entscheiden deshalb maßgeblich über das Absorptionsverhalten des DS. In Abhängigkeit von der elektronischen Wirkung der Substituenten auf die Elektronendichte des diazoni-umschstituierten Benzol-Grundkörpers kann die Verschiebung der zwei längstwelligen Banden relativ zum unsubstituierten Molekül abgeschätzt werden. Durch quantenchemische PPP-Berechnungen konnte die Elektronendichte an allen Positionen des aromatischen Kerns in den

verschiedenen Molekülorbitalen berechnet werden. Durch Substitution wird diese lokale Elektronendichte verändert und damit die verschiedenen Molekülorbitale in ihrer energetischen Lage verschoben. Die Energiedifferenzen der elektronischen Übergänge werden geändert. Trotz der sehr starken Vereinfachungen - es wird z.B. nur ein Molekülorbital der normalerweise zwei entarteten, antibindenden Molekülorbitale betrachtet - werden die Einflüsse von Substituenten in allen drei verschiedenen Positionen des Arendiazoniumsalzes auf die Spektralübergänge recht gut wiedergegeben. Die Tab. 1 zeigt an einigen Beispielen den Einfluß der Substituenten auf die Wellenlängen der Absorptionsbanden. Die verschiedenartige Wirkung auf beide Banden durch die unterschiedlichen Positionen kann durch vergleichende Betrachtung eingeordnet werden. Ausgehend von einer charge-transfer-Betrachtung erhielten die beiden Absorptionsbanden die Bezeichnungen CT1 und CT2 in der Reihenfolge ihrer Anordnung im Spektrum des Benzoldiazoniumsalzes. Die zwei Banden können durch die Substituentenwirkung ihre Reihenfolge vertauschen, wobei die im MUSTROPH-Modell als CT2-Bande bezeichnete offenbar in allen Fällen die größte Intensität behält. Donatoren und Akzeptoren wirken gegensätzlich. Die Substituentenposition bestimmt die Einflußstärke auf die verschiedenen Orbitale in unterschiedlicher Weise. Auf der Grundlage dieser Zusammenhänge gelang es die Absorptionseigenschaften etwa vorherzusagen und gezielt zu verändern [15].

#### 1.4. Löslichkeit

Als ionische Verbindungen lösen sich DS in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, Acetonitril bis hin zum wenig polaren DME und offenkettigen bzw. cyclischen Ethylenglycol-oligomeren [32, 50]. Ihre schlechte Löslichkeit in Diethylether ermöglicht die gebräuchlichste Reinigung durch Umfällen aus Acetonitril.

Die Voraussetzung für Löslichkeit ist eine ausreichend starke Wechselwirkung zwischen wenigstens einem der Ionen und dem polaren Teil des LSM-Moleküls. Die Solvation muß eine wirksame Konkurrenz zu den starken elektrostatischen Kräften zwischen Anion und Kation bilden. Das Lösen polarer Substanzen in unpolaren Systemen setzt eine ausreichende Trennung der Ionen voraus und kann bei schwacher Solvation überwiegend als Ionenpaar erfolgen. In Abhängigkeit von der Struktur der molekularen Ionen ist auch die Bildung größerer Aggregate wie Mizellen möglich. Der Einfluß verschiedener einfacher Substituenten auf die Löslichkeit

wurde bereits untersucht [32] wie auch die Bildung von Mizellen [25, 33]. Alkylsubstituenten verbessern danach vor Alkyloxysubstituenten die Löslichkeit in unpolaren organischen LSM. Aussagen über größere unpolare Substituenten zur Steigerung der Lipophilie sind nicht bekannt. Aus den bisherigen Untersuchungen können drei Möglichkeiten zur Verbesserung der Löslichkeit in unzugänglichen LSM abgeleitet werden:

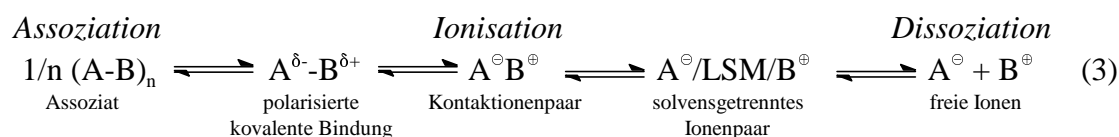
1. Einbau lipophiler Substituenten im Kation wie n-Alkyl- oder t-Butylgruppen
2. Verwendung großer Anionen wie  $B(C_6H_5)_4^-$  zur leichteren Dissoziation
3. Komplexbildung mit Kronenethern oder Polyethylenglycolen

Die Komplexierung des DS ist für seinen Einsatz als Initiator ungeeignet, weil es dadurch vom Monomer weitgehend separiert wird, und entstehende Kationen bzw. LEWIS-Säuren vom Polyether stabilisiert und damit inaktiviert werden.

### 1.5. Die kationische Polymerisation

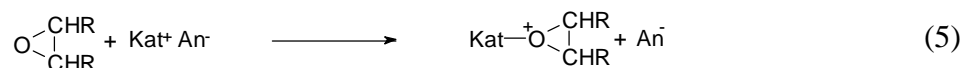
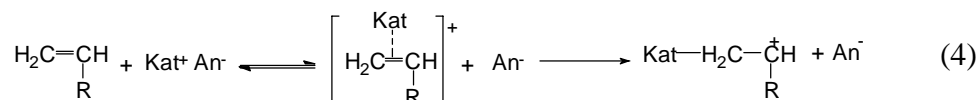
Ionische Polymerisationen verlaufen wie radikalische nach einem Kettenmechanismus. Die Kettenträger sind dabei Ionen, weshalb bimolekulare Abbruchreaktionen wie sie beim Radikalmechanismus ablaufen, nicht auftreten. Die Konzentration aktiver Zentren ist deshalb häufig höher als bei radikalischen Polymerisationen. Höhere Polymerisationsgrade und -geschwindigkeiten werden so erreicht. Die ausreichend schnelle Abführung der Polymerisationswärme bei der  $10^4 - 10^5$  fach schneller verlaufenden ionischen Polymerisation ist in dickeren Schichten problematisch. In dünnen oder oberflächennahen Schichten treten durch Diffusion von atmosphärischem Sauerstoff keine Kettenabbrüche auf, wie sie bei radikalischer Polymerisation beobachtet werden. Die Polymeroberfläche härtet so unter Luft vollständig aus. Allerdings verursacht das Eindringen von Luftfeuchtigkeit oder protischen Verbindungen in oberflächennahe Schichten bei den kationischen Polymerisationen ähnliche Probleme wie Sauerstoff bei radikalischen Vernetzungen.

Wegen der Elektroneutralitätsbedingung befindet sich in unmittelbarer Nähe zum ionischen Reaktionszentrum das Gegenion. Ihre elektrostatischen Kräfte bestimmen die Stereospezifität und die Geschwindigkeit der Polymerisation. Die Wechselwirkung der wachsenden Kettenenden mit dem Gegenion führt zum Gleichgewicht unterschiedlich aktiver Zentren nach Gl. (3), die durch Assoziation, Ionisation oder Dissoziation der aktiven Bindung A-B entstehen [51]:

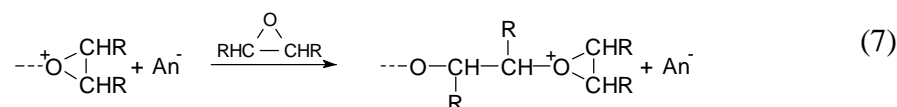
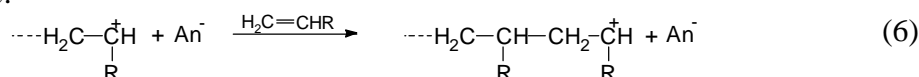


Die Gleichgewichtslage ist von der Art der Bindung A-B, der Struktur von A<sup>⊖</sup>/B<sup>⊕</sup> und dem Reaktionsmedium abhängig. Die Solvatationsenthalpie setzt sich dabei additiv aus dem dielektrischen Anteil und der spezifischen Solvation zusammen. Letztere beruht auf der spezifischen Solvation einer Ionenart, welche den Dielektrizitätsanteil wesentlich übertreffen kann. Ionische Polymerisationen sind deshalb wesentlich stärker von den Reaktionsbedingungen beeinflusst als radikalische Prozesse. Sie sind daher komplizierter zu steuern und traten erst in den letzten Jahrzehnten in den Mittelpunkt des Interesses. Bisher ist die Anwendung als Fotopolymerisation jedoch sehr eingeschränkt, da nur wenige geeignete Fotoinitiatoren bekannt sind, die eine lichtinduzierte kationische Vernetzung praktikabel anwendbar machen.

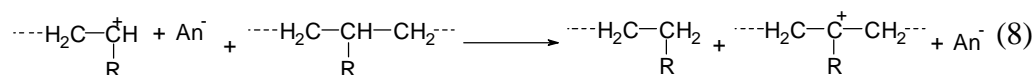
*Startreaktion:*



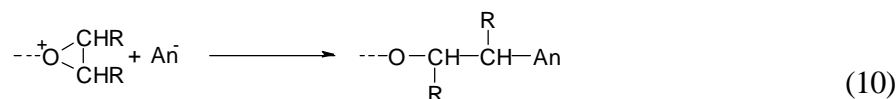
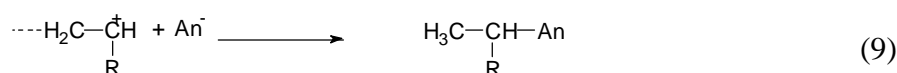
*Wachstumsreaktionen:*



*Übertragungsreaktion:*



*Abbruchreaktionen:*



Die kationische Startreaktion erfolgt durch Addition eines aus dem Initiator gebildeten Kations an ein Zentrum mit erhöhter Elektronendichte. Solche Zentren können polarisierbare  $\pi$ -Bindungen (Gl. (4)) oder elektronenreiche Heteroatome (Gl. (5)) in einem gespannten Ring sein. Bei Heterocyclen erfolgt die Anlagerung am nucleophilen Heteroatom und verläuft als Ringöffnungspolymerisation (Gl. (7)). Im Fall der Olefine lagert sich der entstandene  $\pi$ -Komplex in ein Carbeniumion um, welches dann mit weiteren Monomeren polymerisiert (Gl. (6)) oder sich durch Ladungsausgleich mit dem Anion stabilisiert (Gl. (9)). Anionen mit großer Nucleophilie verringern die Reaktivität des Kations und fördern den Ladungsausgleich, weshalb wenig nucleophile Anionen Voraussetzung für effiziente Initiatoren sind [52]. Die Wachstumsreaktion wird von der Monomerstruktur und den Gleichgewichten zwischen den verschiedenen aktiven Formen bestimmt. Letztere sind von der Art des LSM, des Anions und der Temperatur abhängig. Vorteilhaft ist eine große Elektrophilie des kationischen Zentrums und eine gute Stabilisierung. Übertragungsreaktionen führen zu niedrigeren Polymerisationsgraden und können zum Anion, dem Initiator, dem LSM und dem Polymeren (Gl. (8)) erfolgen. Der Initiator sollte deshalb nur wenig nucleophile Gruppen besitzen, wenn er nicht auf dieser Grundlage im Polymer chemisch gebunden werden soll. Abbruchsreaktionen erfolgen durch Ladungsaustausch (Gl. (9) und Gl. (10)) oder Übertragungen, bei denen inaktive, stabilisierte Carbeniumionen oder Oniumionen entstehen. In dieser Weise wirken Allylgruppen, Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome.

### *Struktur und Reaktivität der Monomere*

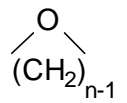
Die grundlegenden Voraussetzungen für die kationische Polymerisation einer Verbindung sind:

- die Abnahme der freien Enthalpie während der Kettenfortpflanzung
- die ausreichende Reaktivität des Monomers
- seine Fähigkeit zur Stabilisierung der aktiven Zentren

Aus den Eigenschaften der Reaktivität und Stabilisierung folgt die Chemoselektivität der Kettenfortpflanzung gegenüber Übertragungs- oder Abbruchreaktionen [53]. Nahezu alle Heterocyclen mit Ringspannung wie Ether, Ester, Siloxane usw. sowie Verbindungen mit elektronenreichen Mehrfachbindungen wie Amide, Vinylether usw. erfüllen diese Eigenschaften. Je nach Monomer bezieht die Polymerisation ihren Antrieb aus der Abnahme der

freien Enthalpie durch die Umwandlung einer Doppelbindung in zwei Einfachbindungen nach Gl. (6) oder aus der Abnahme der Ringspannung bei der Ringöffnungspolymerisation von Heterocyclen nach Gl. (7); vgl. Tab. 2.

Tabelle 2: Ringspannung cyclischer Ether in [kJ/mol] nach [54]

n	3	4	5	6	7	8
	114,3	106,8	23,4	5,0	33,5	41,9

Die Wachstumsgeschwindigkeiten und die Grenzumsätze werden maßgeblich von der Viskosität des Mediums bestimmt. So verlaufen lösungsmittelfreie Polymerisationen (Substanzpolymerisationen) von Vinylethern oberhalb des Glaspunktes ihres Polymeren und deshalb mit deutlich höheren Umsätzen als die von Epoxiden. Bei Letzteren muß sich ein Prozeß der thermischen Nachhärtung anschließen, um die 'eingefrorenen' aktiven Kettenenden zur weiteren Polymerisation zu bringen.

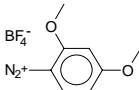
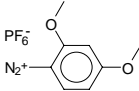
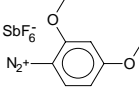
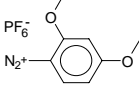
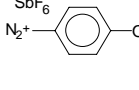
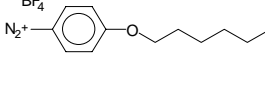
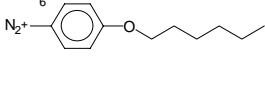
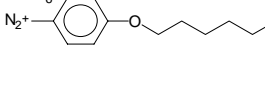
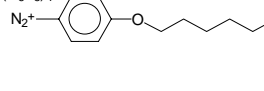
#### *Anforderungen an kationische Fotoinitiatoren*

Initiatoren haben die Aufgabe unter bestimmten Bedingungen Spezies zu bilden, welche eine Polymerisation starten. Ihre Entstehung sollte unter üblichen Lagerbedingungen unterbleiben, weshalb eine möglichst hohe Thermostabilität vorteilhaft ist. Bei Anregung wird eine sehr effektive Reaktion gewünscht. Im Fall der kationischen Polymerisation müssen reaktive LEWIS-Säuren wie Protonen oder Carbokationen gebildet werden. Durch Basen stabilisierte Kationen sind zur Initiierung nicht mehr befähigt, weshalb der Initiator keine Heteroatome mit größerer Nucleophilie als die im Monomer selbst enthalten darf. Zur ionischen Polymerisation muß ein Gegenion vorhanden sein, das entscheidenden Einfluß auf die Polymerisation hat, vgl. Gl. (3). Es ist bekannt, daß für kationische Wachstumsreaktionen schwach nucleophile, komplexe Anionen wie  $\text{SbF}_6^-$  oder  $\text{PF}_6^-$  benötigt werden. Übliche Initiatoren sind deshalb Kationen ( $\text{R}_2\text{S}^+ \text{X}^-$ ,  $\text{RO}^+ \text{X}^-$ ;  $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ ) und bringen das Anion  $\text{X}^-$  mit. Die Notwendigkeit der ionischen Natur bringt jedoch das Problem der ausreichenden Löslichkeit in einem schwach polaren, organi-

schen Monomer mit sich. Damit verbunden ist auch das Problem der nicht begünstigten Bildung von freien Protonen / Carbokationen in unpolaren organischen LSM. Der Initiator muß deshalb über eine ausreichend hohe Reaktivität verfügen. Ein Fotoinitiator muß über diese Anforderungen hinaus weitere Bedingungen erfüllen. Er muß einerseits ein auf die Strahlungsquelle abgestimmtes Absorptionsspektrum mit einem großen molaren Absorptionskoeffizienten bei der Einstrahlungswellenlänge besitzen. Andererseits ist die Absorption im Tageslicht unerwünscht, um eine Verarbeitung bei Raumlicht zu ermöglichen. Die Fotoreaktion unter Bildung eines Kations soll mit möglichst hohen Quantenausbeuten  $\phi_{H^+}$  verlaufen, was den Einsatz genügend lichtempfindlicher Strukturen fordert. Eine geringe Toxizität oder die vollständige Umwandlung einer solchen Verbindung ist Voraussetzung für die Gebrauchsfähigkeit des Initiators.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden 23 verschiedene DS synthetisiert und charakterisiert. Zusätzlich wurde ein kommerziell erhältliches Salz mit in die Untersuchungen einbezogen. Die Herstellung der Produkte wird im experimentellen Teil beschrieben. Die Strukturen wurden entsprechend ihrer Eignung für die Untersuchungen und ihrer Zugänglichkeit ausgewählt. Das Ziel der synthetischen Arbeit bestand neben der Optimierung der Löslichkeit in unpolaren Medien vor allem in der Verbesserung der Thermostabilität und der Abstimmung des Absorptionsverhaltens auf die Emissionswellenlänge von 308 nm der zur Fotovernetzung häufig genutzten Excimer-Lampen der Firma *Fusion*. Eine Übersicht<sup>1)</sup> der Verbindungen ist im Schema 2 zusammengestellt.

Nummer	Substanz	Struktur
<u>1</u>	2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-tetrafluorborat	
<u>2</u>	2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>3</u>	2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-hexafluoroantimonat	
<u>4</u>	2,4-Di-(ethoxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>5</u>	4-Methoxybenzoldiazonium-hexafluoroantimonat	
<u>6</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-tetrafluorborat	
<u>7</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>8</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-hexafluoroantimonat	
<u>9</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-tetra-(pentafluorphenyl)-boranat	

<sup>1)</sup> Eine Übersicht der Verbindungen befindet sich auch auf der letzten Seite der Arbeit. Das Leporello kann herausgeschlagen werden und soll das Lesen der Arbeit erleichtern.



<u>10</u>	4-Octadecyloxybenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>11</u>	4-N,N-Diethylaminobenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>12</u>	4-N,N-Diethylaminobenzoldiazonium- hexafluoroantimonat	
<u>13</u>	3-Methoxy-4-methylbenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>14</u>	4-Methylmercaptobenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>15</u>	4,4'-Di-(diazonium)-diphenylether- hexafluorophosphat	
<u>16</u>	4-Triphenylmethylbenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>17</u>	2-Decyloxy-4-methylbenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>18</u>	2,5-Di-(butyloxy)-4-morpholino- benzoldiazoniumhexafluorophosphat	
<u>19</u>	2,6-Di-(methoxy)-benzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>20</u>	4-Allyloxybenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>21</u>	4-(2-Ethyloxy)-ethyloxybenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>22</u>	4-(2-Phenyloxy)-ethyloxybenzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>23</u>	4-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)- propyloxy)-benzoldiazonium- hexafluorophosphat	
<u>24</u>	4-(2-Hydroxy-3-(1,1,1,2,3,3,3-hepta- methyltrisiloxypropyloxy)-propyloxy)- benzoldiazoniumhexafluorophosphat	

Schema 2: Übersicht der untersuchten Arendiazoniumsalze zum Zweck der Erhöhung der Thermostabilität, der Verbesserung der Löslichkeit in unpolaren LSM und der Optimierung der Absorptionseigenschaften

## 2.1. Absorptionseigenschaften

Als idealer Initiator sollte das DS einen ausreichend großen molaren Absorptionskoeffizienten bei 308 nm (Excimer-Lampe) besitzen. Eine Absorption über 380 nm sollte vermieden werden, um eine gefahrlose Verarbeitung der Produkte bei Tageslicht zu garantieren.

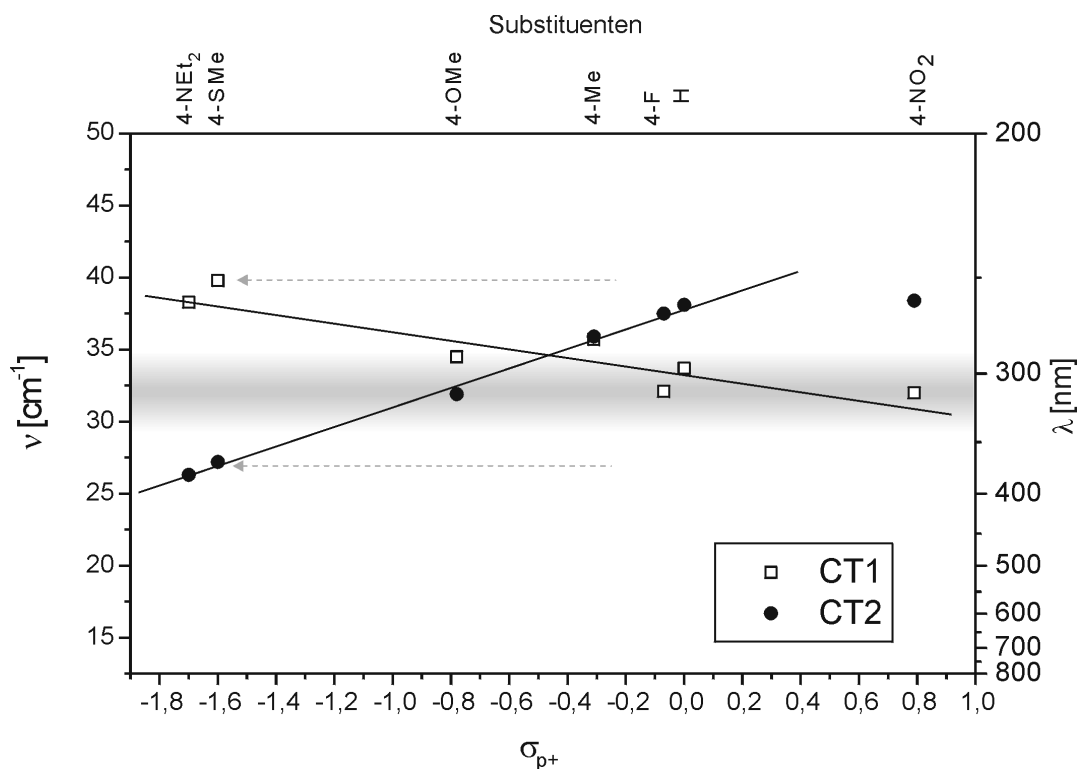


Abb. 4: Wellenzahlen der UV-Absorptionsmaxima in Abhängigkeit einer 4-Substitution mit korr. Substituentenkonstanten  $\sigma_p^+$  (für 4 -SCH<sub>3</sub> kann  $\sigma_p^+ \approx -1,6$  abgeschätzt werden, nur  $\sigma_p = 0,0 \pm 0,1$  [55] ist bekannt; bei 4 -OCH<sub>3</sub> wird die Position der CT1-Bande überlagert, Maximum durch Entfaltung abgeschätzt); der schattierte Bereich markiert die Strahleremission; Bestimmung der Wellenlängen in DME teilweise aus [56] entnommen

Die Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen den Wellenzahlen der längstwelligsten Banden und der Veränderung des para-Substituenteneffektes (vgl. Theoretischer Teil). Die Positionen der Banden, CT1 und CT2 nach MUSTROPH, können im Trend mit den Substituentenkonstanten nach HAMMETT beschrieben werden. Unter den 4-Substituenten bewirken die Alkylether die geeignetsten Absorptionsverhältnisse im nahen UV-Spektrum, ohne eine Tageslichtabsorption zu verursachen. Zur Beschreibung des Absorptionsverhaltens werden wegen der extremen elektronischen Wirkung des stärksten bekannten Akzeptorsubstituenten, der Diazoniumgruppe [57], die  $\sigma^+$ -Konstanten verwendet. Im Fall des einzigen Akzeptorsubstituenten (NO<sub>2</sub>-Gruppe)

in der Untersuchungsreihe tritt eine stärkere Abweichung auf. Die teilweise größeren Abweichungen bei der Beschreibung von Eigenschaften, die sich durch induktive und mesomere Einflüsse getrennt verändern (2 Absorptionsbanden, Thermostabilität [47]), unterstützen ein neueres Bindungsmodell im DS (vgl. IR-Untersuchungen). Die Anwendung von Substituentenkonstanten läßt nur eine Beschreibung von summarischen Größen zu (Halbstufenpotential, IR-Valenzschwingung, NMR-Verschiebung).

Die Übergangsenergien zwischen den Orbitalen sollten korrigiert die realen Spektren beschreiben können. Zur Verbesserung der Genauigkeit auch bei Mehrfachsubstitution wurden die HOMO- und LUMO-Energien durch quantenchemische Berechnungen ermittelt. Zur Berechnung wurde die Methode PM3 im *Molecular Modelling System HyperChem Release 3 for Windows* von *Hypercube, Inc. and Autodesk, Inc.* verwendet. Die genaueste Beschreibung gelang bei Positionsvariation eines Substituenten, wie sie durch Anwendung der HÜCKEL-Theorie bereits erreicht wurde [58].

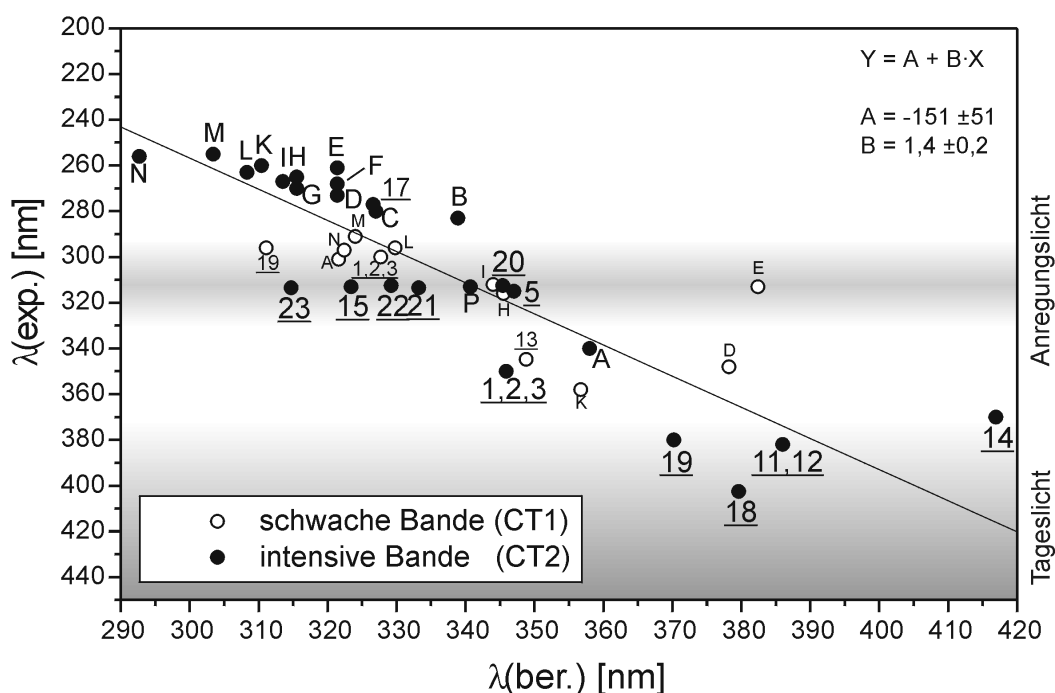


Abb. 5: Korrelation gemessener Absorptionsmaxima der eigenen DS und von Literaturwerten [26, 58] mit den berechneten Werten, die wegen der Polaritätseinflüsse der Umgebung korrigiert werden müssen (gemessene Werte in DME; Substitutionsmuster der Literaturwerte: A - 2,4,6-OCH<sub>3</sub>, B - 4-Cl, C - 4-CH<sub>3</sub>, D - 3-OCH<sub>3</sub>, E - 2-Cl, F - 4-F, G - 3-CH<sub>3</sub>, H - 3-Cl, I - 2-CH<sub>3</sub>, K - 2-OCH<sub>3</sub>, L - unsubstituiert, M - 3-CF<sub>3</sub>, N - 3-NO<sub>2</sub>, P - 4-OH)

Eine Betrachtung mehrerer Substituenten zeigte die Grenzen der Methode. Die elektronische Anregung durch Licht erfolgt in unbesetzte Orbitale, deren Positionen von denen im elektro-

nischen Grundzustand erheblich abweichen können. Durch die Berechnung der Orbitale in allen auftretenden Anregungszuständen konnten die Übergänge zwischen dem Grundzustand und den einfach angeregten Zuständen ermittelt werden. Die Software bot die Möglichkeit diese Übergänge nach der Oszillatorstärke zu beurteilen und so die elektronischen Übergänge als Linienspektrum zu generieren. Die gefundenen Wellenlängen zeigten eine recht gute Korrelation mit den experimentell ermittelten. Die Abb. 5 zeigt den Zusammenhang der nach dieser Methode berechneten und gemessenen Wellenlängen der Absorptionsbanden. Größere Abweichungen traten bei Substituenten in den sterisch wirksamen ortho-Positionen auf und bei großen Molekülen, deren elektronisches System nicht vollständig am Chromophor beteiligt ist, aber die Unsicherheit der Berechnung erhöht. Zur Überprüfung der Berechnungen wurden die Meßwerte der eigenen DS herangezogen. Unterstützend wurden auch Literaturwerte weiterer einfach substituierter Salze einbezogen [26, 58].

Für die geforderte Absorption um 310 nm folgt aus der gefundenen Gesetzmäßigkeit die Notwendigkeit einer 4-OR (5) oder 2,4,6-OR (A) Substitution (R = Alkylrest). Sie zeigen Absorptionsmaxima um 313 nm oder 340 / 300 nm und absorbieren nur unter 400 nm. Durch ihre großen Differenzen zwischen elektronenreichen und -armen Zentren entstehen große molare Absorptionskoeffizienten um 25000 bzw. 36000 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> [58]. Das DS mit 2,6-OR (19) ist gelb und absorbiert das Tageslicht wie die Thio- (14) und Morpholino- (18) bzw. Aminoverbindungen (11, 12). Die Salze mit 2,4-OR (1, 2, 3) besitzen ihre Absorptionsbande nahe am Tageslichtspektrum. Der Bandenausläufer verursacht eine schwache Absorption von blauem Licht. Die 2-OR-substituierten DS (K, 17) boten ebenfalls keine Alternative, weil ihr Absorptionsmaximum unter der Anregungswellenlänge liegt und die überlagerte schwache Bande bis unter 380 nm reicht.

Die Synthese der 2,4-OR-Verbindungen durch Nitrierung der Resorcinether führte wegen der aktivierten 2-Position des Aromaten stets zur Verunreinigung mit dem gelben 2,6-OR-Produkt. Bei Produktgemischen mit den angestrebten Tensideigenschaften war eine ausreichende Trennung nicht mehr möglich. Die Darstellung gelang dennoch durch eine regioselektive Reaktion der Resorcindialkylether mit einem Diazodicarboxylat und der nachfolgenden Umwandlung zum Anilin (vgl. Präparativer Teil). Das dreifach substituierte Salz ist schwerer zugänglich und wäre ein deutlich teurerer Initiator. Ein 4-Alkylethersubstituent ist dagegen leicht synthetisierbar und verleiht dem DS nahezu ideale Absorptionseigenschaften.

Das elektronische System aller 4-alkyloxysubstituierten Kationen zeigt ein typisches Absorptionsverhalten, wie es in der Abb. 6 wiedergegeben ist. Das UV-VIS-Spektrum zeigt eine unsymmetrische Absorptionsbande, die aus der Überlagerung von einer intensiveren und einer schwächeren Bande entsteht. Diese Überlagerung kann bei der Verschiebung der beiden längstwelligen Absorptionsbanden bei zunehmender Donorwirkung der Substituenten beobachtet werden (vgl. Abb. 4). Die Eigenschaften der verwendeten LSM haben auf die Lage der Absorptionsbanden der ionischen Verbindung einen großen Einfluß. Es wurde eine bathochrome Solvatochromie in unpolaren LSM gefunden. Die Stärke des Shiftes der einzelnen Banden kann dabei unterschiedlich sein und wird zudem bei geringer LSM-Polarität vom Anion beeinflusst.

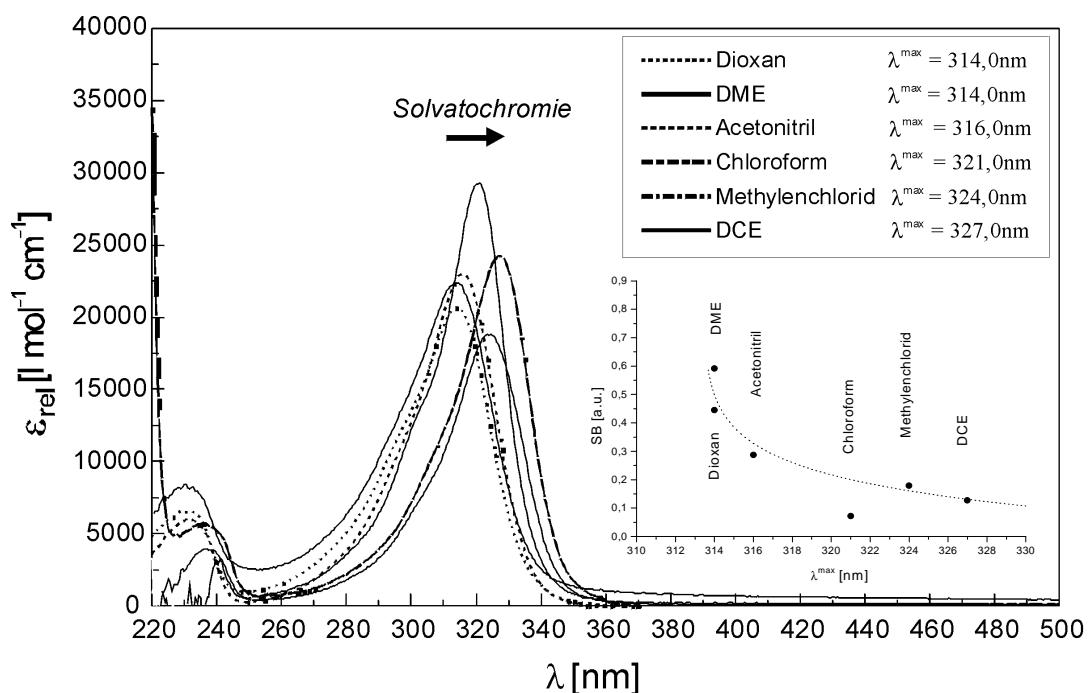


Abb. 6: Absorptionsspektren des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphates (**7**) in verschiedenen LSM (lösungsmittelkorrigiert) zeigen Solvatochromie (SB-Werte aus Tab. 3)

## 2.2. Löslichkeit und Lipophilie

Die Anwendung der DS als Fotoinitiatoren in unpolaren Medien wie Vinylether- bzw. Epoxidformulierungen setzt eine ausreichend gute Löslichkeit in solchen LSM mit  $\epsilon_{\text{rel}} < 7$  voraus. Der Einfluß verschiedener einfacher Substituenten auf die Löslichkeit in organischen LSM

zeigte einen vorteilhaften Einfluß von n-Alkylketten [32]. Aus Gründen der günstigeren Absorptionsverhältnisse 4-alkyloxysubstituierter Verbindungen mußte die Eigenschaftsvariation auf Veränderungen an solchen Substituenten beschränkt werden. Von diesen Verbindungen ist eine hohe Thermostabilität und ein niedriges Reduktionspotential bekannt [23, 24]. Zunächst wurde der Einfluß einer Kettenverlängerung untersucht. In der Abb. 7 ist die spektroskopisch ermittelte Sättigungskonzentration in einem sehr unpolaren Gemische aus HMDS/DME (100:1) bei unterschiedlicher Länge der n-Alkylkette am Ethersubstituenten dargestellt. Als LSM wurde ein Siloxan-System gewählt, weil die Fotopolymerisation auch in Siliconsystemen untersucht werden sollte. Die Messungen zeigten einen deutlichen Einfluß der n-Alkylkettenlänge auf die Löslichkeit. Während eine Methoxygruppe keine meßbare Löslichkeit bewirkte, konnte durch einen Hexylrest bereits eine geringe Löslichkeit mit  $c^{\max} > 10^{-7}$  M festgestellt werden. Erst die weitere Verlängerung zum Octadecylrest bewirkte eine deutliche Zunahme der Sättigungskonzentration auf  $c^{\max} \approx 6 \cdot 10^{-6}$  M.

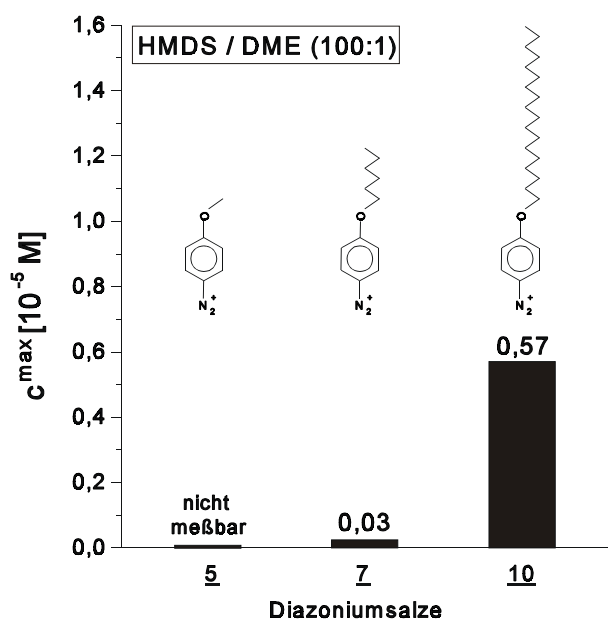


Abb. 7: Sättigungskonzentrationen  $c^{\max}$  von DS bei unterschiedlichen Längen der n-Alkylketten (LSM: HMDS / DME im Verhältnis 100:1)

Zur Steigerung der lipophilen Eigenschaften sollten zwei n-Alkyloxysubstituenten in 2- und 4-Position eingebaut werden. Eine regioselektive Synthesevariante [59] ermöglichte die Herstellung ohne Verunreinigungen durch das gelbe 2,6-Produkt. Bei der sterisch anspruchsvollen Reaktion, die wahrscheinlich über ein DIELS-ALDER-Produkt verläuft, führte die Verwendung

größerer Substituenten schnell zu Problemen. Eine Kettenverlängerung der Alkylketten gelang nur bis zum DS (4) mit 2,4-Ethyloxygruppen. Butylreste verhinderten bereits einen vollständigen Umsatz, der zum Umgehen der unmöglichen Trennung vom Edukt nötig war. Die Strategie mußte deshalb geändert werden. Synthetische Schwierigkeiten standen auch der Herstellung von 2,4,6-Alkyloxyprodukten im Wege. Auf der Suche nach alternativen Variationen wurden verschiedene DS untersucht, die jedoch die Absorptionsanforderungen nicht erfüllen konnten (15, 17, 18), zu geringe Thermostabilität zeigten (13) oder völlig unlöslich waren (15, 16).

Eine Lösung des Problems versprach die gezielte Unterstützung der schwachen Wechselwirkungen zwischen DS und unpolarem LSM. Ein LSM besitzt die Fähigkeit in die Zwischenräume des Ionenkristalls einzudringen, durch elektrostatische Kräfte selbst mit dessen Bausteinen in Wechselwirkung zu treten und dadurch die Kräfte zwischen Anionen und Kationen zu schwächen bis sich letztlich eine Solvathülle um die elektrisch geladenen Partner ausgebildet hat, die sie gegeneinander abschirmt. Diese mechanistische Betrachtungsweise läßt zwei Konsequenzen erkennen. Zum Einen kann Löslichkeit nur dann erreicht werden, wenn die Wechselwirkung mit den LSM-Molekülen eine wirksame Konkurrenz zur starken Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen darstellen kann (spezifische Solvation). Zum Anderen wirken die Solvensmoleküle auf die Elektronendichteverteilung im geladenen Molekül ein. Die Nucleophilie des LSM beeinflußt die Lage der Orbitale im DS und damit die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, das Reduktionspotential, die Thermolysegeschwindigkeit, usw. Die Dielektrizitätskonstante läßt eine makroskopische Einschätzung der Polarität des Moleküls zu und damit Aussagen zu den Lösungseigenschaften. Als Maß für die Stärke der elektronischen Wirkung auf das Ion sind jedoch die Donorzahlen (oder Akzeptorzahlen) von größerer Aussagekraft. Die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden (DN/AN-Werte [60],  $D_s$ -Werte [61], SB-Werte [62], ...) erschweren eine einheitliche Betrachtung. Von der Polarität des LSM und den geometrischen Ausmaßen des hydrophoben Teils der ionischen Verbindung wird auch die Ausbildung von Mizellen oder andern dynamischen Anordnungen bestimmt. Diese Zusammenhänge wurden tiefgreifend in einer Arbeit von ISRAELACHVILI [63] behandelt. Der lipophile Teil der Tensidstruktur befindet sich dabei in Abhängigkeit von der LSM-Polarität im Kern der Mizelle oder trennt den polaren Teil vom unpolaren LSM in einer inversen Mizelle. Die Ausbildung solcher räumlichen Strukturen kann Auswirkungen auf die Umgebung des reaktiven Zentrums haben und damit seine Reaktionen drastisch beeinflussen [25, 33]. Das Umgebungs-

medium der Reaktion entspricht in diesem Fall nicht mehr dem ‐Lösungsmittel‐ und es kommt zur Schaffung von Mikroreaktionsräumen. Eine ähnliche Wirkung ist durch die spezifische Solvatisierung von Kationen mit Kronenethern bekannt [21, 32]. Solche Aggregate sind für eine effiziente Initiierung ungünstig und sollten deshalb vermieden werden.

Die Abb. 8 verdeutlicht die Vorstellungen zur Veränderung der Kräfteverhältnisse im Sinne einer besseren Löslichkeit. Gelingt es die Kräfte zwischen LSM und lipophilem Molekülteil zu einer wirksamen Konkurrenz anwachsen zu lassen, so kann die ionische Wechselwirkung überwunden werden. Während die VAN-DER-WAALS-Kräfte und die Knäuelstruktur von langen Alkanen genügen, um die Löslichkeit in organischen LSM zu steigern, können sie in unpolaren Siloxan-Ether-Mischungen kaum zur Solvataion beitragen. Um die Kräfteverhältnisse zu ändern, müssen elektronisch wirksame Heteroatome bzw. lösungsmittelähnliche Gruppen eingebaut werden.

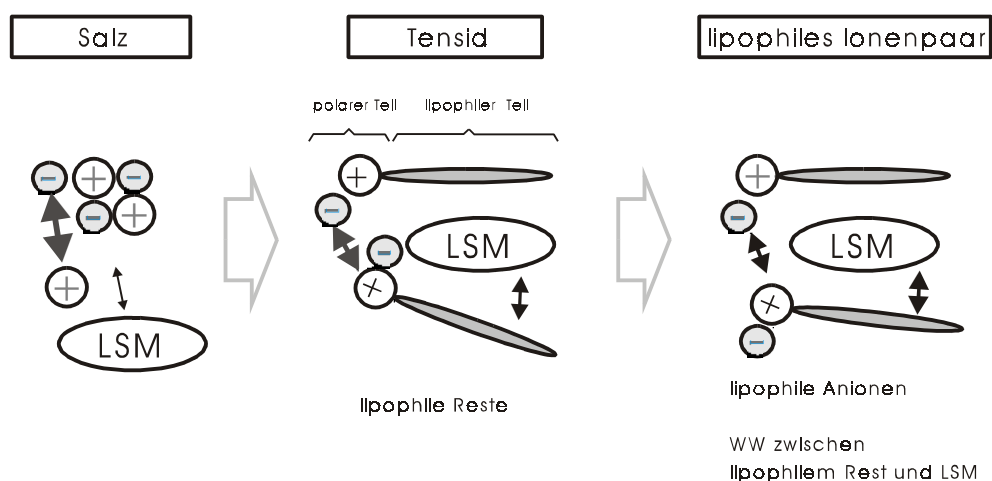


Abb. 8: Veränderung des Kräfteverhältnisses zwischen Ionen und lipophilem Teil eines Tensidmoleküls mit dem LSM durch größere Anionen und stärkere Kräfte zwischen Kation und LSM-Molekül

Der Alkyloxysubstituent im DS wurde deshalb durch Glycol- (21, 22) und Siloxanstrukturen (23, 24) modifiziert. Durch ihre Ähnlichkeit zum siloxanhaltigen LSM sollten sie untereinander in Wechselwirkung treten können. Die Abb. 9 zeigt die beste Löslichkeit des siloxansubstituierten Vertreters (23). Ihm folgt mit deutlich schlechterer Löslichkeit der Phenyloxyethylether (22) ähnlich dem Ethyloxyethylether (21). Der zweite siloxansubstituierte Vertreter (24) lässt sich nur schwer einordnen, da bei seiner Synthese nach der  $^1\text{H-NMR}$  ein Teil der Siloxangruppe durch Equilibrierung verloren ging. Die Löslichkeit des Produktes ist vergleichbar mit den beiden etherhaltigen DS 21 bzw. 22.



Der Ethyloxyethylether (21) und der Hexylether (7) sind in ihrer Kettenlänge vergleichbar und zeigten die bessere Löslichkeit der etherhaltigen Kette mit einer Sättigungskonzentration von  $9 \cdot 10^{-7}$  M gegenüber  $3 \cdot 10^{-7}$  M. Beim Vergleich der Alkanketten konnte ein offensichtlicher Einfluß der Größe des lipophilen Substituenten festgestellt werden. Der um wenige Kohlenstoffeinheiten erweiterte aromatische Ether (22) zeigt mit  $c^{\max} = 1,5 \cdot 10^{-6}$  M ebenfalls etwas bessere Löslichkeit als der Alkanvertreter (21). Der Einfluß seines  $\pi$ -Systems kann in dieser Reihe nicht eingeschätzt werden. Mit der größten Kettenlänge bewirkt der n-Octadecylrest eine größere Sättigungskonzentration mit  $c^{\max} \approx 6 \cdot 10^{-6}$  M. Obwohl das Siloxanderivat (23) einen etwas kleineren Substituenten trägt, verdoppelt er nahezu die Löslichkeit auf  $c^{\max} = 1 \cdot 10^{-5}$  M. Im Gegensatz zu den anderen Salzen zeigte es selbst im reinen Siloxan (HMDS) eine Löslichkeit mit  $c^{\max} = 7 \cdot 10^{-6}$  M.

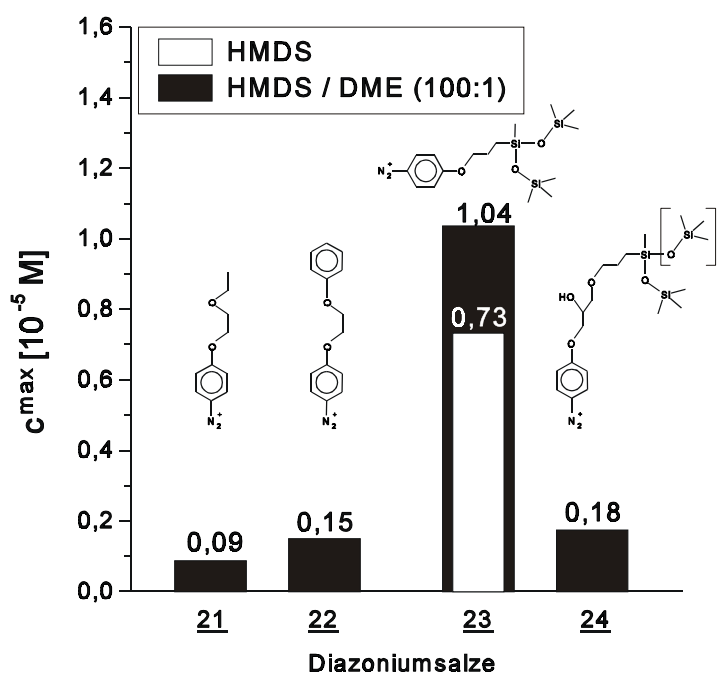


Abb. 9: Sättigungskonzentrationen  $c^{\max}$  von DS mit glycol- bzw. siloxanmodifizierten Alkylgruppen (LSM: HMDS, HMDS / DME im Verhältnis 100:1)

Diese Beobachtungen bestätigen die Richtigkeit der Überlegungen zur Löslichkeitsverbesserung. Die im lipophilen Substituenten enthaltenen Sauerstoffatome können als Elektronenpaardonatoren die Wechselwirkung mit dem Siloxan verstärken (freie d-Orbitale des Si). Den größten Effekt erzielten jedoch lösungsmittelleigene Siloxangruppen. Erstaunlich groß ist der Einfluß der Kettenlänge des Substituenten.

Ein anderes Konzept zur Erhöhung der Löslichkeit zielte auf die Senkung der Gitterenergie durch eine Veränderung des Anions ab. Die Steigerung der Lipophilie steht im Zusammenhang mit einer Vergrößerung ihres Radius. Die Auswahl weniger nucleophiler Anionen ist auch vorteilhaft für das Kettenwachstum bei der Polymerisation. Die Vermeidung einer radikalischen Zersetzung des Salzes setzt ein großes Oxidationspotential der Anionen voraus, weshalb sich nur komplexe, fluorierte Anionen eignen. Zum Vergleich wurde das 4-Hexyloxybenzoldiazoniumkation mit 4 verschiedenen wenig nucleophilen Anionen kombiniert. Zur Untersuchung wurden die Anionen Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat und das perfluorierte Tetraphenylboranat ausgewählt. Das nicht fluorierte Tetraphenylboranat konnte wegen seiner leichten Oxidierbarkeit nicht zum Vergleich untersucht werden. Die Licht- und Wärmeempfindlichkeit [64] des Salzes gestattete keine Untersuchung. Die erreichten Sättigungskonzentrationen in HMDS/DME (100:1) sind in der Abb. 10 zusammengestellt.

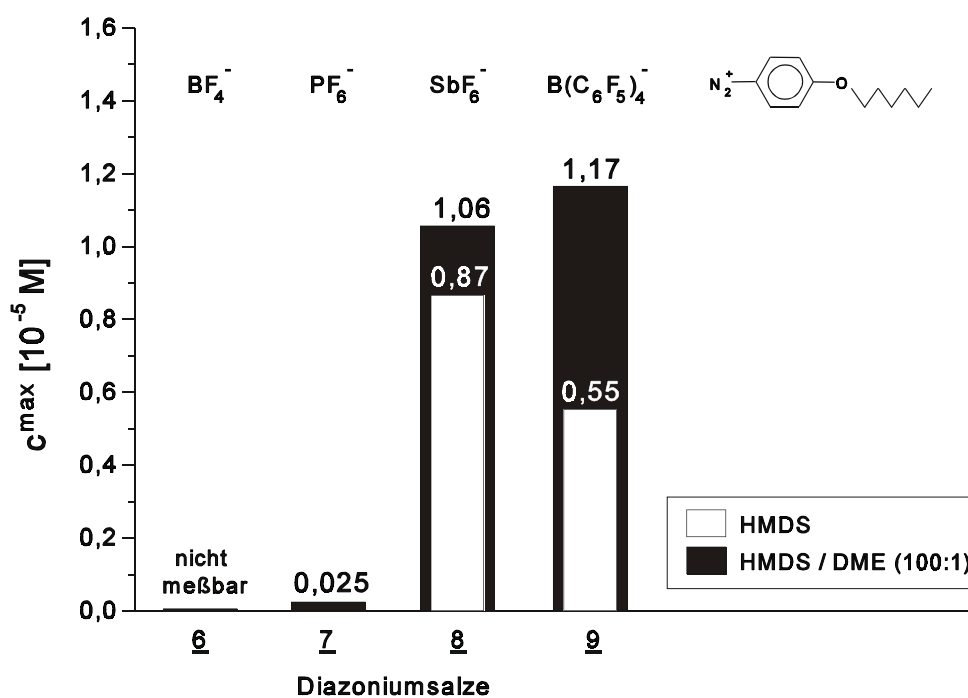


Abb. 10: Sättigungskonzentrationen  $c^{\max}$  von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalzen mit verschiedenen Anionen (LSM: HMDS, HMDS / DME im Verhältnis 100:1)

Die durch lipophile Substituenten erreichten Löslichkeiten konnten auch durch Variation der Anionengröße erzielt und sogar übertroffen werden. Kleine Anionen wie  $\text{BF}_4^-$  bewirken geringere Löslichkeit des Salzes im Siloxan/Ether-Gemisch. Mit steigender Anionengröße nimmt zwischen  $\text{PF}_6^-$  ( $r = 1,6 \text{ \AA}$ ) und  $\text{SbF}_6^-$  ( $r = 2,0 \text{ \AA}$ ) die Löslichkeit stark zu. Dabei wurde zwischen

den beiden Salzen 7 und 8 ein enormer Sprung (30fach) in der Sättigungskonzentration von  $3 \cdot 10^{-7}$  M auf  $1 \cdot 10^{-5}$  M gefunden. Die weitere Steigerung des Radius mit dem Tetra-(pentafluorphenyl)-borat  $B(C_6F_5)_4^-$  auf  $r \approx 5,9$  Å führte dagegen nicht zu einem weiteren wesentlichen Anstieg der Löslichkeit. Im Gemisch HMDS/DME wird die Sättigung mit nur  $c^{\max} = 1,2 \cdot 10^{-5}$  M erreicht. Offenbar verhindert die ansteigende Molmasse von  $M = 441$  g·mol<sup>-1</sup> (8) auf  $M = 884,3$  g·mol<sup>-1</sup> (9) eine bessere Löslichkeit der Salze. Die beiden größten Anionen führten sogar zu einer Löslichkeit im reinen Siloxan, wobei das  $SbF_6^-$  (8) mit  $c^{\max} = 9 \cdot 10^{-6}$  M eine größere Konzentration gegenüber dem schwereren  $B(C_6F_5)_4^-$  mit  $c^{\max} = 6 \cdot 10^{-6}$  M erreichte. Die Betrachtung der Verhältnisse in reinem Siloxan machte besonders deutlich, daß die Löslichkeit im Silikonöl sehr wirkungsvoll durch die Verwendung lipophiler Anionen erzielt wird. Die Messungen zu den Löslichkeitseigenschaften wurden spektroskopisch durchgeführt und sind in der Abb. 11 in einem Gemisch von HMDS / DME (100:1) und in Abb. 12 in reinem HMDS dargestellt.

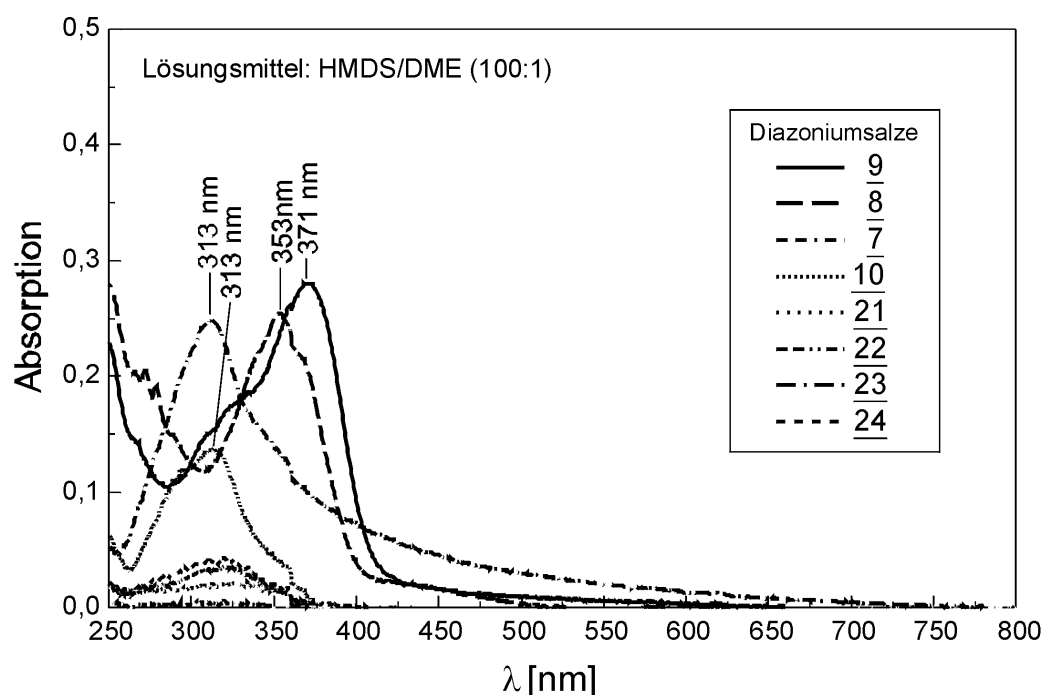


Abb. 11: UV-Absorptionsspektren von Diazoniumsalzen in Siloxan / Ether (100:1)

Das UV-Absorptionsspektrum zeigt im Silikonöl einen stark bathochromen Shift gegenüber stärker polaren LSM (vgl. Abb. 6), der auch vom Anion abhängig ist. Während die Salze mit abnehmender Nucleophilie des Anions (7, 8, 9) ein längerwellig verschobenes Absorptions-

maximum besitzen, trat eine zunehmend steilere Absorptionsflanke auf. Die weit auslaufende Flanke kann einer stärkeren Wechselwirkung der Ionen ( $\text{SbF}_6^-$ ) und der Bildung von Ionenpaaren ( $\text{PF}_6^-$ ) zugeordnet werden. Die IR-Untersuchungen in Lösung bestätigen diese Interpretation. Die bessere Löslichkeit der Tensidkationen mit nucleophilerem Anion einerseits und der Kationen mit weniger nucleophilen Anionen andererseits hat offenbar unterschiedliche Ursachen. Größere Anionen dissoziieren leichter und bilden echte Lösungen, während kleinere Anionen zur Aggregation mit dem Kation neigen und die Löslichkeit durch Kräfte zwischen LSM und den lipophilen Gruppen des Kations als Ionenpaar erreicht werden muß.

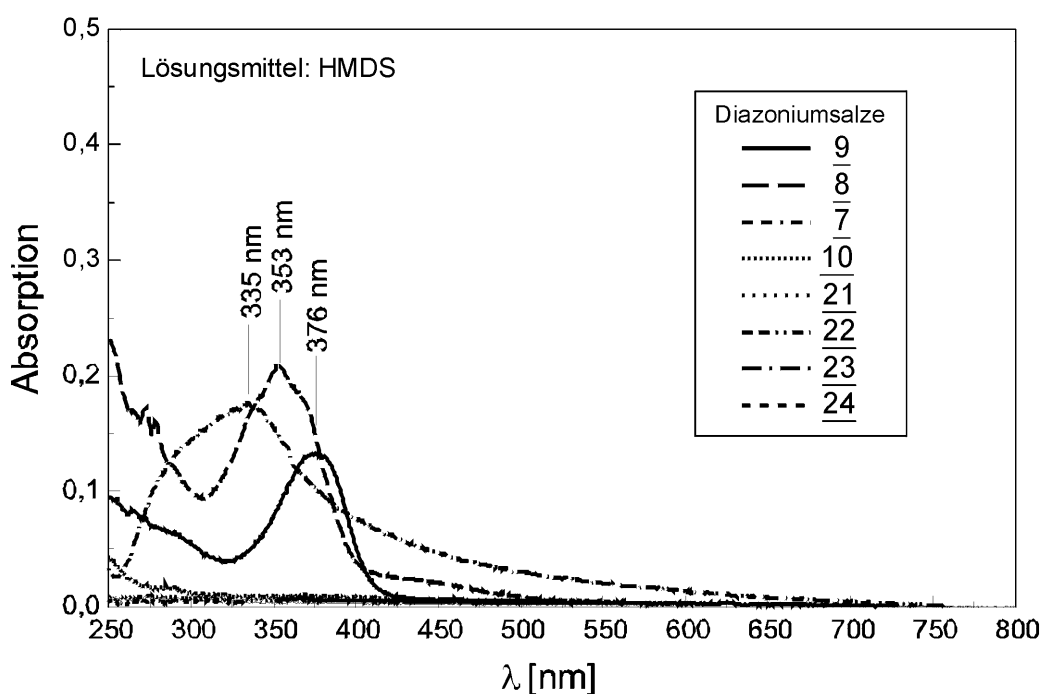


Abb. 12: UV-Absorptionsspektren von Diazoniumsalzen in Siloxan

Insgesamt zeigten sich die folgenden Resultate: Durch lösungsmittelähnliche, unpolare Substituenten (Glycol- und Siloxangruppen) und durch große Anionen konnten Diazoniumsalze in LSM sehr geringer Polarität gelöst werden. Mit Trisiloxansubstituent bzw.  $\text{SbF}_6^-$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  konnten im reinen Siloxan Konzentrationen um  $10^{-5}$  M erreicht werden. Mit steigenden Donoreigenschaften des LSM (Anteil Ether im Siloxan) stieg die Löslichkeit schnell an und auch die alkyethersubstituierten Salze erreichen damit vergleichbare Sättigungskonzentrationen.

## 2.3. Thermostabilität in Lösung

Zur Untersuchung der Thermostabilitäten wurde die Absorptionsabnahme der Diazoniumsalze in den jeweiligen LSM gemessen. Die Beobachtung des gesamten Absorptionsbereiches erlaubte dabei das Erkennen auftretender Folge- oder Parallelreaktionen die zu spektroskopisch nachweisbaren Produkten führen.

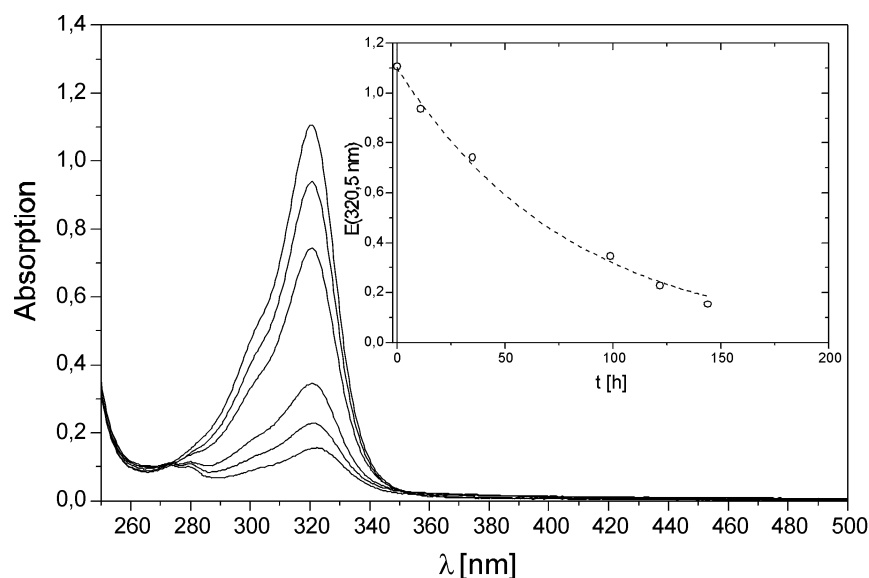


Abb. 13: Spektren und Absorptions-Zeit-Verlauf während der Thermolyse von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) in Chloroform ( $c_{DS} = 3,77 \cdot 10^{-5}$  M;  $\vartheta = 40$  °C)

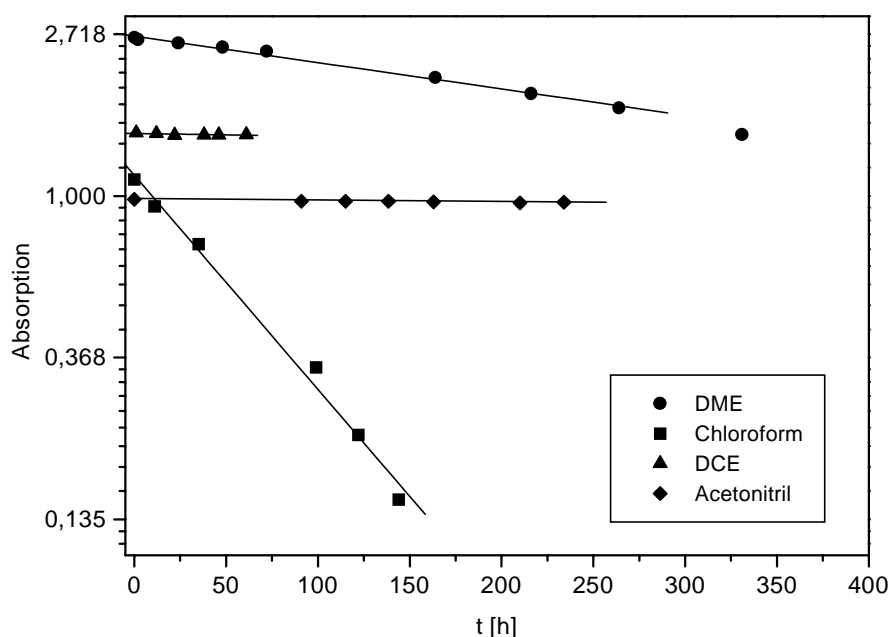


Abb. 14: Linearisiertes Zeitverhalten der Absorption des DS 7 bei der Thermolyse in verschiedenen LSM (logarithmische Ordinatenachse;  $c_{DS} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  M;  $\vartheta = 40$  °C)

Die Abb. 13 zeigt eine typische Spektrenschar und den Absorptions-Zeit-Verlauf der Thermolyse des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphates (7) in Chloroform. In Abb. 14 ist die linearisierte Auftragung nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung für verschiedene LSM dargestellt. Erst nach langen Reaktionszeiten bzw. größeren Umsätzen traten Abweichungen vom linearen Verhalten auf. Sie sind vor allem für die untersuchten Ether signifikant. Die Ursache liegt vermutlich im Ablauf einer Radikalkettenreaktion, die nach dem Verbrauch des im System gelösten Sauerstoff nicht mehr inhibiert wird.

Die Absorption kann nur als konzentrationsproportionale Größe benutzt werden, wenn Edukt und Produkt nicht bei den gleichen Wellenlängen absorbieren. Unter den Bedingungen einer Konkurrenzabsorption kann jedoch bei einer einfachen Reaktion  $A \rightarrow B$  auf die Konzentrationen der Einzelkomponenten geschlossen werden. Auf der Grundlage des Absorptionsgesetzes von LAMBERT und BEER müssen dazu die Ausgangskonzentration und die molaren Absorptionskoeffizienten bekannt sein. Um die Gesetzmäßigkeit anzuwenden, muß zunächst ihre Gültigkeit überprüft werden. Der Fall einer einheitlichen Reaktion erfüllt diese Bedingungen, denn es dürfen keine anderen Substanzen außer Edukt und Produkt in ihrer zeitlichen Konzentrationsänderung im gleichen Meßbereich spektroskopisch erfassbar sein.

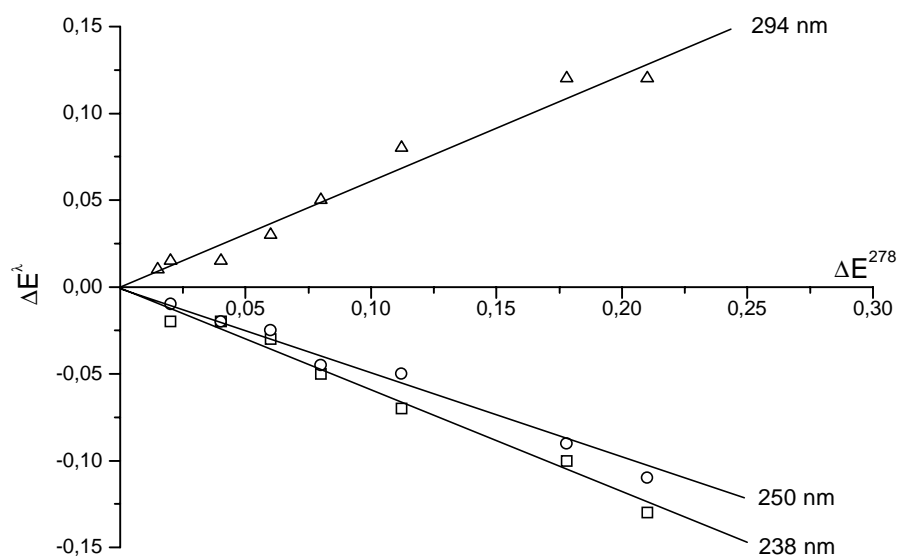


Abb. 15: ED-Diagramm des 4-Methylbenzoldiazoniumhexafluoroantimonates in Acetonitril [56] ( $c_{DS} = 6,11 \cdot 10^{-5}$  M;  $\vartheta = 64$  °C)

Eine Überprüfung kann mit einem ED-Diagramm erfolgen (Abb. 15). Ein linearer Zusammenhang der Absorptionsdifferenzen verschiedener Wellenlängen bewies zusammen mit den

isosbestischen Punkten die einheitliche Reaktion [56]. Isosbestische Punkte konnten jedoch nur in Acetonitril oder in salzsaurer wässriger Lösung gefunden werden, weil die kürzerwelligen Produktabsorptionen in den Ethern und CKW weitgehend vom LSM überdeckt werden.

$$E_{\text{ges}} = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot d + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot d \quad (11)$$

$$E_{\text{ges}} = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot d + \varepsilon_2 \cdot (c_0 - c_1) \cdot d \quad (12)$$

$$E_{\text{ges}} = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot d + \varepsilon_2 \cdot c_0 \cdot d - \varepsilon_2 \cdot c_1 \cdot d \quad (13)$$

$$E_{\text{ges}} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot c_1 \cdot d + \varepsilon_2 \cdot c_0 \cdot d \quad (14)$$

$$c_1 = \frac{E_{\text{ges}} - \varepsilon_2 \cdot c_0 \cdot d}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot d} \quad (15)$$

$E_{\text{ges}}$  - gemessene Absorption als summarische Größe der Absorptionen von Diazoniumsalz und Zersetzungsprodukt;  $c_1, c_2$  - Konzentrationen von Edukt (1) und Produkt (2);  $c_0$  - Anfangskonzentration des unzersetzten Eduktes (1);  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  - molare Absorptionskoeffizienten von Edukt (1) und Produkt (2);  $d$  - Dicke der Küvette

Die beobachtete Absorption ist nach Gl. (11) die summarische Größe vom DS und seines Thermolyseproduktes. Aus der Summe beider Absorptionen kann die Konzentration des DS nach Gl. (15) aus der Gesamtabsorption berechnet werden. Die Berechnung setzt die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten von Ausgangsstoff und Endprodukt voraus. Sie sind durch die spektroskopische Absorptionsmessung des unzersetzten Salzes ( $t = 0$ ) und nach vollständiger Zersetzung ( $t \rightarrow \infty$ ) zugänglich. Problematisch wird ihre Bestimmung bei thermisch sehr instabilen oder sehr stabilen Verbindungen.

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (16)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (17)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k \cdot t \quad (18)$$

$$E_{\text{ges}}^\lambda = E_{\text{DS}}^\lambda \cdot e^{-k \cdot t} + E_{\text{Prod}}^\lambda \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (19)$$

$c$  - Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ ;  $c_0$  - Anfangskonzentration zum Zeitpunkt  $t_0$ ;  $k$  - Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Temperatur;  $t$  - Zeit;  $E_{\text{ges}}^\lambda$  - gemessene Gesamtabsorption bei vorgegebener Wellenlänge;  $E_{\text{DS}}^\lambda$  - Absorption des reinen Diazoniumsalzes bei vorgegebener Wellenlänge;  $E_{\text{Prod}}^\lambda$  - Absorption des reinen Produktes bei vorgegebener Wellenlänge

Aus dem vorliegenden Fall einer Reaktion 1. Ordnung folgt das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz nach Gl. (16). Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird das integrierte Zeitgesetz Gl. (17) linearisiert nach Gl. (18) aufgetragen und die Parameter  $c_0$  und  $k$  mit Hilfe der linearen

Regression bestimmt. Da die Absorption des Eduktes im Verlauf der Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit abnimmt, wie die Absorption des Produktes wächst, kann die Gesamtabsorption zu jedem Zeitpunkt durch die Summe ihrer Einzelabsorptionen nach Gl. (19) beschrieben werden ( $E_{DS}^\lambda = E_{ges}^\lambda(t=0)$ ;  $E_{Prod}^\lambda = E_{ges}^\lambda(t=\infty)$ ). Durch eine nichtlineare Regression konnten die drei unbekannt Parameter  $E_{DS}^\lambda$ ,  $E_{Prod}^\lambda$  und  $k$  der biexponentiellen Gleichung bestimmt werden.

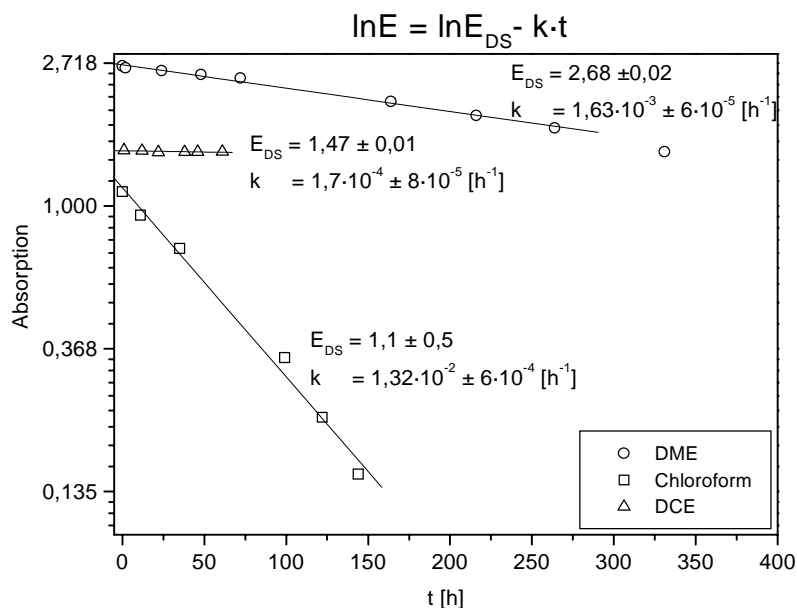


Abb. 16: Logarithmische Auftragung der Absorption nach dem linearisierten Zeitgesetz 1.Ordnung in drei LSM (4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (Z);  $c_{DS} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  M;  $\vartheta = 40$  °C)

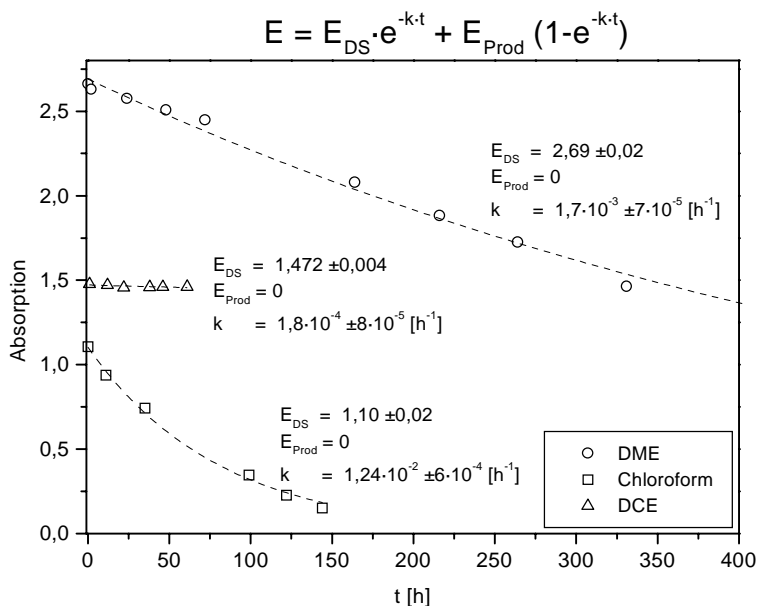


Abb. 17: Biexponentielle Auswertung der Thermolyse nach einem Zeitgesetz 1.Ordnung in drei LSM (4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (Z);  $c_{DS} \approx 4 \cdot 10^{-5}$  M;  $\vartheta = 40$  °C)



Um grundsätzliche Fehler zu vermeiden, wurden die Resultate dieser Methode mit den Ergebnissen der linearen Regression verglichen. Die auf verschiedene Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind nahezu identisch. Bedingt durch die drei unbekannt Parameter ist die Anpassung der Funktion (19) wie in der Abb. 17 mit einer entsprechenden Ungenauigkeit verbunden, wenn die Meßpunkte nicht über einen ausreichend großen Umsatz verfügbar sind. Da bei der linearen Auftragung nach Abb. 16 die notwendige Bestimmung des Reaktionsendes nicht in jedem Fall gewährleistet werden kann, tritt hier ein ähnlich großer Fehler auf. Andererseits kann bei schnellen Thermolysen am Beginn der Messung nur schwer eine unzersetzte Probe garantiert werden, denn vor Beginn der Messung muß erst die Thermolysetemperatur eingestellt werden. Lange Reaktionszeiten können durch zusätzliche Reaktionen mit entstandenen Produkten die Kinetik verändern und zu anderen Endprodukten führen, weshalb die Auswertung fehlerhaft wäre. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte deshalb einheitlich durch die nichtlineare Anpassung des Funktionsverlaufes an die Meßwerte.

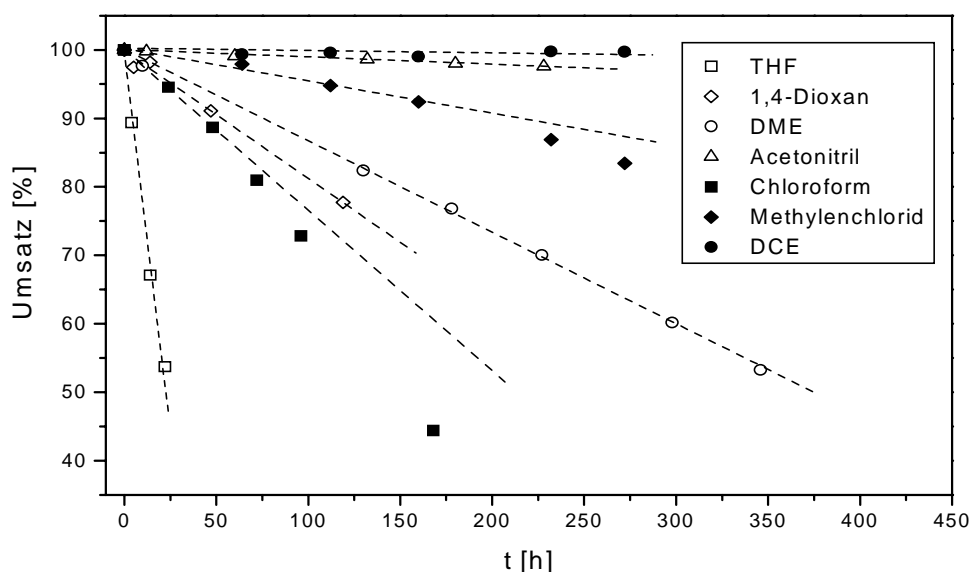


Abb. 18: Umsatz-Zeit-Abhängigkeit von 4-(2-Ethoxyethoxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (21) in verschiedenen LSM

Die Umsatz-Zeit-Kurven in der Abb. 18 zeigen die unerwartet großen Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten für das gleiche DS (21) in den unterschiedlichen LSM. Dieses Verhalten kann nur durch die Teilnahme des LSM an der Reaktion erklärt werden. Diese Interpretation wird durch die Untersuchungen von ZOLLINGER [40] unterstützt. Seine Untersu-

chungen mit aromatischen Nucleophilen wiesen für die thermische Reaktion der DS auf eine Kinetik 2. Ordnung hin. Die Bildung von Produkten einer nucleophilen Substitution nach  $S_N2$  mit dem LSM würde die Analogie zu den ionischen Reaktionen der Aromaten unterstützen.

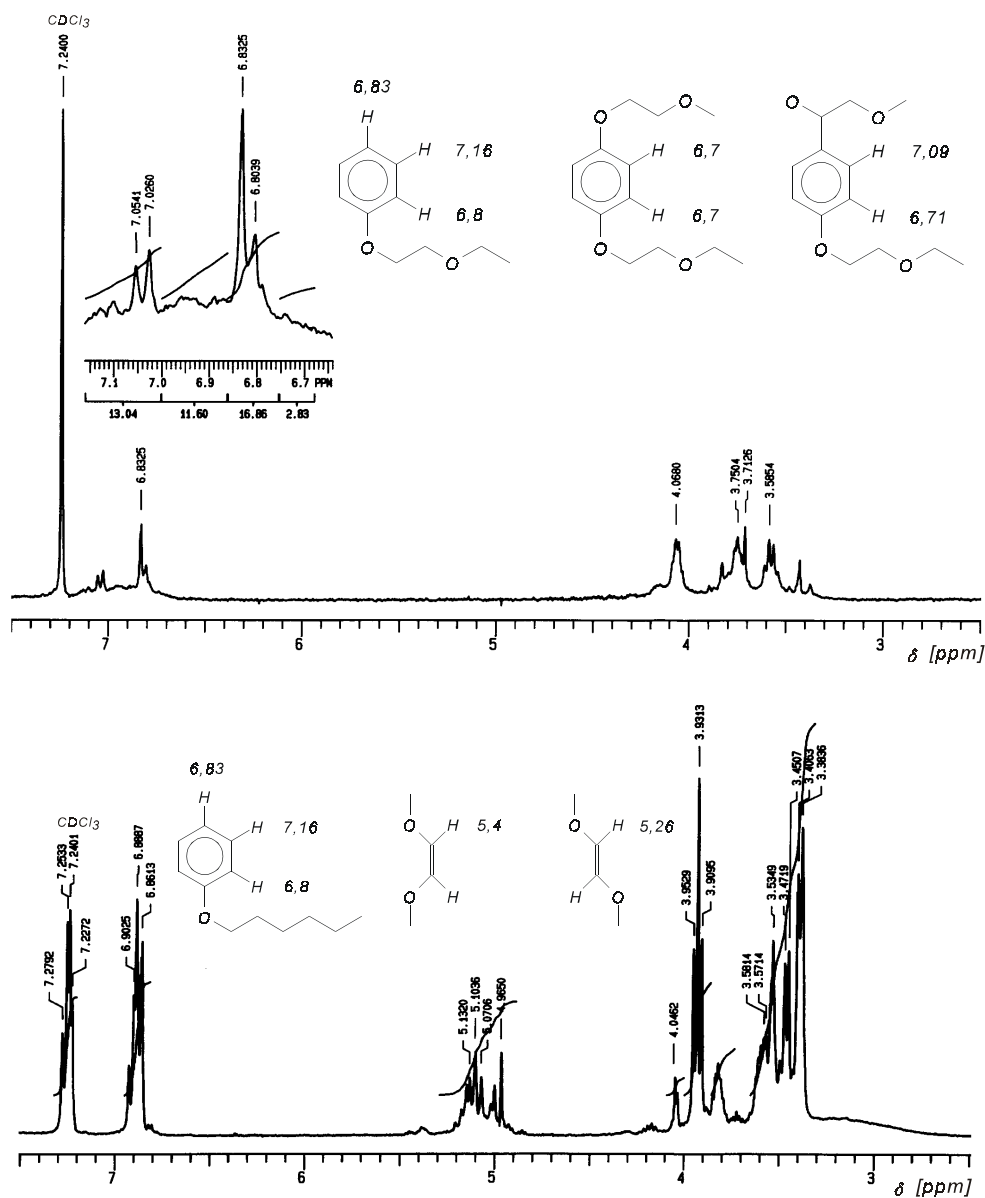
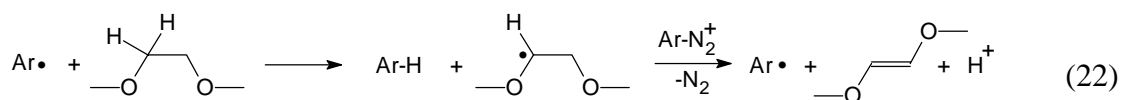
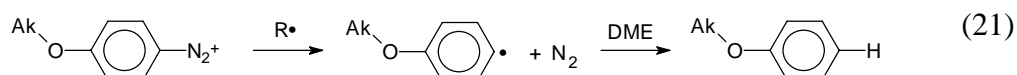
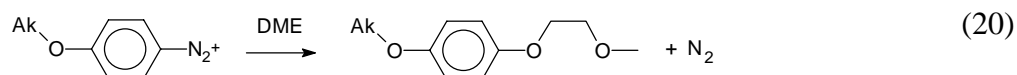


Abb. 19:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Solvolyseprodukte von 4-(2-Ethoxyethoxy)- (**21**) und 4-Hexyloxybenzodiazoniumhexafluorophosphat (**7**) in DME mit Angabe möglicher Produkte

Die Reaktionsprodukte der Thermolysereaktionen des 4-(2-Ethoxyethoxy)- (**21**) und 4-Hexyloxybenzodiazoniumhexafluorophosphates (**7**) wurden mit NMR, GC-MS und HPLC-MS untersucht. In der Abb. 19 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Produktgemische angegeben. Zum Vergleich sind die theoretisch erwarteten Positionen für mögliche Produkte enthalten, die durch MS bestätigt werden konnten. Die Messungen und Interpretationen wurden durch die Säureemp-

findlichkeit der stationären Phasen und die Überlagerung von NMR-Signalen mit weiteren Produkten erschwert, weshalb oft nur das Hauptprodukt eindeutig identifiziert wurde. Die GC-MS-Analysen zeigten als Produkte in DME die Molmassen des Phenylethers mit dem LSM nach Gl. (20) unter Verlust einer Methylgruppe und des Reduktionsproduktes nach Gl. (21).



Das Verhältnis zwischen beiden schwankte zwischen unterschiedlichen Messungen stark, wobei das ionische Produkt auch als Hauptprodukt entstehen konnte. Mit einer stärkeren Bildung des Reduktionsproduktes (GC-MS: 178 (MP)) konnte im  $^1\text{H-NMR}$  auch die Bildung eines Olefins nach Gl. (22) beobachtet werden. Die Signale bei der chemischen Verschiebung um 5,1 ppm können dem E-Eliminierungsprodukt ( $\delta_{\text{ber}} = 5,26$  ppm) des LSM und geringen Mengen Z-Produkt ( $\delta_{\text{ber}} = 5,4$  ppm) zugeordnet werden.

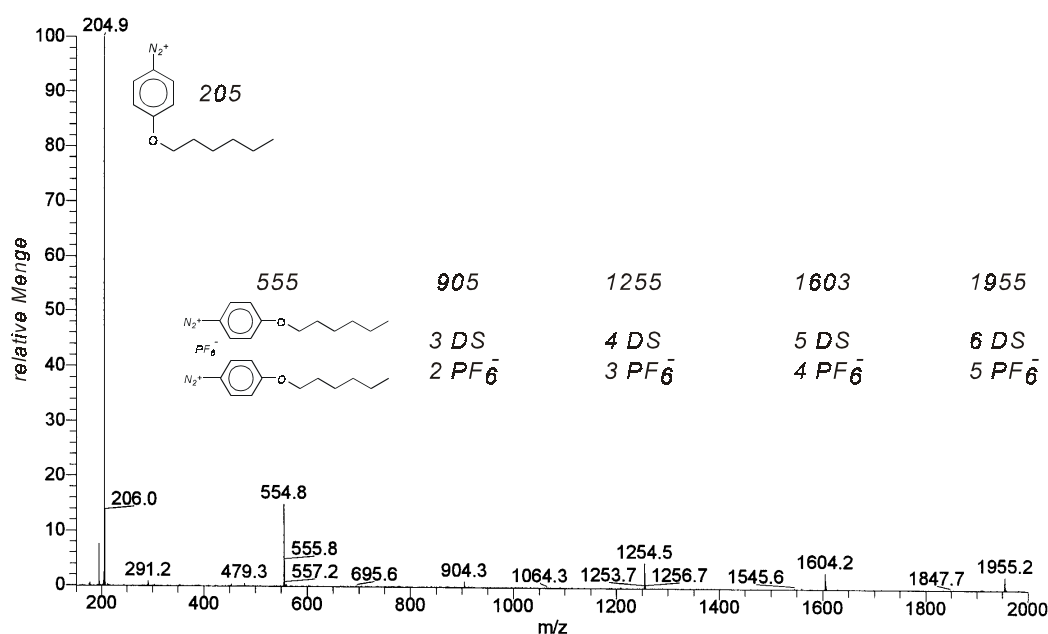
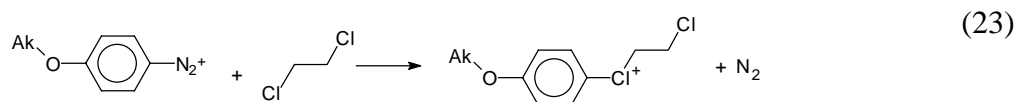


Abb. 20: Massenspektrum nach Bestrahlung (Xenon-Blitzlampe) einer Lösung von 4-Hexyloxybenzodiazoniumhexafluorophosphat ( $10^{-4}$  M) in DCE

Die Reaktionen in CKW (außer  $\text{CHCl}_3$ ) verliefen langsam und mußten zum Erreichen nennenswerter Umsätze in den siedenden LSM über größere Zeiträume (bis zu einem Monat) ablaufen. Dabei wurden keine vollständigen Umsätze erreicht und die Anzahl der Reaktionsprodukte nahm durch Folgereaktionen mit den primären Produkten erheblich zu. Die Analyse der Produktgemische erfolgte mit einer HPLC-MS-Kopplung. Die Reaktionen des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphates (7) in DCE und Chloroform wurden genauer untersucht. Das nicht umgesetzte DS bewies unter den Meßbedingungen eine große Stabilität. Signale vom DS-Kation und bis hin zu größeren Aggregaten mit dem Anion wurden mit abnehmender Intensität gefunden. In der Abb. 20 sind die Signale mit den zugehörigen ionischen Aggregaten bis zur Masse 2000 angegeben.



Unter den registrierten Molmassen wurden solche gefunden, die den analogen Zerfallsprodukten der Diarylchloroniumsalze entsprechen. Diarylhaloniumsalze werden durch Reaktion von Diazoniumsalzen mit Halogenaromaten gebildet [65]. Analog ist die Bildung von Arylalkylchloroniumsalzen mit DCE nach Gl. (23) denkbar.

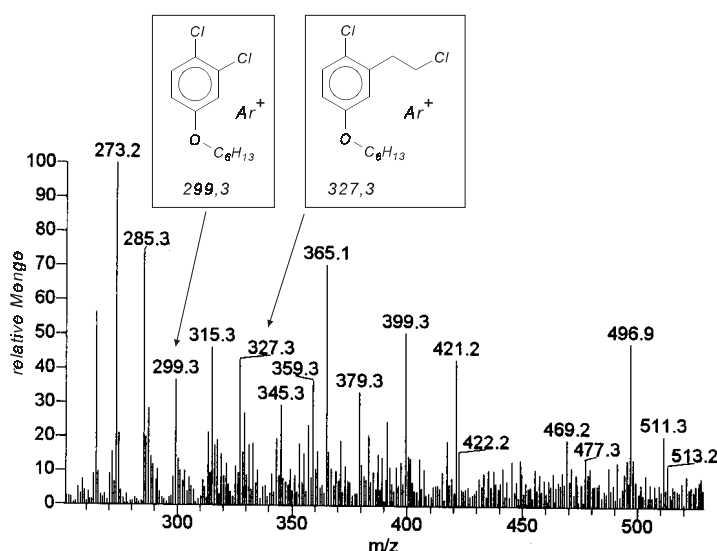


Abb. 21: Massenspektrum der Produkte von DS 7 in DCE die auf zerfallene Chloroniumsalzen hinweisen

Die Hypothese ihrer Bildung wird durch die Beobachtungen der Kurzzeitspektroskopie bestätigt. Arylether mit Chlorethyl- und Chlorsubstituent bzw. zwei Chloratomen sind die erwarteten Produkte ihres Zerfalls [65]. Im Massenspektrogramm der mit Argon ionisierten Moleküle in



gestellt. Eine Einschätzung der LSM-Eigenschaften konnte anhand der Donorzahlen (SB, DN,  $D_s$ ) und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{rel}$  erfolgen. Letztere kennzeichnet die Abschirmung des Ionenpotentials in der Umgebung des Ions durch die Wirkung des LSM. Die Donorzahlen charakterisieren die Stärke der Wechselwirkung mit einem Akzeptor, wie ihn Diazoniumkationen darstellen und geben ein Maß für die Solvationsfähigkeit gegenüber dem Elektrolyten an. Ein gutes LSM für Ionen besitzt eine hohe Dielektrizitätskonstante und eine große Donorzahl (dipolar, aprotisch) und kompensiert mit seiner Elektronendichte die Ladung des Ions in seiner Umgebung weitgehend. Dabei übt es einen entsprechenden elektronischen Einfluß auf das Ion aus, weshalb mit besserer Solvation eine verstärkte Solvolyse erwartet werden kann.

Tabelle 3: Thermolysegeschwindigkeitskonstanten  $k^{40}$  nach 2. Ordnung des DS 7 und DS 21 in einigen wenig polaren LSM bei  $\vartheta = 40$  °C mit Literaturdaten zur Kennzeichnung der Lösungsmittleigenschaften (SB - solvent basicity, DN - solvent donicity,  $D_s$  - donor strength,  $\epsilon_{rel}$  - relative Dielektrizitätskonstante)

LSM	SB [62]	DN [60]	$D_s$ [61]	$\epsilon_{rel}$ [67, 68]	$k_2^{40}(7)$ [ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ ]	$k_2^{40}(21)$ [ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ ]
n-Hexan	0,056			1,89	nicht löslich	nicht löslich
Chloroform	0,071		5	4,8	$9,95 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$
DCE	0,126	0	7		$5,52 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-7}$
Methylenchlorid	0,178		6	9,14	$5,13 \cdot 10^{-6}$	$3,59 \cdot 10^{-5}$
Acetonitril	0,286	14,1	12	37,5	$4,18 \cdot 10^{-6}$	$4,70 \cdot 10^{-6}$
1,4-Dioxan	0,444		18	2,2	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$
Ether	0,562	19,2	12	4,34		
DME		20,0		7,2	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$
THF	0,591	20,0	17			$2,30 \cdot 10^{-3}$

Die Geschwindigkeitskonstanten in der Tab. 3 steigen in der Reihenfolge zunehmender Donorstärke des LSM (Ausnahme Chloroform). Die Donorzahlen sind Abschätzungen aus der Wirkung des LSM als Elektronenpaardonator auf geeignete Substanzen. Die Zuordnung des Basizitätsmaß bzw. der Donorstärke variiert dabei geringfügig, weil die Bestimmungsmethoden (z.B. Messung der Solvatochromie von Farbstoffen) vielfach die Unterscheidung zwischen  $\sigma$ -

oder  $\pi$ -Donatoren nicht zulassen. Die Meßgröße kann dabei aus verschiedenen Gründen von einer gewissen Selektivität geprägt sein. Der Trend steigender Thermolysegeschwindigkeiten mit zunehmender Basizität bzw. Donorzahl des LSM unterstützt die These von einem nucleophilen Reaktionsverlauf am DS.

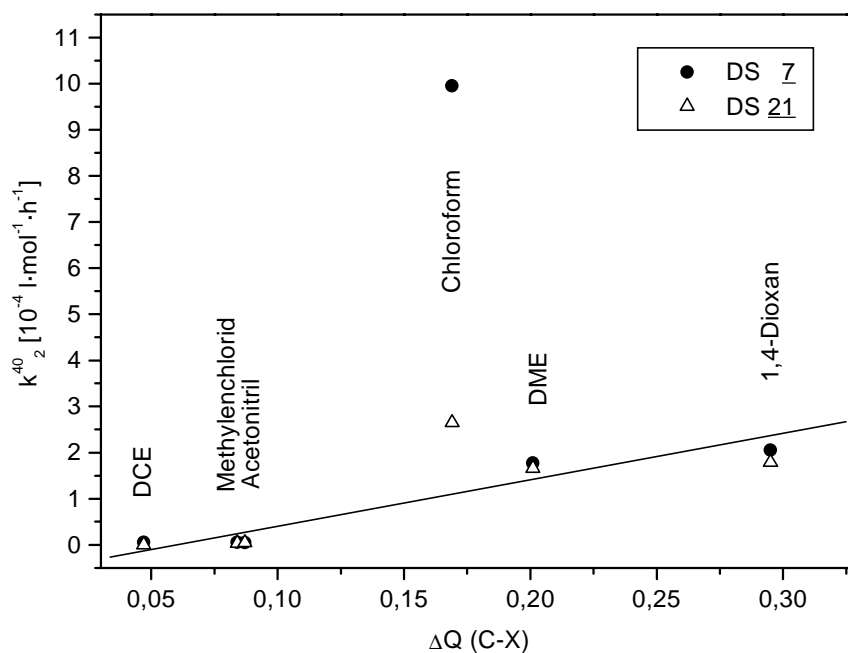


Abb. 23: Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_2^{40}$  (Kinetik 2. Ordnung; 40°C) und der Bindungspolarität  $\Delta Q$  des Substrates (7 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat; 21 4-(2-Ethyloxy-ethoxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat)

Die quantenchemisch (PM3-Methode) ermittelte Bindungspolarität am elektronegativsten Atom des Solvens, dem prädestinierten Reaktionszentrum, scheint zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls geeignet zu sein. Dazu wurden die Ladungsdifferenzen des Sauerstoff-, Stickstoff- oder Chloratoms zum benachbarten Kohlenstoffatom berechnet. Dabei ergab sich nach Abb. 23 eine gute Beschreibung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten durch die Bindungspolaritäten der entsprechenden LSM.

Wie bei der Produktbildung nimmt das Chloroform auch hier eine Ausnahmestellung ein. Unter den reaktionsträgen CKW zeigt es eine ungewöhnlich geringe Thermostabilität der DS. Nach dem nucleophilen Angriff des DS durch das elektronenreiche Chloratom ist im Unterschied zu anderen CKW eine leichte Abgabe des ohnehin schon sehr aciden Protons denkbar. Dabei entsteht das recht stabile Dichlorcarben, ein reaktives Nucleophil, das wiederum mit DS reagieren kann und eine deutlich schnellere Reaktion in diesem LSM erklärt. In jedem Fall ist

für dieses LSM die Abgabe des aciden H-Atoms an die schwachen Basen in der Lösung unter Produktbildung am leichtesten möglich.

Sowohl in Ethern als auch in CKW reagieren DS bevorzugt ionisch. Allerdings kann sich im Ether eine Radikalreaktion (vgl. Gl. (1) und (2)) wegen der schnellen Kettenfortpflanzung offenbar leicht gegenüber der konkurrierenden nucleophilen Reaktion behaupten. Nach unterschiedlichen Umsätzen tritt deshalb ein abweichendes Verhalten von der entsprechenden Reaktionskinetik auf (vgl. Abb. 14). Dabei scheint die Initiierung dieser Reaktion aus der Oxidation durch Luftsauerstoff zu resultieren. Die Bildung von Peroxiden in Ethern beim Stehen an der Luft ist bekannt. Die entstandenen Hydroperoxide sind thermoinstabil und bilden in der Wärme weitere Radikale. Solange die gelöste Sauerstoffmenge ausreicht, werden die Radikale unter Bildung weiterer Oxidationsprodukte abgefangen. Erfolgt das Abfangen nicht mehr effektiv, so können die leicht oxidierbaren  $\alpha$ -Etherradikale ihr Elektron auf das Diazoniumkation übertragen; Gl. (2). Scheinbar plötzlich gewinnt der zuvor unterdrückte radikalische Zerfall an Geschwindigkeit. Arylradikale werden produziert, die unter Addition an die ungesättigte Bindung oder einer H-Abstraktion wieder Etherradikale bilden und zu einer Radikalkettenreaktion führen (MEERWEIN-Reduktion/-Addition) [69]. Der Ablauf dieser Reaktionen ist aufgrund der Lage von Oxidations- und Reduktionspotentialen der beteiligten Substanzen thermodynamisch möglich und in solchen LSM bekannt. An der Lage der Potentiale kann auch für andere LSM der Ablauf von Elektronenübertragungsreaktionen abgeschätzt werden. Die hohen Oxidationspotentiale der LSM sind oft nur schwer meßbar. Sie wurden nach Möglichkeit cyclovoltammetrisch selbst gemessen oder durch quantenchemische Berechnungen abgeschätzt und soweit es möglich war, mit der Literatur verglichen. Das Reduktionspotential der 4-Alkyloxybenzoldiazoniumkationen wurde durch CV-Messungen überprüft (Abb. 73 im Anhang). Die Lage der Orbitale sollte einen Zusammenhang mit den elektrochemisch meßbaren Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen besitzen. IP und EA wurden dazu mit bekannten Oxidations- und Reduktionspotentialen korreliert. Durch Solvatationseffekte in den Lösungen werden die Potentiale beeinflusst, weshalb der Matrixeinfluß durch einen Vergleich theoretischer und experimenteller Werte korrigiert werden mußte. Es ergab sich die in Abb. 24 dargestellte gute Übereinstimmung. Auf diese Weise wurde es möglich, auch potentielle Reaktionspartner einzuschätzen, von denen keine experimentellen Werte zugänglich waren.



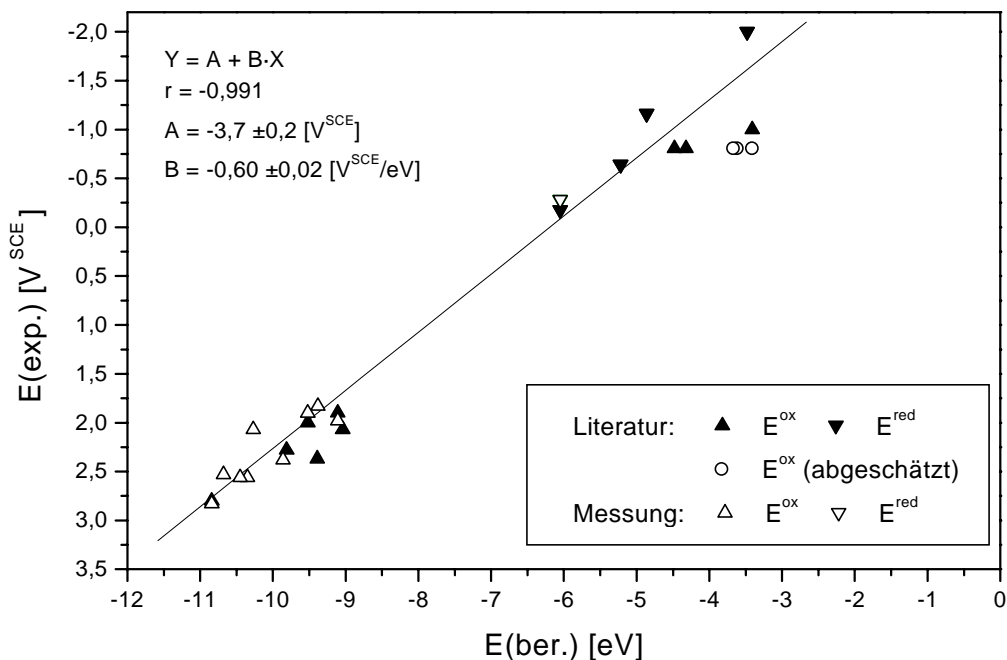


Abb. 24: Korrelation von gemessenen und berechneten Potentialen (Initiatoren, LSM, Monomere und ihre Radikale) die in den Abb. 25 und Abb. 65 verwendet werden

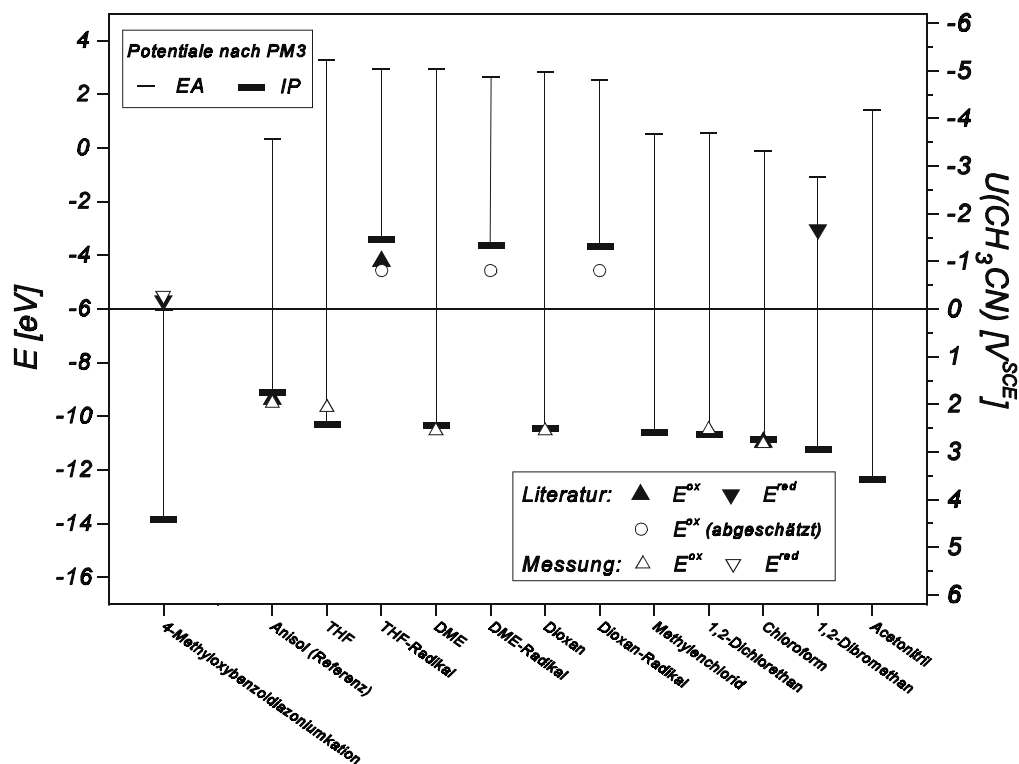


Abb. 25: Potentiale der berechneten Molekülorbitale und der elektrochemischen Einelektronenübertragungen an Pt-Elektroden in Acetonitril (Quellen: DS -0,175 V [70]; Anisol 1,898 V [71, 72]; THF-Radikal -1 V [73]; Etherradikale -0,808 V [74]; Chloroform -2,8 V [75])

Die Abb. 25 gibt die Lage der Molekülorbitale von LSM und DS im Vergleich an und zeigt die erwarteten elektrochemischen Potentiale. Danach sind die reinen LSM zu einer Elektronenübertragung auf DS im elektronischen Grundzustand nicht fähig. Erst durch die oxidative Bildung von Peroxiden und deren Thermoreaktionen entstehen die  $\alpha$ -Etherradikale als Reaktionspartner für Elektronentransferreaktionen. Radikalkettenreaktionen werden vom Sauerstoff in Lösung über längere Zeit unterdrückt. So kommt es nach anfänglich rein ionischen Thermolysen zur radikalinduzierten Zerfallsreaktion unter plötzlicher Zunahme der Thermolysegeschwindigkeit. Die Thermolysen in den schwer oxidierbaren LSM Acetonitril, Methylenchlorid und DCE zeigten wegen ausbleibender Radikalreaktionen und geringer Nucleophilie die kleinsten Geschwindigkeiten. Mit abnehmender Polarität des Mediums ist auch eine Abnahme der Nucleophilie verbunden. Damit stehen weniger geeignete Reaktionspartner zur Verfügung und es werden außerordentlich langsame Thermolysegeschwindigkeiten erreicht. Halbwertszeiten  $t_{1/2} > 8000$  h konnten in CKW ermittelt werden.

Für eine Erhöhung der Thermostabilität von DS ist nach den Ergebnissen der Untersuchungen eine weitgehend unpolare Umgebung vorteilhaft. Die so erreichbare hohe Thermostabilität liegt über den technischen Anforderungen an den Initiator.

#### 2.4. Der Zusammenhang zwischen Thermostabilität und ct-Wechselwirkungen - IR-spektroskopische Untersuchungen

Eigenschaften und Reaktivität der DS werden von ihrem markantesten Merkmal, der stark elektronenaffinen Diazoniumgruppe, bestimmt. Ihre starke elektronische Akzeptorwirkung drückt sich in einer extremen Substituentenkonstante  $\sigma_p = 1,9 \dots 2,2$  [57] aus. Sie zeichnet sich außerdem durch eine intensive IR-Absorption in einem gut zu beobachtenden Bereich des Spektrums aus. Die Variation ihrer Wellenzahl steht mit den Substituenteneffekten im Zusammenhang; vgl. Tab. 4. Darüber hinaus ist der Einfluß von Anionen und LSM auf die N-N-Valenzschwingung  $\nu(\text{N-N})$  der Diazoniumgruppe bekannt [32]. Deshalb wurde am 4-Hexyloxybenzoldiazoniumkation der Einfluß von Anionen und wenig polaren LSM auf die IR-Bande genauer untersucht.

Tabelle 4: Einfluß der Substituenten auf die Wellenzahlen  $\nu$  der N-N- und C-N-Valenzschwingungen sowie der Zersetzungstemperatur  $T_{\text{zers.}}$  mit Angabe der Substituentenkonstanten  $\sigma^+_{\text{p}}$  nach HAMMETT [76]

Substituent	$\sigma^+_{\text{p}}$	$\nu(\text{N-N}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{Ar-N}) [\text{cm}^{-1}]$	$T_{\text{zers.}} [^{\circ}\text{C}]$
4-NO <sub>2</sub>	0,78	2280	1316	98
4-Cl	0,23	2265	1314	120 - 121
H	0	2260	1314	100 - 130
4-CH <sub>3</sub>	- 0,17	2255	1324	107 - 108
4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 0,25	2230	1340	119
4-OCH <sub>3</sub>	- 0,27	2235	1342	120
4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,83	2155	1394	146 - 148

Ausgangsbasis für die Untersuchungen ist die Tatsache, daß -I / +M-Substituenten (OCH<sub>3</sub>; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) die N-N-Wellenzahl zu geringeren Werten verschieben. Gleichzeitig erhöht sich mit zunehmender C-N-Wellenzahl die Thermostabilität. In Analogie dazu sollten durch Anionen oder LSM verursachte Wellenzahlverschiebungen eine Veränderung der Thermostabilität anzeigen.

Die in verschiedenen Kombinationen gemessenen Wellenzahlen der Diazoniumschwingung sind in der Abb. 26 zusammengestellt. Zur Untersuchung wurden die strukturanalogen LSM Dichlor-, Dibrom- und Dimethoxyethan verwendet sowie Chloroform. Die komplexen Anionen BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> mit deutlich unterschiedlichen Radien zeigten ausnahmslos einen Shift der Diazobande zu kleineren Wellenzahlen mit anwachsendem Radius. Damit bestätigen sie in dieser Reihe eine abnehmende Bindungsordnung in der Diazoniumgruppe. Aus der Wirkung des Anions ergeben sich abhängig vom Anionenradius Wellenzahlverläufe mit kontinuierlichem Trend. Dabei steigt der Bereich der Verschiebung bei gleichem Anionenwechsel in den homologen LSM vom sauerstoff- über chlor- zum bromhaltigen. In den beiden chlorierten LSM Chloroform und DCE wurden identische Veränderungen registriert. Die Basizität der solvatisierenden Heteroatome spielt bei der Konkurrenz mit den Anionen um das Kation die entscheidende Rolle. Genau in der Reihenfolge sinkender LSM-Basizität gewinnt der beobachtete Anioneneinfluß (Variationsbereich) an Stärke.

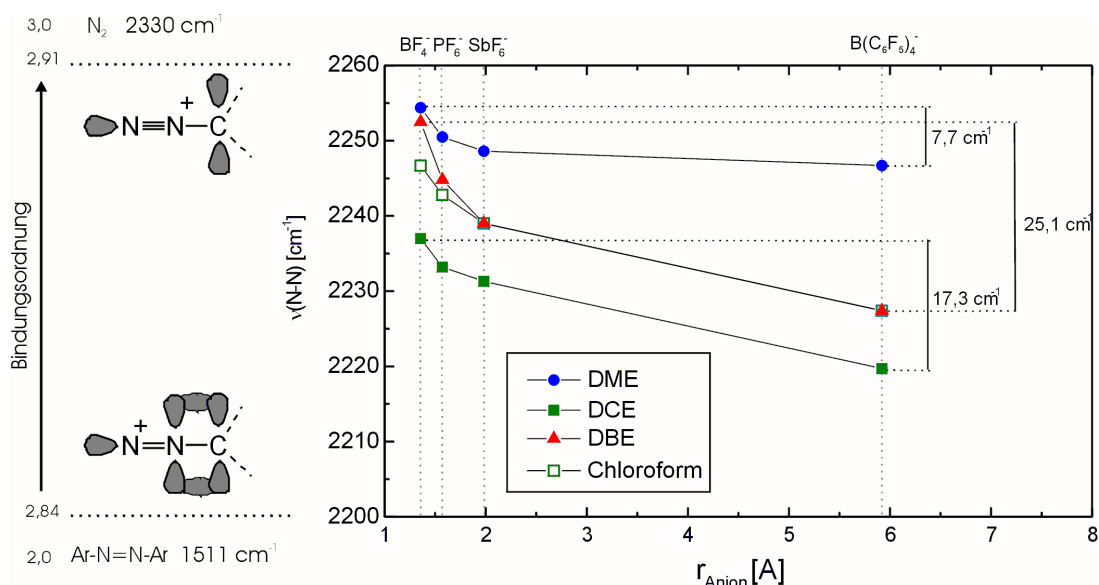
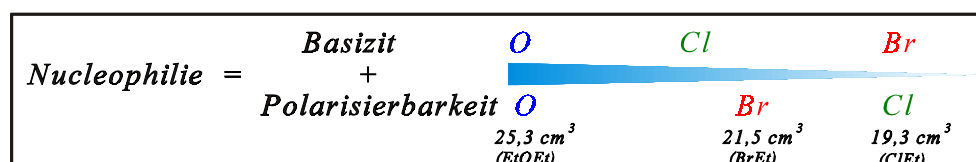


Abb. 26: Einfluß von Anionen unterschiedlicher Größe und der LSM mit unterschiedlichen Heteroatomen auf die N-N-Valenzschwingung des 4-Hexyloxybenzodiazoniumkations

In ähnlicher Weise wie Anionen wirken die solvatisierenden Heteroatome in organischen LSM als Elektronenpaardonatoren. Die Messungen bei geringstem Anioneneinfluß, mit  $B(C_6F_5)_4^-$ , dokumentieren eine schwache Wechselwirkung mit DCE, die über Chloroform und DBE zum DME ansteigt und sich in wachsenden N-N-Wellenzahlen ausdrückt. Als Nucleophile werden sie neben der Basizität auch von ihrer Polarisierbarkeit geprägt. Die Reihenfolge der Wechselwirkungsstärke steht offensichtlich mit der Polarisierbarkeit des Heteroatoms im Zusammenhang. Die Atom- und Elektronenpolarisation entsprechender Alkylverbindungen im Schema 3 spiegelt eben diese Abstufung in der Reihenfolge wieder [77]:  $19,3 \text{ cm}^3$  (Ethylchlorid),  $21,5 \text{ cm}^3$  (Ethylbromid),  $25,3 \text{ cm}^3$  (Diethylether).



Schema 3: Reihenfolge von Basizität und Polarisierbarkeit [77] der Heteroatome in den untersuchten LSM

Die elektronische Wirkung auf den Bindungscharakter in der Diazoniumgruppe steht in einem antagonistischen Zusammenhang mit der benachbarten C-N-Bindungsordnung; vgl. Tab. 4. Mit wachsender elektronischer Wirkung von außen auf das kationische Zentrum sinkt die Bindungs-

stärke der C-N-Bindung und steigt die Bindungsordnung der N-N-Bindung, wobei das Stickstoffmolekül als Abgangsgruppe vorgebildet wird. Die Solvolysengeschwindigkeiten in den untersuchten LSM sollten deshalb einen Zusammenhang mit der C-N-Bindungsordnung, also auch mit der N-N-Wellenzahl erkennen lassen.

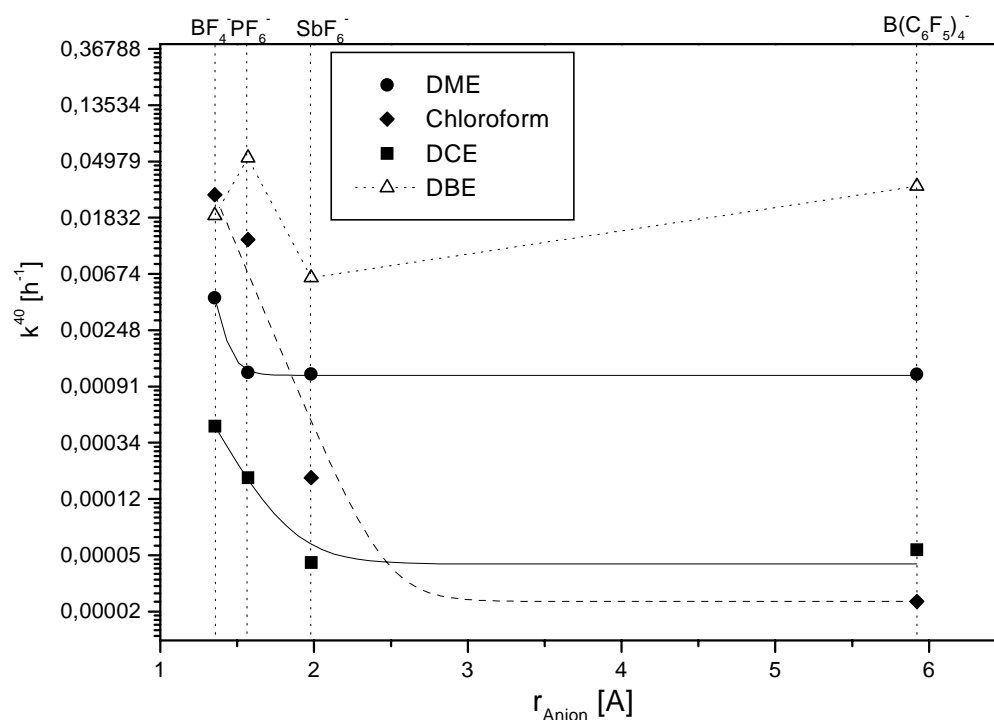


Abb. 27: Solvolysengeschwindigkeiten von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalzen in verschiedenen LSM geringer Polarität bei 40°C

In der Abb. 27 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei 40°C in analoger Weise zur Darstellung der IR-Schwingungen gegen die Anionenradien aufgetragen. Ein Vergleich mit dem DBE ist problematisch, weil bei der Thermolyse die Bildung eines stechend riechenden Gases registriert wurde, die auf die Bildung von Halogenwasserstoff hinweist. Die für andere Lösungsmittel untypische Beobachtung läßt auf wenigstens anteilige radikalische Vorgänge schließen, die einen Vergleich nicht zulassen. Die Messungen zeigten für dieses LSM die größten und zugleich unsystematische Werte. Chloroform zeigte unter den untersuchten CKW eine ungewöhnlich große Solvolysengeschwindigkeit. Die Begründung könnte in der stark ausgeprägten C-H-Acidität liegen. Die nucleophile Reaktion der untersuchten LSM ist mit einer Protonenabspaltung verbunden, an deren Abstraktion eine Hilfsbase beteiligt sein muß. Dazu stehen Anionen und LSM je nach ihrer Basizität zur Verfügung. Im schwach basischen Medium ist aufgrund der sehr starken Acidität von Chloroform die Protonenabgabe wesentlich einfacher möglich. Der starke, systematische Anstieg der Geschwindigkeitskonstante mit steigender

Nucleophilie des Anions unterstützt diese These. Als Produkt könnte aus Chloroform das reaktive Dichlorcarben entstehen.

In der Diazoniumgruppe wird mit einer Valenzschwingung um 2290 bis 2155  $\text{cm}^{-1}$  [32, 78, 76] eine Bindungsordnung zwischen 2 und 3 eingehalten. Der molekulare Stickstoff zeigt für die Dreifachbindung eine RAMAN-Frequenz von 2330  $\text{cm}^{-1}$ . Die Veränderung der Absorptionswellenzahl gibt Aufschluß über den Bindungscharakter zwischen den Stickstoffatomen. Kleinere Wellenzahlen kennzeichnen einen größeren Bindungsabstand mit lockerer Bindung und lassen auf eine abnehmende Bindungsordnung schließen.

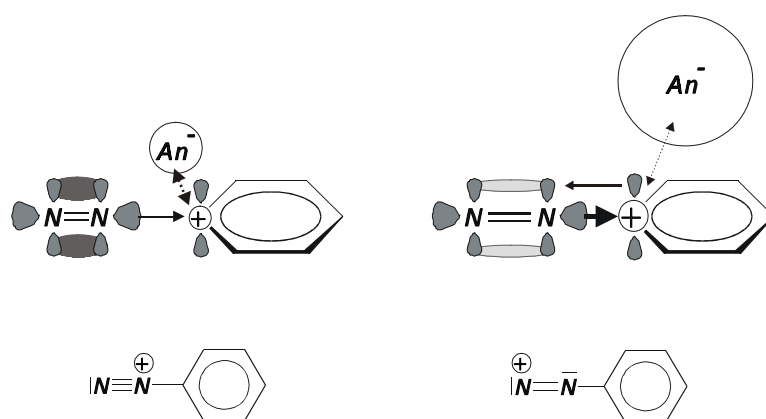


Abb. 28: Einfluß des Anions auf die elektronischen Verhältnisse in der Diazoniumgruppe

Die Abb. 28 illustriert das Modell einer 2-Orbitalwechselwirkung, die seit einigen Jahren zur Erklärung ungewöhnlicher Beobachtungen ( $\text{N}_2$ -Austausch mit der Luft [28], Umorientierung der Diazoniumgruppe [17], elektrophile Substitution [79]) an DS diskutiert wird [16, 49]. Je geringer der äußere Einfluß, z.B. durch das Anion oder die Solvatation, auf die positive Ladung des Kations ist, um so stärker ist seine Polarisationswirkung auf die Bindung der Diazoniumgruppe. Das positive Ladungszentrum im Aromaten bewirkt ein Abfließen von Elektronendichte aus der Diazoniumbindung in die benachbarte C-N-Bindung. So kann der Zusammenhang zwischen einer Lockerung der N-N-Bindung und einer Festigung der Bindung zum Aromaten erklärt werden. Zum Ausgleich für die entzogene Elektronendichte profitiert die Diazoniumgruppe als  $\pi$ -Akzeptor von der  $\pi$ -Elektronendichte des aromatischen Systems, wobei sich die Mesomerie ausweitet und gewöhnlich ein energetisch günstigerer Zustand erreicht wird. Gerade in unpolaren LSM dominiert die elektrostatische Kraft zwischen den Ionen deutlich vor allen anderen Wechselwirkungen. Die Verteilung der Ladung des Anions auf einen größeren Raum, in einem größeren Abstand zum Kation hat eine geringere elektrostatische Anziehung

und Beeinflussung zur Folge. Dieser Effekt bewirkt die bessere Löslichkeit in unpolaren LSM durch eine Verringerung der Gitterenergie des Ionenkristalls.

Der Zusammenhang von Geschwindigkeiten und Ionenradien zeigte in allen LSM offensichtliche Gemeinsamkeiten. Die CKW bewirkten langsamere Thermolysen als Ether. Sauerstoffatome wirken stärker auf das Kation ein, weshalb eine schwächere C-N-Bindung und eine besser vorgebildete Abgangsgruppe (Stickstoff) gefunden wurde. Im stärker nucleophilen Ether verlaufen Thermolysen deshalb schneller, auch wenn keine Radikalreaktionen beteiligt sind. Die Veränderung im elektronischen System wirkt sich über die energetische Lage der Orbitale auch auf das Absorptionsverhalten aus. Die Erweiterung der Mesomerie im Molekül führt zu einem Stabilitätsgewinn, der durch die Senkung der Orbitalenergien entsteht. Veränderungen der Orbitale untereinander können an einem veränderten spektralen Verhalten erkannt werden.

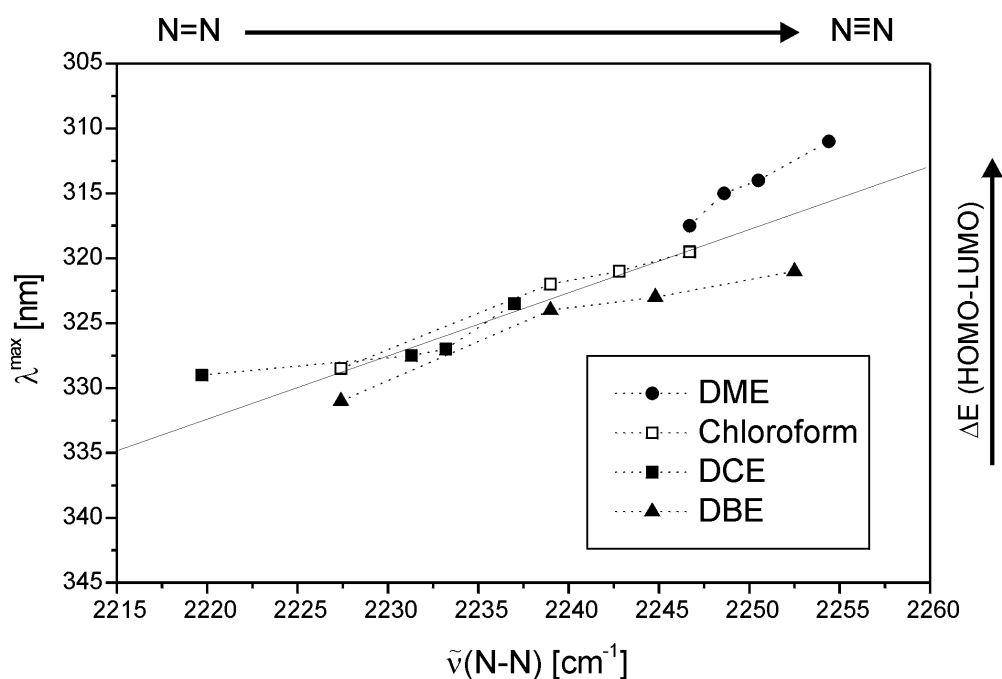


Abb. 29: Zusammenhang zwischen N-N-Valenzschwingung und UV-Absorption des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumkations bei Veränderung der intermolekularen elektronischen Einflüsse (Variation von Anion und LSM in wenig polarer Umgebung; in den LSM sinkt die Wellenlänge mit zunehmender Größe des Anions in der Reihenfolge:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ )

In der Abb. 29 ist die Wellenlänge der intensivsten Bande des UV-Spektrums, die dem elektronischen Übergang zwischen einem HOMO und dem LUMO entspricht, gegen die Wellenzahl der Diazoniumbande im IR-Spektrum aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist deutlich erkennbar. Ein ideal lineares Verhalten kann für die Eigenschaftsänderung

nicht erwartet werden, weil sich die neue Verteilung der Elektronendichte auf mehrere Orbitale in Art und Stärke unterschiedlich auswirkt.

NMR-Untersuchungen von PFEIFER [80] beweisen sogar Einzelheiten dieser Elektronendichteverteilung durch den Substituenteneinfluß. Er findet eine höhere Elektronendichte im zum Aromaten in Konjugation stehenden  $\pi_x(\text{N}\equiv\text{N})$ -Molekülorbital, wenn stärkere Elektronendonatoren in para-Position eingeführt werden. Es ist bekannt, daß Substituenten mit -I und +M-Effekt die höchsten Thermostabilitäten bewirken. Sie unterstützen die stabilisierenden Orbitalbeziehungen nach dem Modell. Der elektronische Einfluß von Nucleophilen auf DS stört diese Elektronendichteverteilung und ist sowohl IR- als auch UV-spektroskopisch nachweisbar. Die dabei auftretenden Veränderungen des Bindungscharakters bestätigen die capto-dativen-Orbitalwechselwirkungen. In Systemen mit geringer Nucleophilie besitzt eine Diazoniumgruppe die geringste Bindungsordnung, dagegen wächst die C-N-Bindungsstärke deutlich durch diese Anordnung der Elektronendichte, weshalb DS ihre höchste Thermostabilität erreichen.

## 2.5. Fotochemische Eigenschaften

### *Quantenausbeuten*

Die Fotostabilität der Diazoniumsalze wurde bei der Anregungswellenlänge 313 nm bzw. 365 nm in LSM mittlerer und geringer Polarität untersucht. Als ein Maß für die Effektivität der Zerfallsvorgänge wurden die Quantenausbeuten der Diazoniumsalzfotolyse herangezogen.

In den Überlagerungen der Fotolysespektren wurden oft mehrere isosbestische Punkte gefunden, wie sie in der Abb. 30 erkennbar sind. Sie weisen auf den einheitlichen Verlauf der Reaktionen hin. In seltenen Fällen driftete der aufgezeichnete Absorptionsverlauf nach größeren Umsätzen aus diesem charakteristischen Punkt. Dieses umsatzabhängige Verhalten ist typisch für Reaktionen mit den Fotolyseprodukten. Die Voraussetzung einer einheitlichen Reaktion zur Durchführung der Auswertung wurde mit ED-Diagrammen überprüft und stellvertretend an einem Beispiel in der Abb. 31 dargestellt.

Erwartungsgemäß findet man bei der Fotolyse in verschiedenen LSM unterschiedliche Endspektren, die den unterschiedlichen Hauptprodukten zugeordnet werden können. Die Abb. 30 zeigt



die Produktbildung bei der Fotolyse von 4-Alkyloxybenzoldiazoniumsalzen in den LSM 0,1 n HCl, Acetonitril und DCE. Als Hauptprodukte ionischer Reaktionen werden das 4-Methoxyphenol [4], das 4-Methoxyacetanilid [66] und das 4-Hexyloxychlorbenzol erwartet.

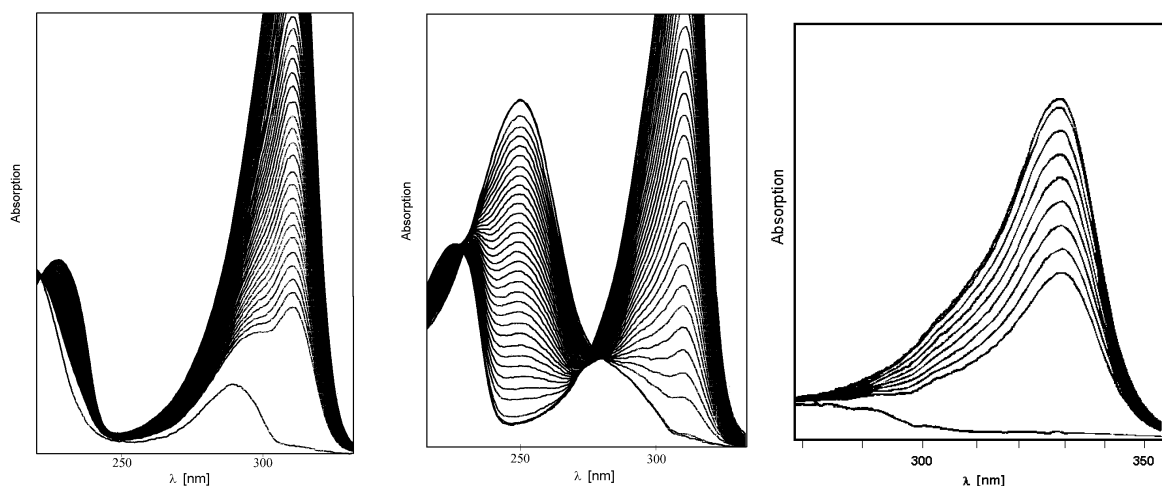


Abb. 30: Fotolysepektren der 4-Alkyloxybenzoldiazoniumsalze in 0,1 n wässriger HCl ( $c_0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$  M) / Acetonitril ( $c_0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$  M) / DCE ( $c_0 = 3,5 \cdot 10^{-5}$  M)

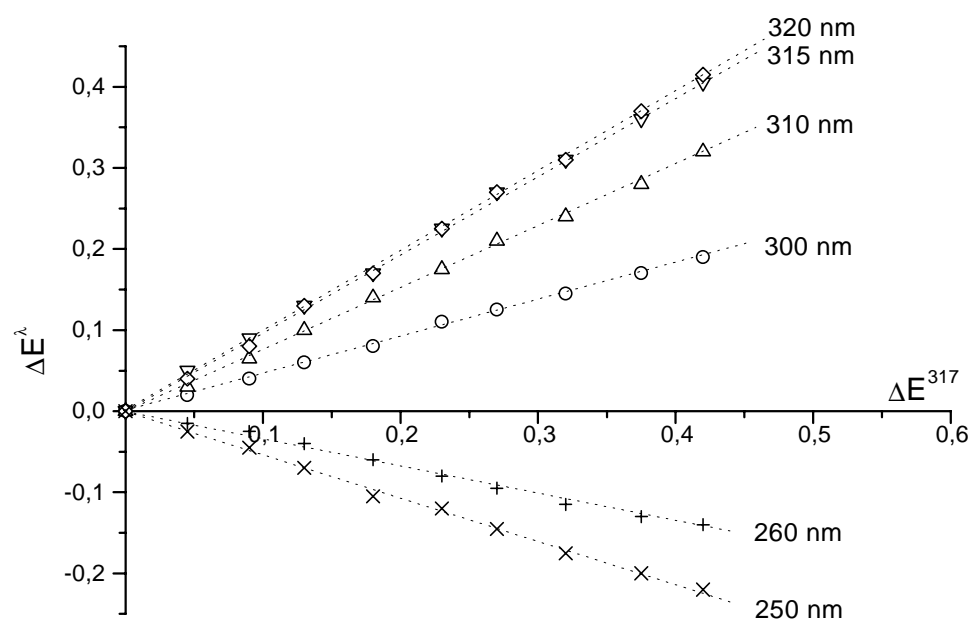


Abb. 31: Absorptionsdifferenzen-Diagramm des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalzes (7) (Acetonitril;  $c_0 = 4,2 \cdot 10^{-5}$  M;  $\lambda^{\text{exc}} = 313$  nm;  $\vartheta = 20$  °C; V = 2 ml)

In der Tab. 5 sind die ermittelten Quantenausbeuten für die Einstrahlungswellenlänge 313 nm der untersuchten Salze in DME zusammengestellt (alle  $\phi$  in Tabelle 12 im Anhang). Die Fotolysequantenausbeuten sind stark von den Substituenten abhängig. Dabei hat nicht ihre räumliche Anordnung oder Größe sondern die elektronische Wirksamkeit entscheidenden

Einfluß. Unter den 4-substituierten DS wurde für den Amin substituent (11) die größte Quantenausbeute mit  $\phi = 0,7$  bestimmt. Mit 4-Alkyloxysubstituenten (7, 8, 9, 20) wurden Werte um  $\phi = 0,4$  erreicht. Größere Kettenlängen (10, 21, 22) oder Siloxangruppen (23, 24) zeigten keinen markanten Einfluß. Die Fotostabilität war durch den Thio substituent mit  $\phi = 0,4$  vergleichbar. Alkyloxysubstituenten in 2-Position (1, 2, 3, 17, 19) bewirkten etwas kleinere Werte mit  $\phi = 0,2$  ...  $0,3$ . Dagegen zeigte eine solche Gruppe in 3-Position neben geringer Thermostabilität auch eine kleinere Fotostabilität mit  $\phi \leq 1,0$ . Ein Vergleich der geringeren Quantenausbeuten der DS 15 und 16 mit  $\phi = 0,2$  zu anderen Substituenten dieses Typs war nicht möglich.

Tabelle 5: Zerfallsquantenausbeuten  $\phi^{313}$  der untersuchten DS in DME bei der Einstrahlungswellenlänge  $\lambda^{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ ; Meßfehler  $\Delta\phi = 10\%$

Substanz	$\phi(\text{Luft})$	$\phi(\text{Ar})$	Substanz	$\phi(\text{Luft})$	$\phi(\text{Ar})$
<u>1</u>	0,2	0,2	<u>14</u>	0,4	
<u>2</u>	0,2		<u>15</u>	0,2	
<u>3</u>	0,2	0,3	<u>16</u>	0,2	
<u>4</u>	0,5	0,5	<u>17</u>	0,3	
<u>7</u>	0,5	0,4	<u>19</u>	0,3	
<u>8</u>	0,4		<u>20</u>	0,4	
<u>9</u>	0,5		<u>21</u>	0,5	0,4
<u>10</u>	0,4		<u>22</u>	0,4	
<u>11</u>	0,7		<u>23</u>	0,4	0,6
<u>13</u>	1,0		<u>24</u>	0,4	0,4

In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und der  $\pi$ -Elektronendichte diskutiert [39]. Die Quantenausbeuten wurden bei einfacher Substitution mit Werten zwischen  $0,1$  ...  $0,6$  bestimmt [5]. Für den 4-Methyloxysubstituenten wird  $\phi^{313} = 0,38$  angegeben.

Die spektroskopische Identifikation der Produkte ist problematisch, da das Absorptionsverhalten kaum Struktursignifikanz besitzt und nur die Übereinstimmung mit bekannten Spektren eine Bestätigung ermöglicht. Die Tab. 6 zeigt den Vergleich von Produktspektren der 4-Alkyloxybenzoldiazoniumsalze in verschiedenen LSM mit Literaturwerten der erwarteten Produkte. Dabei wurden Übereinstimmungen mit ionischen Zerfallsprodukten gefunden. Nach den spektroskopischen Beobachtungen entstand in wässriger  $0,1 \text{ M HCl}$  das Phenol, in Acetonitril das Acetanilid, in DME der Arylalkylether und in den CKW die Chloraromaten.

Tabelle 6: Vergleich spektroskopischer Meßwerte der Produktspektren von 4-Alkyloxybenzoldiazoniumsalzen mit Literaturwerten der erwarteten Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln (in H<sub>2</sub>O 4-Methyloxy-, sonst 4-Hexyloxysubstituent)

LSM	Fotolysespektrum		Literaturwerte		Produkt	Quelle
	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]		
0,1 M HCl	Spektrum < 310 nm				4-OH	[81]
	300	2000	298	2350		
	290	2700	291	3100		
CH <sub>3</sub> CN	Spektrum < 310 nm				4-NHCOCH <sub>3</sub>	[82]
	290	1700				
	250	13100	249	9000		
DME	Spektrum < 310 nm				4-OR	[81]
	300	1900	297	2550		
	290	2900	290	3200		
CHCl <sub>3</sub>	Spektrum < 300 nm				4-Cl	[81]
	280	2400	279	1900		
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Spektrum < 300 nm				4-Cl	[81]
	280	1900	279	1900		
DCE	Spektrum < 300 nm				4-Cl	[81]
	280	2500	279	1900		

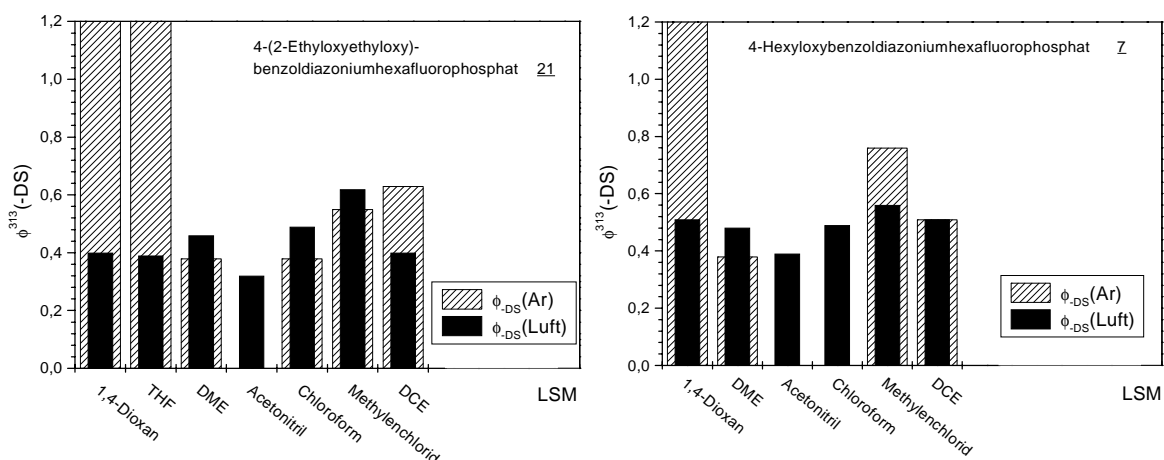


Abb. 32: Quantenausbeuten von 4-(2-Ethoxyethoxy)- (21) und 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (Z) in verschiedenen LSM, argon- und luftgesättigt ( $c_{DS} \approx 5 \cdot 10^{-5}$  M;  $\lambda^{exc} = 313$  nm)

In der Abb. 32 sind die Messungen in verschiedenen LSM für zwei DS (7, 21) grafisch dargestellt. In Ether können durch Radikalreaktionen leicht oxidierbare Etherradikale gebildet werden, die zu Radikalkettenreaktionen führen können. Sie wurden nur in solchen LSM beobachtet und führten durch die große Anzahl von thermischen Folgereaktionen zu Quantenausbeuten über Eins. So wurden in Dioxan und THF durch eigene Messungen Werte mit  $\phi > 10$  ermittelt. Die Radikalkettenreaktionen können durch Abfangen mit Sauerstoff weitgehend inhibiert werden und durch vergleichende Messungen unter Inertbedingungen von nichtradikalischen unterschieden werden. Die Quantenausbeuten anderer 4-OR substituierter Salze sind untereinander vergleichbar. Die Sauerstoffabhängigkeit von  $\phi$  in Ethern bestätigt den radikalinduzierten DS-Zerfall nach dessen Fotoanregung. Die Oxidationspotentiale der LSM sind für diese Reaktion entscheidend. Die Fähigkeit zum Einelektronentransfer verhält sich aber nicht proportional zur Nucleophilie.

Die Quantenausbeuten der 4-Alkyloxyvertreter konnten ohne störende Radikalreaktionen mit  $\phi = 0,4 \pm 0,1$  bestimmt werden und zeigen sich vom Literaturwert bestätigt. Die Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Sauerstoffkonzentration in der Lösung und die gefundene Säure (vgl. Protonengenerierung) nach der Fotolyse sind deutliche Hinweise auf einen ionischen Zerfallsmechanismus unter den Bedingungen der Fotolyse.

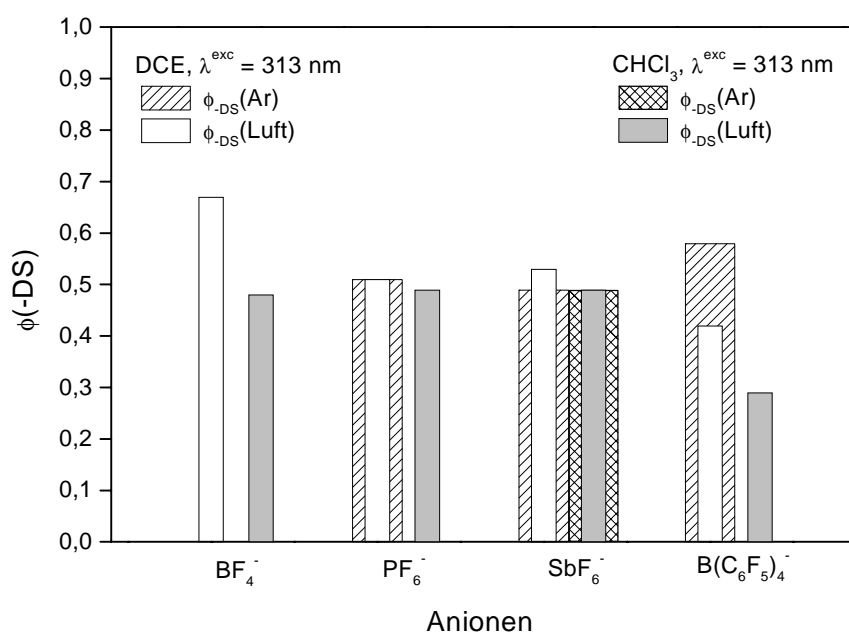


Abb. 33: Quantenausbeuten des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumkations mit unterschiedlichen Anionen in DCE und Chloroform ( $c_{DS} = 5 \cdot 10^{-5}$  M)

Die Abb. 33 zeigt die Quantenausbeuten des gleichen Kations in Kombination mit verschiedenen Anionen zum Vergleich. Das Anion besitzt keinen charakteristischen Einfluß auf die Fotolyse. Die Quantenausbeuten zeigen in den zwei CKW einen schwachen Trend zu kleineren Quantenausbeuten bei abnehmendem Radius des Anions, variieren aber im Bereich der Meßgenauigkeit (DCE:  $\phi^{313} = 0,5 \pm 0,1$ ;  $\text{CHCl}_3$ :  $\phi = 0,4 \pm 0,1$ ).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß ein elektronisch gleiches System des Aromaten identische Quantenausbeuten liefert. DS zeigen keine Abhängigkeit von der weiteren Struktur des Substituenten und sind unabhängig vom Anion unter der Voraussetzung, daß sie keine Partner für Elektronentransferreaktionen darstellen. Die Produktspektren bestätigen einen ausschließlich ionischen Zerfall in schwer oxidierbaren LSM.

### *CIDNP-Untersuchungen*

Die chemisch induzierte Kernpolarisation (CIDNP) bietet die Möglichkeit Radikalprozesse zu untersuchen, die über einen Radikalpaarmechanismus verlaufen. Die Reaktion muß dazu unmittelbar im Meßkopf eines NMR-Spektrometers durchgeführt werden, wobei sich zum Zeitpunkt der Reaktion häufig an entsprechender Position der NMR-Absorptionen von Edukt und Produkt Signale abnormaler Intensität beobachten lassen. Die Ursachen und Zusammenhänge zur Signalentstehung sind in der Literatur [22] beschrieben. Das Auftreten eines solchen Signals ist ein sicherer Beweis für die Bildung von Radikalpaaren. Nicht auftretende Signale lassen jedoch nicht auf das Ausbleiben einer Radikalreaktion schließen.

Um die Zerfallsmechanismen von Diazoniumsalzen in Abhängigkeit von der elektronischen Wirkung der Substituenten zu untersuchen, wurden ein donator- und ein akzeptorsubstituiertes Salz (4-Hexyloxy-, 3,5-Di-(trifluormethyl)-) im schwer oxidierbaren Acetonitril fotolysiert. Zur Bestrahlung wurde ein Excimer-Laser mit  $\lambda = 308 \text{ nm}$  eingesetzt. Mit dem 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalz (**7**) konnte kein CIDNP-Signal gefunden werden. Zur Überprüfung der Messung wurde das 3,5-Di-(trifluormethyl)-benzoldiazoniumhexafluoroantimonat [56] untersucht. Dabei konnte nur ein schwaches Signal beobachtet werden. Es ist bekannt, daß 4-OR-Substituenten zu sehr intensiven Signalen führen, während Akzeptoren die Signalintensität sinken lassen. Ein Elektronentransfer ist gerade im Fall der Akzeptorsubstitution wegen des größeren Reduktionspotentials zu erwarten. Es wurde mit  $E^{\text{red}} = -0,05 \text{ V}^{\text{SCE}}$  als etwas stärkeres Oxidationsmittel im

Vergleich zu den 4-OMe / 4-OBu-substituierten Salzen (5, 8) mit  $E^{\text{red}} = -0,28 \text{ V}^{\text{SCE}}$  (Abb. 73 im Anhang) bestimmt. Je stärker die Akzeptoreigenschaften der Substituenten wirken, um so stärker wird die Oxidationskraft und eine Elektronenübertragung wird wahrscheinlicher.

Im Dioxan sollte ein Elektronentransfer auf das angeregte DS leicht möglich sein. Die CIDNP-Versuche wurden mit 4-Hexyloxy- (7) und 2,6-Di-(methyloxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (19) durchgeführt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten vor der Bestrahlung die reinen Substanzen (Spektrendaten im präp. Teil), Dioxan um  $\delta = 3,6 \text{ ppm}$  und etwas Wasser um  $\delta = 2,4 \text{ ppm}$ . Der Laserblitz verursachte eine stärkere Absorption bei der chemischen Verschiebung des Dioxan-Signals. Die Separation des Signals vom LSM-Signal konnte durch Sättigung jedoch nur unbefriedigend erfolgen und somit ist die Ursache des Signals nicht eindeutig. Nach der Bestrahlung wurden die Reduktionsprodukte am Spektrum identifiziert. Die registrierten Signale wurden bei 7,22 (t); 7,0 (t); 6,9 (d) gefunden und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten [83] von 7,16 (t); 6,83 (t); 6,8 (d) für das 4-Hexyloxybenzol. Das Produkt des DS (19) wurde als 1,3-Di-(methyloxy)-benzol mit den Signalen 7,13 (t); 6,48(d+s) identifiziert, wie es für Resorcinether typisch ist (ber.: 7,08 (t); 6,34 (d); 6,3 (s)).

Die CIDNP-Signale lassen keine Interpretation der Reaktion zu, jedoch lassen die Reduktionsprodukte auf einen radikalischen Zerfallsweg des DS im Ether schließen. Die Bildung der erwarteten  $\alpha$ -Etherradikale kann vom LSM selbst verdeckt werden, weil ihre elektronische Umgebung identisch ist. Die Sauerstoffabhängigkeit der Quantenausbeuten in solchen Systemen unterstützt die Identifikation einer Radikalreaktion.

### *Kurzzeitspektroskopie*

Aus dem 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) sollte ein gut stabilisierter ionischer Transient entstehen können. Die Absorptionsspektren der untersuchten Lösungen (günstigster Absorptionsbereich bei  $c = 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ M}$ ) sind in der Abb. 34 angegeben.

Nach dem Laserblitz bei  $\lambda^{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$  wurde eine vollständige Fotolyse des DS gefunden. Aus der Laserleistung konnte die Fotolysequantenausbeute in DCE mit  $\phi \approx 0,6$  abgeschätzt werden. Sie stimmt etwa mit dem gemessenen Wert  $\phi = 0,5$  überein. Nach dem Ausbleichen des DS konnte die Bildung eines Produktes bei der Wellenlänge  $\lambda^{\text{obs}} = 330 \text{ nm}$  beobachtet werden. Die Produktbildung erfolgte in beiden LSM sehr schnell innerhalb der Blitzzeit des Lasers, so daß

nach 50 ns nur noch geringe Veränderungen der Absorption auftraten. Die Meßsignale in Acetonitril unter Luft bzw. Helium sind in der Abb. 35 dargestellt.

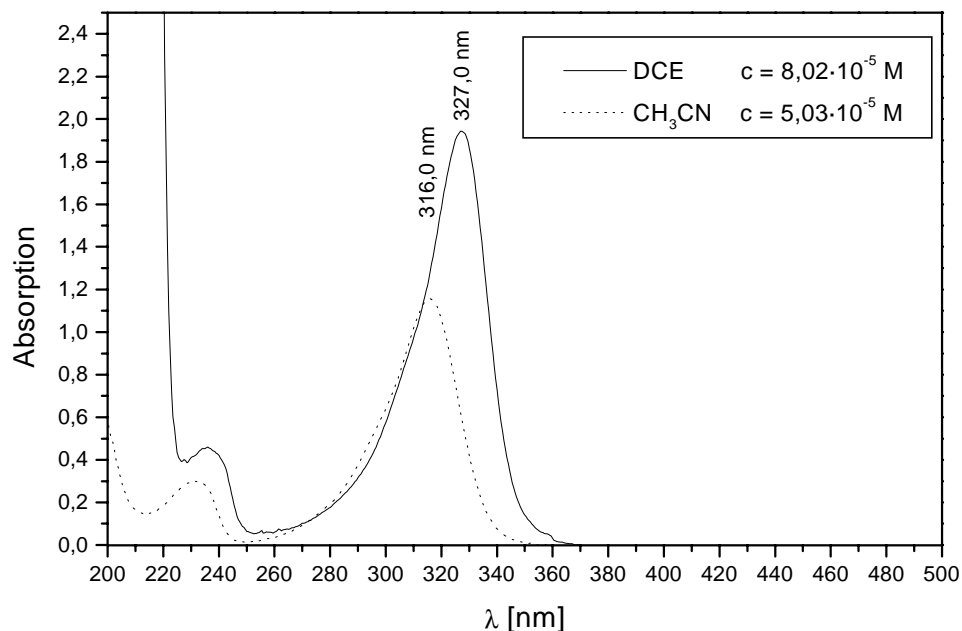


Abb. 34: Absorptionsspektren der eingesetzten Lösungen in Acetonitril und DCE (4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7));  $c = 5 \cdot 10^{-5} / 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $d = 1 \text{ cm}$ )

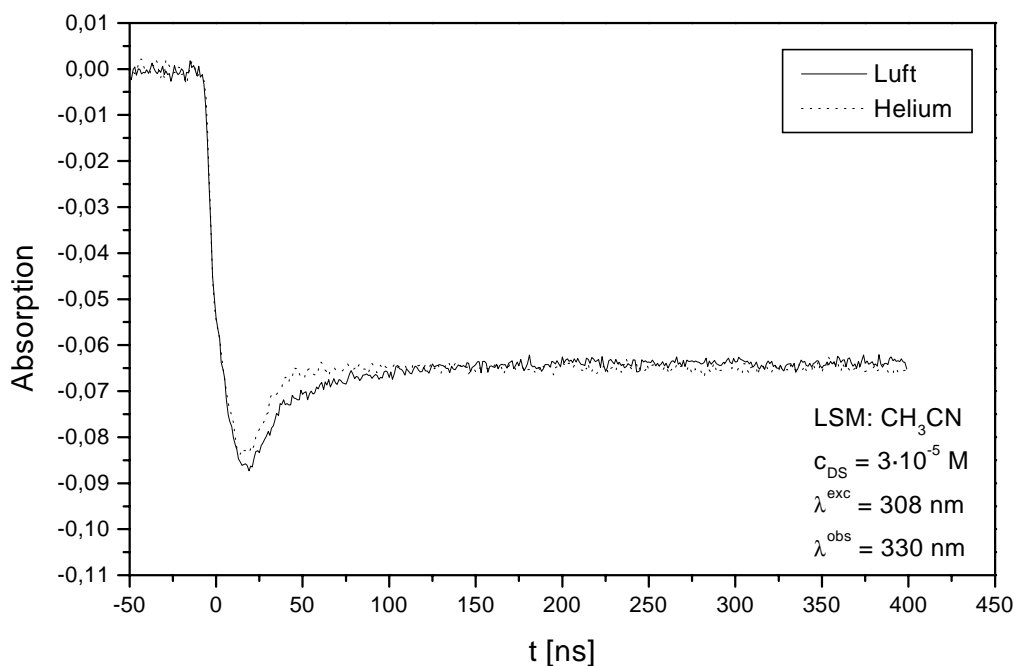


Abb. 35: Absorption-Zeit-Verlauf bei Fotolyse von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) in Acetonitril unter Luft bzw. Helium bei  $\lambda^{\text{obs}} = 330 \text{ nm}$  ( $c_{\text{DS}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\lambda^{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ )

Die Transientenspektren in der Abb. 36 sind 50 ns bzw. 750 ns nach dem Laserblitz dargestellt. In beiden LSM wurden die Absorptionsmaxima der langlebigen Transienten bei ca. 265 nm gefunden. Wegen der nahen Absorption des DS um 320 nm konnten durch das Ausbleichen seiner Bande die Maxima nicht eindeutig bestimmt werden. Die Absorptionsspektren sind unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen (He / Luft) gleich. Die Abklingkurven in Abb. 37 beweisen die langsamen Abklinggeschwindigkeiten. In Acetonitril kann die geringe Geschwindigkeit nicht mehr genau ermittelt werden, da über den großen Zeitbereich eine Grundliniendrift einsetzt. Die etwas höhere Geschwindigkeit im Dichlorethan wurde mit  $k = 3,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

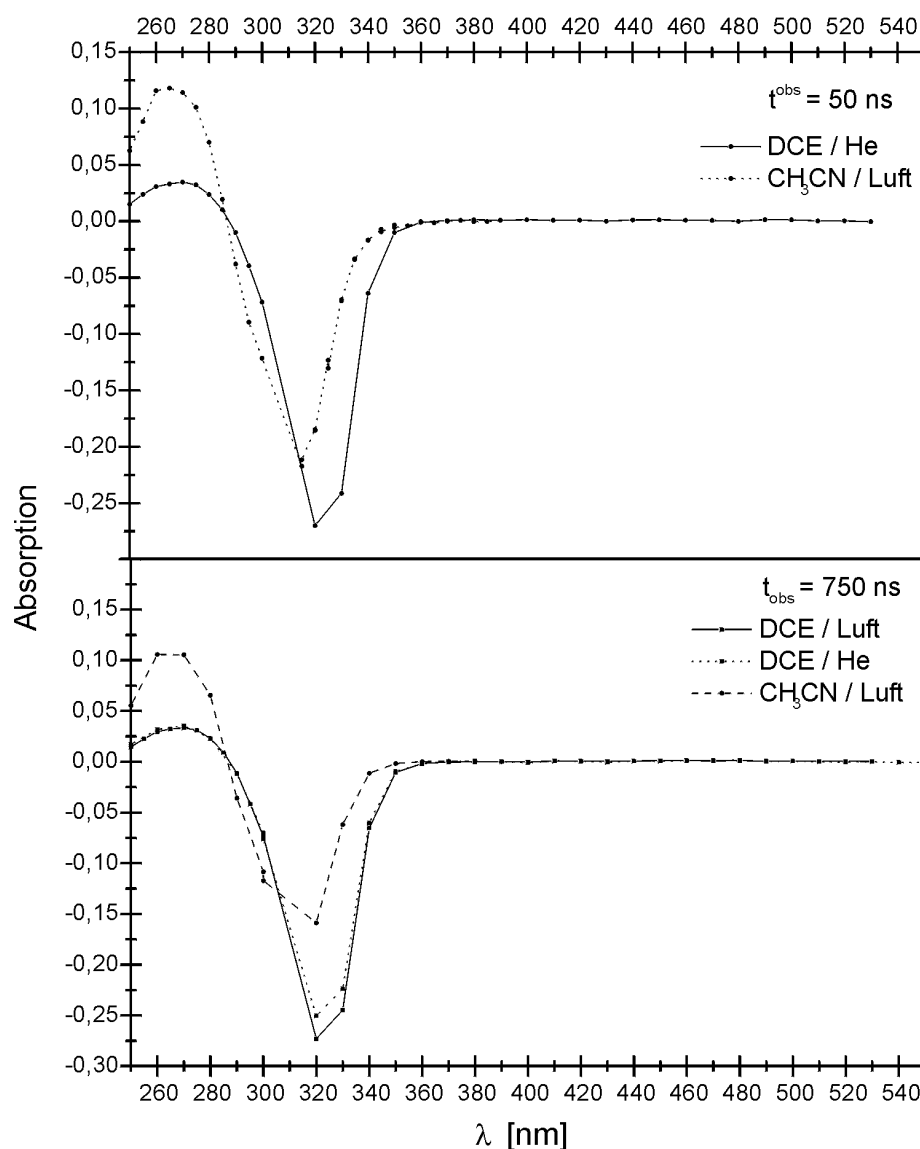


Abb. 36: UV-Spektren in DCE bzw. Acetonitril bei  $t^{\text{obs}} = 50 \text{ ns}$  und  $t^{\text{obs}} = 750 \text{ ns}$  nach dem Laserblitz ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ )



Als langlebige radikalische Transienten können das Diazenylradikal oder das Arylradikal auftreten. Die große Geschwindigkeit der Transientenbildung spricht aber gegen einen Reaktionsweg über die homolystische Bindungsspaltung. GALLI [84] diskutiert für die radikalische Bindungsspaltung zu aliphatischen Diazenylradikalen eine Geschwindigkeitskonstante von  $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ , die aufgrund ihrer höheren Fragmentierungstendenz gegenüber Aryldiazoverbindungen schneller verlaufen sollte. Aus den Untersuchungen von ELOFSON und GADALLAH [44] ist die Reversibilität der Einelektronenübertragung an DS bekannt, weshalb die Fragmentierung auf diesem Reaktionsweg  $< 10^5 \text{ s}^{-1}$  erfolgen muß. BECKER [41] ermittelte für das 4-Methoxybenzoldiazenylradikal  $\tau_{1/2}$  mit 450 ns. Die Messungen mit und ohne Sauerstoff im System zeigten keine Unterschiede. Der Sauerstoff hätte bei der erreichbaren Sättigungskonzentration durch die viel zu langsame Diffusion keine Möglichkeit mit dem Transienten zu reagieren, aber langlebige Folgeprodukte müßten meßbare Unterschiede ihres Abklingverhaltens zeigen. Zwangsläufig kann es sich bei der beobachteten Reaktion nur um die Bildung des ionischen Reaktionsproduktes mit dem LSM handeln.

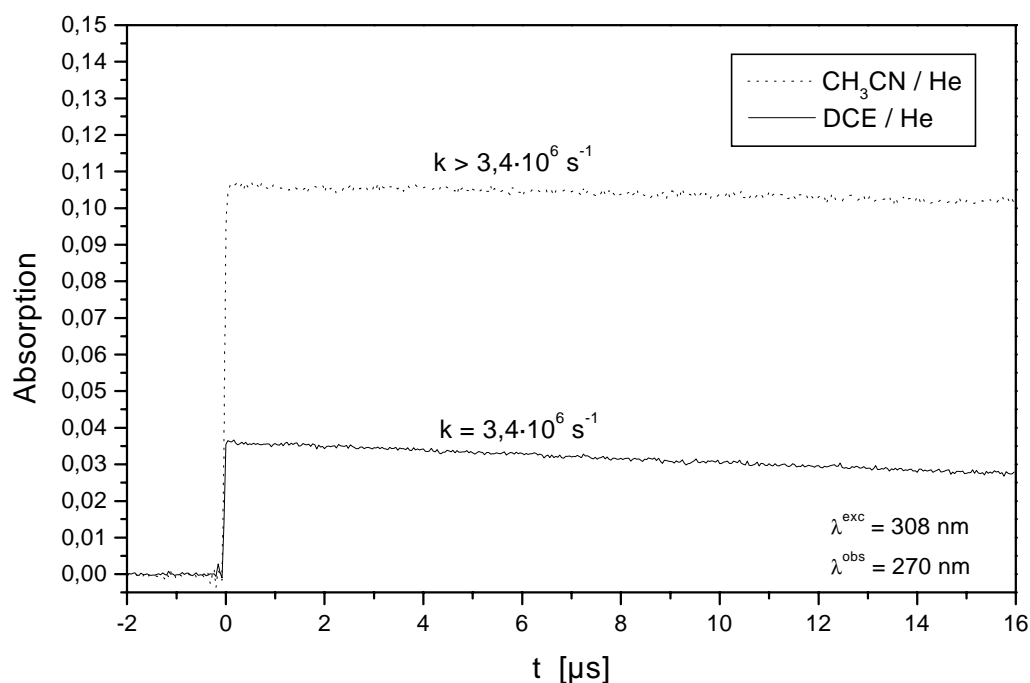


Abb. 37: Abklingen der Produktabsorptionen bei  $\lambda^{\text{obs}} = 270 \text{ nm}$  unter Helium ( $\lambda^{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$ )

SCHUSTER [35] fotolysierte drei Diazoniumsalze in einer Matrix aus 37%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Wasser bei 77 K und in Lösung (TFE/HFP). Mit den 4-Diethylamino- und 4-Morpholino-Verbindungen

konnte er jeweils eine relativ schwache Absorptionsbande (ohne Angabe von  $\epsilon$ -Werten) bei 462 und 442 nm beobachten. Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen von TSUBOMURA [85] und SCAIANO [86] bestätigen die Bildung von Arylkationen. Nach POPLÉ et al. [36] besitzen donatorsubstituierte Arylkationen einen energetisch günstigeren Triplett-Zustand (vgl. Abb. 38). Seine Untersuchungen zeigten, daß solche Arylkationen tatsächlich einem Triplett-Grundzustand zugeordnet werden können. Die Bestrahlung eines akzeptorsubstituierten DS, führte nicht zu neuen Banden. Sein Kation muß als Singulett vorliegen und ist unter den Bedingungen reaktiv, weshalb sein Auftreten aus der ausbleibenden Beobachtung des Triplett-Zustandes geschlossen werden kann. Das 4-Chlorbenzolkation wurde von ANDREWS [87] ebenfalls als Radikalkation mit Banden um 482, 299 und 535 nm charakterisiert.

Die Produktverteilung wird nach SCHUSTER [35] beim Auftreten von Singulett- und Triplett-Zuständen von ihren Lebensdauern bzw. ihren Folgereaktionen bestimmt. Die Lebensdauer der Triplett-Kationen schätzte er mit  $\tau < 15$  ps ab. Während das Triplett als typisches Radikal reagiert, ist das Singulett nur zu ionischen Reaktionen fähig. Das Ausbleiben von Radikalreaktionen spricht gegen die Bildung des längerlebigen Triplett-Zustandes, was durch EPR-Untersuchungen bestätigt wurde (vgl. EPR-Untersuchungen).

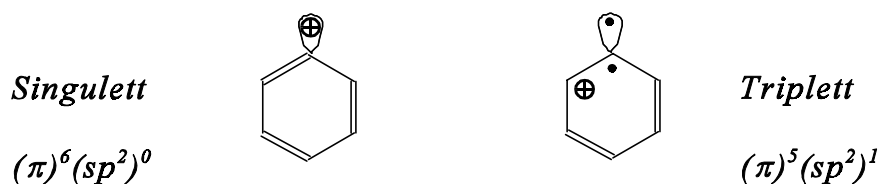


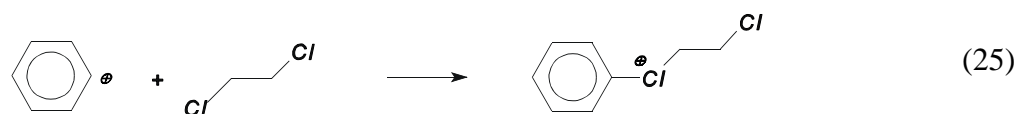
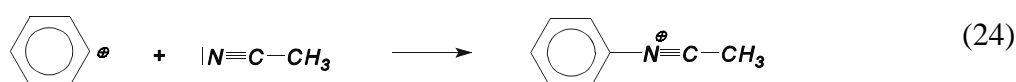
Abb. 38: Elektronische Zustände des Arylkations

SCHUSTER war bei seinen Untersuchungen wegen der Löslichkeit der Salze an ausreichend polare LSM gebunden und wählte die weniger nucleophilen fluorierten Alkohole aus. Die eigenen Untersuchungen weisen DCE mit sehr kleinen Thermolysegeschwindigkeiten als schlechten Reaktionspartner aus. Dieses LSM und das ähnlich inerte Acetonitril wurden wegen ihrer geringen Nucleophilie für die eigenen Untersuchungen verwendet.

Die beobachteten Signale können keinem kationischen Primärprodukt zugeordnet werden, da ihre hohe Reaktivität solche langsamen Abklingzeiten nicht zuläßt. Es muß deshalb von der Beobachtung sekundärer Transienten ausgegangen werden. Ihre Bildung wurde trotz schwach nucleophiler LSM schneller als 50 ns gefunden. Eine Beobachtung der primären Transienten

war also unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Bei einer so schnellen Bildung des Produktes kann eine Diffusion zum angeregten Molekül oder einem Transienten nicht mehr erfolgen. Die Reaktion tritt mit dem nächsten verfügbaren Elektronendonator ein. Dieser unselektiven Reaktion kann aber eine Substratorientierung vorangehen. Geeignete Nucleophile ordnen sich wegen der besseren Solvation des Kations in seiner direkten Umgebung an.

Die vollständigen Fotolysen des DS bei ähnlichen Konzentrationen führten zur Ausbildung unterschiedlich starker Absorptionen im Maximum (vgl. Abb. 36). Da beide Produkte überaus große Stabilität zeigten, müssen sich ihre Absorptionskoeffizienten deutlich unterscheiden (6:1 Acetonitril / DCE), was trotz ähnlicher Lage der Absorptionsmaxima auf unterschiedliche Produkte schließen ließ. Als unmittelbare Reaktionsprodukte eines Arylkations können auf ionischem Wege ein Chloronium- und ein Nitriliumsalz gebildet werden. Letzteres ist aus dem Verlauf der RITTER-Reaktion nach Gl. (24) bekannt und wurde als Substanz von JOCHIMS [88] beschrieben. Nitriliumsalze sind stabil und charakterisierbar. Es zersetzt sich erst bei Temperaturen um den Schmelzpunkt  $F_p = 170 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$  und reagiert mit reaktiven Aminen nur langsam [89]. Leider ist das Absorptionsspektrum nicht bekannt. Als Folgeprodukte mit Acetonitril können Triazine jedoch anhand ihres Spektrums  $< 500 \text{ nm}$  [90] ausgeschlossen werden. PFEIFER [80] fand bei seinen CIDNP-Untersuchungen an DS in Acetonitril im  $^1\text{H-NMR}$  ein Signal, das er nur dem Nitriliumsalz zuordnen konnte.

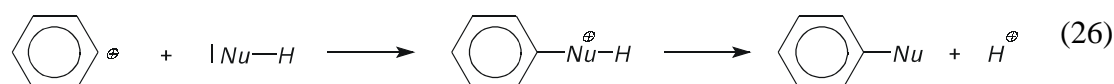


Als Produkt kann sich in DCE ein Alkyl-Aryl-Chloroniumsalz nach Gl. (25) bilden. Bisher sind nur Diarylchloroniumsalze bekannt. Sie werden durch Thermolyse von Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Chlorbenzol erhalten [91] und sind thermisch recht stabil ( $F_p = 160 - 161 \text{ }^\circ\text{C}$ ). HACKER [65] beschreibt das Diphenylchloroniumhexafluorosphat mit zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda^{\text{max}} = 222 \text{ nm}$  ( $13300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und  $\lambda = 264 \text{ nm}$  ( $2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Das Chromophor ist vergleichbar mit dem vermutlichen Produkt, trägt aber nicht den Substituenten. Der Zerfallsmechanismus der bekannten Chloroniumsalze führt über ein Arylradikal-Arylradikalkation-Paar zur Bildung chlorierter Biphenyle. Verallgemeinert man diesen Mechanismus, so müssen

chloralkylierte Chloraromaten nach der Zersetzung des vermuteten Produktes nachweisbar sein. Mit der HPLC-MS-Kopplung konnten neben einer Vielzahl anderer Produkte Signale gefunden werden, die einen solchen Molpeak (287,3(MP)) und dem entsprechenden Isotopenmuster einer Verbindung mit zwei Chloratomen entsprechen (vgl. Produktanalysen).

## 2.6. Protonengenerierung und ihre Bestimmung in unpolaren Lösungen

Nach der Fotolyse eines DS erfolgt eine ionische Reaktion mit Neutramolekülen unter Erhalt der positiven Ladung. Alle vorhandenen Nucleophile stehen als Partner zur Verfügung. Nur eine Reaktion mit dem Anion führt durch Ausgleich zum Verlust der Ladung. Dabei ist die Reaktivität so hoch, daß sogar Fluoratome aus komplexen Anionen entrissen werden können (SCHIEMANN-Reaktion) [40, 92]. Besitzt ein reagierendes Nucleophil eine Wasserstoffbindung, so kann nach Übertragen der Ladung ein Proton abgespalten werden; vgl. Gl. (26). Während die Generierung von Protonen in polaren protischen LSM bekannt ist, sollte untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen in wenig polaren Systemen Protonen gebildet werden können.



Die Bestimmung von Säuren in wässrigen Lösungen ist durch eine Vielzahl unterschiedlicher, teilweise sehr einfacher und kontinuierlich arbeitender Methoden möglich. Problematischer ist jedoch ihre Detektion in nichtwässrigen Systemen. Dazu können schwach nucleophile Indikatorfarbstoffe herangezogen werden, deren Protonierungsgleichgewicht bekannt sein muß oder die irreversible Reaktionen mit  $H^+$ -Ionen eingehen. Mit größerem Aufwand ist eine Bestimmung auch durch  $^1H$ -NMR-Messungen möglich. Bequeme elektrochemische Methoden die kontinuierlich arbeiten wie ISFET-Detektion oder die Anwendung einer pH-Glaselektrode sind an stärker polare Lösungen gebunden (z.B. Wasser) und konnten hier nicht eingesetzt werden. Durch Überführen in eine wässrige Lösung kann die Säuremenge mit einer gebräuchlichen Methode bestimmt werden. Die zwangsläufige Zerstörung des Systems läßt aber nur eine Bestimmung zu. Die Ermittlung von Effizienzen bei der Protonenbildung setzt jedoch mehrere Messungen bei fortschreitender Reaktion voraus. Außerdem kann eine Reaktion von gebildeten



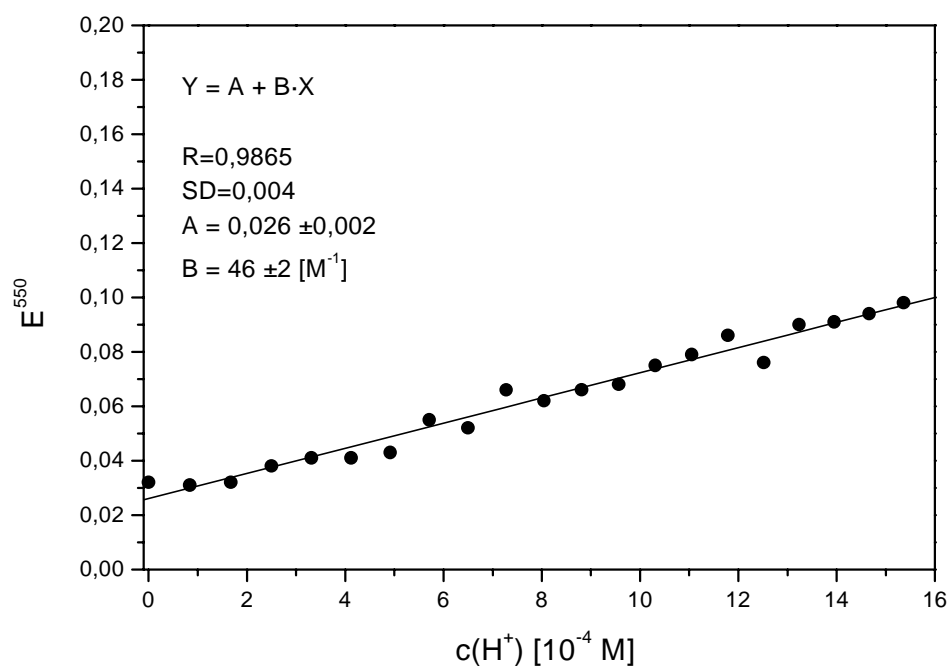


Abb. 39: Absorptionsverhalten des Azofarbstoffs in Siliconmatrix ( $d \approx 250$  nm) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ( $HBF_4$ -Etherat) in DME

Die farbstoffhaltige Monomerzubereitung kann auf einem Glaträger polymerisiert werden und bildet eine optisch klare, im LSM schnell quellende Schicht, deren Farbänderung durch Protonen spektroskopisch detektiert werden kann. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion ist abhängig vom Farbstoffgehalt, dem Vernetzungsgrad und dem verwendeten Lösungsmittel.

Stärker nucleophile Systeme wie Ether beeinflussen die Empfindlichkeit und Nachweisgrenze des Systems ungünstig, da sie die Protonen selbst als Oxoniumsalz binden und wegen des Konzentrationsüberschusses aus dem Farbstoff-Gleichgewicht entziehen. Die Kalibrierkurve in einem solchen LSM ist in Abb. 39 dargestellt. Messungen wurden in diesen Systemen nicht durchgeführt, da die Empfindlichkeit zu gering war.

In unpolaren, wenig nucleophilen Systemen wie Methylenchlorid, Chloroform und DCE stieg die Empfindlichkeit der polymeren Sonde drastisch an. Die Abb. 40 zeigt eine effektive Farbstoffbildung bei der Fotolyse einer  $5 \cdot 10^{-5}$  M Lösung des DS 21 in DCE. Da ein Umsatz von ca. 20 % DS schon zum deutlichen Aufbau der neuen Farbstoffbande führte, kann gefolgert werden, daß bereits  $H^+$ -Konzentrationen  $> 10^{-6}$  M nachweisbar sind. In solchen LSM waren jedoch keine definierten Säurekonzentrationen erhältlich, mit deren Hilfe eine Kalibrierung möglich wäre.

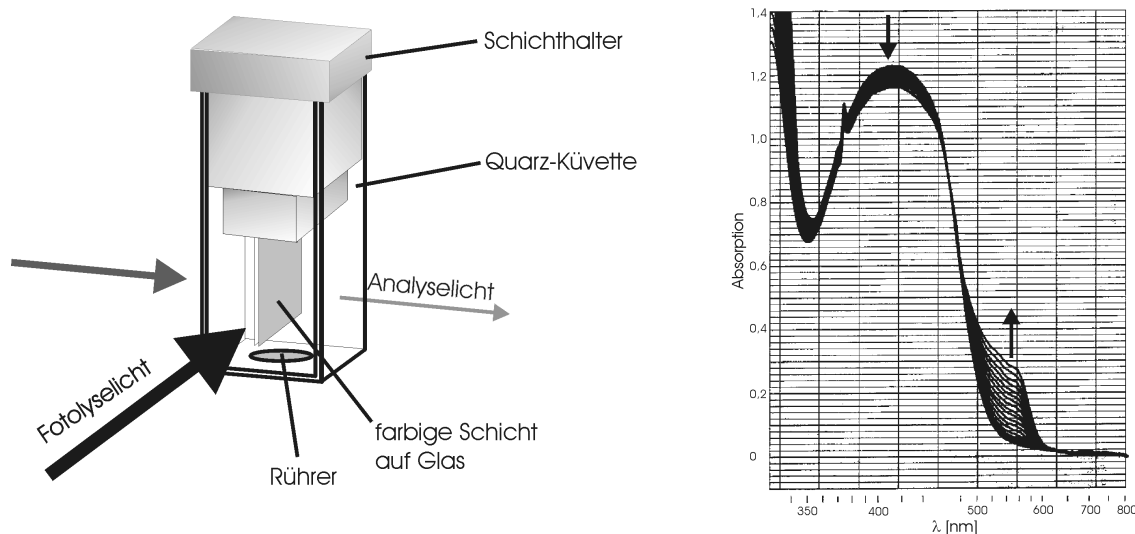


Abb. 40: Anordnung zur Protonenmessung mit Azofarbstoff in einer Silicon-Matrix und Spektren der Sonde während der Fotolyse einer Lösung von DS 21 ( $c = 5,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) in DCE

Die spezielle Positionierung des Trägers in der Probe mit einer 90°-Anordnung von Bestrahlungs- und Analyselichtstrahl (vgl. Abb. 40) machte die automatisierte sequentielle Messung der Säuremenge nach den Einstrahlungen möglich. Zur Auswertung wurde die Zunahme der Absorption bei  $\lambda = 545 \text{ nm}$  nach konstanten Mengen absorbierten Lichtes beobachtet. Da keine Eichsubstanz in CKW verfügbar war, wurde die Absorptionzunahme intern kalibriert durch Division mit der Absorption im Maximum des unprotonierten Farbstoffs. Kleinere Abweichungen der Position der Probe im Strahlengang beeinflussen somit das Ergebnis nicht und die ermittelten Relativwerte sind untereinander vergleichbar.

Die Protonenbildung wurde in den CKW mit verschiedenen Kationen und Anionen untersucht. Die Konzentrationen der Diazoniumsalze lagen in gleicher Größe wie zur Quantenausbeutebestimmung ( $c \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Mit Ausnahme des siloxanhaltigen DS zeigten alle Kationen den gleichen Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute und der Protonenbildung (vgl. Abb. 41). In den unpolarsten LSM (DCE, Methylenchlorid) trat die Protonenbildung proportional zur Fotolyse auf. Im Chloroform sind die ermittelten Relativwerte jedoch deutlich kleiner gegenüber den Quantenausbeuten. Die Ursache dafür ist ungeklärt. Alle Kationen, die mehrzählige Substituenten (21, 22, 23, 24) enthalten, zeigten ein verzögertes Ansprechverhalten der Sonde. Beim Siloxanprodukt (23) war der Effekt stärker ausgeprägt. Warum gerade damit eine stärkere Säurebildung gemessen wurde ist ungeklärt.

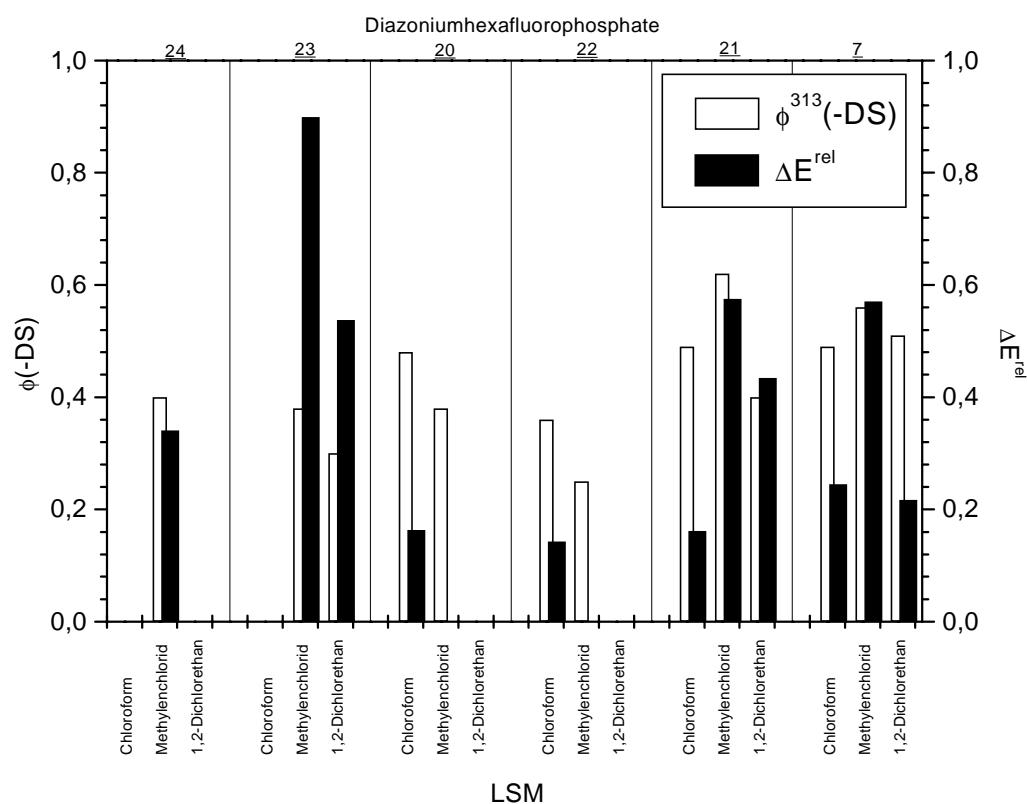


Abb. 41: Protonenbildung  $\Delta E^{\text{rel}}$  im Vergleich zur Fotolysequantenausbeute  $\phi(-\text{DS})$  von Arendiazoniumhexafluorophosphaten in verschiedenen LSM ( $c \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\lambda^{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ )

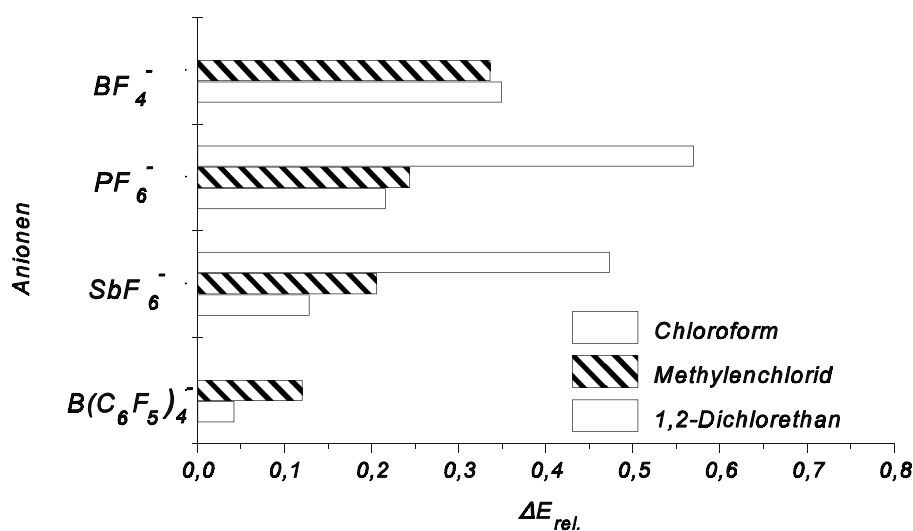


Abb. 42: Protonenbildung  $\Delta E^{\text{rel}}$  von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalzen mit unterschiedlichen Anionen in verschiedenen LSM ( $c \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\lambda^{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ )

Interessanter ist der Einfluß des Anions auf die Effizienz der Säurebildung in der Abb. 42. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\Delta\phi = 10\%$ ) ist bei Betrachtung der Meßwerte für die einzelnen

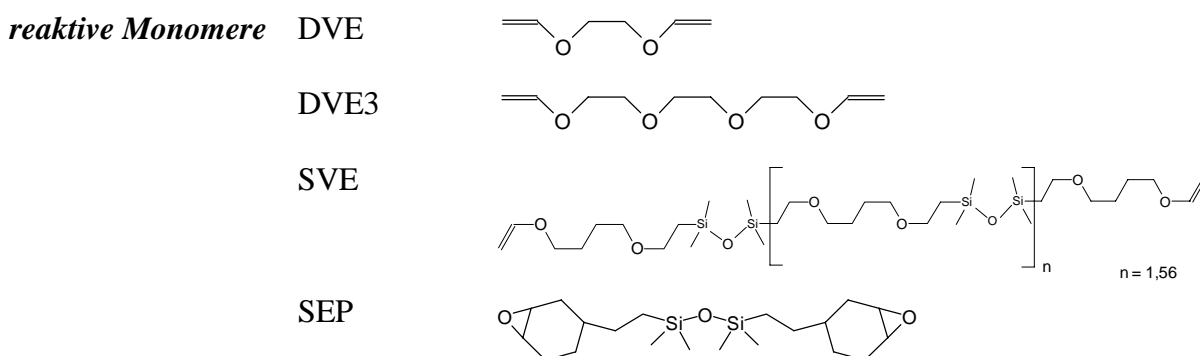


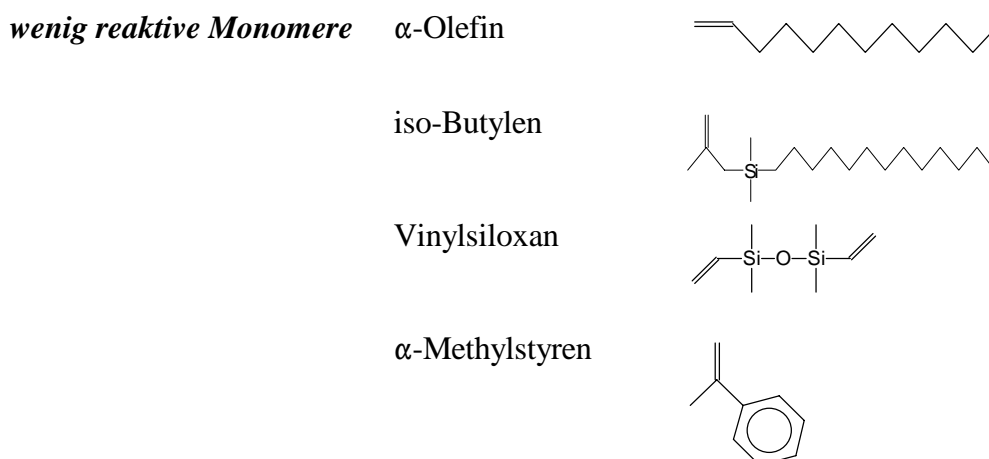
LSM eine abnehmende Säurebildung mit zunehmender Ionengröße zu verzeichnen. Die Fotolyse selbst bleibt mit nahezu konstanter Quantenausbeute  $\phi = 0,4 \dots 0,5$  unbeeinflusst vom Anion. Das Verhalten kann nur sinnvoll erklärt werden, wenn das Anion am säurebildenden Reaktionsschritt beteiligt ist, der als thermische Folgereaktion der Fotolyse abläuft. Kommt es zur Reaktion eines sehr starken Elektrophils mit dem LSM, dann muß das Protonen von einem Nucleophil übernommen werden. In sehr unpolaren LSM werden die elektronenreichen Anionen zu den stärksten Nucleophilen im System. Das Anion befindet sich als entgegengesetzt geladenes Ion in der Nähe des Reaktionsortes und kann als Hilfsbase wirksam werden. Mit zunehmendem Ionenradius sinkt seine nucleophile Kraft und es stellt eine schwächere Base dar. Daraus resultiert eine abnehmende Effizienz der  $H^+$ -Bildung, die mit den Meßwerten dokumentiert wird.

## 2.7. Fotopolymerisation und Untersuchungen der Thermostabilität in Monomersystemen

### *Polymerisationskinetik*

Für die Untersuchungen wurden verschiedene kationisch polymerisierbare Monomere verwendet. Die reaktivsten Vertreter unter ihnen stellen die Vinylether und Epoxide dar. Verwendet wurden DVE, DVE3, ein vinyletherhaltiges Silicon SVE und ein siliconisiertes Cyclohexenoxid SEP. Auch weniger reaktive Monomere wie  $\alpha$ -Olefin, Isobutylen,  $\alpha$ -Methylstyren und ein Vinylsiloxan wurden in die Untersuchungen einbezogen. Da diese jedoch unter den gewählten Bedingungen nicht polymerisiert werden konnten, wurden sie in der Diskussion nicht berücksichtigt. Eine Übersicht der Monomere ist im Schema 4 zusammengestellt.





Schema 4: Strukturen der zur Untersuchung ausgewählten Monomere und ihre Bezeichnungen bzw. Abkürzungen

Die Untersuchungen zur Fotopolymerisation wurden hauptsächlich mit dem Epoxid durchgeführt, da die thermische Instabilität der Vinyletherzubereitungen nur Einzelmessungen gestattete. Die Polymerisationen wurden einheitlich mit 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalzen initiiert. Als Anionen wurden  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  eingesetzt.

Die Kinetik der kationischen Fotopolymerisationen [100, 101] kann mit Gl. (28) beschrieben werden. Sie unterscheidet sich von der thermoinduzierten Reaktion nur durch den Initiierungsschritt. Die Proportionalität zwischen  $R_p$  und  $I_0$  resultiert aus der Initiierungsgeschwindigkeit  $R_i$ ; vgl. Gl. (29).  $R_p$  ist nach Gl. (30) somit proportional der Zerfallsquantenausbeute der Oniumsalze.

$$R_p = k(x) \cdot [M]^\alpha \cdot I_0^\beta \quad (28)$$

$$R_i = f \cdot \eta_{\text{kat}} \cdot \phi_{\text{-On}} \cdot \eta_{\text{abs}} \cdot I_0 \quad (29)$$

$$R_p = k'(x) \cdot [M]^\alpha \cdot (f \cdot \eta_{\text{kat}} \cdot \phi_{\text{-On}} \cdot \eta_{\text{abs}} \cdot I_0)^\beta \quad (30)$$

$$t_i = [\text{Inhibitor}] / (f \cdot \eta_{\text{kat}} \cdot \phi_{\text{-On}} \cdot \eta_{\text{abs}} \cdot I_0) \quad (31)$$

$t_i$  - Inhibierungszeit; [Inhibitor] - Inhibitorkonzentration;  $f$  - Initiierungseffizienz;  $\eta_{\text{kat}}$  - Effizienz der Kationenbildung;  $\phi_{\text{-On}}$  - Zerfallsquantenausbeute des Oniumsalzes;  $\eta_{\text{abs}}$  - Effizienz der Lichtabsorption;  $I_0$  - eingestrahlte Lichtintensität;  $R_p$  - Polymerisationsgeschwindigkeit;  $R_i$  - Initiierungsgeschwindigkeit;  $k'(x)$ ,  $k(x)$  - umsatzabhängige Geschwindigkeitsgröße;  $[M]$  - Monomerkonzentration;  $\alpha$ ,  $\beta$  - Exponenten

Die Abb. 43 zeigt für das System SEP/DS ein typisches Polymerisationswärmeprofil unter Luft bzw. inerten Bestrahlungsbedingungen. Die Vernetzung beginnt nach einer kurzen Inhibierungsphase. Der Verlauf der Polymerisation unter vermindertem Luftdruck ist typisch für zahlreiche Vernetzungsreaktionen.

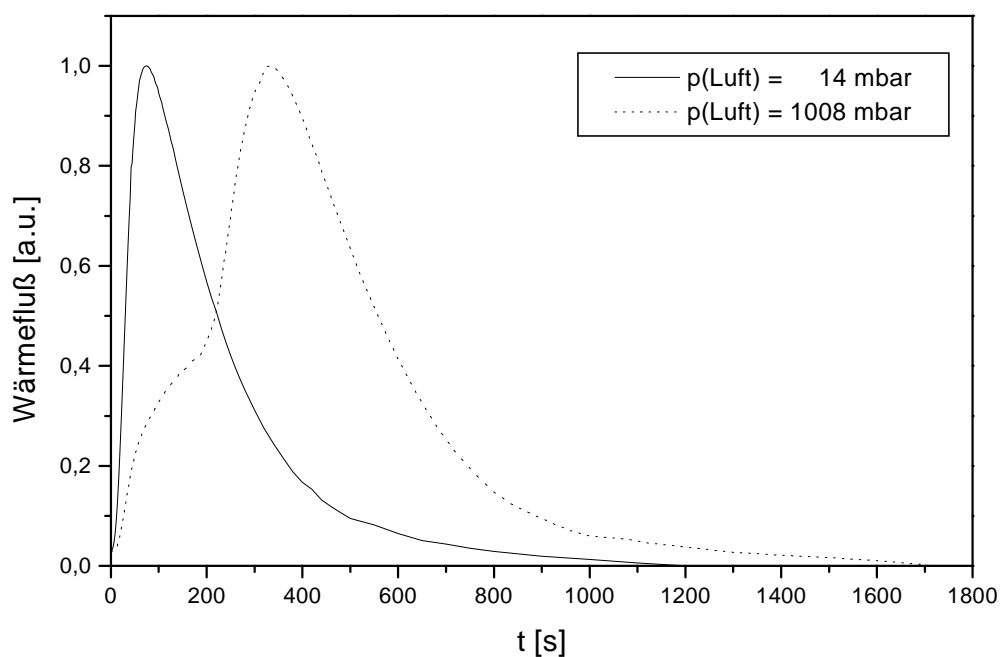


Abb. 43: Polymerisationswärmeprofile des Systems SEP / 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (8) unter normalem und vermindertem Luftdruck ( $c_{DS} \approx 0,02$  M;  $I_0 = 2$  mW/cm<sup>2</sup>)

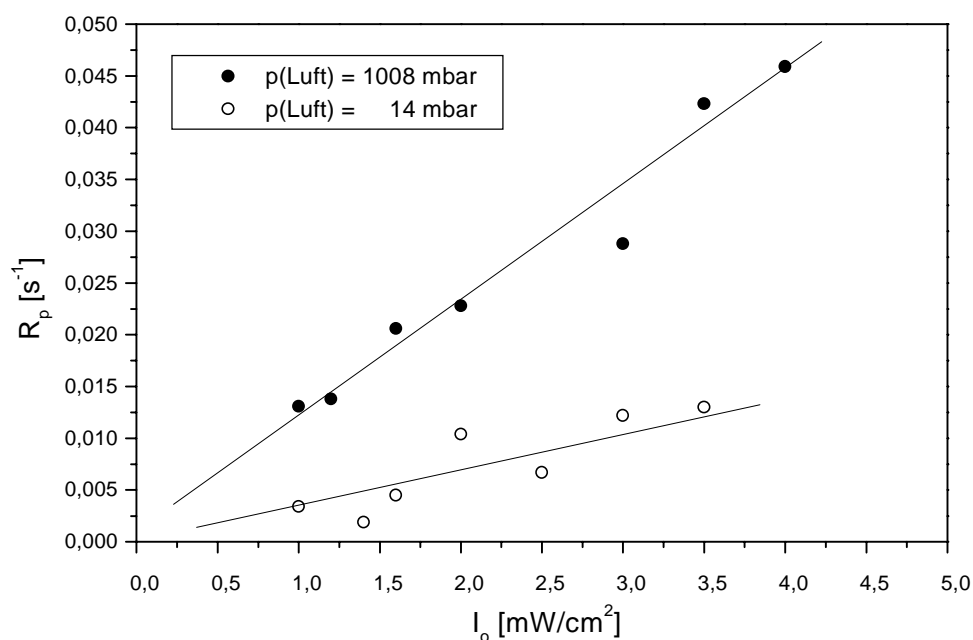


Abb. 44: Einfluß der Bestrahlungsintensität auf die Polymerisationsgeschwindigkeit (Monomer: SEP; Initiator: 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (8);  $c_{DS} \approx 0,02$  M)

Die Abb. 44 zeigt für das untersuchte System SEP/DS eine Auftragung nach Gl. (28). Für  $R_p$  wurde die gemessene maximale Geschwindigkeit  $v^{\max}$  verwendet. Die Auftragung ist linear, d.h.

der Lichtexponent  $\beta$  ist ca. 1. Ein solcher Wert ist typisch für kationische Polymerisationen und zeigt, daß der Abbruch der Kettenreaktion nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung verläuft. Die Fotovernetzung des SEP kann unter reduziertem Luftdruck mit einer idealen Vernetzungskinetik beschrieben werden. Die Auftragung der Inhibierungszeit  $t_i$  gegen  $1/I_0$  ist dagegen kaum auswertbar (Abb. 46). Bei höheren Lichtintensitäten kann man jedoch einen linearen Verlauf nach Gl. (31) erkennen. Vermutlich liegt der Meßfehler der  $t_i$ -Bestimmung im Bereich der Meßgröße. Ideal verlaufen kationische Vernetzungen unabhängig von den atmosphärischen Bedingungen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Polymerisation unter Luft ein völlig anderes Polymerisationswärmeprofil besitzt als unter inerten Bedingungen; vgl. Abb. 43. Auffällig ist das Auftreten einer Schulter im Kurvenverlauf. Sie weist auf den Ablauf eines weiteren Prozesses neben der Polymerisation hin. Die Kurve für die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  in der Abb. 45 verrät zwei lokale Maxima. Ab einem bestimmten Umsatz wirkt unter Luft ein zweiter Prozeß synergetisch auf die Vernetzung ein und bewirkt eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit, so daß der Grenzumsatz schneller erreicht wird.

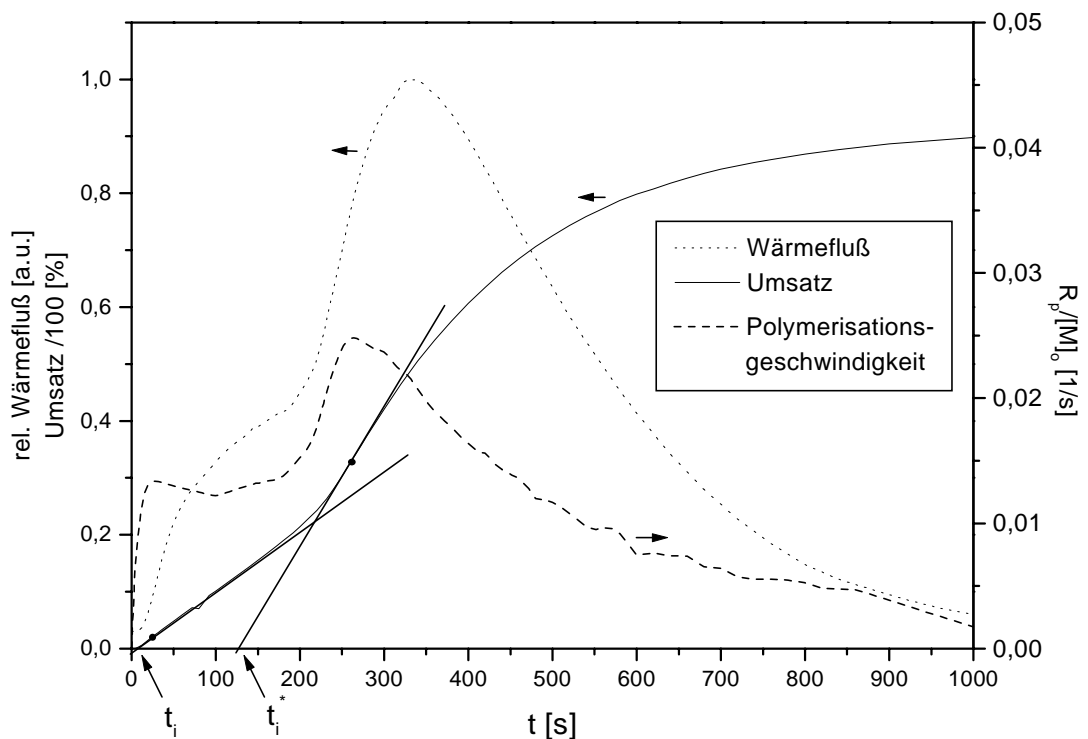


Abb. 45: Polymerisationswärme-Zeit-Verhalten, Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  und Umsatzentwicklung des Systems SEP / 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (**8**) unter Luft ( $c_{DS} \approx 0,02$  M;  $I_0 = 2$  mW/cm<sup>2</sup>)

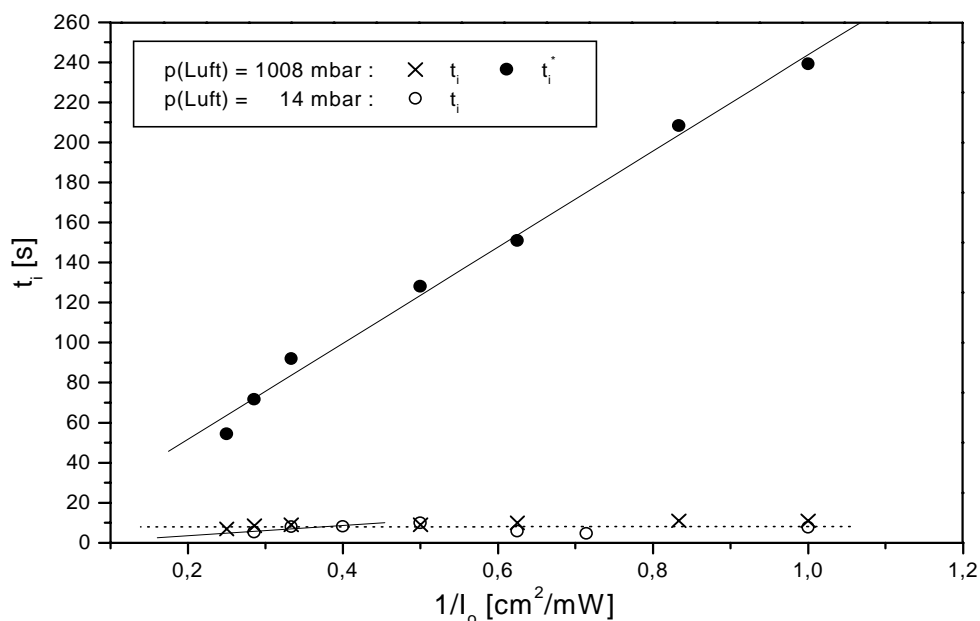


Abb. 46: Zusammenhang von Strahlungsintensität  $I_0$  und Inhibierungszeit  $t_i$  bzw.  $t_i^*$  bei Variation des Luftdrucks (Monomer: SEP; Initiator: 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (8);  $c_{DS} \approx 0,02$  M)

Für die Fotopolymerisationen unter den verschiedenen atmosphärischen Bedingungen konnten die Inhibierungszeiten  $t_i$  mit ähnlicher Größe bestimmt werden. Für den mathematisch trennbaren zweiten Vorgang unter Luft kann formal ein solcher Wert  $t_i^*$  ermittelt werden. Die Auftragung dieser Werte (experimentell extrapoliert aus dem Anstieg in den Wendepunkten der Umsatzkurve) gegen  $1/I_0$  ist linear, wie für die Inhibierungszeiten kationischer Fotopolymerisationen typisch ist. Die Auftragung von  $R_p$  gegen  $I_0$  ergibt unter Luft ebenfalls einen linearen Verlauf. Die Lichtabhängigkeit weist auf einen mit der Fotoreaktion verbundenen unverzweigten Prozeß hin. Die formale Inhibierungszeit  $t_i^*$  zeigt aber auch ein deutlich unterschiedliches Verhalten zu  $t_i$  der Polymerisation. Damit wird noch einmal unterstrichen, daß hier unterschiedliche Reaktionen auf die Polymerisation einwirken.

Die Inhibierungszeit ist nach Gl. (31) direkt mit der Effizienz der Kationenbildung verbunden. Die zunächst eintretende Verzögerung der Polymerisation unter Luftatmosphäre ist ein deutlicher Hinweis auf die Beteiligung von Radikalreaktionen am Initiierungsprozeß (Abb. 46). Der Einfluß des Luftdrucks auf  $t_i^*$  wurde für Epoxide und Vinylether<sup>2)</sup> untersucht.

<sup>2)</sup> Vinylether zeigten das gleiche Verhalten wie das untersuchte Epoxid. Die schlechtere Thermostabilität dieser Monomer/Initiatorsysteme ließ weniger Untersuchungen zu.

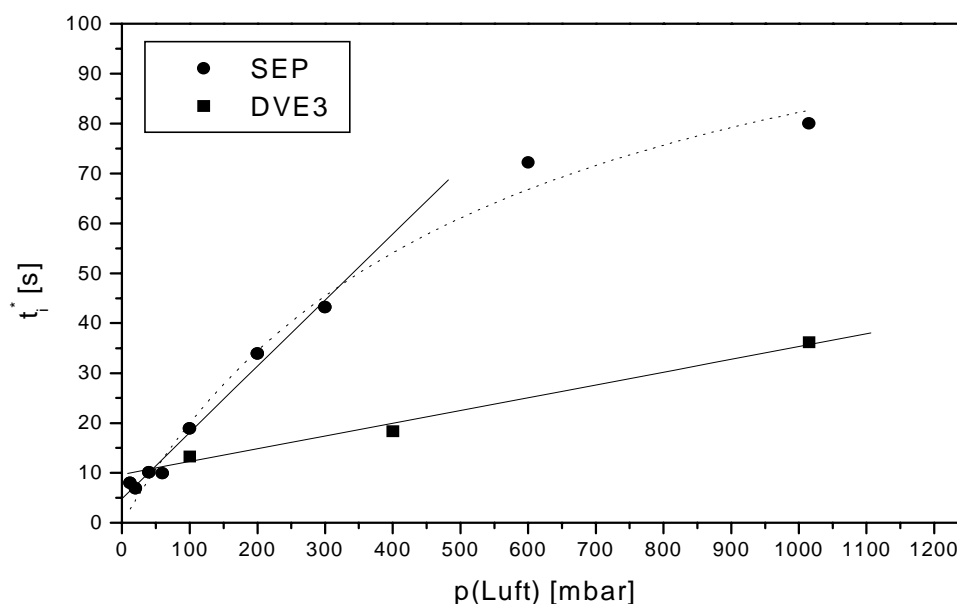


Abb. 47: Zusammenhang zwischen Inhibierungszeit  $t_i$  und Luftdruck  $p(\text{Luft})$  für Vinylether und Epoxid (Monomere: DVE3, SEP; Initiator: 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (8);  $c_{\text{DS}} \approx 0,02 \text{ M}$ ;  $I_0 = 3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

Die Abb. 47 zeigt abnehmende Zeiten mit sinkendem Luft- und damit  $\text{O}_2$ -Partialdruck für beide Monomerarten. Die Abweichung vom linearen Verhalten mit steigendem Druck weist auf eine  $\text{O}_2$ -Sättigung oder komplexere Vorgänge im SEP hin. Der Versuch dokumentiert die inhibierende Wirkung von Sauerstoff auf die kationische Polymerisation.

Der Einfluß der atmosphärischen Bedingen auf die Vernetzungskinetik weist auf das Vorliegen eines komplexen Mechanismus hin. Die Natur dieses Effektes erschien interessant und wurde genauer untersucht.

### *Postpolymerisation*

Mit dem Abbruch der Bestrahlung nach einer bestimmten Zeit  $t^{\text{exc}}$  bzw. einem erreichten Startumsatz kann die Initiierung der Polymerisation abgebrochen werden. Die Kinetik der ablaufenden Polymerisation beschränkt sich dadurch auf Kettenwachstum- und Kettenabbruchschritte. Mit Gl. (32) wird unter diesen Bedingungen der Umsatz in der Dunkelreaktion  $x_D$  beschrieben. Durch kinetische Modellierung können die Werte für  $k_w$  und  $k_a$  aus dem Umsatz-Zeit-Profil der Postpolymerisation ermittelt werden. Die ablaufende Postpolymerisation gestattet so das Studium der Wachstums- und der Abbruchreaktion im zu vernetzenden System. Die

Untersuchungen wurden unter normalem und vermindertem Luftdruck durchgeführt.

$$-\ln(1-x_D) = k_w/k_a [P^\oplus]_0 (1 - e^{-k_a t}) \quad (32)$$

$x_D$  - Umsatz;  $k_w$  - Wachstumsgeschwindigkeitskonstante;  $k_a$  - Abbruchgeschwindigkeitskonstante;  $[P^\oplus]_0$  - Konzentration wachsender Polymerketten (Starterkonzentration)

In Abb. 48 sind die Ergebnisse unter Normaldruck zusammengestellt. Sie zeigen einen deutlich ansteigenden Wert für  $k_w$  mit steigender Bestrahlungsdauer  $t^{\text{exc}}$  bis eine konstante Größe erreicht wird. Invers dazu verhält sich  $k_a$ . Die Abbruchreaktion wird mit stärkerer Vernetzung (Verglasung) des Systems immer uneffektiver und erreicht eine konstante Größe kleiner als  $k_w$ . Dieses Verhalten ist für Abbruchreaktionen typisch, bei denen Inhibitor verbraucht oder mit ansteigender Viskosität im System die Diffusion vom Inhibitor eingeschränkt wird.

Die Abb. 49 faßt die Untersuchungen unter vermindertem Luftdruck zusammen. Auch hier steigt  $k_w$  mit längerer Initiierungszeit  $t^{\text{exc}}$  zunächst an und stellt sich auf einen konstanten Wert mit ähnlicher Größe wie unter Luft ein. Das Verhalten der Abbruchgeschwindigkeitskonstante  $k_a$  unterscheidet sich jedoch grundsätzlich von dem unter normalem Luftdruck.

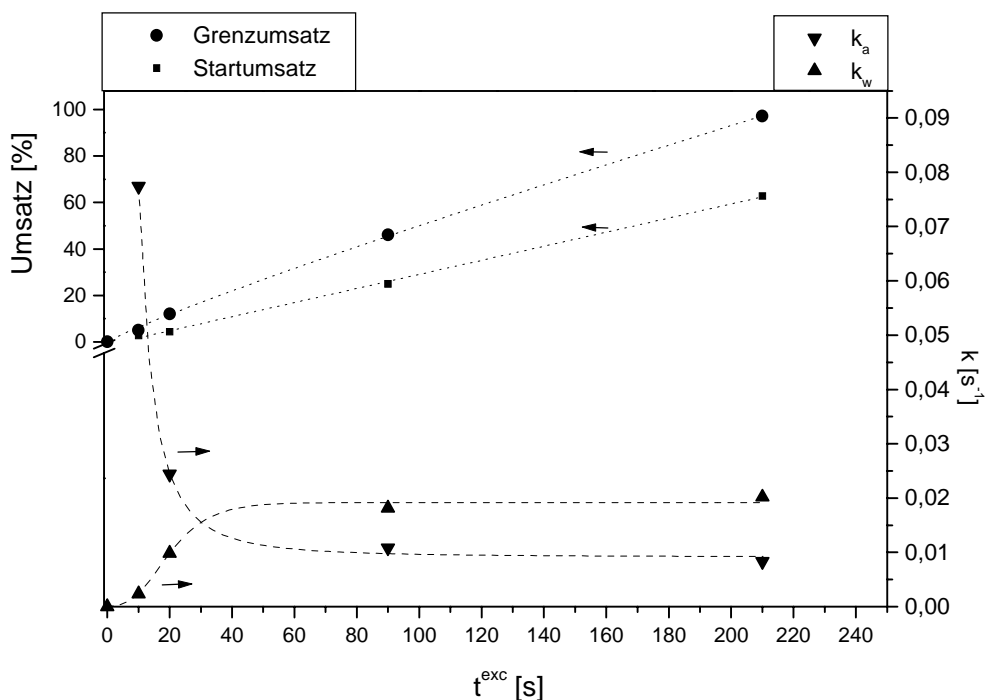


Abb. 48: Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeitskonstanten, Start- und Grenzumsätze der Postpolymerisationen unter Luft (Monomer: SEP; Initiator: 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (**8**);  $c_{DS} \approx 0,02$  M;  $I_0 = 3$   $mW \cdot cm^{-2}$ )

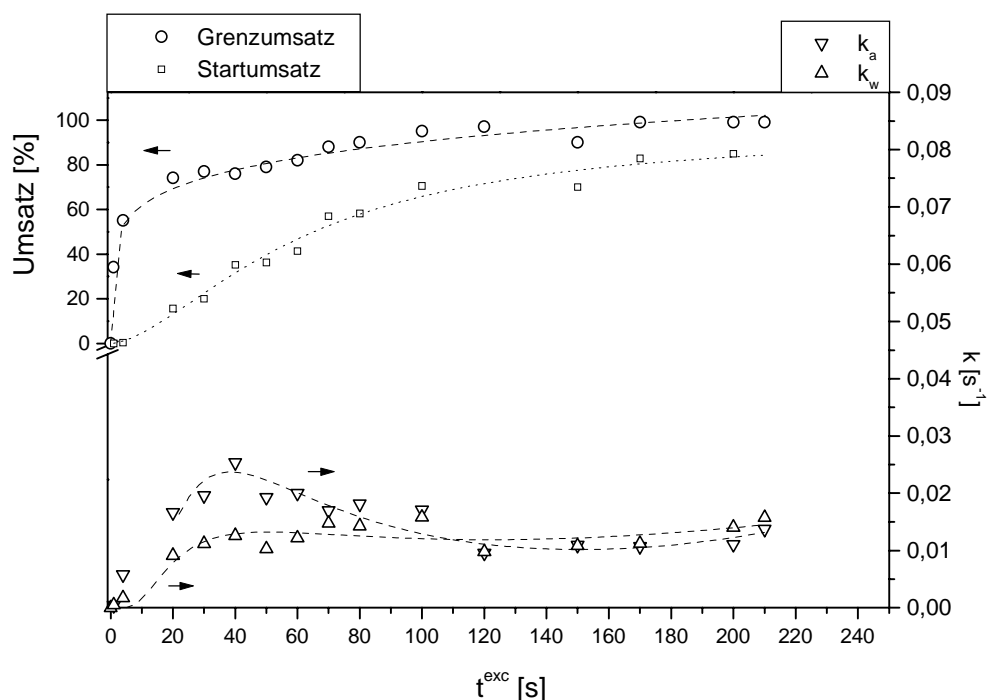


Abb. 49: Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeitskonstanten, Start- und Grenzumsätze der Postpolymerisationen unter vermindertem Luftdruck (Monomer: SEP; Initiator: 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (8);  $c_{\text{DS}} \approx 0,02 \text{ M}$ ;  $I_0 = 3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

Obwohl  $k_a$  ein kinetischer Parameter des ionischen Kettenabbruchs ist, führt die einzige Änderung am System, der Luftdruck, zu seiner drastischen Änderung. Mit wachsender Bestrahlungsdauer steigt  $k_a$ , erreicht ein Maximum und sinkt unterhalb von  $k_w$  auf einen ähnlichen Wert wie unter Luft. Interessant ist zunächst die Tatsache, daß  $k_a$  bei kurzen  $t^{\text{exc}}$ -Werten um Null liegt. Typisch erfolgt bei kationischen Polymerisationen der Abbruch durch Einschluß der reaktiven Kettenenden. Damit kann der sehr kleine Wert von  $k_a$  zu Beginn der Polymerisation und sein Anstieg mit zunehmendem Monomerumsatz (Verglasung) erklärt werden. Dieses Verhalten entspricht der normalen kationischen Polymerisation und zeigt nur sehr geringe Mengen von Inhibitor in der Monomerzubereitung. Im Gegensatz dazu wurde unter Luft in der gleichen Zubereitung eine sehr effektive Inhibierung gefunden. Die Untersuchung zeigt eindeutig die Bildung von Inhibitor unter atmosphärischen Bedingungen. Der schnelle Anstieg und das durchlaufene Maximum von  $k_a$  unter geringerem Luftdruck kann durch die gleiche Reaktion mit dem restliche Sauerstoff im System erklärt werden. Das Abfallen von  $k_a$  bei größerem Umsatz entspricht dem Verhalten unter Luft und ist als Gel-Effekt bekannt.

Der Einfluß von Sauerstoff auf das System äußert sich offensichtlich in der Bildung von



Inhibitor bei beginnender Fotoinitiation. Mit dem Ansteigen der Viskosität im Verlauf der Polymerisation verliert der atmosphärische Sauerstoff mehr und mehr seinen Einfluß. Durch die Veränderungen in der Polymerisationskinetik wurden unter Luft erst nach wesentlich längeren Zeiten die gleichen Endumsätze erreicht. Während bei verminderter  $O_2$ -Konzentration bereits nach  $t^{\text{exc}} = 20$  s Belichtung ein Grenzumsatz  $> 70$  % erreicht wurde, konnte eine vergleichbare Vernetzung unter Luft erst nach  $t^{\text{exc}} > 100$  s festgestellt werden.

### Einfluß des Anions

Der Einfluß verschiedener Anionen auf die Polymerisation konnte wegen der Löslichkeit der Salze nur in DVE3 untersucht werden. Von den vier Anionen  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  und  $B(C_6F_5)_4^-$  war das letzte wegen sofortiger Initiierung für kinetische Untersuchungen nicht handhabbar.

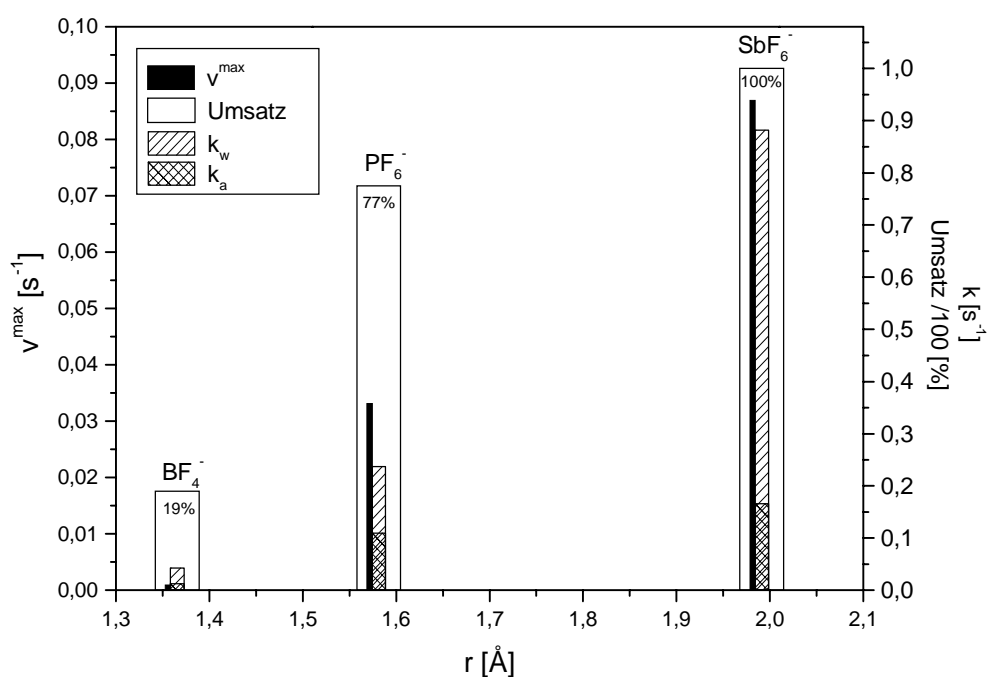


Abb. 50: Einfluß komplexer Anionen in der Postpolymerisation (Monomer: DVE3; Initiator: 4-Hexyloxybenzoldiazoniumkation;  $c_{DS} \approx 0,015$  M;  $t^{\text{exc}} = 40$  s;  $I_0 = 2$  mW·cm<sup>-2</sup>; Luft)

Die Abb. 50 faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen. Mit wachsendem Ionenradius steigen die Wachstumsgeschwindigkeit  $k_w$  und nur in geringerem Maß die Abbruchgeschwindigkeit  $k_a$ . Das Verhältnis beider ändert sich vorteilhaft für  $k_w$ , weshalb die Polymerisation schneller ablaufen kann. Die Folge ist eine schnellere Freisetzung der Reaktionswärme. Die mit steigendem

Umsatz anwachsende Viskosität wird durch höhere Temperaturen besser kompensiert und die höhere Kettenbeweglichkeit hat einen größeren Grenzumsatz zur Folge, bevor die lebenden Kettenenden vom Netzwerk eingeschlossen werden. Mit dem  $\text{PF}_6^-$  härtete das Vinyletherpolymer ohne Verfärbungen mit glatter Oberfläche aus. Mit  $\text{SbF}_6^-$  erhält man durch eine zu hohe thermische Belastung dunkel gefärbte Polymere.  $\text{BF}_4^-$  führt dagegen zu einer unvollständigen Polymerisation. Das Epoxid zeigte mit  $\text{PF}_6^-$  keine Vernetzung.  $\text{SbF}_6^-$  führt hier dagegen zur vollständigen Polymerisation ohne Verfärbung. Das Produkt zeigte große Härte und ein sehr geringes Quellungsvermögen in Toluol. Die Masse des Polymeren nahm innerhalb von 3 Stunden im Lösungsmittel nur  $0,15\% \pm 0,02\%$  zu.

### Thermostabilität der Monomer-Diazoniumsalzsysteme in Lösung

Obwohl die DS in unpolaren Medien thermisch sehr stabil sind, zeigten die Monomer-DS-Formulierungen nur eine geringe Thermostabilität. Für ein Verständnis der auftretenden Thermoreaktionen waren Stabilitätsuntersuchungen im System DS / Monomer notwendig.

Die Thermolyse einer verdünnten DS-Lösung ( $c_{\text{DS}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) wurde in Gegenwart von Vinylethern und Epoxiden kinetisch untersucht.

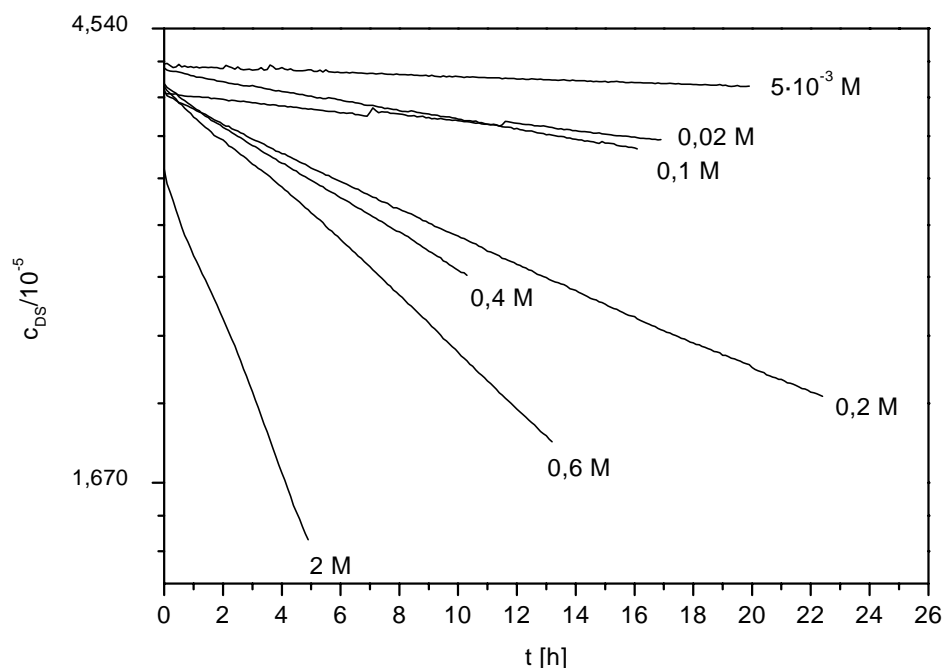


Abb. 51: Linearisierte Zeitabhängigkeit der DS-Konzentration  $c_{\text{DS}}$  in DCE bei Zugabe von Monomeren in verschiedener Konzentration (logarithmische Ordinatenachse; Konzentrationsangabe entspricht den Vinylethergruppen des DVE; 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat ( $\text{Z}$ );  $c_0(\text{DS}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )

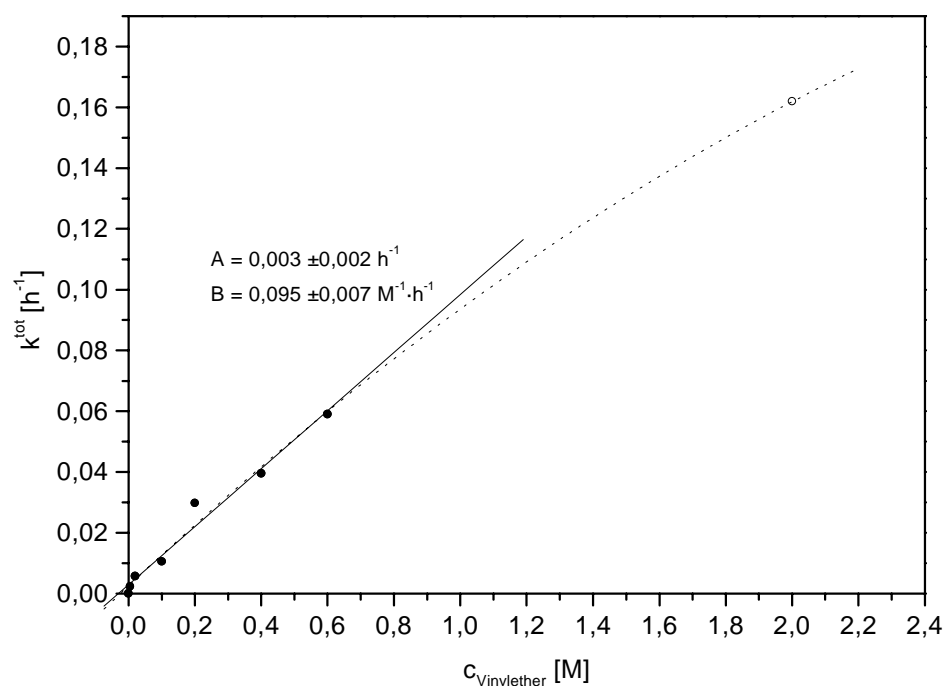


Abb. 52: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante nach 1. Ordnung  $k_1^{40}$  von der Konzentration der Vinyl-ethergruppen  $c_{\text{Vinylether}}$

Die Abb. 51 zeigt die Zunahme der Thermolysegeschwindigkeit des DS (7) durch Konzentrationserhöhung von Vinylether bei einer Temperatur von 40 °C. In Lösungen mit SEP bzw. DVE zeigte es eine um den Faktor 400 - 900 schnellere Thermolyse als im reinen DCE ( $k^{40} = 7 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ; 0,2 M Epoxid:  $k^{40} = 0,059 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  und 0,2 M Vinylether:  $k^{40} = 0,030 \pm 6 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ). Die Konzentrationsverläufe beschreiben mit guter Übereinstimmung ein Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Thermolysekonstante vom zugesetzten Monomer beweist eine pseudo-Ordnung. Der Zusammenhang zwischen  $k_1^{40}$  und Monomerkonzentration ist in der Abb. 52 dargestellt und zeigt eine gute Linearität. ZOLLINGER [40] fand in seinen Untersuchungen zur Thermolyse durch Nucleophile den gleichen Zusammenhang. Die leichte Abweichung vom linearen Verhalten bei höheren Monomerkonzentrationen kann durch die beginnende Oligomerisation begründet werden. Die großen Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung in den ähnlichen Solventien DVE ( $k_2^{40} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) und DME ( $k_2^{40} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) zeigen deutlich, daß es sich nicht um einen polaritätsbedingten Lösungsmittelleffekt handeln kann.

### Lagerstabilität der Zubereitungen in Substanz

Bei einer Extrapolation der erhaltenen Geraden auf die Konzentrationen der Vinylethergruppen  $c_{\text{Vinylether}}$  in unverdünntem DVE ( $c = 16 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bzw. DVE3 ( $c = 9,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) müssen  $k^{40}$ -Werte von etwa  $1,5 \text{ h}^{-1}$  und  $0,93 \text{ h}^{-1}$  erwartet werden. Die entsprechend kleinen Halbwertszeiten  $t_{1/2} \approx 0,5 \text{ h}$  bzw.  $0,74 \text{ h}$  bestätigen die gefundenen sehr kurzen Lagerzeiten der Zubereitungen in Tab. 7. Ohne Berücksichtigung anderer Einflüsse kann aus dem Meßwert  $t_d$  und aus dem ermittelten  $k^{40}$ -Wert eine spontane thermische Polymerisation bei einer Konzentration  $c \approx 10^{-4} \text{ M}$  umgesetztes DS erwartet werden. Mit steigendem Gehalt an Diazoniumsalz verkürzen sich die Zeiten bis zur thermischen Initiierung drastisch.

In Tab. 7 und Tab. 8 sind die registrierten Zeiten bis zur spontanen Polymerisation von Monomerzubereitungen bei Variation von Temperatur, Monomer- und Initiatorkonzentration sowie des Anions und des Kations zusammengefaßt. Die Tabellen enthalten auch eine Beschreibungen der entstandenen Polymere.

Tabelle 7: Lagerzeiten  $t_d$  der Monomerzubereitungen unter Lichtausschluß bei Variation von Temperatur  $\vartheta$ , Vinyletherkonzentration  $c_{\text{Vinylether}}$  (Monomer) und Initiatorkonzentration  $c_{\text{DS}}$ ; Zustand des Polymeren

Initiator	Dunkellagerzeit $t_d$								
	$\vartheta$ [°C] (DVE3, $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )			$c_{\text{Vinylether}}$ [M] (Monomer) ( $\vartheta = 22 \text{ °C}$ , $c_{\text{DS}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )			$c_{\text{DS}}$ [M] ( $\vartheta = 22 \text{ °C}$ , DVE3)		
	3	22	40	2,7 (SVE)	9,8 (DVE3)	16,0 (DVE)	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
<u>8</u>	< 90 h blaß gelb, klar	5...14 h braun, klar	70 min rotbraun, klar	5...14 h hellgelb, klar	5...14 h rot, klar	37 min gelb, schaumig	5...14 h braun, klar	48 min schwarz, verbrannt	21 min schwarz, verbrannt
<u>7</u>	5...6 d blaßgelb, klar	9 h hellgelb, klar	65 min hellgelb, klar	> 6 d blaßgelb, viskos	9 h hellgelb, klar	90 min hellgelb, klar	9 h hellgelb, klar	36 min schwarz, verbrannt	6 min schwarz, verbrannt

Die Lagerstabilitäten der Zubereitungen unter Ausschluß von Licht waren sehr unterschiedlich. Dabei ist ein Zusammenhang zur Konzentration von DS und funktionellen Monomergruppen (Epoxid, Vinylether), dem Anion und der Lagertemperatur erkennbar. Von SVE über DVE3 bis

zum DVE sanken die Lagerzeiten bedingt durch die Erhöhung der Konzentration von Vinylethergruppen. Darin zeigt sich der Konzentrationseinfluß des Monomeren auf die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion.

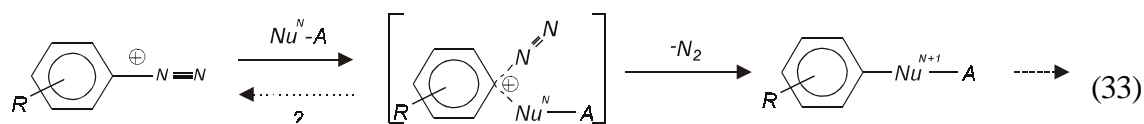
Tabelle 8: Lagerzeiten  $t_d$  der Monomierzubereitungen unter Lichtausschluß bei Variation von Anion und Kation (Kationen: (1) 4-Hexyloxybenzoldiazonium-, (2) 4-Methylmercaptobenzoldiazonium-, (3) 2,6-Di-(methyloxy)-benzoldiazonium-, (4) 2,4-Di-(methyloxy)-benzoldiazonium-, (5) 4-Octadecyloxybenzoldiazonium-;  $c \approx 2 \cdot 10^{-2}$  M;  $\vartheta \approx 22^\circ\text{C}$ )

Initiator		Dunkellagerzeit $t_d$		Initiator		Dunkellagerzeit $t_d$
Kation	Anion	DVE3	SEP	Anion	Kation	DVE3
1	$\text{BF}_4^-$	60 min	unlöslich	$\text{PF}_6^-$	1	40 min
	$\text{PF}_6^-$	40 min	24 h (viskos)		2	40 min
	$\text{SbF}_6^-$	20 min	24 h (fest)		3	25 min
	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	sofort	3 min		4	25 min
					5	30 min

Geringere Lagerzeiten traten auch mit abnehmender Nucleophilie der Anionen auf. Die Unterschiede zwischen den untersuchten Anionen treten in DVE3 deutlich hervor; vgl. Tab. 8. Die Beobachtung entspricht dem Ergebnis einer konkurrierenden Wechselwirkung zwischen Nucleophil und Anion, wie sie bei den IR-Untersuchungen diskutiert wurde. Eine geringe Nucleophilie der Anionen wird durch Zunahme des Ionenradius und Verteilung der Ladung auf eine größere Oberfläche erreicht. Hierdurch wird die Dissoziation gefördert und das 'nackte' Kation kann ungehinderter auf die Elektronendichte des Monomeren einwirken, als es beim Ionenpaar möglich ist. Die Anionen könnten sonst keinen Einfluß auf die Polymerisation der Systeme besitzen, da sie sich nur auf den Kettenabbruch und nicht primär auf den Kettenstart auswirken können. Der Einfluß auf die Lagerstabilität der Monomierzubereitungen kann somit nur indirekt mit der Nucleophilie der verwendeten Anionen zusammenhängen.

Es war bisher nicht bekannt, ob eine direkte Initiierung der Vinyletherpolymerisation durch das Diazoniumkation wie im Fall des Tropyliumkations [51] möglich ist. Die Thermoreaktion von

Benzoldiazoniumtetrafluoroborat mit substituierten Aromaten verläuft nach ZOLLINGER [40] als nucleophile Reaktion an der Diazoniumverbindung, vgl. Gl. (33), und nicht über das Arylkation als Intermediat. Obwohl ein solcher Reaktionstyp an Aromaten ungewöhnlich ist, gibt es kein Argument gegen einen  $S_N2$ -Mechanismus (Additions-Eliminierung).



Die Solvolysereaktionen der DS und ihre Reaktionen mit anderen Nucleophilen verlaufen vermutlich nach diesem Mechanismus. Die eigenen Untersuchungen bestätigen bimolekulare Reaktionen zwischen DS und den elektronenreichen Monomeren. Dabei kann sowohl eine nucleophile Substitution als auch eine Azokupplung auftreten. Beide Reaktionen bilden durch Übertragung der positiven Ladung potentielle Starter der Kettenwachstumsreaktion. Damit muß zur Auslösung einer Polymerisation nicht notwendigerweise ein Zerfall des DS vorangehen.

Sterische Wirkung durch ortho-Substituenten:

DS	(7)	(17)	(19)
$k_2^{40}$ (DME)	$1,8 \cdot 10^{-4}$ [ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ ]	$3,8 \cdot 10^{-4}$ [ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ ]	$3,0 \cdot 10^{-4}$ [ $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ ]
$t_d$ (SVE)	1 [d]	2 [d]	> 30 [d]
$\phi^{313}$ (DME)	0,4	0,3	0,3
$t_i$ (SVE)	94 [s]	85 [s]	keine Initiierung

Abb. 53: Thermolysegeschwindigkeitskonstanten  $k^{40}$  in DME, Lagerzeiten  $t_d$  der Monomerzubereitungen mit SVE bis zur spontanen Polymerisation, Quantenausbeuten  $\phi$  der Fotolyse in DME und Inhibierungszeiten  $t_i$  der Fotopolymerisation von SVE unter Verwendung elektronisch ähnlich stabiler, aber sterisch unterschiedlicher DS

Der Vergleich von Solvolyse und Lagerzeit für elektronisch ähnlich stabilisierte Systeme spricht deutlich für die Ionenpaarinitiierung als bimolekulare Reaktion. Die drei DS in der Abb. 53 sind aufgrund ihrer Substitution ähnlich thermostabil, wie die Solvolysengeschwindigkeitskonstanten belegen. Trotzdem zeigt die sterisch unterschiedliche Abschirmung des Reaktionszentrums eine deutliche Wirkung auf die Dunkellagerzeit  $t_d$  der Monomer-Zubereitungen. Das DS 7 reagiert ohne eine sterische Beeinflussung ( $t_d = 1$  d), während der n-Decylrest im DS 17 durch seine Knäulstruktur einen statistischen Raumbedarf besitzt. Er zeigte nur eine schwache Wirkung ( $t_d = 2$  d) gegenüber der Abschirmung durch zwei ortho-Substituenten bei DS 19, die einen deutlichen Effekt ( $t_d > 30$  d) bewirken.

Die sterisch anspruchsvolle  $S_N2$ -Reaktion kann eine Begründung für den Einfluß der ortho-Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Vinylether liefern. Der Raumbedarf einer Methylengruppe des Monomeren unterscheidet sich aber nur wenig von dem eines Sauerstoffatoms im Ether, weshalb die sterischen Aspekte einer einfachen Substitutionsreaktion keine ausreichende Erklärung bieten. Sie kann deshalb nur in der Beeinflussung unterschiedlicher Übergangszustände gesucht werden. Aus Untersuchungen der Startreaktion von Vinylethern ist das vorgelagerte Gleichgewicht einer  $\pi$ -Komplexbildung bekannt [51]; vgl. Gl. (4). Eine Veränderung seiner Gleichgewichtslage kann durch die ortho-Substituenten erfolgen.

Für alle drei Diazoniumsalze kann der gleiche Zerfallsmechanismus angenommen werden, der in DME nach Gl. (20) in einer ionischen Reaktion erfolgte. Die Reaktionen einer Vinylgruppe mit kationischen Zentren gleicher Natur, sollten stets analog verlaufen. Obwohl die Fotolysequantenausbeuten in Ether bei allen Salzen etwa gleich groß sind, zeigt die Fotoinitiierung deutliche Unterschiede in Übereinstimmung mit der Abschirmung des reaktiven Zentrums am Aromaten. Die Analogie zur Thermoreaktion unterstützt den Ablauf der Reaktion über den gleichen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand, der als  $\pi$ -Komplex charakterisiert wurde.

Zur Verbesserung der Thermostabilität der Zubereitungen kann dieser Effekt jedoch nicht genutzt werden, weil erst bei vollständiger Abschirmung (19) eine ausreichende Wirkung erzielt wird, die zwangsläufig mit einer Inaktivität des DS als Fotoinitiator verbunden ist.

### *Reaktion mit Vinylether*

Neben dem kinetischen Hinweis auf eine sterisch anspruchsvolle nucleophile Reaktion am DS,

sollte ihr Ablauf durch die Produktbildung untersucht werden. Mit der schnell eintretenden thermischen Reaktion zwischen DS und Vinylethern, kann die kationische Vernetzungsreaktion des Monomeren ausgelöst werden. Der Reaktionseintritt ist optisch an einer einsetzenden blauen Gelbfärbung erkennbar. Um die unmittelbar auftretenden Reaktionen anhand ihrer Produkte zu untersuchen, wurden Gemische aus 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorosphat (**7**) mit t-Butylvinylether in Chloroform-d und Acetonitril-d<sub>3</sub> mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur beobachtet. Der Vinylether wurde im 6- bis 10-fachen Überschuß eingesetzt.

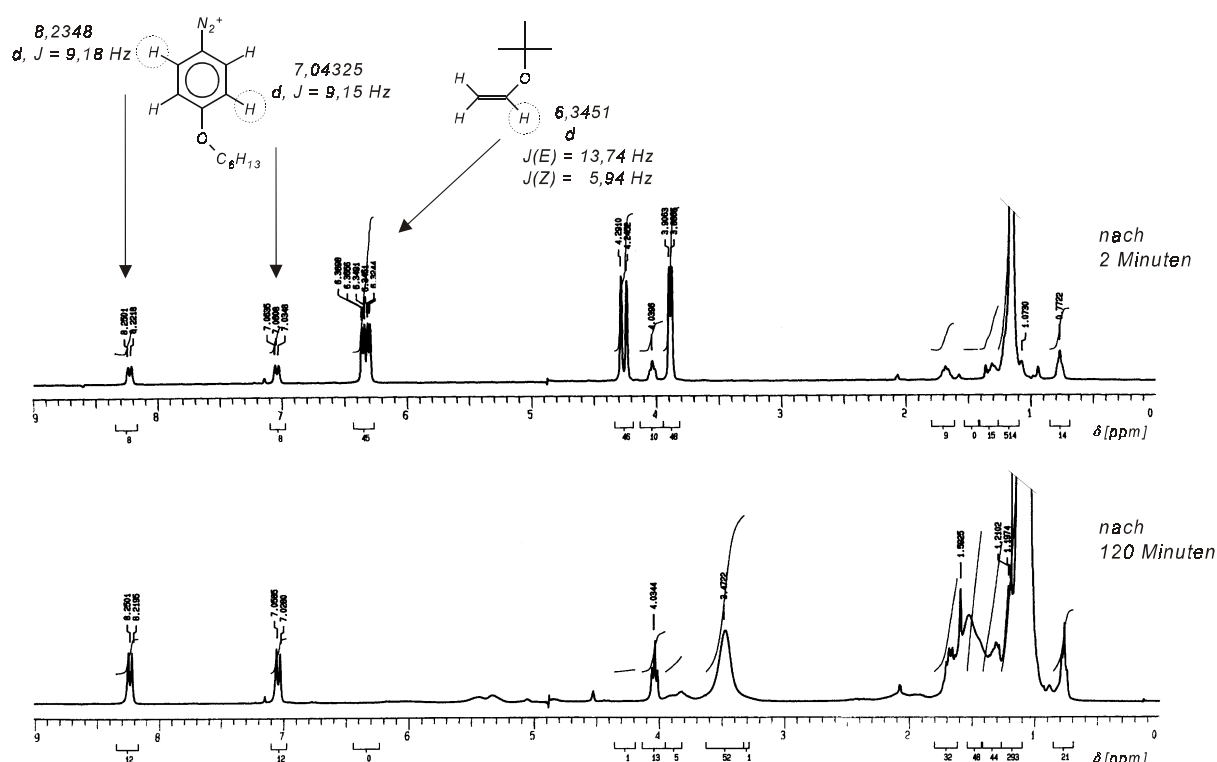


Abb. 54: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktion von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorosphat (**7**) mit t-Butylvinylether in Chloroform-d bei Raumtemperatur nach 2 Minuten und 2 Stunden

Chloroform schien wegen seiner geringen Polarität und Basizität als LSM für diese Untersuchung gut geeignet. Die Reaktionspartner wurden in ausreichender Konzentration gelöst, wobei das LSM als schlechtes Nucleophil im Vergleich zum Vinylether als Reaktionspartner nicht in Erscheinung tritt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Reaktionsverlaufes sind in der Abb. 54 dargestellt und im Anhang (Abb. 71 und Abb. 72) ausführlicher enthalten. Die Reaktion trat spontan ein und bereits nach 2 Minuten waren die ersten Signale der Produktbildung erkennbar. 2 Stunden nach Vermischung der Komponenten waren die Signale des Vinylethers verschwunden. Die Bildung neuer un-



strukturiertes Signal im Aliphatenbereich (1 ... 2 ppm) und eines breiten Signals bei 3,47 ppm können dem Polymeren des Vinylethers zugeordnet werden. Durch eine Normierung der Integrale auf das unveränderte Signal der Methylengruppe des DS 7 bei  $\delta = 4,03$  ppm als internen Standard konnten die Konzentrationsänderungen von DS und Vinylether verfolgt werden. Die Bildung des Polymeren und das Verschwinden der Monomersignale erfolgten mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Ein Verbrauch von DS war während des Reaktionsablaufes nicht nachweisbar. In der Abb. 55 sind die zeitlichen Integralveränderungen der drei Signale aufgetragen.

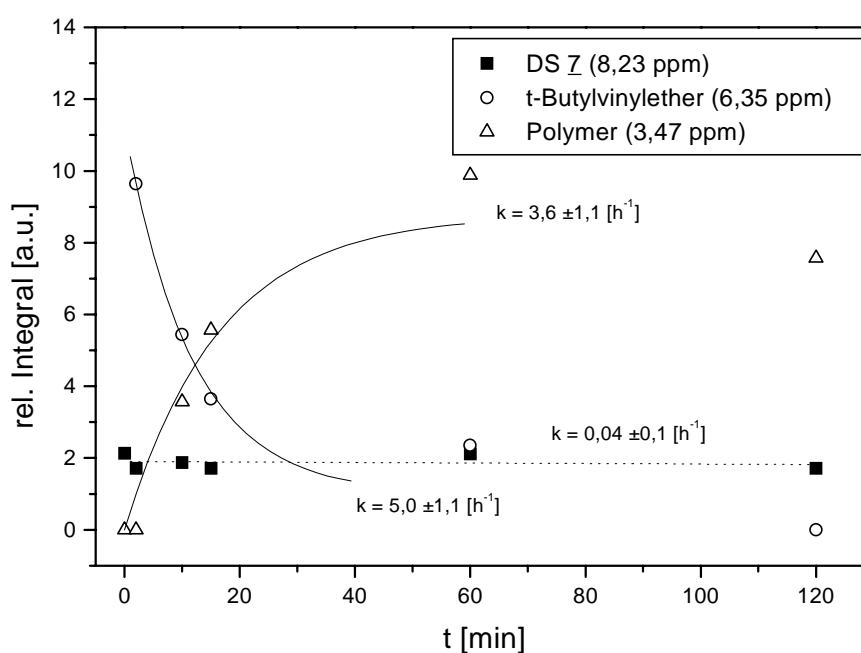


Abb. 55: Zeitverläufe der  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintegrale von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) (8,23 ppm), t-Butylvinylether (6,34 ppm) und dem Polymeren (3,47 ppm) in Chloroform-d (Integrale normiert auf konstantes O-CH<sub>2</sub>-Signal des DS 7 bei  $\delta = 4,03$  ppm)

Das unpolare LSM erlaubt den Ablauf der kationischen Polymerisation, so daß der Vinylether schneller umgesetzt wird als er mit dem DS nachweisbare Produktmengen bilden kann. Zur Initiierung genügen offensichtlich geringe Mengen an umgesetztem DS unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode.

Hinsichtlich dieses Nachteils bot das Acetonitril als LSM den Vorteil einer größeren Basizität, die eine Polymerisation weitgehend verhindern sollte. Der Bereich aromatischer und olefinischer Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist über den Reaktionszeitraum von 24 Stunden in der Abb. 56 dargestellt. Hier traten wenigstens 3 Produkte in stärkerem Maße in Erscheinung. Der Verlauf

der Signalausbildung kann an den Spektren im Anhang (Abb. 72) detaillierter verfolgt werden.

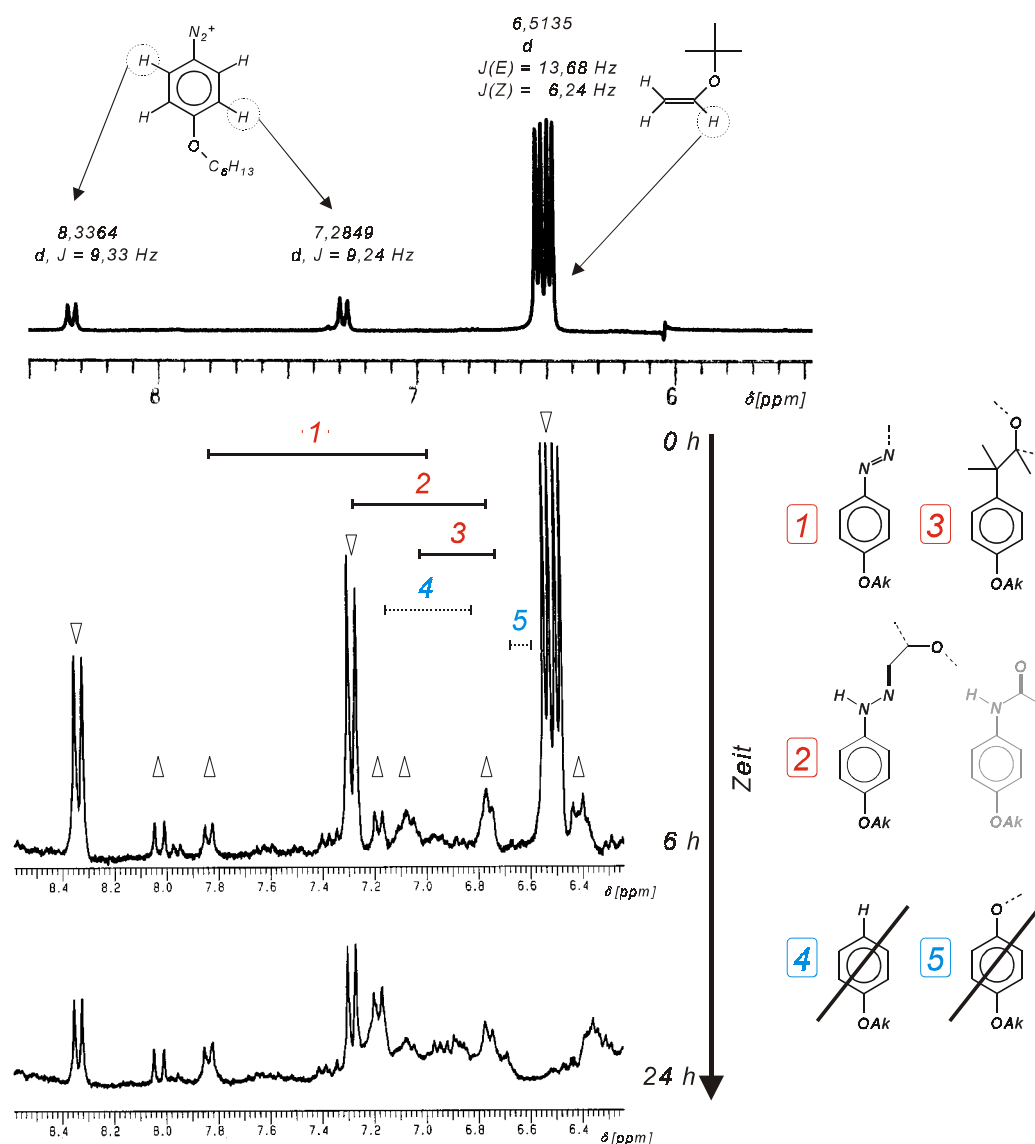


Abb. 56:  $^1\text{H-NMR}$ -Signale im Verlauf der Reaktion zwischen 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) mit t-Butylvinylether in Acetonitril- $\text{d}_3$  bei Raumtemperatur mit möglichen Signalzuordnungen

Die unerwartet große Anzahl von Signalen machte eine qualitative Auswertung des NMR-Spektrums nahezu unmöglich. Durch Inkremente [83] konnten die Signalpositionen von möglichen Produkten berechnet und nach dem Ausschlußverfahren mit den gefundenen Signalen verglichen werden. Die Signalgruppe 1 entspricht der einer Diazoverbindung und kann im System nur einem Kupplungsprodukt mit Vinylether zugeordnet werden. Das überlagerte Signalpaar 2 kann als ein tautomer gebildetes Phenylhydrazon interpretiert werden. Ein weiteres Produktsignal (Gruppe 3) zeigt einen 4-alkylierten aromatischen Ether, zu dessen Bildung nur der Vinylether fähig ist.

Die schlechte Auflösung der Bandenstruktur resultiert aus der Überlagerung mit anderen Signalen und der Veränderung dieses Produktes mit der einsetzenden Oligomerisation. Ein weiteres Signal bei 8,03 ppm konnte keiner einfachen Verbindung nach Tabellenwerten zugeordnet werden. Diese Signallage kann nur von einem stark elektronenziehenden Substituenten verursacht werden, wie sie Nitro-, Carboxylgruppen oder solche mit positiver Ladung darstellen. Möglicherweise bleibt die kationische Ladung bei der Reaktion zunächst am Substituenten erhalten und verursacht dieses Signal, bevor sie im weiteren Verlauf auf andere Moleküle übertragen wird. Zwei Produkte von Konkurrenzreaktionen konnten ausgeschlossen werden. Ein Reduktionsprodukt aus radikalischen Vorgängen (Gruppe 4) und das Phenol als Resultat einer Etherspaltung (Gruppe 5) können als Produkte keinen merklichen Anteil besitzen. Aus diesen Beobachtungen kann die thermische Reaktion zwischen DS und Vinylether als eine ionische Reaktion charakterisiert werden. Die weitaus größere Nucleophilie der Vinylether genügt, um das schwächer nucleophile Stickstoffmolekül aus der Bindung zu drängen. Der ionische Verlauf wurde in den EPR-Untersuchungen bestätigt, als nach eingetretener Gelbfärbung die Mischung bei 77 K eingefroren wurde und keine Signale erkennbar waren.

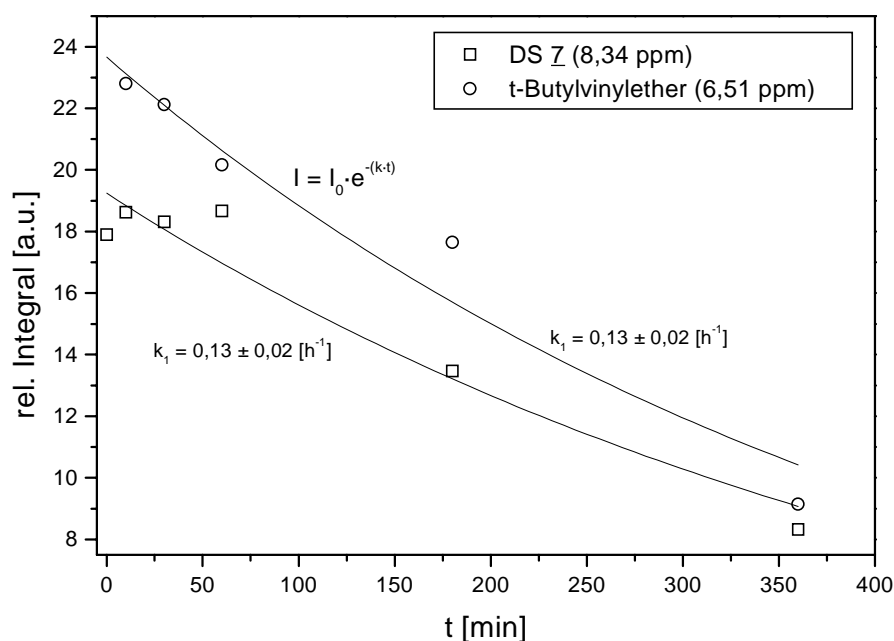


Abb. 57: Integral-Zeit-Verhalten der Signale des DS 7 (8,34 ppm) und Vinylether (6,51 ppm) während der Reaktion in Acetonitril- $d_3$  (Integrale normiert auf konstantes HMDS-Signal)

In Lösungen können DS neben dem Vinylether auch mit nucleophilen LSM reagieren. Die Nitrilgruppe ist dazu offensichtlich schlecht geeignet. Bei jeder Reaktion mit Neutramolekülen bleibt die Akzeptoreigenschaft des Kations erhalten. Das Kation kann nur durch Ladungsausgleich mit dem Anion verschwinden oder durch Stabilisierung an Reaktivität verlieren. Ein primäres Produkt, als sicherlich weniger reaktiver Akzeptor, wird weiter mit Nucleophilen reagieren können. Es müßte deshalb möglich sein trotz der Vielfalt von Parallelreaktionen einen etwa äquivalenten Umsatz von DS und Vinylether zu beobachten. Die zeitabhängige Auswertung der gemessenen Integrale von unbeeinflussten Signalen beider Verbindungen ist in der Abb. 57 dargestellt. Der Umsatz beider Substanzen mit ähnlicher Geschwindigkeit unterstreicht die Beständigkeit des reaktiven Zentrums als initiiierende Spezies der Vinyletherreaktionen. Kleinere Abweichungen treten durch die Oligomerisation des Monomeren auf.

Die NMR-Beobachtungen zeigen das Auftreten ionischer Reaktionen mit dem Vinylether bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. Ein Signalpaar entspricht der C-C-Bindungsbildung zwischen dem Diazoniumaromaten und dem Vinylether, eines dem Produkt der Azokupplung und ein weiteres seinem Tautomeren. Dabei wird das Kation auf das Monomer übertragen. Es entstehen modifizierte Kettenträger der Vinyletherpolymerisation, deren initiiierende Wirkung deshalb sehr wahrscheinlich ist. Hinweise auf Radikalreaktionen wurden nicht gefunden. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von ZOLLINGER [40], den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen und der sterischen Wirkung von Substituenten in 2-Position muß die Reaktion der Monomere mit DS als sterisch anspruchsvolle, nucleophile, bimolekulare Reaktion beschrieben werden und kann dem  $S_N2$ -Typ zugeordnet werden.

#### *Möglichkeiten einer radikalischen Initiierung*

Die Fotopolymerisationsexperimente zeigten den Zusammenhang zwischen Fotoinitiierung und dem Ablauf einer sauerstoffabhängigen Reaktion neben der kationischen Polymerisation. Die Initiierung muß daher mit einer Verknüpfung von Radikalreaktionen und Ladungsübertragung erklärbar sein, wie sie bei Redoxreaktionen ablaufen.

Eine mögliche Radikalquelle kann durch die Azokupplung mit Nucleophilen entstehen, denn Azoverbindungen spalten radikalisch [102]. Von einigen Anionen (z.B. Halogene) und LSM ist die Bildung thermoinstabiler Diazospezies bekannt [84]. Die Wechselwirkung zwischen

Arendiazoniumsalzen und nucleophilen Partnern ist gut untersucht. Sie erfolgt durch die Donorwirkung von LSM-Molekülen auf das  $\beta$ -N-Atom [103] und wirkt einer outer-sphere-Elektronenübertragung entgegen [19]. In dieser Weise kann man sich die Wirkung der Anionen abhängig von ihrer Nucleophilie vorstellen. Kommt es aber mit zunehmender Wechselwirkung zur Bildung eines kovalenten Diazointermediates nach Gl. (34), so kann die Bindung leicht unter inner-sphere-Elektronenübertragung nach Gl. (35) aufbrechen [104] (Gl. aus [84]). Mit den verwendeten Anionen können solche Verbindungen nicht entstehen. Zur Thermostabilität der Kupplungsprodukte mit Vinylethern gibt es keine Untersuchungen.



Die Oxidation des Monomeren durch den Sauerstoff der Luft ist gerade für die C-H-aciden Ether eine charakteristische Reaktion. Sie führt über die vielfältigen Radikalreaktionen der Autoxidation zu thermoinstabilen Hydroperoxiden, die wiederum leicht Radikale bilden können. Eine mögliche Radikalquelle für die Initiierung einer radikalischen Zerfallsreaktion des DS ist die Fotoredoxreaktion mit dem Monomer. Das durch einen Elektronentransfer entstehende Radikalkation (36) kann möglicherweise direkt initiieren oder in einer nachfolgenden  $\text{H}^+$ -Abspaltung (38) ein Monomer protonieren.

### *EPR-Untersuchungen*

Die thermische oder fotolytische Entstehung von Radikalen wurde im System DS 7 mit den Monomeren untersucht werden. DCE und Methylenchlorid bildeten als schwer oxidierbare LSM bei 77 K im Verhältnis 1:3 eine nahezu inerte, glasartige Matrix.

Die Mischungen der Monomere mit DS zeigten unter Bestrahlung ein Signal im Bereich der Singulett-Radikale. Durch Anreicherung bei längerer Bestrahlung konnten enorme Intensitäten erreicht werden. Die Form der aufgezeichneten EPR-Signale bei der Fotolyse von DS im LSM-Gemisch und mit den Monomeren zeigten große Ähnlichkeit; vgl. Abb. 58. Da es sich um die Überlagerung der Signale aller Radikale handelt, kann diese Übereinstimmung nur mit der Anreicherung eines gemeinsamen stabilen Radikals in allen Mischungen erklärt werden. Da nur das DS und die LSM in allen Proben vertreten waren, mußte es sich dabei um ein Produkt des

radikalischen DS-Zerfalls handeln.

Der radikalische Zerfallsmechanismus der DS ist gut untersucht. Durch Elektronentransfer wird zunächst das Diazenylradikal gebildet und in der Folge entsteht durch Fragmentierung das Arylradikal; vgl. Abb. 2. Schon bei Pulsradiolyseuntersuchungen überraschte das Diazenylradikal durch seine große Lebensdauer [41] in Lösung. Sie muß im tiefgefrorenen Zustand bei 77 K in inerte Matrix noch größer werden, da die Stickstoffabspaltung wahrscheinlich durch Stoßanregung erfolgt [105]. EPR-Untersuchungen des Diazenylradikals gelangen erstmalig in den 80iger Jahren [106]. Die Arylradikale sind gut untersucht und ihre Anreicherung bei der Direktfotolyse der DS ist bekannt [70]. Beide Radikale könnten als langlebige Signalquellen ausgehend vom DS in Betracht gezogen werden.

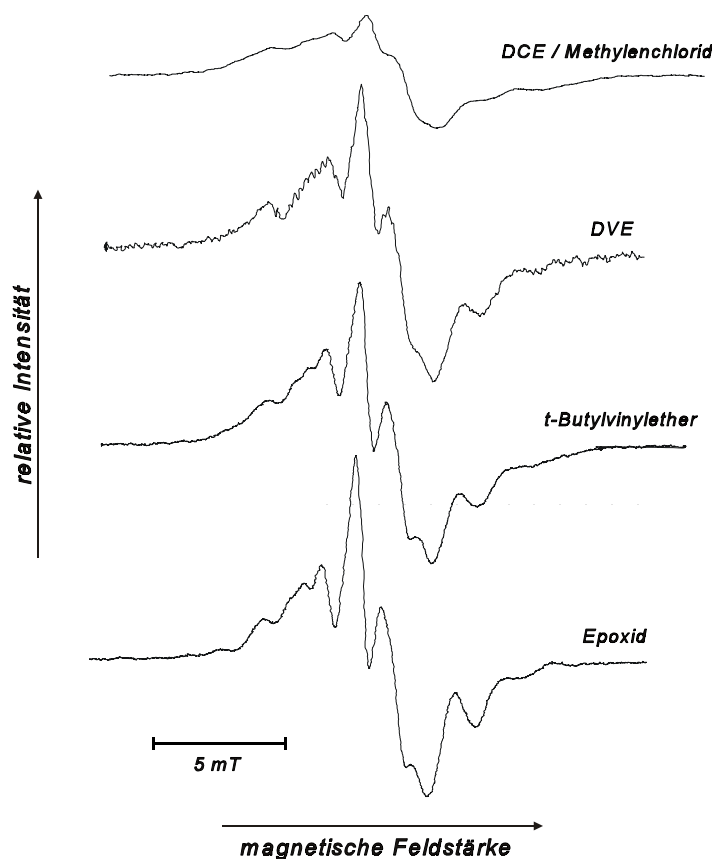


Abb. 58: EPR-Signale bei Bestrahlung der verschiedenen Gemische von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (**7**) in DCE / Methylenchlorid (1:3) bei 77 K ohne und mit Monomeren (von oben: ohne Monomer, DVE, t-Butylvinylether, Cyclohexenoxid-Monomer; Intensitäten nicht vergleichbar)

Die Signalformen von Phenyl- und Diazenylradikal müssen sich deutlich unterscheiden. In der Abb. 59 sind die erwarteten Hyperfeinstrukturen der beiden Radikale dargestellt. Jeweils neun

Signale können erwartet werden, wobei Anordnung und Intensitäten wegen der unterschiedlichen Spins der koppelnden Kerne voneinander abweichen. Die Intensitätsverhältnisse im gefundenen Signal können danach nur mit dem Arylradikal erklärt werden, weil beim Diazenylradikal alle Signale mit gleicher Intensität auftreten müssen. In der Literatur [106] wird diese Erwartung bestätigt.

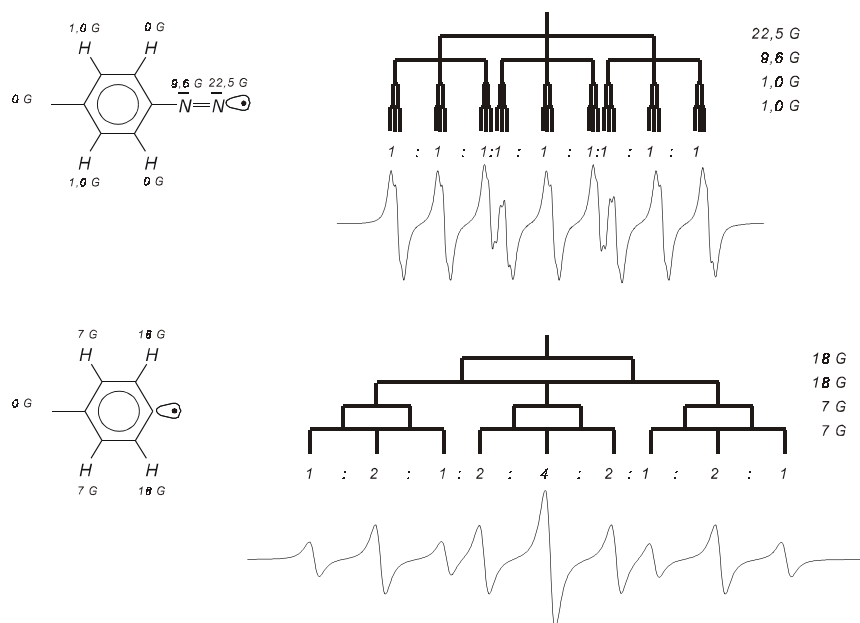


Abb. 59: Hyperfeinstrukturen der erwarteten EPR-Signale von Aryl- und Diazenylradikal nach [107] und [106]

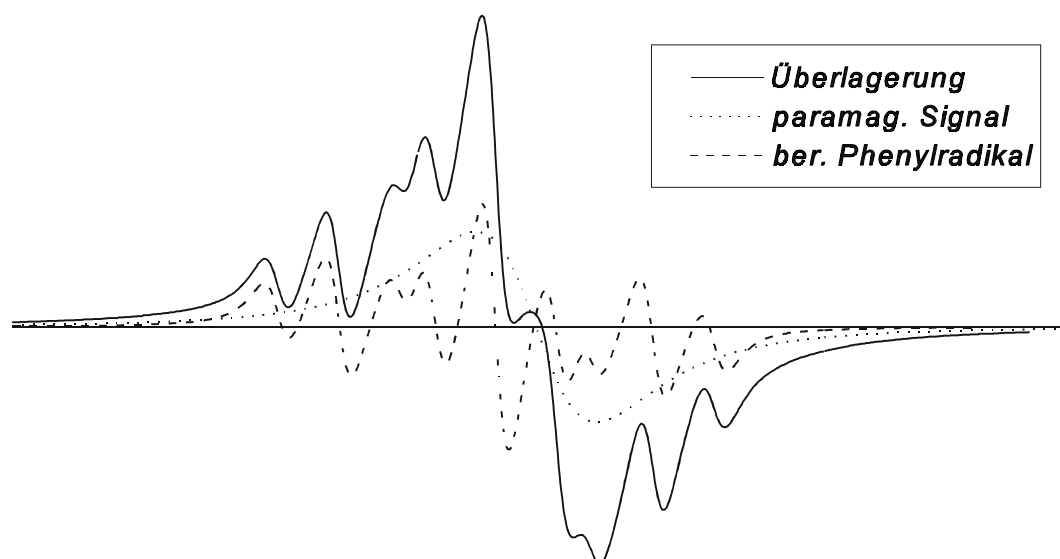


Abb. 60: Simuliertes EPR-Signal durch Überlagerung des Arylradikal-Signals (Linienverbreiterung auf 3 [G] durch Matrixeinfluß) mit einer paramagnetischen Störung

Das gemessene Signal zeigt aber eine Deformation des Aryl-Signals. Diese Abweichung vom Idealverhalten kann mit der Überlagerung durch ein weiteres Signal erklärt werden. Letztlich handelt es sich beim gemessenen Signal um eine summarische Größe aller paramagnetischen Effekte. Da die Anreicherung eines weiteren stabilen Radikals unwahrscheinlich war, konnte nur ein paramagnetisches Störsignal eine Erklärung liefern. Die Entstehung eines solchen Signals durch Ansammlung von Elektronen in Störstellen des Quarzglases ist unter UV-Bestrahlung nicht ungewöhnlich. Die langen Bestrahlungszeiten (ca. 30 min) zur Anreicherung des Radikals könnten sein Auftreten erklären. In der Abb. 60 sind die Einzelsignale einer Simulation und ihre Überlagerung dargestellt.

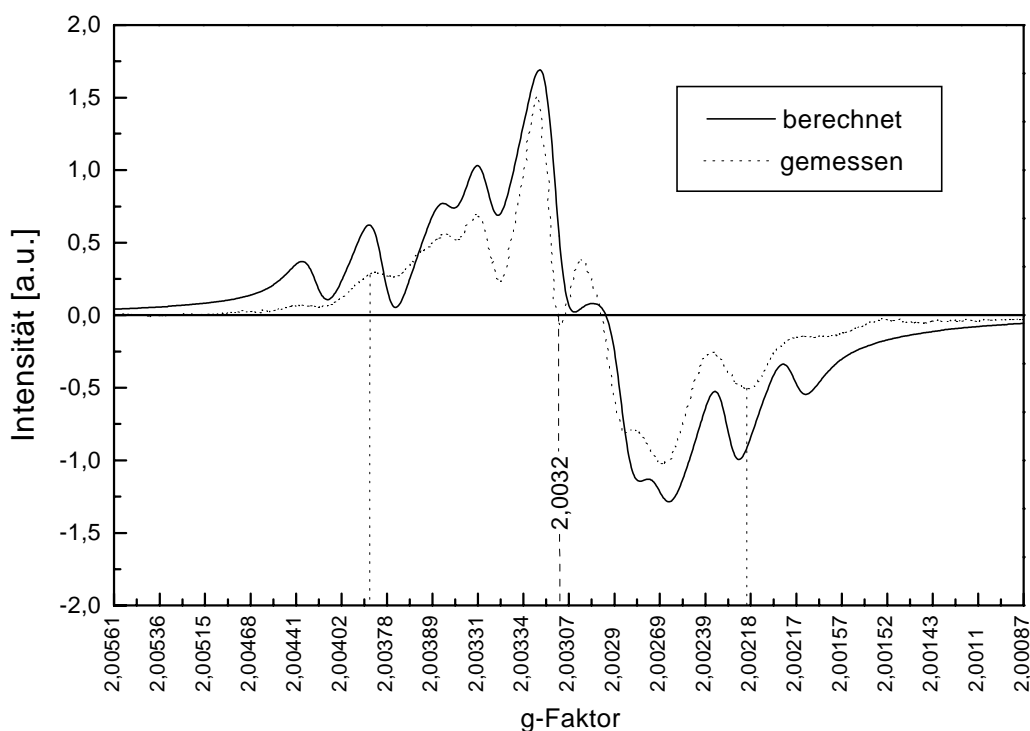


Abb. 61: Vergleich des simulierten Signals eines Arylradikals mit paramagnetischer Störung und dem gemessenen Signal während der Fotolyse von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) in DCE / Methylenchlorid (1:3) bei 77 K mit Cyclohexenoxid-Monomer (gleiches Signal mit Vinylethern)

Ein Vergleich zwischen beiden Kurven zeigt eine gute Übereinstimmung (vgl. Abb. 61) und bestätigt damit die Bildung des Arylradikals durch Fotolyse des DS in Gegenwart von Epoxiden und Vinylethern. Die Lage des Signals mit einem g-Faktor von ca. 2,003 entspricht den Literaturangaben [107].

Das Arylradikal wurde als Reaktionsprodukt identifiziert und entstand in den Proben mit Epoxid

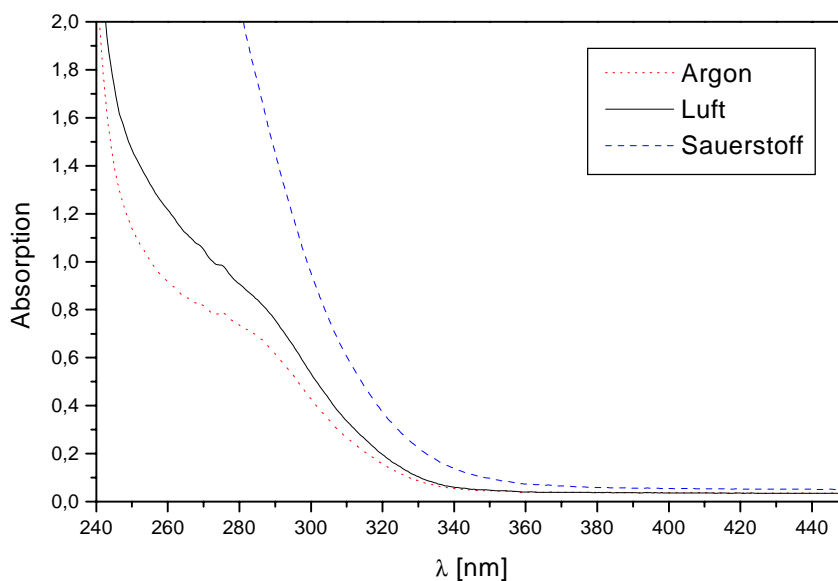
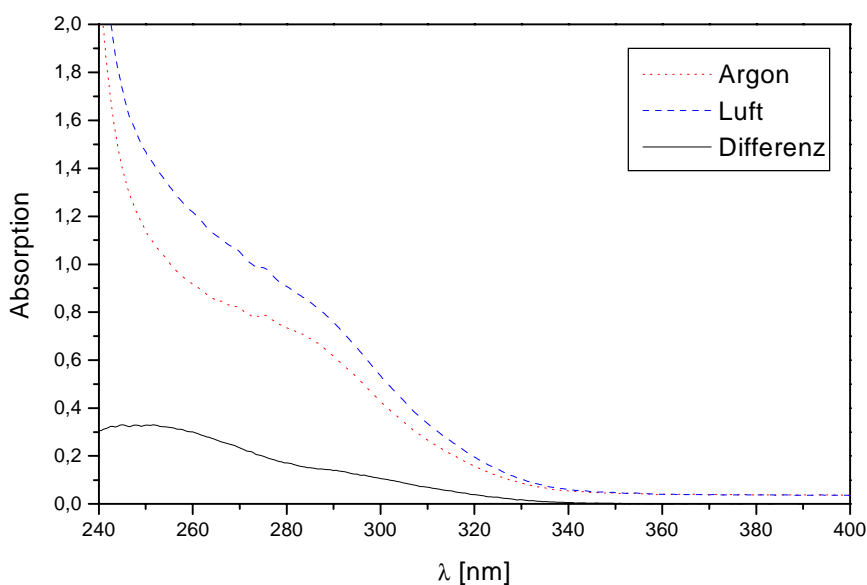


und Vinylethern deutlich schneller und intensiver als in reiner Lösung. Damit beweist es den fotoinduzierten radikalischen Zerfall des DS unter Oxidation der Ether. Seine wichtige Rolle als Kettenträger in der MEERWEIN-Reduktion ist bekannt und kann auf die Monomere übertragen werden. Die Oxidation der Monomere vom Foto-MEERWEIN-Typ führt zu Oxiranyl- [108] und Vinyletherradikalkation [109, 110]. Ihre leichte Oxidierbarkeit verhindert eine Anreicherung zur EPR-Beobachtung in Gegenwart des DS.

Ein Arylradikal kann sowohl durch einen Elektronentransfer auf das DS entstehen als auch durch die Folgereaktionen eines Arylkations im Triplett-Zustand. Nach SCHUSTER [35] reagiert es als typisches Radikal, weshalb die Produktverteilung vom Spinzustand des gebildeten Kations abhängig sein soll (vgl. Abb. 38).

Die Untersuchungen am 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalz (7) zeigten keine Signale bei halbem Feld, die für einen Triplettzustand typisch sind. Ein Halbfeldsignal entspricht dem Wechsel von zwei Spins ( $\Delta m = 2$ ), der nur an zwei ungepaarten Elektronen erfolgen kann. Die Untersuchung von 2,5-Di-(butyloxy)-4-morpholinobenzoldiazoniumhexafluorophosphat (18) zur Reproduktion eines bekannten Triplett-Kations [37] bestätigte die Eignung der Meßanordnung für den Nachweis solcher Spezies (Abb. 74 im Anhang). In der Literatur ist bisher kein Triplett-Zustand für das 4-alkyloxysubstituierte Kation bekannt. Die durchgeführten Messungen zeigten keine Anzeichen für einen Triplett-Spinzustand durch Fotolyse des DS 7 und bestätigten damit die Untersuchungen von AMBROZ und KEMP [37]. Nach längerer Bestrahlungszeit entstand lediglich das Singulett-Signal des Arylradikals. Es konnte durch längere Bestrahlung (0,5 h) angereichert werden. Das Signal trat trotzdem nur mit geringer Intensität in Erscheinung und eine klare Aufspaltung konnte nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 58).

Ether können durch Einwirkung von Sauerstoff und Licht radikalisch oxidiert werden. Durch UV-spektroskopische Untersuchungen an Vinylethern wurden Veränderungen ihrer Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt gefunden. Eine Monomerprobe wurde jeweils 30 min mit Argon bzw. Sauerstoff gespült. Die mit Luft erkennbare Schulter verlor unter Argon deutlich an Intensität. Diese Reversibilität zeigte, daß es sich noch nicht um eine oxidative Veränderung des Ethers handelte. Eine Sättigung des Monomeren mit Sauerstoff führte zur Verschiebung der Absorptionsflanke zu größeren Wellenlängen. Das Monomer absorbiert dadurch bereits im Anregungslicht. Die Abb. 62 zeigt die Spektren des an der Luft aufbewahrten DVE unter Sauerstoffausschluß, luft- und sauerstoffgesättigt.

Abb. 62: UV-Absorptionsspektren von DVE nach Sättigung mit Luft, Argon und Sauerstoff ( $d = 1$  cm)Abb. 63: Absorptionsspektren von DVE unter Luft und Argon mit Differenzspektrum ( $d = 1$  cm)

Die Differenz der Absorptionen unter Argon und unter Luft zeigt das Absorptionsspektrum der entstandenen Spezies in Abb. 63. Es besitzt kein Maximum um 280 nm wie die im Spektrum unter Argon verbliebene Schulter. Es muß sich deshalb um unterschiedliche chromophore Strukturen handeln. Sowohl das Assoziat des Vinylethers mit Sauerstoff als auch der Bandenausläufer des DVE können mit dem Anregungslicht um 313 nm angeregt und möglicherweise zur Fotoreaktion gebracht werden. Die Konzentrationsbestimmung vom Hydroperoxid nach [111] konnte wegen

der Konkurrenzabsorption des Vinylethers nicht erfolgen.

Die Bestrahlung der luftgesättigten Mischung bei 77 K führte zu einem schwachen Singulett-Signal. Es konnte im Grundrauschen kaum identifiziert werden. In sauerstoffgesättigter Lösung bildete es sich aber deutlich intensiver aus und belegt den fotoinduzierten Elektronentransfer zwischen Vinylether und Sauerstoff. Das DVE zeigte ohne Bestrahlung kein EPR-Signal. Die aufgezeichneten Meßkurven unter Bestrahlung sind in der Abb. 64 dargestellt.

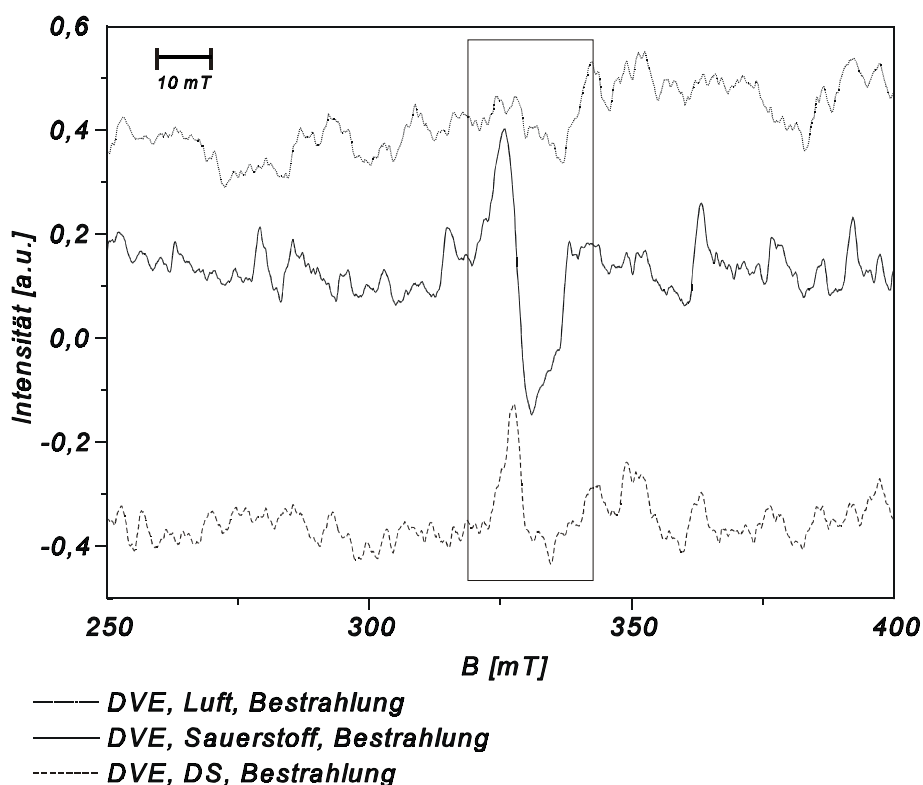


Abb. 64: EPR-Signale bei Bestrahlung von DVE im Gemisch mit Sauerstoff und 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (7) in DCE / Methylenchlorid (1:3) bei 77 K (Differenzen zu Signalen ohne Bestrahlung)

Sowohl mit Sauerstoff als auch mit DS war unter Bestrahlung eine Elektronentransferreaktion nachweisbar. Die Untersuchungen belegen die Fotooxidation der Monomere (Epoxyde und Vinylether) unter Bildung von Monomerradikalen. Mit DS als lichtempfindlichem Reaktionspartner erfolgt die Radikalbildung deutlich effizienter als mit Sauerstoff. Die Bildung von Triplett-Kationen kann als Ursache ausgeschlossen werden, weshalb nur ein Fotoelektronentransfer als Ursache der Radikalbildung möglich ist.

## Stabilitätsabschätzung

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Thermostabilität in Lösungen wurden die Ionisationspotentiale von LSM, Monomeren und ihrer Radikale wie auch die Elektronenaffinitäten der Oniumsalze und des Arylradikals berechnet. Die gute Korrelation zwischen den berechneten Potentialen und den gemessenen Redoxpotentialen lassen eine gute Abschätzung der möglichen Redoxreaktionen zu. Aus der in Abb. 65 dargestellten Lage der Potentiale wird deutlich, daß die thermodynamische Voraussetzung für die Oxidation der Monomerradikale zu den Kationen in Gegenwart von Diazoniumsalzen erfüllt ist. Aber auch Pyridinium-, Iodonium- und Sulfoniumsalze erfüllen diese Bedingung in abnehmendem Maß.

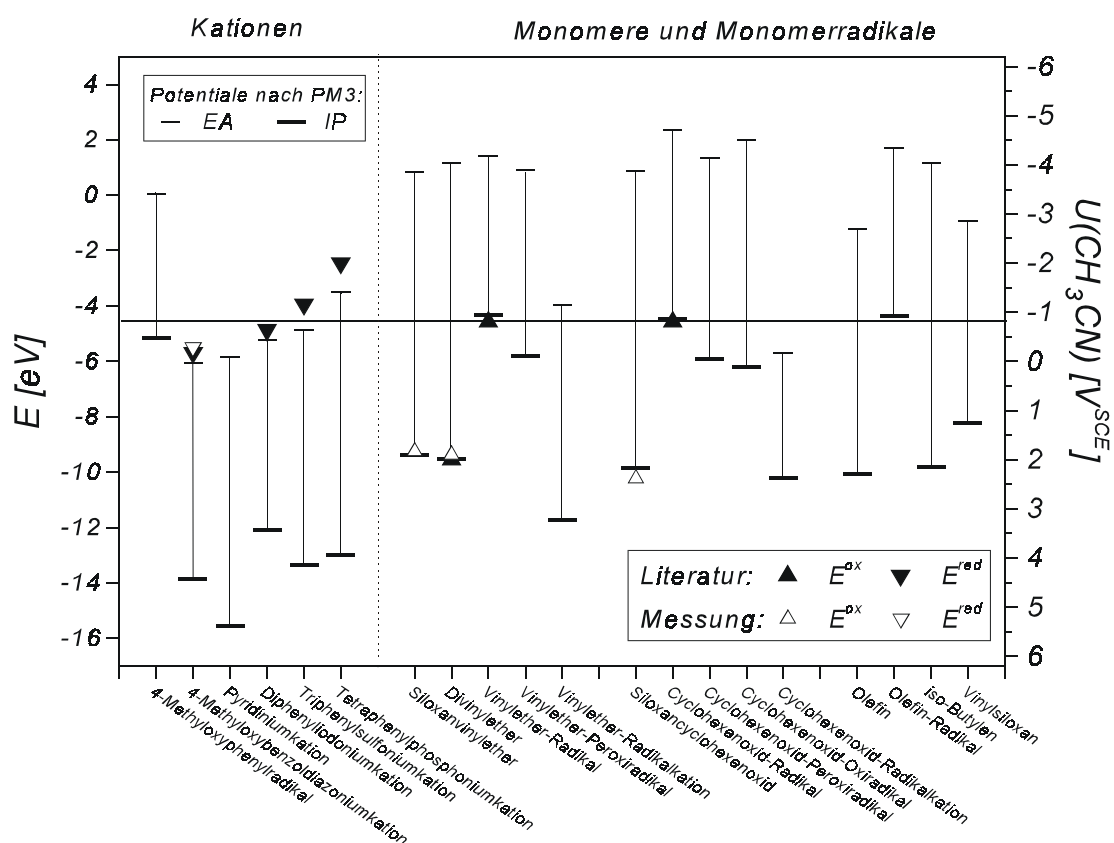
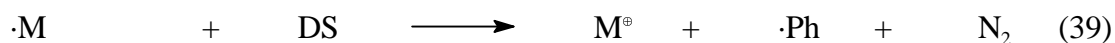
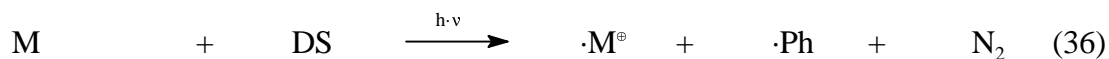


Abb. 65: Oxidations- und Reduktionspotentiale, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten (quantenchemisch berechnet) für Initiatoren, Monomere, ihre Radikale und Oxidationsprodukte (Quellen: DS -0,175 V [70]; Iodoniumsalz -0,64 V [112]; Sulfoniumsalz -1,161 V [113], Phosphoniumsalz -2 V [114], Vinylether 1,998 V [71]; Vinyletherradikal -0,808 V [113]; Cyclohexenoxid -0,808 V [113])

Im fotoangeregten Zustand der Oniumsalze ist auch ein Elektronentransfer (36) vom Monomer selbst möglich, wie er durch EPR-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Die initiiierende

Elektronentransferreaktion ist mit dem Kation im Grundzustand jedoch ausgeschlossen, weshalb sie nicht den Grund für die geringe Haltbarkeit der Mischungen unter Lichtausschluß darstellen kann.

Die Oxidation der elektronenreichen Ether-Monomere durch den Sauerstoff der Luft (37) unter Bildung von Peroxiden ist bekannt. Sie führt über die vielfältigen Reaktionsschritte der Autoxidation zu thermoinstabilen Hydroperoxiden. Von der thermischen Initiierung der Vinylether durch Sulfonium- und Iodoniumsalze berichtete JÖNSSON [115]. Er fand einen Zusammenhang zwischen dem Peroxidgehalt des Monomeren und der Temperatur bei der die spontane Polymerisation eintrat. Die gleiche Reaktion muß für DS als die stärkeren Oxidationsmittel möglich sein. Nach JÖNSSON [113] ist die Lagerstabilität deshalb von der Verunreinigung des Monomeren durch Oxidationsprodukte abhängig. Die Gl. (36) bis (40) zeigen die Schritte einer Radikalkettenreaktion, die in der Folge zur Bildung kationischer Spezies im Monomer führen kann. Daneben laufen die vielfältigen Reaktionen (41) bis (48) der Autoxidation [116] ab, die ständig für die Bildung weiterer Radikale sorgen. Aus dem radikalisch initiierten Zerfall des Oxidationsmittels (39) entsteht selbst wieder ein Arylradikal, weshalb die einmal gebildete Radikaleigenschaft erhalten bleibt. Rekombinationen von Radikalen (43), (49) können erst bei höheren Konzentrationen auftreten und haben im betrachteten Initiierungsprozeß kaum Bedeutung. Das Abfangen mit Sauerstoff (41) ist unter Luft die effektivste Reaktion zur Beseitigung der Kohlenstoffradikale. Die dabei entstehenden Peroxiradikale und Hydroperoxide sind wesentlich schwerer oxidierbar. Die Reduktionspotentiale der DS liegen mit  $E^{\text{red}} = +0,3 \dots -0,34 \text{ V}^{\text{NHE}}$  vergleichbar zum Kupfer(II)ion  $U^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = -0,167 \text{ V}^{\text{NHE}}$ , das zur Oxidation von Hydroperoxiden nicht in der Lage ist ( $U^\ominus (\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}^+, \text{O}_2) = -0,695 \text{ V}^{\text{NHE}}$ ). In einem Versuch (Abb. 75 im Anhang) blieb das 4-hexyloxysubstituierte Salz in Wasserstoffperoxid über Stunden hinweg nahezu unzersetzt ( $t_{1/2} \approx 2 \text{ d}$ ). Die geringere Oxidationskraft der Iodonium- und Sulfoniumverbindungen führte zu größeren Lagerstabilitäten der Monomer-Zubereitungen.





Durch den Zerfall thermoinstabiler Peroxide nach den Gl. (44) bis (47) können jederzeit neue Radikale gebildet werden. Dabei kommt es in der Radikalkettenreaktion zu einer Kettenverzweigung (45). Die schnelle Diffusion des Sauerstoffs führt in niedrigviskosen Monomerschichten zur effektiven Abfangreaktion, weshalb die Radikalreaktion in den Hintergrund tritt. Sie verläuft langsam, aber kommt nicht zum Erliegen.

So kommt es durch den Ablauf einer radikalischen Kettenreaktion zwischen Oxidations- und Reduktionsmitteln über ausreichende Standzeiten zwangsläufig zur spontanen kationischen Polymerisation. Der von JÖNSSON [113] an Divinylethern als 'foto-redox-induzierte kationische Polymerisation' vorgestellte Mechanismus kann in gleicher Weise auf DS angewendet werden. Ohne die Sensibilisierung in den beschriebenen Systemen kann der Mechanismus hier direkt zwischen Oniumsalz und Monomer ablaufen. Es konnte gezeigt werden, daß der für Vinylether vorgestellte Reaktionsverlauf auch mit Epoxiden abläuft und ohne Fotoinitiation durch thermisch gebildete Radikale einsetzt.

Die unter Belichtung primär initiierte Radikalreaktion führt erst durch die thermische Redoxreaktion zum kationischen Starter und erklärt damit sowohl die geringe Haltbarkeit als auch die experimentellen Befunde der Fotopolymerisation.

Durch die Fotoredoxreaktion werden bei Bestrahlung Radikalkettenreaktionen ausgelöst. Das durch einen Elektronentransfer entstehende Radikalkation (36) kann möglicherweise direkt initiieren oder in einer nachfolgenden  $\text{H}^+$ -Abspaltung (38) ein Monomer protonieren. Dabei wird ein Monomerradikal gebildet, welches durch Elektronentransfer auf das DS ein Arylradikal und ein Monomerkation (39) bildet oder sich unter Erhalt der Radikaleigenschaft stabilisiert, um die

Radikalkette durch H-Abstraktion (40) fortzusetzen. Wegen der Stabilisierung durch das benachbarte O-Atom können bevorzugt  $\alpha$ -Ether-Radikale gebildet werden, die durch Diazoniumkationen wiederum zu  $\alpha$ -Etherkationen oxidiert werden. Diese Teilreaktionen beschreiben eine Radikalkettenreaktion vom MEERWEIN-Typ, in deren Verlauf der Kettenträger der kationischen Polymerisation direkt gebildet wird, bis das Oniumsalz zerstört ist.

Die Radikale werden bei geringen Monomerumsätzen wegen der geringen Viskosität noch effektiv durch Sauerstoff abgefangen und nur wenige Kationen entstehen durch Oxidation der Monomerradikale. Damit setzt nach einer kurzen Inhibierungszeit  $t_i$  die Wachstumsreaktion ein. Durch Kombination mit Sauerstoff entstehen Hydroperoxide (42), Alkohole (48) und Wasser (29, 30). Sie stellen Inhibitoren für die kationische Polymerisation dar und verursachen eine effektive Abbruchreaktion ( $k_a$  groß). Die Polymerisation erreicht deshalb nur eine kleinere Geschwindigkeit. Im Polymerisationsexperiment wurde durch Luft eine Verzögerung der Polymerisation, aber dann eine schnellere Polymerisationsreaktion gefunden (vgl. Abb. 43). Das Voranschreiten der Vernetzung erhöht die Viskosität und vermindert zunehmend die Diffusion des Sauerstoffs. Damit steigt die Konzentration der Radikale in der Mischung und durch die Reaktionswärme zerfallen zusätzlich die gebildeten Peroxide. Eine Verzweigung der Radikalkettenreaktion tritt ein und wirkt verstärkend. Als Folge der größeren Radikalkonzentration gewinnt die Radikaloxidation an Geschwindigkeit und eine extrem schnelle Bildung von Kationen setzt ein. Die Konzentration der Starter bestimmt über die Konzentration wachsender Ketten und damit über die Polymerisationsgeschwindigkeit.

In einem Fotopolymerisationsexperiment unter stark vermindertem Luftdruck wurde das Verhalten des Systems ohne eine Sauerstoffreaktion überprüft. Hierbei sollte die Komplexität der Vorgänge durch Ausbleiben der Peroxidbildung überschaubarer werden. Eine Epoxidzubereitung wurde eine wesentlich kürzere Zeit ( $t^{\text{exc}} \leq 1$  s) als ihre Inhibierungszeit ( $t_i > 4$  s) belichtet. Als normales Verhalten wäre für eine erneute Bestrahlung eine Verkürzung der Inhibierungsphase um die bereits erfolgte Belichtung zu erwarten. Es wurde jedoch bereits 2 s nach Abbruch der Belichtung eine einsetzende Polymerisation beobachtet. Der registrierte Umsatz entsprach dem bei längerer Belichtung. Unter Normaldruck wurde dieses Verhalten nicht beobachtet.

Eine unter vermindertem Luftdruck aufbewahrte Probe zeigte bei längerer Lagerung (ca. 1 h) ohne Belichtung spontane Polymerisation. Dieses Experiment und die unterschiedlichen Polymerisationswärmeprofile bestätigen den vorgestellten Mechanismus.

Die Radikalreaktionen stellen letztlich ein großes Problem für die Haltbarkeit der Zubereitung dar, weil sich die Wirkung geringster Radikalkonzentrationen in der Kettenreaktion verstärkt. Die Oxidationsempfindlichkeit der Monomere gegenüber Sauerstoff und ihre leichte Fotooxidierbarkeit ist ein allgemeines Problem in Kombination mit Oniumsalzen. Die DS sind unter ihnen die stärksten Oxidationsmittel. Ihre Reaktivität gegenüber Nucleophilen hängt nachweisbar von deren Basizität und Polarisierbarkeit ab (vgl. IR-spektroskopische Untersuchungen). Die Eignung von Monomeren für kationische Polymerisationen ist aber gerade mit diesen Eigenschaften verbunden. Eine große Akzeptorstärke des Oniumsalzes bewirkt zwangsläufig die schnelle nucleophile Reaktion der Monomere. Deshalb, nicht durch ihre eigene Thermolyse, zeigen DS die instabilen Monomerzubereitungen.

Tabelle 9: Eigenschaften donatorsubstituierter DS als Hexafluorophosphate ( $^{40}t_{5\%}$  (DME) - Thermolysedauer bei 40°C für 5% Umsatz in DME;  $t_d$  - Lagerzeit;  $t_i$  - Inhibierungszeit)

Substituent	$\sigma_p^+ / (\sigma_p)$	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [V <sup>SCE</sup> ]	$^{40}t_{5\%}$ (DME) [h]	$t_d$ (SVE) [d]	$t_i$ (SVE) [s]	$\lambda^{\text{max}}$ [nm]
4-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-1,7 [44]	-0,095	177	15	919	379
4-SCH <sub>3</sub>	(-0,017) [55]		13	3	640	370
4-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			30	1	151	314
4-OCH <sub>3</sub>	-0,778 [44]	0,140		1		313

Da eine grundsätzliche Modifizierung der Monomere nicht möglich ist, kann nur die Akzeptoreigenschaft des DS herabgesetzt werden. Die Möglichkeiten einer Reaktion zwischen Elektrophil und Nucleophil entgegenzuwirken, beschränken sich auf eine starke elektronische Wirkung von Substituenten. In diesem Sinne wirken Donatoren, die gleichzeitig nucleophilen Reaktionen und Elektronenübertragungen entgegenwirken. Die elektronischen Möglichkeiten sind jedoch begrenzt und führen selbst bei Verwendung der stärksten Donatorsubstituenten nicht zu befriedigenden Eigenschaften, wie die Tab. 9 belegt. Darüber hinaus führen solche elektronenreichen Amino- und Thiosubstituenten zu ungünstigen Eigenschaften [117] (Absorption von Tageslicht, Störung kationischer Polymerisationen durch Übertragungsreaktionen).

Mit der Abstufung ihrer Reduktionspotentiale verbessert sich die Thermostabilität der Oniumsalze,



aber selbst mit Iodonium- und Sulfoniumsalzen [118] besitzen die Zubereitungen nur begrenzte Lagerstabilitäten. Ihre Akzeptorstärke ist zum Elektronentransfer von den Monomerradikalen ausreichend. Die Phosphoniumsalze bilden dabei eine interessante Ausnahme, wobei ihre Initiatoreigenschaften vergleichbar mit Sulfoniumverbindungen sind. Ihre geringe Reaktivität sollte eine Lagerung bei Tageslicht und Raumtemperatur über Monate hinweg [119] ermöglichen. Die nachgewiesenen radikalischen und nucleophilen Reaktionen sind für die begrenzte Haltbarkeit der Monomierzubereitungen verantwortlich. Sie treten potentialabhängig, aber allgemeingültig für die Oniumsalze auf. Im Rahmen der Variationsmöglichkeiten ihrer Akzeptorstärke können DS als Fotoinitiatoren für Vinylether und Epoxide in technischen Anwendungen nicht praktikabel eingesetzt werden. Kationische Fotoinitiatoren, die ausreichend große Lagerstabilitäten garantieren, können nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nur die elektronenreichen Sulfoniumsalze oder Phosphoniumsalze darstellen.

### 3. Zusammenfassung

Die kationische Fotopolymerisation bietet gegenüber der radikalischen Vernetzung die Vorteile wesentlich größerer Polymerisationsgeschwindigkeiten und Polymerisationsgrade sowie der Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Eine vollständige Aushärtung der Polymeroberfläche bzw. dünner Schichten kann unter Luft erreicht werden. Ihre technische Anwendung wird von der geringen Thermostabilität der Monomer-Zubereitungen, der schlechten Löslichkeit der salzartigen Initiatoren in den unpolaren Lösungsmitteln und den Nebenreaktionen (Kupplung, Elektronenübertragung) eingeschränkt. In der Arbeit wurden deshalb praxisrelevante Eigenschaften von Arendiazoniumsalzen grundlegend untersucht sowie ihr Verhalten als Fotoinitiatoren in der Zubereitung mit kationischen Monomeren genauer betrachtet.

- Zur Bearbeitung der Aufgabenstellung wurden 23 Arendiazoniumsalze synthetisiert und charakterisiert, wobei die Optimierung wesentlicher Eigenschaften gelang und zur Fotoinitiation kationischer Polymerisationen geeignete Verbindungen entstanden.
- Die UV-VIS-Absorptionsmaxima substituierter Arendiazoniumsalze konnten durch quantenchemische Rechnungen besser beschrieben werden, als es mit korrigierten Substituentenkonstanten möglich war. Diazoniumsalze mit 4-Alkyloxy substituenten besitzen die günstigsten Eigenschaften.
- Diazoniumsalze mit Tensidstruktur konnten in Siloxan (HMDS; bis  $10^{-5}$  M) gelöst werden, wenn der lipophile Substituent eine lange n-Alkylether- oder Siloxan - Gruppe enthielt und sie mit schwach nucleophilen Anionen ( $SbF_6^- \geq B(C_6F_5)_4^- \gg PF_6^-$ ) kombiniert wurden. Damit wird eine Ionenpaarlöslichkeit bzw. eine Dissoziation erreicht.
- Die Fotolyse der DS wurde als nahezu unabhängig vom LSM gefunden. Für 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalze wurde  $\phi = 0,4 \pm 0,1$  ermittelt. Es entstanden keine Foto-CIDNP-Signale in Acetonitril und Dioxan, aber das Produkt der Radikalreaktion wurde im Ether identifiziert. In Ethern (Dioxan, THF) wurde eine Foto-MEERWEIN-Reduktion initiiert. Sie wurde nicht in 1,2-Dimethyloxyethan beobachtet. Die Kurzzeitspektroskopie zeigte in Acetonitril und DCE eine sehr schnelle Fotolyse innerhalb 50 ns. Die in diesem Zeitbereich beobachteten Transienten bestätigen ionische Reaktionen und können Chloronium- und Nitriliumkationen zugeordnet werden.
- Zur Säurebestimmung in den schwach polaren LSM wurde eine neue Meßmethode

entwickelt. Die *Protonierung eines in Silicon fixierten Azofarbstoffes* kann spektroskopisch beobachtet werden und *beeinflusst die Fotoreaktion nicht*. Damit konnte die Bildung von *Protonen* (Ausschluß von Carbeniumionen) *in wenig polaren Ethern und CKW sicher nachgewiesen* werden. Die notwendige Wirkung einer *Hilfsbase zur H<sup>+</sup>-Abstraktion* wurde bewiesen.

- Eine *bimolekulare Thermolyse* (nach ZOLLINGER) wurde *auch für schwache Nucleophile (Ether, CKW) und Vinylether* bestätigt. Der Einfluß von ortho-Substituenten des Kations auf die Reaktion mit dem Nucleophil und die Thermolysekinetik 2. Ordnung weisen auf einen Mechanismus vom S<sub>N</sub>2-Typ. In Ethern tritt die *MEERWEIN-Reduktion nach Initiierung durch den Zerfall von Autoxidationsprodukten* (Peroxiden) auf. Zur *thermodynamischen Begründung der konkurrierenden Elektronentransferreaktionen* von LSM, Monomeren und Radikalen auf die Oniumsalze wurden ihre *Reduktions- und Oxidationspotentiale mit cyclischer Voltammetrie ermittelt und berechnet* (PM3). Sie bestätigen die beobachteten Reaktionen.
- Die GC-MS-Analysen zeigten *in Ether (DME) Produkte ionischer und radikalischer Reaktionen*. In CKW wurden mit LC-MS *Folgeprodukte einer nucleophilen Substitution* des Solvens am Arendiazoniumkation (Chloroniumsalz) gefunden. Das stabile *Diazoniumsalz* *passierte die MS (ESI) unzerstört als einzelnes Kation und als Ionenaggregate*.
- *IR-spektroskopische Untersuchungen* zum Einfluß von Nucleophilen auf das elektronische System der N≡N-Valenzschwingung *bestätigen eine capto-dative 2-Orbitalwechselwirkung zur Diazoniumgruppe*. *Basizität und Polarisierbarkeit* von Solvens und Anion *erhöhen die N-N-Bindungsordnung und die Reaktivität des Arendiazoniumsalzes*. Der Zusammenhang zwischen Stabilisierung des elektronischen Systems und Absorptionseigenschaften *erklärt die bathochrome Solvatochromie bei abnehmender Polarität* des LSM. Die untersuchte Konkurrenz zwischen LSM und Anion um das Kation (spezifische Solvation und Coulombwechselwirkung) *erklärt Löslichkeitseigenschaften und die Anionenabhängigkeit der Reaktivität*.
- EPR-Messungen zeigten während der Fotolyse von *4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat* bei 77 K in CKW-Matrix *kein Triplett-Arylkation*, das durch den Donatorsubstituenten ausreichend stabilisiert vorliegen könnte. Die *Fotooxidation von Vinylethern durch assoziierten Sauerstoff und durch DS* wurde am Signal des Etherradikals (C-

Radikal) nachgewiesen. Die gleiche Signalstruktur in allen DS-haltigen Proben beweist eine *fotoinduzierte Elektronentransferreaktion* auf das DS *unter Oxidation der Ether*. Das *Arylradikal* wurde als Reaktionsprodukt *identifiziert*.

- Die *Fotoinitiierung kationischer Polymerisationen* zeigte eine *sehr gute Eignung von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat als Fotoinitiator* ( $\lambda^{\max} = 315 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 27000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\phi = 0,4$ ;  $k_2^{40}(\text{DME}) = 1,2\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ;  $t_f = 7,7 \text{ s}$ ; Umsatz = 72 % mit SEP,  $c_{\text{DS}} = 2,4\cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $I_0 = 1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Der *Kettenstart* erfolgt dabei durch eine *Fotooxidation des Ethers* (Foto-MEERWEIN-Reduktion). Der radikalische Zerfall von DS wird initiiert und *führt zu einer Radikalkettenreaktion mit den Monomeren unter thermischer Oxidation der Etherradikale zum Kation*. Mit Sauerstoff kombinieren die Radikale und bilden thermoinstabile Hydroperoxide. Eine fortschreitende *Autoxidation führt zur Verzweigung der Radikalkettenreaktion und der Bildung von Inhibitoren für die Polymerisation*. Unter Luft erfolgt deshalb zunächst eine *langsame Polymerisation*, die *nach Verbrauch des Sauerstoffs durch Oxidation der Etherradikale eine erneute Initiierung* erfährt und an Geschwindigkeit gewinnt.
- Die *geringe Haltbarkeit der Monomer-DS-Zubereitungen* ist für die technischen Anforderungen nicht ausreichend. Sie entsteht sowohl *durch ionische Reaktionen als auch durch Radikalreaktionen*. NMR-Untersuchungen bestätigen den *thermischen Ablauf von Azokupplung und nucleophiler Substitution* mit Vinylethern unter Bildung des kationischen Kettenträgers. Die Initiierung der radikalischer Vorgänge erfolgt *durch die Autoxidation des Monomeren*, bei der bevorzugt  $\alpha$ -Etherradikale entstehen. Durch ihre schnelle Kettenreaktion können die Kationen sehr schnell gebildet werden und initiieren.
- *Anionen mit geringer Nucleophilie bewirken ein schnelleres Kettenwachstum* ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- \gg \text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- \gg \text{BF}_4^-$ ). Als Grund ist die bessere Dissoziation des als Ionenpaar vorliegenden Kettenträgers anzusehen.
- Die untersuchten *Reaktionen zwischen Vinylethern und Arendiazoniumsalzen können auf andere Oniumsalze übertragen werden*. Das Kriterium für den Ablauf der Reaktionen bildet ihr *Reduktionspotential*. Die Radikalkettenreaktionen bleiben *erst bei elektronenreichen Sulfoniumsalzen oder Phosphoniumsalzen aus, die unter dem kritischen Oxidationspotential der Etherradikale mit  $E^{\text{ox}}(\cdot\text{R}, \text{R}^\oplus) = -1 \text{ V}^{\text{SCE}}$  liegen*.

## 4. Präparativer Teil

### 4.1. Präparation einer acidochromen Siliconschicht

#### 4-(N-Methyl-N-propyl-1-en-amino)-benzen

Die Reaktion wurde mit einem Ansatz von 0,1 mol durchgeführt. In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 10,7 g frisch destilliertes N-Methylanilin vorgelegt. Dazu wurden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur langsam 16,8 g frisch destilliertes, mit Kupferpulver stabilisiertes Allyliodid getropft. Nach eintretender Erwärmung wurde mit Eis gekühlt. Das Allyliodid wurde innerhalb von 30 min vollständig zugetropft und danach noch 15 min weitergerührt. Nach dem Abkühlen lag das Produkt als braungelbe zähflüssige Substanz vor, die mit verdünnter Natronlauge und Ether extrahiert wurde. Aus der eingeeengten organischen Phase wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation.

#### *Charakterisierung:*

hellgelbe Flüssigkeit;  $n^{18} = 1,558$ ;

IR-Absorptionsspektrum,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$  nach Intensität geordnet: 1506; 1601; 748; 692; 1369; 1250; 1211; 1352; 993; 920; 1574; 1192; 1477; 1120; 1448; 1321; 2900; 1034; 1425; 941;

GC-MS (40-299): 42; 51; 65; 77; 91; 104; 120; 132; 147(M+)

#### 4-(N-Methyl-N-propyl-1-en)-aminoazobenzol

Der Farbstoff wurde durch eine Azokupplung von Benzoldiazoniumsalz mit 4-(N-Methyl-N-propyl-1-en-amino)-benzol erhalten.

Zunächst wurden 4,7 g Anilin (0,05 mol) unter Rühren mit 5 ml Eis und 15 ml konz. Salzsäure versetzt. Zu dem weißen, flockigen Hydrochlorid wurden 3,5 g Natriumnitrit in eiskaltem Wasser gelöst so langsam zugetropft, daß keine nitrosen Gase entstehen. Nach Zugabe von 5,5 g  $\text{NaBF}_4$  wurde der weiße Niederschlag abgesaugt und wie in 1.4 beschrieben weiterverarbeitet. Das reinweiße Pulver wurde mit einer Ausbeute von 28 % erhalten.

Zur Kupplung wurden 2,05 g 4-(N-Methyl-N-propyl-1-en)-aminobenzol in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$

vorgelegt. Als Protonenfänger wurden noch etwa 3 g  $\text{CaCO}_3$  zugegeben. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min eine Lösung von 2,5 g Benzoldiazoniumtetrafluoroborat in 40 ml Acetonitril zugetropft. Dabei wurde eine direkte Lichteinstahlung vermieden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde durch Säulenchromatografie gereinigt. Die Trennung erfolgte auf neutralem Aluminiumoxid mit n-Heptan, Chloroform und Essigester (3:1:1) als Laufmittel (Rf-Werte der Komponenten: 0,60; 0,52; 0,38; 0,29; 0,18; 0,13; 0,08). Die Fraktion mit dem roten Farbstoff (Rf-Wert: 0,52) wurde im Vakuum eingengt und im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  weiter vom Lösungsmittel befreit. Die Kristallisation wurde erst bei 0 °C eingeleitet. Die dunkelroten Kristalle wurden mit wenig Methanol gewaschen und trockengesaugt. Durch Umkristallisieren aus Methanol, waschen mit Methanol und trockensaugen wurde das Produkt gereinigt.

*Charakterisierung:*

tiefrote Kristalle; Fp = 45 - 53 °C;

IR-Absorptionsspektrum,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$  nach Intensität geordnet: 1606; 1381; 1146; 1159; 1520; 1404; 818; 1350; 1120; 1313; 1247; 1213; 688; 768; 947;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 3,056(S,3H); 4,015(D, 2H, J = 4,29 Hz); 5,157(M, 2H); 5,834(M, 1H); 6,747(D, 2H, J = 8,97 Hz); 7,338-7,486(M, 3H); 7,843(T, 4H, J = 9,57 Hz, J = 9,3 Hz);

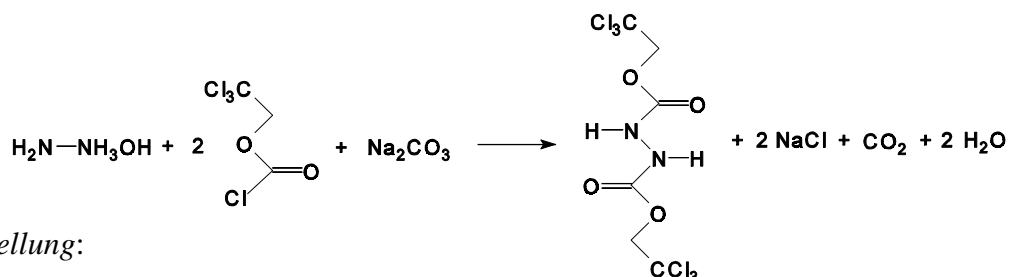
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  in [ppm]: 38,26; 54,88; 111,57; 116,47; 122,17; 124,97; 128,90; 129,34; 132,64; 143,74; 151,59; 153,22;

UV-VIS-Absorptionsspektrum,  $\epsilon^\lambda$  in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon^{\text{max}}(411,5) = 29366$ ;  $\epsilon(365) = 10053$ ;  $\epsilon(333) = 2646$ ;  $\epsilon(313) = 4150$ ;  $\epsilon(310) = 4233$ ;  $\epsilon(259,5) = 8879$

### **Fixierung der Sonde im Polymer**

Zur Herstellung der Silicon-Polymerschicht wurde als Monomer DEHESIVE®920 und der WACKER VERNETZER V24 der Firma *Wacker-Chemie GmbH* eingesetzt. Für einen Umsatz von 30 % der SiH-Bindungen mit den Ankergruppen wurden 16 mg des Farbstoffes mit 1 ml Dimethoxyethan in 1 g V24 gelöst. Von der Lösung wurden 70  $\mu\text{l}$  und 1 Tropfen Katalysator (WACKER KATALYSATOR OL) in 1 ml DEHESIVE®920 im Ultraschall vermischt. Die Vernetzung wurde entsprechend den Herstellerangaben bei 100 °C durchgeführt.

## 4.2. Regioselektive Synthese von 2,4-Alkyloxyanilin-Verbindungen

**Di-(2,2,2-trichlorethyl)-hydrazodicarboxylat**

*Darstellung:*

Ansatz: 0,1 mol

Die Synthese erfolgte nach der von RABJOHN beschriebenen Methode [120].

In einem 500ml-3Hals-Kolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und zwei 100 ml Tropftrichtern wurden 0,1 mol Hydrazinmonohydrat (98 %ig; 5,1 g) in 50 ml Ethanol (95 %ig) vorgelegt. Im Eisbad wurde die Lösung auf 10 °C gekühlt und unter Rühren 0,2 mol Chlorameisensäure-2,2,2-trichlorethylester (98 %ig; 43,3 g) zur Hälfte zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 15 - 20 °C gehalten wurde (ca. 1 h). Die zweite Hälfte muß simultan mit einer Lösung von 0,1 mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,6 g) in 50 ml Wasser zugetropft werden, so daß die Temperatur unter 20 °C bleibt und stets ein kleiner Überschuß an Chlorameisenester vorhanden ist. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 30 min gerührt. Das Produkt sammelte sich am Boden als farblose Flüssigkeit oder weiße Kristalle, wurde mit Chloroform aufgenommen und bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde eingengt (400 - 200 mbar, 60 °C) und verblieb zur Befreiung von Lösungsmittelresten 5 h im Vakuum. Die farblose, zähe Flüssigkeit kristallisierte bei Raumtemperatur in Form kurzer, weißer Nadeln. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus 100 ml n-Hexan.

Ausbeute: 80 - 85 %

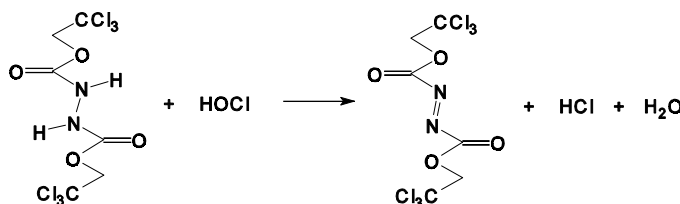
*Charakterisierung:*

weiße, wachswichte Kristalle mit intensivem, schwach süßem Geruch; Fp = 75 - 90°C;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]): 3309 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2958 ( $\nu_{\text{as-CH}_2}$ ); 1741 ( $\nu_{\text{C=O}}$ , Alkylester), 1520 ( $\delta_{\text{NH}}$ , sec.), 1506 ( $\delta_{\text{as-CH}_2}$ ), 1400 ( $\delta_{\text{s-CH}_2}$ ), 1213 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 1111 ( $\nu_{\text{as-C-O-C}}$ ), 1049 ( $\nu_{\text{s-C-O-C}}$ ), 721 ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ );

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\sigma$  in [ppm]): 4,8050(s, 2H); 7,1029, 7,2545 (2×s, 1H, Intensitäten = 0,2:0,8; verschwindet mit CH<sub>3</sub>OD im gleichen Verhältnis);

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\sigma$  in [ppm]): 75,1508; 94,5718; 154,880

**Di-(2,2,2-trichlorethyl)-diazodicarboxylat**

*Darstellung nach [121]:*

Ansatz: 0,1 mol

In einem 500ml-3Hals-Kolben mit Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Tropftrichter, wurden 0,1 mol Di-(2,2,2-trichlorethyl)-hydrazodicarboxylat (38,3 g) in 200 ml Chloroform gelöst. Im Eisbad wurde unter 15 °C gekühlt, nachfolgend 20 ml Wasser mit 30 ml konz. Salzsäure zugegeben und langsam 60 ml 13 %ige Natriumhypochlorid-Lösung zugetropft. Dabei wurden beide Phasen gut durchmischt. Die organische Phase färbt sich dabei zunehmend orangerot. Das Ende der Reaktion wurde dünnschichtchromatografisch ermittelt (2-3 d). Beide Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase einmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 × 100 ml Wasser, 4 bis 6 × 100 ml 10 %ige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Abschließend wurde mit Wasser das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaOCl vollständig ausgewaschen (prüfen mit pH-Indikator, KI-Papier). Die Lösung wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Chloroform unter reduziertem Druck abdestilliert (400 - 200 mbar, 50 °C). Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus wenig Ether. Ausbeute: 70 - 86 %

*Charakterisierung:*

zitronengelbe Kristalle; Fp = 105 - 109°C;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]): 3016, 2968 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ); 1782 ( $\nu\text{-N=N-}$ ), 1741 ( $\nu\text{C=O}$ , Alkylester), 1436 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ ),  
1375 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), 1282, 1209 ( $\nu\text{C-N}$ ), 1064 ( $\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ ), 1014 ( $\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$ ), 721 ( $\nu\text{C-Cl}$ );

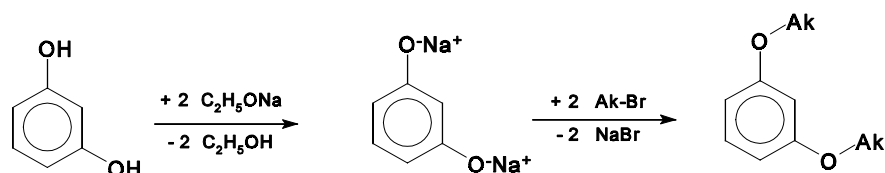
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\sigma$  in [ppm]): 5,0613(s);

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\sigma$  in [ppm]): 76,8917; 93,0969; 158,421

**Resorcindialkylether**

Das 1,3-Dialkyloxybenzol kann durch eine Ethersynthese nach WILLIAMSON aus dem Dinatriumsalz des Resorcin und den entsprechenden Alkylhalogeniden erhalten werden.





*Darstellung nach [122]:*

Ansatz: 0,3 mol

In einem 1l-3Hals-Kolben mit Gaszuführung, Rückflußkühler und Magnetrührer werden 300 ml wasserfreies Ethanol portionsweise mit 14 g Natrium (0,61 mol) umgesetzt. In 100 ml Ethanol wurden 33 g Resorcin (0,3 mol) gelöst und aus einem Tropftrichter unter Schutzgas zügig zu der schwach trüben Lösung im Kolben getropft. Nach einiger Zeit bildeten sich an der Kolbenwand hellbraune Kristalle, die sich beim Erhitzen lösten. Die Umsetzung mit den weniger reaktionsfähigen Alkylbromiden (0,6 mol) wurde mit einer Spatelspitze trockenem Kaliumiodid katalysiert. Das Alkylbromid wurde innerhalb einer Stunde zur siedenden Lösung getropft. Nach einiger Zeit begann ein weißes Salz auszufallen, und die Lösung färbte sich zunehmend gelb. Nach vollständiger Zugabe des Alkylierungsmittels wurde noch wenigstens eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Destillationsrückstand und das abgetrennte Natriumbromid wurden zusammen mit 600 ml Wasser versetzt und die zwei Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit 50 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen noch zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und das Produkt durch zweifache Vakuumdestillation unter Stickstoffspülung gereinigt. Die so erhaltenen Resorcinether sind farblose bis blaß gelbe, ölige Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch.

Ausbeuten:

*1,3-Di-(ethyloxy)-benzol*: 43%

*1,3-Di-(butyloxy)-benzol*: 37 - 39%

*1,3-Di-(hexyloxy)-benzol*: 53%

*Charakterisierung:*

**1,3-Di-(ethyloxy)-benzol:**

blaßgelbe Flüssigkeit;  $K_p^4 = 94 - 104^\circ\text{C}$ ;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2981 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2931 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2900 ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 2879 ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), 1603, 1589, 1493 ( $\nu\text{C-C, Ar}$ ), 1475 ( $\delta\text{CH}_2$ ), 1390 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 1288, 1263 ( $\nu_{\text{as}}\text{C-O-Ar}$ ), 1184, 1155 ( $\nu_{\text{s}}\text{C-O-Ar}$ ), 843 (1H), 762 (3H);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\sigma$  in [ppm]): 1,4174(t, 6H,  $J = 6,99\text{Hz}$ ); 4,0144(quar, 4H,  $J = 7,02\text{Hz}$ ); 6,5058(m, 3H,  $J_1 = 7,89\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2,22\text{Hz}$ ); 7,1705(t, 1H,  $J = 7,86\text{Hz}$ );

### 1,3-Di-(butyloxy)-benzol:

blaßgelbe, ölige Flüssigkeit;  $K_p^4 = 140 - 144^\circ\text{C}$ ;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2960 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2933 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2872 ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), 1593, 1493 ( $\nu\text{C-C}$ , Ar), 1468 ( $\delta\text{CH}_2$ ), 1389 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 1288, 1263 ( $\nu_{\text{as}}\text{C-O-Ar}$ ), 1182, 1155 ( $\nu_{\text{s}}\text{C-O-Ar}$ ), 845 (1H), 760 (3H);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\sigma$  in [ppm]): 0,9580 (t, 6H,  $J = 7,41\text{Hz}$ ); 1,4719 (sex, 4H,  $J = 7,53\text{Hz}$ ); 1,7455 (quin, 4H,  $J = 7,40\text{Hz}$ ); 3,9267(t, 4H,  $J = 6,54\text{Hz}$ ); 6,4559(s, 1H); 6,4691(d×d, 2H,  $J_1 = 7,92\text{Hz}$ ,  $J_2 = 2,13\text{Hz}$ ); 7,1376 (t, 1H,  $J = 7,97\text{Hz}$ );

### 1,3-Di-(hexyloxy)-benzol:

blaßgelbe, zähe Flüssigkeit;  $K_p^{1-4} = 165 - 190^\circ\text{C}$ ;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 2954 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2927 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2860 ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 2870 ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), 1614, 1589, 1493 ( $\nu\text{C-C}$ , Ar), 1468 ( $\delta\text{CH}_2$ ), 1387 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 1288, 1263 ( $\nu_{\text{as}}\text{C-O-Ar}$ ), 1182, 1155 ( $\nu_{\text{s}}\text{C-O-Ar}$ ), 835 (1H), 760 (3H);

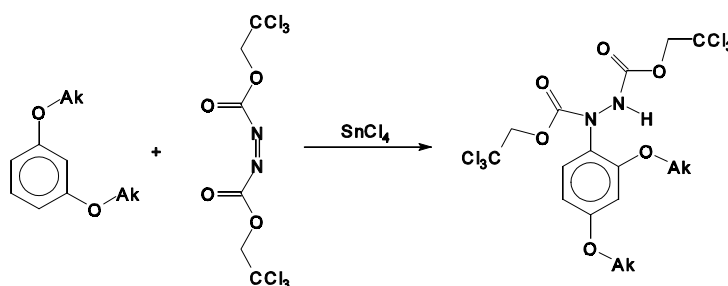
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\sigma$  in [ppm]): 0,9176 (t, 6H,  $J = 6,57\text{ Hz}$ ); 1,3398 (m, 8H,  $J_1 = 3,57\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 3,48\text{ Hz}$ ); 1,4577 (quin×d, 4H,  $J_1 = 6,92\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2,01\text{ Hz}$ ); 3,9376 (t, 4H,  $J = 6,59\text{ Hz}$ ); 6,4792 (s, 1H); 6,4920 (d×d, 2H,  $J_1 = 7,68\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2,22\text{ Hz}$ ); 7,1546 (t, 1H,  $J = 7,74\text{ Hz}$ )

### Literaturangaben:

1,3-Diethyloxybenzol:  $K_p^4 = 76^\circ\text{C}$  [123]; IR [124];  $^1\text{H-NMR}$  [125];

1,3-Dibutyloxybenzol:  $K_p^4 = 120 - 121^\circ\text{C}$  [123]

## Reaktion von Resorcindiethern mit Di-(2,2,2-trichlorethyl)-diazodicarboxylat



Darstellung nach [59]:

Ansatz: 0,01 mol

0,012 mol (4,6 g) des Di-(2,2,2-trichlorethyl)-diazodicarboxylates wurden in einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Rührer in 40 ml trockenem Chloroform vorgelegt. Unter Rühren wurden zu der orangefarbenen Lösung 0,012 mol (3,2 g) Zinntetrachlorid gegeben und bei Raumtemperatur 0,01 mol des Resorcindialkylethers langsam untergemischt, wobei sich die Lösung dunkel färbte und Erwärmung eintrat. Die Reaktion wurde nach einer Reaktionszeit von 20 - 30 min mit 40 ml einer 25 %igen wässrigen Ammoniumacetatlösung gestoppt. Nach



Das Hydrazid (N,N'-Di-(2,2,2-trichlorethyloxycarbonyl)-2,4-di-(ethoxy)-phenylhydrazid) wurde in 20 ml Eisessig vorgelegt und unter Rühren portionsweise mit 0,09 mol (6 g) Zinkpulver in einem 100 ml Kolben versetzt. Nach wenigstens einer Stunde wurden zu der gelbbraunen Lösung 10 ml Acetanhydrid gegeben und in Gegenwart des überschüssigen Zink 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Mit Wasser und Ether wurde etwa 1 h extrahiert und die etherische Phase mit konzentrierter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung vorsichtig neutralisiert, so daß keine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung mehr auftrat. Die etherische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Kristallisation wurde auf 20 ml eingeeengt und bei 0 °C stehen gelassen. Die weißen Nadeln wurden abgesaugt, zweimal mit sehr wenig kaltem Ether gewaschen und trockengesaugt. Das Produkt wurde im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeuten: 25 %

#### Charakterisierung:

weiße, lockere Nadeln; Fp = 115 - 118°C;

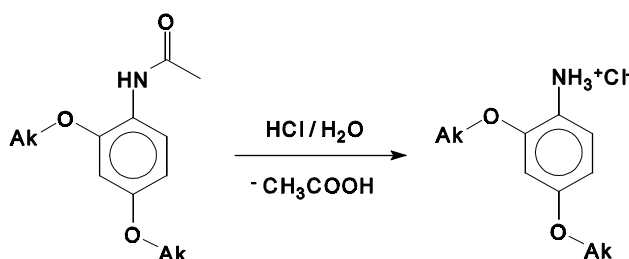
IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3296 ( $\nu_{\text{NH}}$ , sec.), 2980, 2881 ( $\nu_{\text{asCH}_3}$ ), 2935 ( $\nu_{\text{asCH}_2}$ ), 1659 ( $\gamma_{\text{C=O}}$ ), 1616, 1541, 1504 ( $\nu_{\text{C-C}}$ , Ar), 1475 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1433 ( $\delta_{\text{asCH}_3}$ ), 1392 ( $\delta_{\text{sCH}_3}$ ), 1371 ( $\delta_{\text{sCH}_3}$ , Acetyl), 1286, 1257 ( $\nu_{\text{asC-O-Ar}}$ ), 1273 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 1184, 1159 ( $\nu_{\text{asC-O-C}}$ ), 1130, 1112 ( $\nu_{\text{sC-O-Ar}}$ ), 816 (2H), 800 (1H), 708 ( $\gamma_{\text{N-H}}$ , sec.);

GC-MS (EI, M/Z): 223[M+];

#### Literaturangaben:

2,4-Di-(ethoxy)-acetanilid: Fp = 117 - 118°C [126]

#### 2,4-Di-(ethoxy)-aniliniumhydrochlorid



Darstellung:

Ansatz: 0,01 mol

Im 100 ml Kolben mit Rückflußkühler und Rührer wurden 2,2 g 2,4-Di-(ethoxy)-acetanilid mit 6 ml konzentrierter Salzsäure und 3 ml dest. Wasser versetzt. Beim Erwärmen bildete sich eine farblose Lösung. Nach 16 h Kochen unter Rückfluß läßt man die Lösung erkalten. Die so erhaltene Lösung des Aniliniumhydrochlorides war durch Produkte einer oxidativen Kupplung gefärbt. Zur

Reinigung wurde bei etwa 60 °C vorsichtig eingeengt und die Kristallnadeln abgesaugt. Das Rohprodukt wurde mit getrocknetem Ether gewaschen und trockengesaugt. Ausbeute: 74 %

*Charakterisierung:*

weiße Kristallnadeln;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 3030 ( $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}\text{Ar-NH}_3^+$ ), 2981, 2881, 2811 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2910 ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ), 2559 (Oberschwingung  $\text{Ar-NH}_3^+$ ), 1635, 1614, 1508 ( $\nu\text{C-C, Ar}$ ), 1574 ( $\delta_{\text{as}}\text{Ar-NH}_4^+$ ), 1475 ( $\delta\text{CH}_2$ ), 1441 ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 1389 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), 1342 ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3, \text{Acetyl}$ ), 1290, 1205 ( $\nu_{\text{as}}\text{C-O-Ar}$ ), 1273 ( $\nu\text{C-N}$ ), 1192, 1115 ( $\nu_{\text{s}}\text{C-O-Ar}$ ), 820 (2H), 789 (1H)

### 4.3. Nitroverbindungen

#### **2-Decyloxy-4-methylnitrobenzol**

Zur Ethersynthese nach Williamson wurde 2-Hydroxy-4-methyl-nitrobenzol eingesetzt. Für einen Ansatz von 0,15 mol wurden 0,152 mol (3,5 g) Natrium in 150 ml wasserfreiem Ethanol aufgelöst. 23 g des Phenols wurden in 50 ml Ethanol gelöst und unter Rühren zur entstandenen Lösung getropft. Eine Spatelspitze getrocknetes Kaliumiodid wurde zur Lösung gegeben und zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Langsam wurden 0,151 mol (33,5 g) 1-Bromdecan zugetropft. Nach etwa 130 Stunden war das orangefarbene Phenolat umgesetzt und das Ethanol wurde abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand wurde das Produkt durch Extraktion mit Ether abgetrennt. Die etherische Phase wurde mehrfach mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung extrahiert bis keine gelbe Färbung des Wassers mehr auftrat und anschließend mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Die Etherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und lief zum Entfernen letzter Phenolrückstände durch eine kurze Säule mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach abdestillieren des Ethers lag das Produkt als feste, gelbe Substanz vor. Ausbeute: 71 %

*Charakterisierung:*

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 2924; 2856; 1522; 1608; 1279; 1348; 1591; 1180; 1468; 1458; 1494; 1307; 842; 1092; 1379);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,8604 (T, 3H, J = 6,14 Hz); 1,2496 (M, 14H); 1,4576 (M, 2H); 1,8100 (Q, 2H, J = 7,16 Hz); 2,3800 (S, 3H); 4,0518 (T, 2H, J = 6,47 Hz); 6,7668 (D, 1H, J = 8,26 Hz); 6,8262 (S, 1H); 7,6779 (D, 1H, J = 8,22 Hz)

### 4-Octadecyloxynitrobenzol

Die Synthese aus 4-Nitrophenol und dem reaktionsträgen Octadecylchlorid erfolgte in DMF, um eine ausreichend hohe Reaktionstemperatur zu erreichen.

Für den Ansatz von 0,1 mol wurden 4 g festes NaOH in 150 ml DMF gelöst, mit 13,9 g 4-Nitrophenol und einer Spatelspitze KI für 45 min am Rückfluß auf 120 °C erhitzt. Zur Reaktionsmischung wurden dann 28,2 g 1-Chloroctadecan gegeben und 10 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen bis zur beginnenden Kristallisation wurde die Lösung in Wasser gegossen, der Rückstand abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 84 %

#### *Charakterisierung:*

wachsartige, blaßgelbe Substanz; Fp = 69 - 71 °C (Fp = 71 - 72 °C [127]);

EA: 73,6 % C, 10,4 % H, 3,5 % N (C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub> th.: 73,6 % C, 10,6 % H, 3,6 % N);

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]), nach Intensität geordnet: 2918; 2849; 1348; 1505; 1265; 1593; 1607; 1115; 848; 1466; 754; 658; 1299; 1175; 1070; 1390; 723; 692; 534;

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: 0,882 (t, 3H, J = 6,5 Hz); 1,262 (m, 3H); 1,824 (quin, 2H, J = 7,2 Hz); 4,047 (t, 2H, J = 6,5 Hz); 6,938 (d, 2H, J = 9,2 Hz); 8,192 (d, 2H, J = 9,4 Hz)

### 4-Allyloxynitrobenzol

#### *Methode nach WILLIAMSON*

Für den Ansatz von 0,1 mol wurden 2,3 g Natrium in 100 ml trockenem Ethanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 13,9 g 4-Nitrophenol in 100 ml Ethanol getropft. Die Suspension wird zum Sieden am Rückfluß erhitzt und langsam 16,8 g Allyliodid zugetropft. Nach vollständiger Zugabe kochte die Lösung noch 12 h bis zum Umsatz des orangefarbenen Phenolates. Die Aufarbeitung erfolgte analog zum 2-Decyloxy-4-methylnitrobenzol.

Das Produkt lag als orangefarbene Flüssigkeit vor, die beim Kühlen große, blaßgelbe Kristalle bildete. Ausbeute: 82 - 91 %

#### *Phasentransferkatalyse nach [128, 129, 130]*

Zu einem Ansatz von 0,1 mol wurden 13,9 g 4-Nitrophenol zusammen mit 0,14 mol (20 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 200 ml Acetonitril vorgelegt. Als Phasentransferkatalysator wurden 0,1 g Tetrahexylammoniumchlorid und 0,3 g KI zugegeben. 13 g Allylbromid wurden zugegeben und die Lösung über 17

h bei 80 °C am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des LSM wurde mit Ether extrahiert und entsprechend der WILLIAMSON-Ethersynthese aufgearbeitet. Es wurde eine orangefarbene Flüssigkeit erhalten, die in gelben Nadeln kristallisiert. Ausbeute: 93,8 %

*Charakterisierung:*

gelbe Kristalle; Fp = 17 - 19 °C (Fp = 18,5 °C [131]);  $n^{25} = 1,5780$  ( $n^{25} = 1,5789$  [132]);

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1342; 1593; 1510; 1263; 1497; 1113; 1608; 1236; 844; 1297; 1174; 752; 995; 862; 935; 1382; 3086; 2927; 3115; 2873; 1650; 2985;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 4,6413 (d, 2H, J = 5,2 Hz); 5,3732 (d, 1H, J = 10,6 Hz); 5,4196 (d, 1H, J = 17,2 Hz); 6,0470 (dxdxt, 1H, J = 5,2 Hz, J = 10,6 Hz, J = 17,2 Hz); 6,9728 (d, 2H, J = 9,15 Hz); 8,2012 (d, 2H, J = 9,24 Hz)

#### **4-(2-Ethyloxyethoxy)-nitrobenzol**

Zur Darstellung nach [133] wurde 4-Nitrophenol und 2-Chlorethyloxyethan nach der Williamson-Variante durchgeführt. Die phasentransferkatalysierte Reaktion führte nur zu geringem Umsatz. Für den Ansatz von 0,05 mol wurden 0,1 mol (13,9 g) 4-Nitrophenol mit Natriumethanolat in das Phenolat überführt und in 200 ml Ethanol als Lösungsmittel mit 0,05 mol (5,5 g) 2-Chlorethyloxyethan umgesetzt. Nach etwa 5 d Kochen am Rückfluß konnte das Produkt in Form gelber Kristallnadeln isoliert werden. Ausbeute: 23 - 24 %

*Charakterisierung:*

gelbe Kristalle; Fp = 66 - 67 °C (Fp = 67 - 68 °C [134]); im Bereich 49 - 62 °C ändert sich die Polarisationssebene des durchtretenden Lichtes;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1261; 1329; 1336; 1510; 1109; 1595; 1126; 852; 1049; 1610; 1174; 1058; 752; 1497; 659; 1095; 1297; 1138; 922; 2891; 2976; 1377; 2931; 2829; 3081; 3115;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 1,2518 (t, 3H, J = 7,04 Hz); 3,6112 (quart, 2H, J = 6,93 Hz); 3,8267 (t, 2H, J = 4,73 Hz); 4,2182 (t, 2H, J = 4,68 Hz); 6,9913 (d, 2H, J = 9,3 Hz); 8,1991 (d, 2H, J = 9,15 Hz)

#### **4-(2-Phenyloxyethoxy)-nitrobenzol**

Zur Darstellung nach [135] wurde 4-Nitrophenol und 2-Chlorethyloxybenzol nach der Williamson-Synthese verethert.

Für den Ansatz von 0,1 mol wurden 13,9 g 4-Nitrophenol mit Natriumbutanolat in das Phenolat überführt und in 200 ml n-Butanol als Lösungsmittel mit 15,6 g 2-Chlorethyloxybenzol umgesetzt. Nach etwa 12 d Kochen am Rückfluß wurde die Substanz als blaßgelber, weicher Feststoff isoliert. Ausbeute: 51 %

*Charakterisierung:*

hellgelbe weiche Substanz; Fp = 76 - 84 °C (Fp = 87 - 88 °C [135]), erweicht ab 50°C;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1245; 1508; 1498; 1593; 1267; 1346; 1587; 760; 843; 939; 750; 1115; 1610; 1331; 1064; 1300; 1450; 1178; 1089; 2931; 2953; 3091; 3118; 2877; 3182; 3168;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 4,35 (M, 2H); 4,40 (M, 2H); 6,9337 (D, 2H, J = 8,0 Hz); 6,978 (T, 1H, J = 8,2 Hz); 7,003 (D, 2H, J = 9,3 Hz); 7,2969 (T, 2H, J = 8,2 Hz); 8,1997 (D, 2H, J = 9,15 Hz)

**4-(1-Allyloxy-2-hydroxypropyloxy)-nitrobenzol**

Die Verbindung konnte durch Ringöffnungsreaktion an einem Epoxid erhalten werden, wobei Pyridin als katalytisch wirksame Base eingesetzt wurde. Syntheseversuche mit dem Natriumphenolat oder durch  $\text{BF}_3$ -Etherat als Katalysator führten nicht zur Reaktion.

Für die Ansatzgröße von 0,1 mol wurden 13,9 g 4-Nitrophenol in 100 ml Acetonitril gelöst und mit 11,4 g Allylglycidether versetzt. Nach Zugabe von 0,5 g Pyridin wurde 10 h am Rückfluß gekocht. Nach abdestillieren des Acetonitrils wird das Gemisch in Ether aufgenommen und bis zur ausbleibenden Gelbfärbung mit verd. wässriger NaOH-Lösung gewaschen. Mit Wasser wird noch bis zur Neutralität gewaschen und die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach abdestillieren des Ethers blieb eine rotbraune Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 43 - 79 %

*Charakterisierung:*

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1344; 1263; 1593; 1514; 1113; 1498; 1608; 846; 1300; 1030; 752; 1174; 862; 933; 1003; 3444; 2870; 2927; 1423; 1381; 3082; 3115; 1647;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 3,589 (m, 1H); 4,015 (d, 2H, J = 5,67 Hz); 4,096 (m, 2H); 5,171 (d, 1H, J = 10,1 Hz); 5,246 (d, 1H, J = 17,2 Hz); 5,8636 (dxdxt, 1H, J = 17,2 Hz, J = 10,1 Hz, J = 5,9 Hz); 6,9439 (d, 2H, J = 9,3 Hz); 8,1445 (d, 2H, J = 9,3 Hz)



## 2-Allyl-4-nitrophenol

Zur Ansatzgröße von 0,0028 mol wurden 0,5 g 4-Allyloxynitrobenzol in 20 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren wurden 0,003 mol (0,4 g)  $\text{AlCl}_3$  zugegeben und 30 min an Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegeben und unter Zusatz von wenig Salzsäure gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, 2 × mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Eine Reinigung erfolgte chromatografisch (Kieselgel; Hexan / Ether 1:1) und durch Umkristallisieren aus n-Pentan. Das Produkt lag fest in Form hellbrauner Blättchen vor. Ausbeute: 36 %

### Charakterisierung:

hellbraune Kristallblättchen; Fp = 45 - 52 °C (Fp = 35 °C [136]);

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1336; 1248; 1514; 1481; 1596; 926; 750; 1031; 1072; 1436; 1618; 1381; 1290; 2976; 1275; 2931; 811; 671; 1703; 1110; 2868; 3086; 3115; 3404);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 1,456 (d, 2H, J = 6,33 Hz); 2,8289 (d×d, 1H, J = 7,4 Hz, J = 15,9 Hz); 3,3526 (d×d, 1H, J = 15,9 Hz, J = 8,9 Hz); 5,0551 (d×d×t, 1H, J = 15,9 Hz, J = 8,9 Hz, J = 6,3 Hz); 6,7048 (d, 1H, J = 8,61 Hz); 7,9811 (s, 1H); 8,005 (d, 1H, J = 8,6 Hz);

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 21,56; 35,99; 82,01; 108,89; 121,17; 125,57; 128,42; 141,51; 164,93

### 4.4. Addition von Siloxanen

Zur Addition einer Silangruppe wurden 0,1 mol der ungesättigten Verbindung in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit der äquivalenten Menge der Silanverbindung gerührt. Als Katalysator wurden der Lösung einigen Tropfen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinylsiloxan-Platinkomplex (*Wacker-Chemie GmbH*) zugegeben. Zur Reaktion wurde zunächst 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 24 h unter Rückfluß gekocht. Der Reaktionsverlauf wurde mit DC verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde das Toluol weitgehend abdestilliert, das Produkt in n-Pentan aufgenommen und durch eine kurze Kieselgelsäule gegeben. Eine weitergehende Reinigung kann durch Chromatographie mit n-Pentan über Kieselgel erfolgen. Das Produkt wurde durch abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck in ausreichender Reinheit erhalten.

### Charakterisierung:

**4-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)-propyloxy)-nitrobenzol**

hellgelbes Öl;  $n_D^{21} = 1,4744$ ; Ausbeute: 75,2 %;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 842; 1068; 1259; 1343; 1593; 1516; 1497; 2955; 753; 795; 1607; 1172; 2898;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,0780 (s, 18H); 0,0927 (s, 3H); 0,5643 (t, 2H,  $J = 8,42$  Hz); 1,8224 (quin, 2H,  $J = 7,59$  Hz); 3,9882 (t, 2H,  $J = 6,80$  Hz); 6,9149 (d, 2H,  $J = 9,18$  Hz); 8,1698 (d, 2H,  $J = 9,51$  Hz)

**4-(3-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)-propyloxy)-2-hydroxypropyloxy)-nitrobenzol**

rotgelbes Öl; Ausbeute: 90,9 %;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1260; 1049; 843; 1343; 1112; 1594; 1516; 2956; 753; 1498; 1608; 1195; 922; 2898; 2874; 1298;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,0671 (s, 21H); 0,4362 (t, 2H,  $J = 8,40$  Hz); 1,5919 (quin, 2H,  $J = 7,89$  Hz); 2,5 (s, breit); 3,4409 (t, 2H,  $J = 6,92$  Hz); 3,5782 (m, 2H,  $J = 5,52$  Hz,  $J = 4,44$  Hz); 4,1151 (d, 2H,  $J = 2,10$  Hz); 4,1499 (m, 1H); 6,9667 (d, 2H,  $J = 9,15$  Hz); 8,1734 (d, 2H,  $J = 9,15$  Hz)

#### 4.5. Herstellung der Aniline

**2,6-Di-(methyloxy)-anilin**

Das Produkt [137] war in der Arbeitsgruppe bereits vorhanden und wurde durch Reduktion der Nitroverbindung mit Hydrazinmonohydrat (analog 4.2.) erhalten. Das 2,6-Di-(methyloxy)-nitrobenzol wurde von der Firma *Aldrich* bezogen.

**Reduktion mit Hydrazinhydrat**

Zur Reduktion nach [138, 139] wurden 0,04 mol der Nitroverbindung in 100 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und 2,5 g Hydrazinhydrat 98%ig (0,05 mol) zutropft. Nach der Zugabe von 4 g Graphit und 1 g Raney-Nickel als Katalysator wurde die Apparatur mit Argon gespült. Das Reaktionsgemisch kochte 6 h am Rückfluß, danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wurde in Ether aufgenommen und durch Filtration vom Graphit getrennt. Die Trennung von nicht reduzierter Nitroverbindung erfolgte chromatografisch über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach Abdestillieren des Ethers lag das Produkt in ausreichender Reinheit vor.

*Charakterisierung:***2-Decyloxy-4-methylanilin**

gelbbraune, ölige Flüssigkeit; Ausbeute: 92 %;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 2926; 2854; 1520; 2953; 1279; 1608; 1346; 1468; 1591; 1180; 1244; 1160; 1378; 840; 3387; 3373;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,8816 (t, 3H,  $J = 6,23$  Hz); 1,2704 (m, 14H); 1,4600 (m, 2H); 1,8300 (quin, 2H,  $J = 5,85$  Hz); 2,3995 (s, 3H); 4,0718 (t, 2H,  $J = 6,44$  Hz); 6,7864 (d, 1H,  $J = 8,25$  Hz); 6,8459 (s, 1H); 7,7675 (d, 1H,  $J = 8,25$  Hz);

**4-(2-Phenyloxyethyloxy)-anilin**

gelbbraune, ölige Flüssigkeit; Ausbeute: 49,1 %;

**4-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)-propyloxy)-anilin**

rotbraune Flüssigkeit; Ausbeute: 74,6%;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 843; 1053; 1512; 1259; 1238; 2956; 756; 796; 783; 2899; 1190; 688; 1473; 3365; 1170; 1411; 1624; 1616; 1456; 1635; 1387; 3648; 3014; 3221;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,0715 (s, 18H); 0,0970 (s, 3H); 0,5325 (t, 2H,  $J = 8,43$  Hz); 1,7438 (quin, 2H,  $J = 8,27$  Hz); 3,8132 (t, 2H,  $J = 6,87$  Hz); 6,6126 (d, 2H,  $J = 8,64$  Hz); 6,7175 (d, 2H,  $J = 8,64$  Hz);

**4-(2-Hydroxy-3-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)-propyloxy)-propyloxy)-anilin**

rotbraune, zähe Flüssigkeit; Ausbeute: 54,5%;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1047; 843; 1510; 1257; 2958; 754; 796; 781; 2875; 2900; 3361; 1342; 3401; 3440; 3452; 3462; 1192; 1460; 1296; 1173; 1412; 1593; 3249;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,0586 (s, 18H); 0,0847 (s, 3H); 0,4197(t, 2H,  $J = 8,42$  Hz); 1,5744 (quin, 2H,  $J = 8,31$  Hz); 2,9442 (s, breit); 3,4080 (t, 2H,  $J = 7,04$  Hz); 3,57 - 3,51 (m, 2H); 3,92 - 3,89 (m, 2H); 4,0878 (quin, 1H,  $J = 5,30$  Hz); 6,5922 (d, 2H,  $J = 8,73$  Hz); 6,7174 (d, 2H,  $J = 8,64$  Hz)

**Reduktion mit Zinn(II)-chlorid**

Die Reduktion wurde mit 0,1 mol der Nitroverbindung durchgeführt. Das 4-Octadecyloxynitrobenzol wurde zusammen mit 200 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 1 l Eisessig gelöst. Zur Reaktion wurde 4 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde konz. NaOH-Lösung bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration von der Lösung abgetrennt, in 6 n HCl aufgenommen, mehrere Minuten gerührt und filtriert. Durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und absaugen wurde das Produkt erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Petrolether. Eine heiße Petrolether-Lösung wurde durch eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und nochmals aus Methylenchlorid umkristallisiert.

*Charakterisierung:*

**4-Octadecyloxyanilin**

blaß hellbrauner, wachswicher Feststoff, Fp = 58 -61 °C (Fp = 66 - 67 °C [140]); Ausbeute: 80 %;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1518; 1250; 2848; 1473; 2918; 1464; 829; 1038; 816; 1024; 2954; 719; 1298; 1394; 1612; 3311; 3211

**Reduktion mit Eisen und Eisessig (Selektiv neben Doppelbindungen)**

0,1 mol der Nitroverbindung wurden nach [141] in einem Gemisch von 100 ml Eisessig und 200 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 10 g feine Eisenspäne (0,18 mol) zugegeben und nach Spülen der Apparatur mit Ar 24 h am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde durch Destillation weitgehend vom Methanol befreit und in Ether aufgenommen. Die Lösung wurde durch Filtration vom Eisen und dem gebildeten Eisenoxid befreit. Durch mehrmaliges Extrahieren mit verd. wässriger NaOH-Lösung und Wasser wurde die Essigsäure entfernt. Die abgetrennte etherische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Anilinderivat wurde durch chromatografische Trennung (basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / n-Pentan, Ether) von nicht umgesetztem Ausgangsstoff getrennt. Nach Abdestillieren des Ethers lag das Produkt vor.

*Charakterisierung:*

**4-Allyloxyanilin**

gelbbraune, ölige Flüssigkeit; Ausbeute: 77,2 %;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1508; 1232; 825; 1024; 997; 1263; 927; 3361; 1625; 516; 1423; 1294; 3437; 1456; 1645; 1124; 3016; 2862; 3219; 2919; 3080; 3070;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 3,4079 (s, 2H); 4,4384 (d, 2H,  $J = 5,07$  Hz); 5,2446 (d, 1H,  $J = 10,4$  Hz); 5,3760 (dxd, 1H,  $J = 17,22$  Hz,  $J = 1,08$  Hz); 6,0323 (dxdxt, 1H,  $J = 17,22$  Hz,  $J = 10,4$  Hz,  $J = 5,07$  Hz); 6,6015 (d, 2H,  $J = 8,52$  Hz); 6,7510 (d, 2H,  $J = 8,58$ );

**4-(2-Ethyloxyethoxy)-anilin**

braune Flüssigkeit; Ausbeute: 82,7 %;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1510; 1238; 1120; 1064; 825; 2872; 2974; 2927; 3348; 1456; 3442; 1627; 1373; 1174; 1487; 1353; 3224; 1387; 1673; 3008; 3039)

#### 4.6. Darstellung der Diazoniumsalze

##### **2,5-Di-(butyloxy)-4-morpholinobenzoldiazoniumhexafluorophosphat (18)**

Die Substanz wurde von der Firma *SYNTEC Wolfen* bezogen.

##### *Charakterisierung:*

gelbes Pulver; Fp = 115 - 118 °C (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]:  $\epsilon$  (313) = 1 424 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (365) = 6 171 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon^{\max}$  (402,5) = 13 639 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>

##### **Suspensionsdiazotierung in wässriger Salzsäure**

##### *Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

Für eine Suspensionsdiazotierung rührt man 0,03 mol des entsprechenden Anilins eine ausreichend lange Zeit mit 18 ml halbkonzentrierter Salzsäure. Unter Kühlen und ständigem Rühren tropft man langsam 0,0305 mol (2,1 g) NaNO<sub>2</sub> gelöst in 10 ml Wasser zu. Die Tropfgeschwindigkeit muß verringert werden, wenn sich nitrose Gase bilden. Die Temperatur sollte der Stabilität des Diazoniumsalzes angepaßt werden. Stabilere Verbindungen wurden bei etwa 5 - 10 °C diazotiert, während instabilere Produkte unter 3 °C mit höheren Ausbeuten entstanden. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt, um anschließend 5 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) zuzutropfen. Dabei kommt es durch die geringere Löslichkeit des Diazoniumsalzes zur Viskositätszunahme. Die gut gekühlte Masse wird noch einige Minuten kräftig gerührt und dann mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird zunächst mit kaltem dest. Wasser, dann mit Ether gewaschen und im Luftstrom trockengesaugt bis die Fritte etwa Raumtemperatur erreicht hat. Dabei wird das Salz mehrfach umgeschichtet und pulverisiert.

Die Reinigung erfolgte durch Auflösen in möglichst wenig Acetonitril, filtrieren und langsames Zugeben von trockenem, peroxidfreiem Ether. Das Umfällen geschieht erfolgreicher durch portionsweise Zugabe von kleinen Ethermengen und zwischenzeitlicher Lagerung von mehreren Stunden bei etwa 0 °C. Der Feststoff wird abgesaugt und zunächst im Luftstrom, später im

Vakuum über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Die Lagerung erfolgte über  $P_4O_{10}$  bei etwa 5 °C im Dunklen.

#### 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (**7**)

##### *Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

5,79 g 4-Hexyloxyanilin (*Aldrich*) werden etwa 30 min in 18 ml halbkonzentrierter Salzsäure suspendiert und bei etwa 5 °C mit 2,1 g  $NaNO_2$  (0,0304 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 5 ml  $HPF_6$  (60 %ig) zugetropft. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und durch Umfällen gereinigt. Ausbeute: 87 %

##### *Charakterisierung:*

pulverförmige, weiße, wachsartige Substanz; Fp = 46 - 57 °C (mikroskopisch);  $T_{zers.} \approx 100$  °C (mikroskopisch); schlecht löslich in Wasser und Ether; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[cm^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 835, 1585, 860, 2258, 1570, 1284, 1296, 2953, 1338, 2931, 1473, 3115;

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 1,29 - 1,45 (m, 9H), 1,7887 (quin, 2H, J = 7,26 Hz), 4,1395 (t, 2H, J = 6,40 Hz), 7,1482 (d, 2H, J = 9,33 Hz), 8,3343 (d, 2H, J = 9,30 Hz);

#### 4,4'-Di-(diazonium)-diphenyletherhexafluorophosphat (**15**)

##### *Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

6,01 g 4,4'-Diaminodiphenylether (Bis-(4-aminophenyl)ether von der Firma *Aldrich*) werden etwa 15 min in 20 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und bei etwa 5 °C mit 4,5 g  $NaNO_2$  (0,065 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 10 ml  $HPF_6$  (60 %ig) zugetropft. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und durch Umfällen gereinigt. Ausbeute: 82 %

##### *Charakterisierung:*

gelbe, spröde Kristalle; schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril; Fp  $\approx 128$  °C unter Zers. (mikroskopisch);

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 837, 1267, 1562, 874, 2274, 1477, 2256, 1585;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon^{\text{max}}$  (312) = 27 188  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 27 105  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon$  (365) = 587  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

### **3-Methoxy-4-methylbenzoldiazoniumhexafluorophosphat (13)**

*Darstellung:*

Ansatz: 0,01 mol

1,4 g 3-Methoxy-4-methylanilin (*Merck*) werden etwa 10 min in 3 ml konzentrierter Salzsäure / 10 ml Wasser suspendiert und bei etwa 0 °C mit 0,7 g  $\text{NaNO}_2$  (0,0101 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 2 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig) zugetropft. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und durch Umfällen gereinigt. Ausbeute: 34 % (durch schlecht suspendiertes Anilin entstand viel Azofarbstoff)

*Charakterisierung:*

farblose (durch Azofarbstoff blaß rosa) Kristalle; Fp = 82 - 90 °C (unter stürmischer Gasentwicklung, mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 835, 854, 1257, 1493, 2278, 1593, 1416, 1338, 3120, 1566;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon^{\text{max}}$  (286,5) = 9 626  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 2 674  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon^{\text{max}}$  (337) = 3 268  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 1 991  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

### **2,6-Di-(methoxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (19), 2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (1), -hexafluorophosphat (2), -hexafluoroantimonat (3), 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (5)**

*Darstellung:*

Ansatz: 0,0013 mol

0,2 g Anilin werden etwa 15 min in 0,3 ml konzentrierter Salzsäure / 1 ml Wasser suspendiert und bei etwa 5 °C mit 0,09 g  $\text{NaNO}_2$  (0,001304 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 0,2 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig), 0,34 g  $\text{NaSbF}_6$  in konz. Lösung oder 0,4 ml  $\text{HBF}_4$  (40 %ig) zugetropft. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird sorgfältig gewaschen, getrocknet und durch Umfällen mit Acetonitril / Ether gereinigt.

**2,6-Di-(methyloxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (19)**

Ausbeute: 67 %

*Charakterisierung:*

gelbe, kristalline Substanz; Fp = 165 - 175 °C unter Zers. (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1593, 1500, 841, 1279, 2237, 883, 1458, 1431, 1196, 1325, 2278, 2202, 2949, 2962, 2850, 3051;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon^{\text{max}}$  (287) = 11 852  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 1 282  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 3 761  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (377) = 4 046  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

**2,4-Di-(methyloxy)-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (1)**

Ausbeute: 39 %

*Charakterisierung:*

graue, feinkristalline Substanz; Fp = 108 - 110 °C (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1099, 1593, 2216, 1232, 1308, 1564, 1275, 1063, 842, 1174, 1496, 1439, 1371, 1188, 1433, 2191;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 4,0956 (s, 3H), 4,1939 (s, 3H), 6,6882 (d, 1H,  $J = 1,92$  Hz), 6,8607 (d $\times$ d, 1H,  $J_1 = 9,51$  Hz,  $J_2 = 2,04$  Hz), 8,4798 (d, 1H,  $J = 9,48$  Hz)

**2,4-Di-(methyloxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (2)**

Ausbeute: 54 %

*Charakterisierung:*

farblose, feinkristalline Substanz; Fp = 137 - 142 °C unter Zers. (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 831, 1591, 847, 1271, 862, 1097, 1221, 1562, 1468, 2212, 1306, 1030, 1174, 1408, 1479, 1290, 1377;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 4,1097 (s, 3H), 4,2066 (s, 3H), 6,6658 (d, 1H,  $J = 2,16$  Hz), 6,8776 (d $\times$ d, 1H,  $J_1 = 9,33$  Hz,  $J_2 = 1,98$  Hz), 8,3401 (d, 1H,  $J = 9,48$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: -73,4281, -70,9035

**2,4-Di-(methyloxy)-benzoldiazoniumhexafluoroantimonat (3)**

Ausbeute: 15 %

*Charakterisierung:*

farblose, feinkristalline Substanz; Fp = 81 - 85 °C unter Zers. (mikroskopisch); mäßig löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;



IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1603, 1230, 636, 1319, 1103, 1560, 2229, 1484, 673, 690, 1458, 1178, 1016, 858;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 4,0889 (s, 3H), 4,1863 (s, 3H), 6,6445 (d, 1H,  $J = 2,16$  Hz), 6,8712 (d, 1H,  $J = 9,6$  Hz), 8,3924 (d, 1H,  $J = 9,81$  Hz)

#### **4-Methyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (5)**

Ausbeute: 54%

*Charakterisierung:*

farblose, feinkristalline Substanz; Fp = 125-130 °C unter Zers. (DSC); mäßig löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1583, 660, 1097, 1294, 2252, 1570, 2241, 849, 1001, 1493, 1344, 1439;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in Acetonitril,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (313) = 24 655  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 98  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (313,6) = 24 753  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

#### **4-(Triphenylmethyl)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (16)**

*Darstellung:*

Ansatz: 0,005 mol

1,7 g 4-(Triphenylmethyl)-anilin (*Merck*) werden etwa 12 h in 10 ml konzentrierter Salzsäure / 10 ml Wasser suspendiert und bei etwa 10 °C mit 0,35 g  $\text{NaNO}_2$  (0,00507 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 1 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig) zugetropft. Nach 15 min kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird mehrfach gewaschen, getrocknet und durch Umfällen gereinigt. Ausbeute: 45 %

*Charakterisierung:*

gelbe feinpulvrige Substanz; Fp = 93 - 96 °C unter Zers. (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether und Wasser; mäßig löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 3088, 3054, 3032, 2262, 1594, 1571, 1493, 1443, 1186, 1086, 829, 751, 701;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (291) = 6 325  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 5 391  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 2 505  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

**4-Methylmercaptobenzoldiazoniumhexafluorophosphat (14)***Darstellung:*

Ansatz: 0,01 mol

1,4 g 4-Methylmercaptoanilin (*Aldrich*) werden etwa 15 min in 3 ml konzentrierter Salzsäure / 5 ml Wasser suspendiert und bei etwa 5 °C mit 0,7 g NaNO<sub>2</sub> (0,0101 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 2 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) zugetropft. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und durch Umfällen gereinigt. Ausbeute: 91 %

*Charakterisierung:*

gelbe Kristalle; Fp = 135 - 142 °C unter Zers. (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]), nach Intensität geordnet: 839, 1560, 2256, 870, 814, 1095, 3110, 1417;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]:  $\epsilon$  (313) = 3 041 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (365) = 24 726 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon^{\max}$  (368) = 25 096 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>

**4-N,N-Diethylaminobenzoldiazoniumhexafluorophosphat (11), 4-N,N-Diethylaminobenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (12)***Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

7,86 g 4-N,N-Diethylaminoanilin werden etwa 10 min in 9 ml konzentrierter Salzsäure / 10 ml Wasser suspendiert und bei etwa 10 °C mit 2,1 g NaNO<sub>2</sub> (0,0304 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 5 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) bzw. 7,8 g NaSbF<sub>6</sub> in konzentrierter Lösung zugetropft. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und durch Umfällen gereinigt.

**4-N,N-Diethylaminobenzoldiazoniumhexafluorophosphat (11)**

Ausbeute: 91 %

*Charakterisierung:*

gelbe Kristalle; Fp = 128 - 134 °C unter Zers. (mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 845, 1593, 825, 2154, 2177, 1132;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (240) = 5 831  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (257) = 5 749  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 2 071  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 37 466  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (379) = 47 766  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

#### ***4-N,N-Diethylaminobenzoldiazoniumhexafluoroantimonat* (12)**

Ausbeute: 71 %

##### *Charakterisierung:*

gelbe Kristalle; Fp = 82-87 °C; T<sub>zers.</sub> = 96 - 133 (DSC); mäßig löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1593, 2160, 1134, 660, 1074, 1421, 1358, 821, 1539, 1288, 1495, 2980, 1005, 1099, 2252, 1194;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in Acetonitril,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (313) = 589  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 27 712  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (380) = 36 910  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

#### ***2,4-Di-(ethyloxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat* (4)**

##### *Darstellung:*

Ansatz: 0,006 mol

1,3 g 2,4-Di-(ethyloxy)-aniliniumchlorid werden etwa 10 min in 3 ml konzentrierter Salzsäure / 5 ml Wasser suspendiert und bei etwa 5 °C mit 0,42 g NaNO<sub>2</sub> (0,00608 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 10 min gerührt und 2 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) zugegeben. Nach kräftigem Rühren wird mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und durch 2 × Umfällen gereinigt. Ausbeute: 51 %

##### *Charakterisierung:*

farblose Kristalle; Fp = 105 -108 °C; T<sub>zers.</sub> ≈ 170 °C (mikroskopisch); Fp = 104 -106 °C; T<sub>zers.</sub> = 160 - 180 °C (aus Methanol, mikroskopisch); schlecht löslich in Ether; löslich in Wasser; gut löslich in Methanol und Acetonitril;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 831, 1592, 846, 1270, 862, 1097, 1220, 1562, 2212, 1468, 1305, 1479, 1290, 1377, 1362, 1446;

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: 8,2589 (d, 1H, J = 9,48 Hz), 6,8041 (d×d, 1H, J<sub>1</sub> = 9,48 Hz, J<sub>2</sub> = 1,98 Hz), 6,6106 (s×d, 1H, J<sub>2</sub> = 1,68 Hz), 4,4141 (q, 2H, J = 6,93 Hz), 4,3095 (q, 2H, J = 7,11 Hz), 1,5588 (t, 3H, J = 7,03 Hz), 1,5045 (t, 3H, J = 7,05 Hz);

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon^{\text{max}}$  (302,5) = 20 383  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 16 027  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 1 526  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

**4-Methylmercaptobenzoldiazoniumhexafluorophosphat (14)***Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

4,18 g 4-Methylmercaptoanilin (*Aldrich*) wurden etwa 20 min in 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure suspendiert und bei etwa 0 - 5 °C mit 2,1 g NaNO<sub>2</sub> (0,0304 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 5 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) zugetropft. Nach kräftigem Rühren wurde mit einer Glasfritte abgesaugt, der Rückstand mit kaltem Wasser und Pentan gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril / Ether umgefällt. Ausbeute: 91,2 %

*Charakterisierung:*

gelbe Kristalle; Fp = 135 - 142 °C (mikroskopisch) unter Zersetzung; gut löslich in Wasser, Methanol und Acetonitril; IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]), nach Intensität geordnet: 839; 1560; 1076; 2256; 870; 814; 559; 1095; 3111; 1417; UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]:  $\epsilon$  (250,5) = 6056 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon^{\max}$  (313) = 3623 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (365) = 26048 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (367,5) = 26385 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>

**4-Allyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (20)***Darstellung nach [142]:*

Ansatz: 0,0054 mol

0,8 g 4-Allyloxyanilin wurden etwa 10 min in einem Gemisch aus 1,6 ml konz. HCl / 20 ml Wasser suspendiert und bei etwa 0 - 5 °C mit 0,38 g NaNO<sub>2</sub> (0,0055 mol) diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wird noch 5 min gerührt und 1,1 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) zugetropft. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser und Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 66,6 %

*Charakterisierung:*

weiße Kristalle; Fp = 122 - 125 °C (mikroskopisch) unter Zersetzung; gut löslich in Wasser, Methanol und Acetonitril; IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]), nach Intensität geordnet: 839; 1583; 2241; 1097; 559; 1284; 1572; 985; 1296; 953; 1317; 881; 1344; 1491; 1003; 1429; 3122; 1194; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: 4,8195 (d, 2H, J = 5,31 Hz), 5,4132 (d×d, 1H, J<sub>1</sub> = 10,5 Hz, J<sub>2</sub> = 1,14 Hz), 5,4793 (d×d, 1H, J<sub>1</sub> = 17,30 Hz, J<sub>2</sub> = 1,24 Hz), 6,0402 (d×d×t, 1H, J<sub>1</sub> = 22,56 Hz, J<sub>2</sub> = 10,8 Hz, J<sub>3</sub> = 5,46 Hz), 7,3050 (d, 2H, J = 9,33 Hz), 8,4282 (d, 2H, J = 9,33 Hz);

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  in [ppm]: -103,795, -101,279;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]:  $\epsilon$  (226) = 11786  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (312,5) = 19857  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon$  (313) = 19821  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 3214  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

### ***Diazotierung in Methanol / Wasser***

Zur Diazotierung wurden 0,01 mol des Anilinderivates in möglichst wenig Methanol gelöst und unter Rühren durch Zugabe von 3 ml konz. Salzsäure in das Aniliniumhydrochlorid überführt. Die entstandene Lösung wurde auf etwa 5 bis 10 °C gekühlt und durch langsames Zutropfen von 0,7 g  $\text{NaNO}_2$  (0,0101 mol) in 10 ml Wasser diazotiert. Nach vollständiger Zugabe der Lösung wurde eine Lösung des Anions in geringem Überschuß zugeben und noch 5 min gerührt. Durch Zugabe von eiskaltem Wasser wurde das Diazoniumsalz aus der Lösung abgetrennt. Der Niederschlag wurde noch einige Zeit gerührt, dann abgesaugt, mit wenig Ether gewaschen und etwa 1 h trockengesaugt. Das Diazoniumsalz kann durch nochmaliges Umfällen oder durch Umkristallisieren gereinigt werden.

### **2-Decyloxy-4-methylbenzoldiazoniumhexafluorophosphat (17)**

*Darstellung:*

Ansatz: 0,01 mol

2,6 g 2-Decyloxy-4-methylanilin wurden nach etwa 20 min Rühren in 6 ml konzentrierter Salzsäure / 10 ml Methanol diazotiert, mit 2 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig) vermischt und die Dispersion auf die doppelte Menge mit Wasser verdünnt. Das Rohprodukt wurde durch Umfällen aus Acetonitril / Ether gereinigt. Ausbeute: 49 %

*Charakterisierung:*

hellgelbes Pulver;  $F_p = 92 - 94$  °C ( $T_{\text{zers.}} > 110$  °C);

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in [ $\text{cm}^{-1}$ ]), nach Intensität geordnet: 835; 2918; 1292; 2237; 559; 1606; 1273; 2850; 1178; 1570;  
800; 1088; 2958; 1468; 1404; 1007; 1483; 1475; 2264; 2873; 995; 3118;

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,8852 (t, 3H,  $J = 6,27$  Hz); 1,2-1,5 (m, 14H); 1,9211 (quin, 2H); 2,5862 (s, 3H);  
4,3458 (t, 2H,  $J = 6,69$  Hz); 7,0642 (s, 1H); 7,1295 (d, 1H,  $J = 8,76$  Hz); 8,2769 (d, 1H,  $J = 8,61$  Hz);

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 14,0745; 22,6390; 237996; 25,4653; 28,3513; 29,1587; 29,2533; 29,4004; 29,4731;  
31,8371; 72,1920; 96,3281; 114,803; 124,710; 131,721; 159,188; 163,202;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]:  $\epsilon^{\text{max}}$  (277) = 14 078  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) = 2 498  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon^{\text{max}}$  (348) = 4 858  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) = 3 768  $\text{M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

**4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonat (8)***Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

5,79 g 4-Hexyloxyanilin (*Aldrich*) wurden in etwa 20 min unter Rühren bei 20 °C in einem Gemisch aus 9 ml konz. Salzsäure, 10 ml Wasser und 20 ml Methanol gelöst und bei etwa 10 °C mit 2,1 g NaNO<sub>2</sub> (0,0304 mol) innerhalb von 10 min diazotiert. Mit einer Lösung aus 7,8 g NaSbF<sub>6</sub> entstand eine rotbraune Suspension die mit Wasser auf die doppelte Menge verdünnt wurde. Die ausgefallene schwerere Phase wurde in Methylenchlorid aufgenommen, im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt und zur Reinigung durch eine kurze Cellulose-Säule chromatografiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das flüssige Produkt über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 80 %

*Charakterisierung:*

rotbraune Flüssigkeit; schlecht löslich in Wasser; gut löslich in und Acetonitril, Ethern und CKW;

IR (Film,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]), nach Intensität geordnet: 1583; 660; 1097; 1290; 2245; 843; 1311; 1342; 1491; 2935; 997; 2956; 1467; 2861; 1444; 3113; 1184;

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: 0,8553 (t, 3H, J = 6,89 Hz), 1,28 (sex), 1,30 (quin, 4H), 1,3997 (quin, 2H, J = 7,5 Hz), 1,7749 (quin, 2H, J = 7,44 Hz), 4,1345 (t, 2H, J = 6,50 Hz), 7,1470 (d, 2H, J = 9,33 Hz), 8,3424 (d, 2H, J = 9,48 Hz);

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: 18,8468; 22,3756; 25,2320; 28,4510; 31,2602; 70,7965; 100,185; 118,066; 135,713; 169,724;

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: -111,882;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]:  $\epsilon$  (230) = 9003 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (313) = 24130 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon^{\max}$  (315) = 24460 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (365) = 630 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>

**4-Hexyloxybenzoldiazoniumtetra-(pentafluorphenyl)-boranat (9)***Darstellung:*

Ansatz: 0,003 mol

0,58 g 4-Hexyloxyanilin (*Aldrich*) wurden in 0,9 ml konz. HCl, 5 ml Wasser und 10 ml Methanol gelöst und bei etwa 10 °C mit 0,21 g NaNO<sub>2</sub> (0,0304 mol) diazotiert. Mit einer Lösung aus 2,15 g Na[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in 50 ml Methanol entstand ein weißer Niederschlag. Nach Absaugen und waschen mit Wasser wurde das Produkt über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 67,7 %

*Charakterisierung:*

weißer Feststoff, schmilzt nicht unzersetzt; schlecht löslich in Wasser; gut löslich in und Acetonitril, Ethern und CKW;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1466, 980, 1581, 1518, 1097, 2225, 1302, 1311, 839, 997, 1645, 1493, 756, 1279, 1566, 1344, 2962, 2933, 1375, 2875, 1543, 1367, 3113;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 0,7522 (t, 3H,  $J = 6,78$  Hz), 1,18-1,24 (m, 4H), 1,3137 (quin, 2H,  $J = 6,81$  Hz), 1,7078 (quin, 2H,  $J = 7,35$  Hz), 4,0851 (t, 2H,  $J = 6,33$  Hz), 7,1000 (d, 2H,  $J = 9,33$  Hz), 8,1836 (d, 2H,  $J = 9,33$  Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$  in [ppm]: -166,542 (s); -162,576 (t,  $J = 21,3$  Hz); -132,16 (s);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: -131,949 (s); -134,681 (d,  $J = 21,9$  Hz); -157,854 (t,  $J = 21,5$  Hz); -161,322 (t,  $J = 22,2$  Hz); -163,678 (t,  $J = 18,5$  Hz); -165,476 (s);

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (313) =  $24819 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (317,5) =  $26464 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon$  (365) =  $107 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

#### 4-Hexyloxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (6)

*Darstellung:*

Ansatz: 0,015 mol

3,0 g 4-Hexyloxyanilin (*Aldrich*) wurden in 5 ml konz. HCl, 1 ml Wasser und 4 ml Methanol gelöst und bei etwa 10 °C mit 1,1 g  $\text{NaNO}_2$  (0,0159 mol) diazotiert. Mit 4 ml  $\text{HBF}_4$  (40 %ig) entstand ein weißer Niederschlag, der durch Zugabe der doppelten Menge Wasser vervollständigt wurde. Nach Absaugen und waschen mit Wasser und Pentan wurde das Produkt in Acetonitril / Ether umgefällt und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 61,7 %

*Charakterisierung:*

hellgrauer Feststoff,  $F_p = 53 - 58$  °C; löslich in Wasser, Acetonitril, Ethern und CKW;

IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 1097; 1581; 1061; 1039; 1284; 2253; 2933; 2956; 1489; 2987; 997; 3072; 1338; 1466; 3026; 3043; 845;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (313) =  $24650 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (319) =  $30558 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon$  (365) =  $111 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

#### 4-(2-Ethoxy)-ethoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (21)

*Darstellung:*

Ansatz: 0,01 mol

1,8 g 4-(2-Ethoxy)ethoxyanilin wurden mit 3 ml konz. HCl, 6 ml Wasser und 6 ml Methanol etwa 20 min bei 20 °C gerührt und anschließend bei etwa 10 °C mit 0,7 g  $\text{NaNO}_2$  (0,0101 mol) diazotiert. Mit 2 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig) entstand eine weiße Fällung, die mit Wasser vervollständigt wurde. Das ausgefallene Produkt wurde mit Wasser und Pentan gewaschen, zur Reinigung aus Acetonitril / Ether umgefällt und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 53,2 %

*Charakterisierung:*

weißer Feststoff; Fp = 50 - 52 °C; schlecht löslich in Wasser; gut löslich in Acetonitril, mäßig löslich in Ethern und CKW;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 833; 1583; 1093; 1290; 2258; 1126; 1041; 1340; 1315; 1491; 3118; 2978; 918; 2877; 2937; 1452;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 1,1775 (t, 3H, J = 6,96 Hz), 3,5379 (q, 2H, J = 6,96 Hz), 3,7916 (t, 2H, J = 3,98 Hz), 4,3328 (t, 2H, J = 4,02 Hz), 7,2413 (d, 2H, J = 8,79 Hz), 8,3665 (d, 2H, J = 9,0 Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: -72,336, -69,8177;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (230) =  $8316 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) =  $23438 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (313,5) =  $23465 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) =  $125 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

**4-(2-Phenylloxy)-ethyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (22)***Darstellung:*

Ansatz: 0,01 mol

2,3 g 4-(2-Phenylloxy)ethyloxyanilin wurden mit 3 ml konz. HCl, 6 ml Wasser und 6 ml Methanol etwa 20 min bei 20°C gerührt und anschließend bei etwa 10 °C mit 0,7 g  $\text{NaNO}_2$  (0,0101 mol) diazotiert. Mit 2 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig) entstand eine Fällung, die mit Wasser vervollständigt wurde. Das ausgefallene Produkt wurde mit Wasser und Pentan gewaschen, zur Reinigung aus Acetonitril / Ether umgefällt und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 44 %

*Charakterisierung:*

hellbrauner Feststoff; Fp = 123 - 125 °C; schlecht löslich in Wasser; gut löslich in Acetonitril, mäßig löslich in Ethern und CKW;

IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 841; 1587; 862; 1296; 1101; 1493; 1252; 2243; 1088; 1570; 1319; 1344; 1045; 1601; 935; 766; 1452; 1070; 921; 1174; 1194; 1635; 1134; 3122; 2933; 1726; 2960;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: 4,3146 (t, 2H, J = 4,02 Hz), 4,5365 (t, 2H, J = 4,12 Hz), 6,8403 (d, 2H, J = 8,10 Hz), 6,9168 (t, 1H, J = 7,39 Hz), 7,2300 (t, 2H, J = 7,62 Hz), 7,2863 (d, 2H, J = 9,12 Hz), 8,3906 (d, 2H, J = 9,12 Hz);

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: -73,0278, -70,5080;

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (221) =  $14192 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon^{\text{max}}$  (312,5) =  $24686 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) =  $24686 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) =  $182 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$



**4-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)-propyloxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (23)***Darstellung:*

Ansatz: 0,03 mol

11,1 g des Anilins wurden mit 9 ml konz. HCl, 10 ml Wasser und 25 ml Methanol bei 20°C etwa 10 min gerührt und anschließend bei etwa 10 °C mit 2,1 g NaNO<sub>2</sub> (0,0304 mol) diazotiert. Nach 10 min wurde das Salz mit 5 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) gefällt, der Niederschlag durch Wasserzugabe vervollständigt und abgesaugt. Das ausgefallene Produkt wurde mit Wasser und 2 × mit Pentan gewaschen, dann über Molsieb im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 60,2 %

*Charakterisierung:*

weißer Feststoff; Fp = 67 - 70 °C; schlecht löslich in Wasser; gut löslich in Acetonitril, mäßig löslich in Ethern und CKW;

IR (Film,  $\nu$  in [cm<sup>-1</sup>]), nach Intensität geordnet: 837; 1585; 1097; 559; 1292; 2249; 1265; 987; 1311; 1491; 1340; 1190; 1468; 1616; 1635; 741; 2960; 1647; 1653; 3188;

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN; 1:1),  $\delta$  in [ppm]: (zweites zu tieferem Feld verschobenes, unstrukturiertes Signal - evtl. Mizellbildung;  $\Delta\delta \approx 0,124$ ; Signalverhältnis: 1:1,2) -0,03 - 0,03 (m), 0,7 (m, 2H), 1,8498 (quin, 2H, J = 2,36 Hz), 4,0881 (t, 2H, J = 6,56 Hz), 7,1238 (d, 2H, J = 8,70 Hz), 8,2643 (d, 2H, J = 8,76 Hz);

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  in [ppm]: (doppelte Anzahl der erwarteten Signale unterschiedlicher Intensität: 2,1:1) -73,0931, (-72,0698), -70,5772, (-69,5524);

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in [l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]:  $\epsilon$  (231) = 9752 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (313) = 28845 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon^{\max}$  (313,5) = 28870 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>,  $\epsilon$  (365) = 719 M<sup>-1</sup>·l<sup>-1</sup>

**4-(2-Hydroxy-3-(1,1,1,2,3,3,3-heptamethyltrisiloxypropyloxy)-propyloxy)-benzoldiazoniumhexafluorophosphat (24)***Darstellung:*

Ansatz: 0,02 mol

9,5 g des Anilins wurden mit 6 ml konz. HCl, 10 ml Wasser und 10 ml Methanol bei 20°C etwa 10 min gerührt und anschließend bei etwa 10 °C mit 1,4 g NaNO<sub>2</sub> (0,0203 mol) diazotiert. Nach 10 min wurde das Salz mit 3,5 ml HPF<sub>6</sub> (60 %ig) gefällt, der zähflüssige braune Niederschlag durch Zugabe von 20 ml Wasser vervollständigt und die wässrige Lösung abdekantiert. Das ausgefallene Produkt wurde in wenig Acetonitril aufgenommen und im Scheidetrichter mit gleichen Teilen Methylenchlorid und Wasser geschüttelt, so daß sich die Lösungen in 3 Phasen trennen. Die unterste, rotbraune Phase wurde isoliert und nochmals mit Methylenchlorid geschüttelt und abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde bei 40 °C unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei eine tief rotbraun gefärbte, zähe Flüssigkeit erhalten wurde. Sie wurde über Molsieb im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 30,1 %

*Charakterisierung:*

rotbraune, zähe Flüssigkeit; schlecht löslich in Wasser; gut löslich in Acetonitril, mäßig löslich in Ethern und CKW;  
IR (Film,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 837; 1093; 1583; 1290; 2251; 1014; 1263; 754; 1342; 1311; 1489;  
1190; 2937; 2875; 1444; 3115; 1227; 1412; 939; 1512; 1373; 3007;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in [ppm]: (zweites zu tieferem Feld verschobenes, unstrukturiertes Signal - evtl. Mizellbildung;  
Signalverhältnis: 1:0,1) 0,05 (m, 3H), 0,15 (m, 0,8H), 0,496 (m, 2H), 1,561 (m, 2H), 3,391 (m, 2H), 3,483  
(d, 2H), 4,069 (m, 1H), 4,208 (m, 1H), 4,267 (m, 1H), 7,3244 (d, 1,8H,  $J = 8,82$  Hz), 8,3819 (d, 1,6H,  $J = 9,15$  Hz);

UV-VIS-Absorptionsspektrum in DME,  $\epsilon$  ( $\lambda$ ) in  $[\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ :  $\epsilon$  (230,5) =  $11020 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (313) =  $29612 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $\epsilon^{\text{max}}$  (313,5) =  $29650 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\epsilon$  (365) =  $674 \text{ M}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}$

***Wässrige Diazotierung in Eisessig***

Ein Ansatz von 0,01 mol des Anilinderivates wurde in einem Gemisch von 100 ml Eisessig und 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rühren suspendiert. Durch langsames Zutropfen einer Lösung von 0,7 g  $\text{NaNO}_2$  (0,0101 mol) in 10 ml Wasser wurde bei  $10^\circ\text{C}$  diazotiert. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 15 min gerührt und dann 2 ml  $\text{HPF}_6$  (60 %ig) zugetropft. Nach weiteren 10 min wurde mit Eiswasser auf 600 ml aufgefüllt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verd.  $\text{HPF}_6$ -Lösung, Wasser und dann mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen. Der Rückstand wurde trockengesaugt (ca. 1 h) und aus Methylenchlorid umkristallisiert. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit n-Pentan gewaschen, trockengesaugt und im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

*Charakterisierung:****4-Octadecyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (10)***

Ausbeute: 44 %;

weißes, wachswaches Pulver,  $F_p = 90 - 92^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{zers.}} > 137^\circ\text{C}$ ); Kristalle ändern die Polarisationssebene des Lichtes;  
IR (KBr-Preßling,  $\nu$  in  $[\text{cm}^{-1}]$ ), nach Intensität geordnet: 837; 1585; 2918; 2850; 559; 1572; 1101; 1290; 1313; 1470;  
2256; 1605; 1348; 1490; 1055; 1240; 1001; 2873; 3116

## 5. Beschreibung der Apparaturen und Geräte

### 5.1. IR-Absorptionsspektren

Die Schwingungsspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem FTIR Spektrometer *PU 9624* der Firma *Philips* aufgezeichnet. Flüssige Proben wurden als Flüssigkeitsschicht zwischen zwei Kaliumbromidplatten eingesetzt. Feste Substanzen mußten zunächst mit KBr in einer Kugelmühle pulverisiert werden und wurden unter Druck zum Kaliumbromidpreßling umgewandelt.

### 5.2. UV-VIS-Spektroskopie

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit einem UV-VIS-NIR Spektrofotometer vom Typ *UV-3101 PC* der Firma *Shimadzu* mit Fotodiodenarraydetektor. Das Zweistrahlgerät wurde ohne Referenzprobe genutzt, da eine Grundlinie mit dem entsprechenden Lösungsmittel in der Probenküvette gefahren werden konnte. Bei jeder Messung wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 800 nm mit Null festgelegt, da hier keine Absorption auftreten sollte. Von der Einwaage bis zur Messung waren die farblosen Proben dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. Dieses sollte bei der kurzwelligen Absorption der Salze keine wesentliche Rolle spielen. Bei den sichtbar gelben Salzen wurde das Tageslicht soweit möglich ausgeschlossen. Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten wurden die Absorptionen auf Werte um  $E = 1$  eingestellt. Das Auflösen der Proben erfolgte wegen der möglichen thermischen Zersetzung erst direkt vor der Absorptionsmessung.

Die Messungen zu den Löslichkeitseigenschaften wurden spektroskopisch in einem Gemisch von HMDS / DME (100:1) und in reinem HMDS durchgeführt. Die Sättigungskonzentrationen wurden nach Standzeiten von 2 Tagen über fester Substanz bei Raumtemperatur ermittelt. Dabei wurde die Beobachtung sehr ähnlicher Absorptionskoeffizienten für Kationen des gleichen Substitutionsmusters auf alle Substanzen verallgemeinert angewandt. Da andere Methoden keine genauere Bestimmung zuließen wurden mit dem durchschnittlichen molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon \approx 24000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  die Grenzkonzentrationen bei einer Temperatur von  $\vartheta \approx 20^\circ\text{C}$  berechnet.

### 5.3. Protonenbestimmungen

Die Bildung von Protonen durch Fotolyse der Diazoniumsalze in Lösung wurde mit einem siliconfixierten N,N-Dialkylaminoazobenzol detektiert. Dazu wurde das farblose Polymer auf einen ca. 100 nm dicken Glasträger aufgebracht. Er wurde mit einer Halterung aus Teflon in einer Fluoreszenzküvette justiert. Von der Probelösung ( $c_{DS} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ) wurden jeweils 2 ml in der Küvette vorgelegt, an deren Boden ein Rührer für eine ständige Durchmischung sorgt. Die 90° Anordnung von Photolyse- und Analyselichtstrahlengang (Kreuzstrahlapparat) ermöglicht die sequentielle Bestrahlung und Analyse. Der Versuchsaufbau ist in der Abb. 67 dargestellt. Die Aufzeichnung des Absorptionsspektrums erfolgt nach jeweils gleicher Mengen absorbierten Lichtes. Die Absorptionsänderung der wachsenden Bande bei 545 nm wurde aufgezeichnet. Der im linearen Bereich der Absorptionzunahme ermittelte Anstieg wurde intern normiert. Dazu wurde seine Größe durch die maximale Absorption im Absorptionsmaximum des unprotonierten Farbstoffes vor der Bestrahlung dividiert. Der normierte Wert stellt bezogen auf die absorbierte Lichtmenge im Probenvolumen eine relative Größe zur Quantenausbeute der Protonenbildung dar. Die Zusammenhänge sind in Gl. (51) dargestellt.

$$\Delta E^{545} / (E_{Azo}^0 \cdot Q_{abs}) = \Delta E^{rel} \sim \phi_{H^+} \quad (51)$$

$\Delta E^{545}$  - Absorptionsdifferenz bei 545 nm;  $E_{Azo}^0$  - Absorption des unprotonierten Azofarbstoffes;  $Q_{abs}$  - absorbierte Lichtmenge;  $\Delta E^{rel}$  - relative Absorptionsdifferenz;  $\phi_{H^+}$  - Quantenausbeute der Protonenbildung

#### *Kalibrierung des Sondenfarbstoffes*

Die Aufnahme einer Kalibrierkurve erfolgte nur in DME. In unpolaren Lösungsmitteln als in Ether werden Säuren nicht gehandelt. Durch Titration mit Tetrafluorborsäure-Etherat wurde die Absorption-Konzentration-Charakteristik aufgenommen. Sie ist für eine Schicht in der Abb. 66 dargestellt. Die Kalibrierkurve ist für eine Schicht im jeweiligen LSM spezifisch, denn sie wird von der Basizität des LSM und der Vernetzung der Siliconmatrix beeinflusst. Aus Mangel an Säuren bekannter Konzentrationen in weniger polaren LSM als Ether, konnte eine Kalibrierung in den CKW nicht erfolgen. Es können deshalb nur die Relativwerte untereinander verglichen werden.

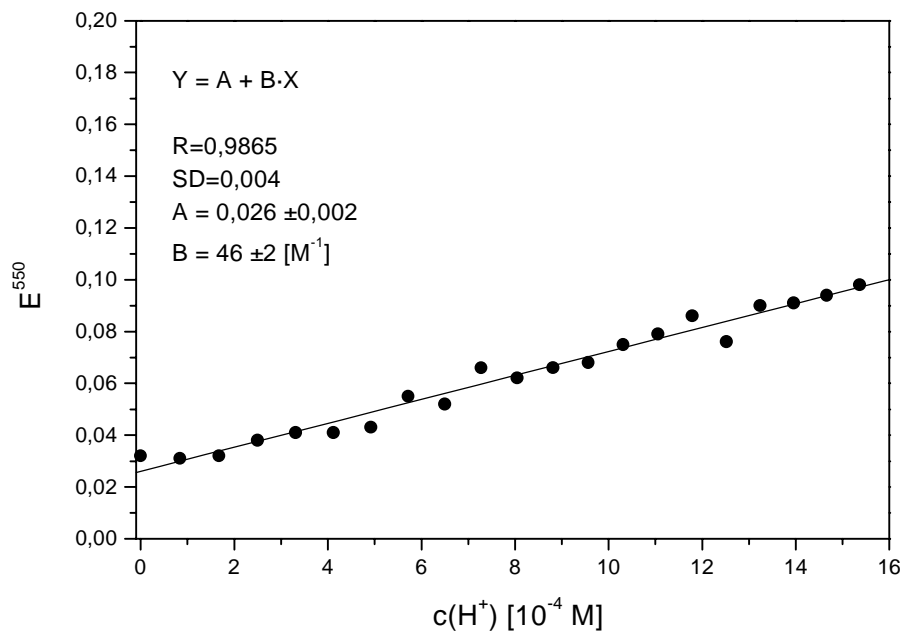


Abb. 66: Kalibrierung einer farbigen Siliconschicht ( $d \approx 250 \text{ nm}$ ) mit Tetrafluorborsäure-Etherat in DME

#### 5.4. Fotolysequantenausbeuten

Die Quantenausbeuten wurden in einer Kreuzstrahlapparatur ermittelt. Die Bestimmung der absorbierten Lichtmenge erfolgte in Kombination mit einem elektronisch integrierenden Aktinometer. Die gesamte Apparatur ist in der Abb. 67 schematisch dargestellt und wurde in der Literatur [143, 144] beschrieben. Zur Bestrahlung diente eine Hg-Hochdrucklampe vom Typ HBO 200 (*NARVA Berlin*). Zur Separation der Quecksilberlinien dienen Filterkombinationen von *Jenaer Glaswerke Schott und Gen.* Ihre Absorptionsspektren sind in der Abb. 68 wiedergegeben und die eingesetzten Kombinationen in der Tab. 10 aufgeführten. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Thermoelement *Vth 10 ZWS (Akademie der Wissenschaften der DDR)*. Zur Auswertung wurde Gl. (52) benutzt.

$$\phi^\lambda = \frac{\Delta E^{\lambda_m} \cdot V}{n \cdot \text{Imp} \cdot F^\lambda \cdot (\epsilon_1^{\lambda_m} - \epsilon_2^{\lambda_m}) \cdot d} \quad (52)$$

$\phi^\lambda$  - Quantenausbeute bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc}}$ ;  $\Delta E^{\lambda_m}$  - Differenz der Gesamttextinktion bei der Auswertungswellenlänge  $\lambda_m$ ;  $\epsilon_1^{\lambda_m}$ ,  $\epsilon_2^{\lambda_m}$  - molare Absorptionskoeffizienten der absorbierenden Substanzen;  $d$  - Schichtdicke der Küvette;  $V$  - Volumen der Probe;  $n$  - Anzahl der Bestrahlungen;  $\text{Imp}$  - eingestellte Impulse je Bestrahlung;  $F^\lambda$  - Gerätekonstante für die Einstrahlungswellenlänge  $\lambda$

Tabelle 10: Filterkombinationen zur Bestrahlung

Wellenlänge	Vorfilter	Metallinterferenzfilter
313 nm	UG 11 (1602)	UV KIF 313
365 nm	UG 11 (1602)	UV IF 365

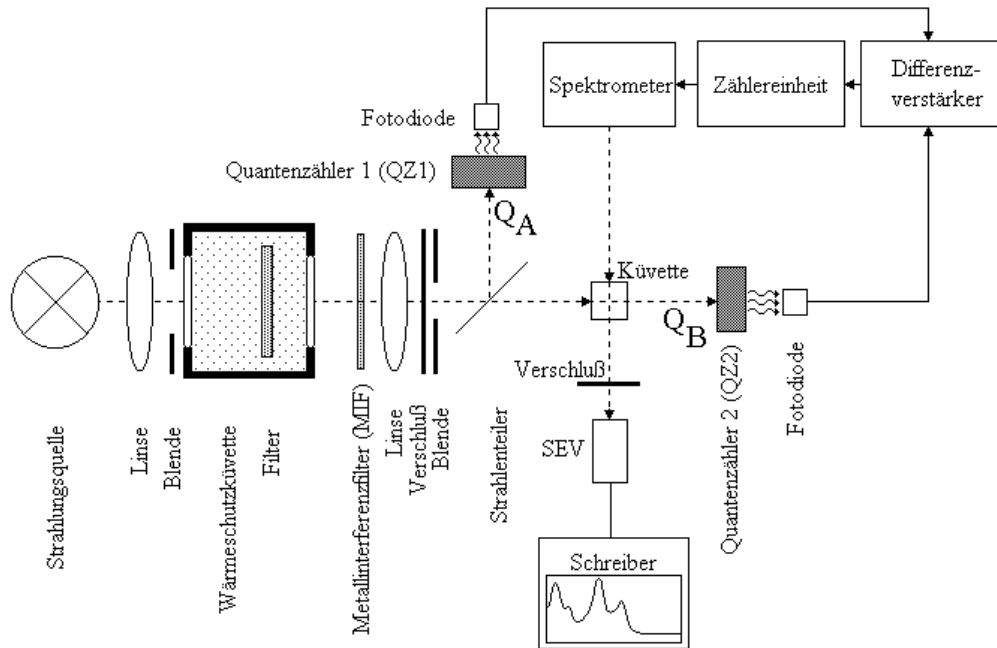


Abb. 67: Schematischer Aufbau der Kreuzstrahlapparatur mit Verlauf der Strahlengänge ( $Q_A$  - ausgeblendete Lichtmenge zur Bestimmung der Lichteinstrahlung;  $Q_B$  - von der Probe nicht absorbierte Lichtmenge)

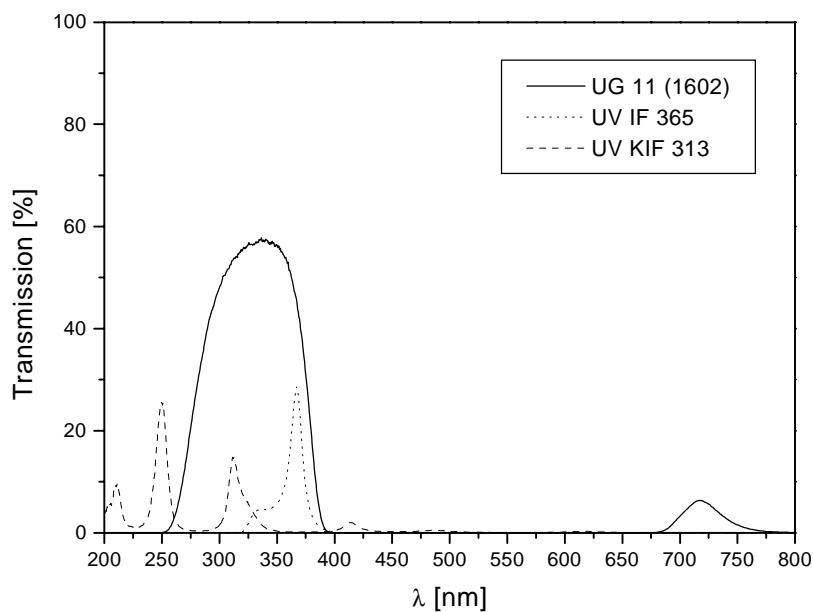


Abb. 68: Transmissionsspektren der verwendeten Filter

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurden Lösungen der Diazoniumsalze mit einer Absorption um Eins bei der Auswertungswellenlänge hergestellt. Sie lagen im Bereich von  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . In einer Küvette wurden zur Bestrahlung jeweils 2 ml der Lösung bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  thermostatiert und gerührt.

Die Auswertung wird im folgenden Beispiel dargestellt. Die Fotolyse des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphates wurde in DCE ( $c_0 = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; Luft) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 313 nm spektroskopisch verfolgt. Es wurde mit 3000 Impulsen (Gerätegröße) zwischen den aufgezeichneten Spektren bestrahlt. Die Gerätekonstante wurde für diese Wellenlänge mit  $F^{313} = 3,30 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{Imp}^{-1}$  bestimmt. Zur Bestrahlung wurde eine Quarzküvette mit 10,00 mm Schichtdicke verwendet. Die nach jeder Bestrahlung aufgezeichneten Spektralverläufe sind in der Abb. 69 abgebildet. Der Anfangs- und Endextinktion entsprechen den Absorptionen des DS bzw. des Produktes ( $E_{DS} = 0,90$ ;  $E_{\text{Produkt}} = 0,01$ ) wurden nach Gl. (53) und (54) die Absorptionskoeffizienten von Diazoniumsalz  $\epsilon_{DS}$  und Fotolyseprodukt  $\epsilon_{\text{Prod}}$  bestimmt. In der Abb. 70 ist die Absorption gegen die Anzahl der Bestrahlungen aufgetragen. Aus dem Anstieg der extrapolierten Geraden konnte das Verhältnis von Absorptionsänderung zur Anzahl der Bestrahlungen ermittelt werden. Entsprechend Gl. (55) wurde nun die Quantenausbeute berechnet. Die Rechnung ergab  $\phi^{313} = 0,51$ . Der relative Fehler bei der Bestimmung von Quantenausbeuten beträgt 10 %. Dieser Wert wurde durch die eigenen Ergebnisse bestätigt.

$$\epsilon_{DS} = \frac{E_{DS}}{c_0 \cdot d} = \frac{0,90}{3,54 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1 \text{ cm}} = 25421 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (53)$$

$$\epsilon_{\text{Produkt}} = \frac{E_{\text{Produkt}}}{c_0 \cdot d} = \frac{0,01}{3,54 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1 \text{ cm}} = 282 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (54)$$

$\epsilon_{DS}$ ,  $\epsilon_{\text{Produkt}}$  - molare Absorptionskoeffizienten von Diazoniumsalz und Fotolyseprodukt;  $E_{DS}$ ,  $E_{\text{Produkt}}$  - Absorptionen der reinen Lösungen von Diazoniumsalz bzw. Produkt;  $c_0$  - Anfangskonzentration der Diazoniumsalzlösung;  $d$  - Schichtdicke

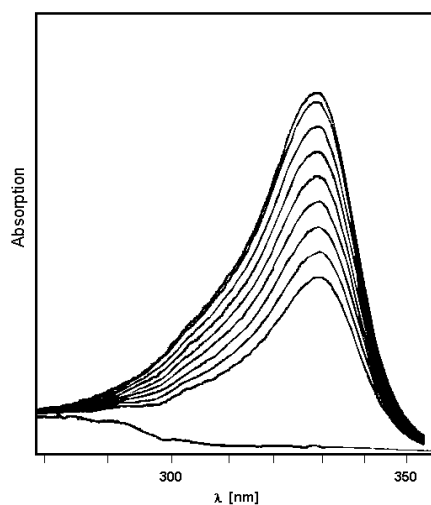


Abb. 69: Aufgezeichnete Spektrenverläufe bei der Bestrahlung des 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphates ( $c_0 = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; DCE; Luft;  $20^\circ \text{C}$ ;  $\lambda = 313 \text{ nm}$ ;  $d = 1 \text{ cm}$ )

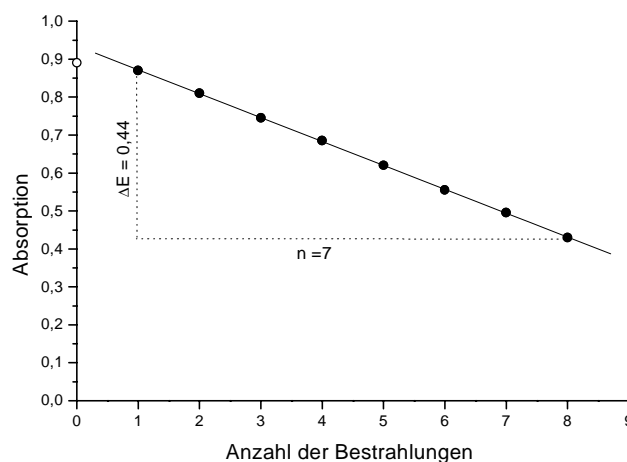


Abb. 70: Auftragung der Absorption gegen die Anzahl der Bestrahlungen ( $c_0 = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; DCE; Luft;  $20^\circ \text{C}$ ;  $\lambda = 313 \text{ nm}$ ;  $d = 1 \text{ cm}$ )

$$\begin{aligned} \Phi_{-DS}^{313} &= \frac{\Delta E^{327} \cdot V}{n \cdot \text{Imp} \cdot F^{313} \cdot (\epsilon_{DS}^{327} - \epsilon_{\text{Produkt}}^{327})} \\ &= \frac{0,44 \cdot 0,002 \text{ l}}{7 \cdot 3000 \cdot 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot (25421 - 282) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 0,51 \end{aligned} \quad (55)$$

$\Phi^{313}$  - Quantenausbeute bei Einstrahlungswellenlänge 313 nm;  $\Delta E^{327}$  - Gesamtextinktionsdifferenz bei 327 nm;  $\epsilon_1^{\lambda m}, \epsilon_2^{\lambda m}$  - molare Absorptionskoeffizienten der absorbierenden Substanzen;  $d$  - Schichtdicke;  $V$  - Volumen der Probe;  $n$  - Anzahl der Bestrahlungen;  $\text{Imp}$  - eingestellte Impulse je Bestrahlung;  $F^{313}$  - Gerätekonstante für die Einstrahlungswellenlänge  $\lambda = 313 \text{ nm}$

### 5.5. Thermolyse in Lösung

Die Thermolysen der Arendiazoniumsalze in verschiedenen LSM wurden in geschlossenen Glaskolben durchgeführt. Sie wurden auf eine Temperatur von  $40^\circ \text{C} \pm 1^\circ \text{C}$  thermostatiert.

Die Konzentrationen der Diazoniumsalzlösungen wurden so gewählt, daß ihre Absorptionsmaxima eine Absorption zwischen 0,5 bis 2,0 erreichten. Sie lagen in einem Bereich von  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Nach verschiedenen Zeiten wurden Proben von je 2 ml entnommen und UV-VIS-spektroskopisch untersucht. Schnellere Thermoreaktionen (DS + Monomere) liefen direkt im Spektrometer ab. Dazu verfügte es über einen thermostatisierbaren Küvettenhalter, der mit einem



Thermostaten vom Typ *HAAKE D8* der Firma *Fisons* temperiert wurde. Bei allen Untersuchungen wurde nach dem Ausgangsspektrum in kurzem Abstand ein weiteres Spektrum aufgenommen, um einen Fehler durch die von der auftretende Volumenarbeit verursachte Konzentrationsänderung auszuschließen. Bei allen Messungen wurden die Proben in regelmäßigen Abständen durchmischt. Aus der ermittelten Absorptionsabnahme bei einer geeigneten Wellenlänge (gewöhnlich im Absorptionsmaximum) konnte die pseudo-Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Die Auswertung erfolgte nach einem biexponentiellen Modell, dem das kinetische Zeitgesetz 1. Ordnung zu Grunde liegt. Die Gleichung wurde zum Thema Thermolyse in Lösung diskutiert. Die Parameterbestimmung der biexponentiellen Auswertung erfolgte mit dem Programm *Origin Ver. 3.78 von Microcal*. Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurden durch die Konzentrationen der im Überschuß eingesetzten LSM korrigiert. Die Konzentrationen der reinen LSM in Tab. 11 wurde für eine Temperatur von 20°C ermittelt.

Tabelle 11: Konzentrationen der zur Solvolyse verwendeten LSM in reinem Zustand bei 20°C

LSM	M [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	c [M]
CH <sub>3</sub> CN	41,05	0,786	19,147
DME	90,12	0,867	9,621
1,4-Dioxan	88,11	1,034	11,735
THF	72,11	0,889	12,328
CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,492	12,498
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	1,325	15,601
DCE	98,96	1,256	12,692
DBE	187,87	2,18	11,604

Die Produktanalysen wurden mit einer Lösung des Gemisches (ca. 10<sup>-4</sup> M) in Chloroform mit einer GC-MS- und einer HPLC-MS-Kopplung durchgeführt:

GC-MS: *Varian 3400* (Kapillarsäule: DB5, 30m×0,32mm×0,25mm; Trägergas: Helium)  
*Saturn II Massenspektrometer* (Ionisierung: EI 70eV)

LC-MS: *ESI MS LCQ Finnigan MAT* (Kapillarentemperatur: 120 °C; Fluß: 8µl/min;  
Sheath-Gas: Stickstoff; Kapillarspannung: 34 V; Ionisation: ESI 3,3 kV)

Die Ionisation erfolgte mit Argon-Ionen. Bei einigen Proben wurde LiClO<sub>4</sub> zugesetzt.

## 5.6. Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *HyperChem* von der Firma *Hypercube* durchgeführt. Nach Eingabe der Struktur und Ladungsposition wurde zunächst eine Optimierung der Molekülgeometrie vorgenommen. Dazu wurde die Methode nach POLAK-RIBIERE angewendet, wobei als Abbruchkriterium die Grenze für den Gradienten mit  $0,0005 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-1}$  festgelegt wurde. Die weitere Berechnung der Molekülstruktur erfolgte durch die Optimierung mit der semiempirischen SCF-Methode PM3. Sie ist eine der genauesten Berechnungsmethoden dieser Software und eine Verbesserung von MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) mit spezieller Optimierung für die Hauptgruppenelemente. Sie ist für Übergangselemente ungeeignet, die am Aufbau des Diazoniumkations keinen Anteil besitzen. Unter Angabe der Molekülladung mit +1 und der Spin-Multiplizität 1 wurde nach dem niedrigsten Energiezustand gesucht. Die SCF-Konvergenzgrenze war mit  $1\cdot 10^{-5}$  eingestellt und die Spin-Paarung wurde nach der RHF-Methode (Restricted Hartree Fock) behandelt. Dabei wird für gepaarte Elektronen mit ungleichem Spin die gleiche Orbitalenergie angenommen.

## 5.7. Fotopolymerisation

Die Konstruktion des isoperibolen Kalorimeters mit Referenzmeßzelle wurde in der Literatur [145] beschrieben. Die Meßanordnung und die Datenerfassungs-/Verarbeitungs-Software wurde überarbeitet (K. Rittmeier, Computeranwendungen Merseburg). Zur Selektion der Emissionswellenlängen einer 200 W Hg-Hochdruck-Lampe (HBO 200, *NARVA Berlin*) für die Bestrahlung im Bereich von 280 bis 380 nm wurde der Filter 1602 (*Jenaer Glaswerke Schott und Gen.*) verwendet (siehe Abb. 68). Es wurden jeweils 20  $\mu\text{l}$  einer Monomierzubereitung mit einer Absorption um  $E \approx 0,4$  bei  $\lambda = 365 \text{ nm}$  auf den Proben-Thermistor ( $d = 1 \text{ cm}$ ) gegeben. Die gleiche Menge Monomer wurde als Referenz eingesetzt. Die Schichtdicke betrug ca. 270  $\mu\text{m}$ . Die angegebene Strahlungsleistung bezieht sich auf das Licht der eingestrahlten Wellenlängen  $280 < \lambda < 380 \text{ nm}$  einer Quecksilberhochdrucklampe. Die intensivsten Linien 365 und 313 nm stehen im Verhältnis 1 : 0,4.

Zur Berechnung der Umsätze aus der Wärmetönung wurden die Standardwerte aus der Literatur [146] verwendet. Andere Werte ( $\Delta H = 55,3 \text{ kJ/mol}$  [147]) die für das verwendete Siliconeoxid

bestimmt wurden, hätten zu berechneten Ausbeuten über 100 % Umsatz geführt. Mit dem Standardwert  $\Delta H = 94,5$  kJ/mol wurde der maximal mögliche Wert nicht überschritten. Im Fall des Vinylethers führte der Enthalpiewert  $\Delta H = 60$  kJ/mol ebenfalls zu überhöhten Umsätzen. Da die Wärmeabgabe bei der sehr schnellen Polymerisation zu recht hohen Temperaturen führt, kann als in der Folge die teilweise starke Veränderung des Polymeren beobachtet werden. Die größere Wärmetönung kann in diesem Fall aus der zusätzlich auftretenden Reaktionen resultieren. Die Monomere  $\alpha$ -Methylstyren, DVE und DVE3 wurden von der Firma *Aldrich* bezogen, die restlichen Monomere wurden von der *WACKER-Chemie GmbH* zur Verfügung gestellt.

### 5.8. EPR-Spektroskopie

Als Matrix für die Monomere und Diazoniumsalze diente ein Gemisch aus DCE / Methylchlorid (1:3) bei 77 K. Die Probenröhrchen (Quarz) wurden im Quarz-Dewar-Kühler mit einer fokussierten Quecksilberhochdrucklampe (HBO 200) durch eine Wärmeschutzkuvette und einen Filter UG 11 (Abb. 68) bestrahlt. Die Messung erfolgte im Resonator  $H_{102}$  (ERS 220 des ZWG Berlin Adlershof, X-Band, 100 kHz Modulation, Modulationsamplitude 3,5 Oe). Zur Bestimmung der Signalpositionen wurde das Magnetfeld mittels Protonenresonanzmagnetometer (Typ MJ 110-R, Radiopan, VR Polen), die Frequenz über einen Frequenzumsetzer und einen elektronischen Zähler (5260 A bzw. 5261 A, Hewlett-Packard, USA) gemessen.

Die Spektrensimulation wurde mit einer Software zur Simulation von Pulverspektren (L. K. White, Dissertation, Illinois, Urbana, 1975) durchgeführt [148].

### 5.9. NMR-Spektroskopie

Die  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurden mit einem Gerät vom Typ *Gemini 300* (300 MHz) von der Firma *Varian* durchgeführt. Die deuterierten LSM ( $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) wurden von der Firma *Aldrich* bezogen.

### 5.10. Kurzzeitspektroskopie

Die Messungen wurden im *Institut für Oberflächenmodifikation* in Leipzig durchgeführt. Die

Bestrahlung erfolgte mit einem Excimerlaser bei  $\lambda = 308$  nm in einer Durchflußküvette. Die aufgezeichneten Spektren wurden 20fach akkumuliert.

### 5.11. Cyclische Voltammetrie

Die Meßzelle enthielt eine Rühr- und Begasungseinrichtung sowie Arbeits-, Referenz- und Gegenelektroden aus Platin:

Arbeitselektrode: Platin-Stift, Länge 5 mm, Durchmesser 0,5 mm

Gegenelektrode: Platin-Stift, Länge 5 mm, Durchmesser 0,5 mm

Referenzelektrode: Platin-Blech, Oberfläche 112 mm<sup>2</sup>

Die Messung erfolgte einem Potentiostaten vom Typ *AUTOLAB PG STAT 20* von *Eco Chemie* mit einem Spannungsvorschub von 100 mV/s. Als Elektrolyt diente getrocknetes Acetonitril (*Aldrich*) mit 0,1 M Tetrabutylamoniumhexafluorophosphat bzw. -hexafluoroantimonat als Leitsalz. Die Lösung wurde vor der Messung mit Stickstoff gespült. Als Referenz wurde Ferrocen ( $U = 0,48 \text{ V}^{\text{SCE}}$ ) verwendet, um die Werte gegen die gebräuchliche Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) mit  $U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{SCE}) = 0,241 \text{ V}^{\text{NHE}}$  anzugeben. Die Angaben der Literatur [71] gegen die Silberelektrode ( $U_{\text{H}}^{\ominus}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,799 \text{ V}^{\text{NHE}}$ ) konnten durch den Referenzwert von Anisol ( $U = 1,98 \text{ V}^{\text{SCE}}$ ) umgerechnet werden.

## 6. Anhang

Tabelle 12: Absorptionskoeffizienten, Quantenausbeuten, Thermolysegeschwindigkeiten

Substanz	M [g/mol]	LSM	$\lambda^{\max}$ [nm]	$\epsilon$ ( $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ )	$\phi$ (Luft)		$\phi$ (Ar)		$k_1^{40}$ [h <sup>-1</sup> ]	$k_2^{40}$ [l·mol <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Fehler [%]
					313nm	365nm	313nm	365nm			
<u>1</u>	251,98	DME	300,0	27663	0,21	0,43	0,22		0,001200	0,000125	8,3
<u>2</u>	310,14	DME		33318	0,24	0,28			0,000510	0,000053	2,0
									0,000430	0,000045	4,7
<u>3</u>	400,91	DME	301,0	29765	0,22	0,32	0,27		0,000210	0,000022	9,5
<u>4</u>	338,19	DME	302,5	21268	0,50	0,63	0,53	0,74	0,001380	0,000143	6,5
<u>5</u>	370,89	DME	313,0	25035					0,000810	0,000084	7,4
		CH <sub>3</sub> CN	313,6	27640	0,71						
<u>6</u>	292,08	CHCl <sub>3</sub>	319,5	30558	0,48				0,027500	0,00220	0,7
		DME	311,0						0,004400	0,000457	11,4
		DCE	323,5	22182	0,67				0,000120	0,000009	41,7
									0,000450	0,000036	15,6
DBE	321,5	21719					0,019000	0,00164	15,8		
<u>7</u>	350,24	DME	314,0	33200	0,28	0,20	0,31		0,001700	0,000177	4,1
			314,5	22960	0,48		0,38				
		1,4-Dioxan	314,0	20679	0,51		3,75		0,002400	0,000205	5,4
		CH <sub>3</sub> CN	316,0	23989	0,39				0,000080	0,000004	12,5
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	324,0	26145	0,56		0,76		0,000080	0,000005	75,0
			324,5	22211							
		DCE	327,0	25421	0,51		0,51		0,000070	0,000006	42,9
									0,000450	0,000036	17,8
		CHCl <sub>3</sub>	321,0	30513	0,40				0,012430	0,000995	4,6
			320,5	24980	0,58						
DBE	323,0	25714					0,053000	0,00457	15,1		
<u>8</u>	440,98	DME	315,0	24460	0,39				0,001140	0,000118	4,4
		CH <sub>3</sub> CN	316,0	27747	0,53				0,000080	0,000004	37,5
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	325,0	29442	0,54		0,49				
		DCE	327,5	27514	0,53		0,49		0,000040	0,000003	22,5
		CHCl <sub>3</sub>	322,0	30113	0,50				0,000180	0,000014	22,2
			322,0	30116	0,49						
DBE	324,0	38888					0,006300	0,000543	6,3		
<u>9</u>	884,27	DME	317,5	26464	0,51				0,001130	0,000117	4,4
		CH <sub>3</sub> CN	315,5	28893	0,50				0,000060	0,000003	33,3
		CHCl <sub>3</sub>	328,5	31004	0,29				0,000020	0,000002	150,0
		DCE	329,0	27342	0,42		0,58		0,000050	0,000004	20,0
		DBE	331,0	13797					0,032000	0,00276	9,4
<u>10</u>	518,57	MeOH	314,5	20927	0,46	0,25					
		CH <sub>3</sub> CN	316,0	23939	0,45	0,34					
		DME	313,5	21089	0,37/ 0,32	0,18/ 0,11				0,000750	0,000078

Substanz	M [g/mol]	LSM	$\lambda^{\max}$ [nm]	$\epsilon$ ( $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\phi$ (Luft)		$\phi$ (Ar)		$k_1^{40}$ [h <sup>-1</sup> ]	$k_2^{40}$ [l·mol <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Fehler [%]
					313nm	365nm	313nm	365nm			
10	518,57	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	323,5	24912	0,43						
		HMDS	nicht löslich								
		Heptan	nicht löslich								
11	321,21	DME	379,0	47719	0,70	0,67		0,000290	0,000030	6,9	
12	411,75	DME	379,5	62010		0,63					
		CH <sub>3</sub> CN	384,6	42125	0,71	0,72					
13	294,14	DME	344,8	3114	0,97	1,10		0,840000	0,0873	4,8	
14	296,18	DME	370,0	25916	0,37	0,47		0,003800	0,000395	2,1	
15	514,15	DME	313,0	28502	0,15	0,06		0,003770	0,000392	3,2	
16	492,41	DME	313,0	2045	0,25						
17	420,38	DME	277,0	14394	0,31		0,49	0,003650	0,000379	2,2	
18	479,40	DME	402,5	24682		0,95		0,000500	0,000052	4,0	
19	310,14	DME	380,0	4584	0,27	0,47		0,002880	0,000299	6,3	
		CHCl <sub>3</sub>	382,5	3681							
20	306,15	DME	312,5	17047	0,42			0,000670	0,000070	4,5	
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	321,0	34790	0,38		0,28	LSM verdampft			
		CHCl <sub>3</sub>	318,5	27809	0,48		0,39	0,002760	0,000221	6,9	
21	338,19	DME	313,5	23465	0,44			0,001600	0,000166	4,4	
			313,5	19953	0,46		0,38				
		DCE	325,5	26317	0,40		0,63	0,000003	0,0000002	666,7	
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (dest.)	322,0	26182	0,42		0,5/ 0,54	LSM verdampft			
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Aldrich)	322,0	24684	0,62		0,55	0,000560	0,000036	12,5	
		CHCl <sub>3</sub> (nicht getrocknet)	318,5	23484	0,49		1,06	0,003200	0,000256	8,1	
		CHCl <sub>3</sub> (trocken)	319,5	28645	0,49		0,38				
		THF	314,0	26828	0,39		16,52	0,028330	0,00230	0,4	
		CH <sub>3</sub> CN	314,0	28521	0,32			0,000090	0,000005	6,7	
		1,4-Dioxan	313,5	20745	0,40		12,57	0,002100	0,000179	4,8	
Methyl- t-butylether	312,5	3430									
22	386,23	DME	312,5	26417	0,36			0,002100	0,000218	0,7	
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	320,0	28435	0,30			0,000250	0,000016	12,0	
		CHCl <sub>3</sub>	317,5	20217	0,12		0,55	0,001420	0,000114	31,0	
			317,5	27681	0,36		0,35				
23	528,65	DME	313,5	28870	0,36		0,62	0,001450	0,000151	2,1	
		DCE	323,0	23833	0,30		0,30				
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	315,0	24670	0,38		0,31				
		CH <sub>3</sub> CN	315,5	30672	0,42		0,53	0,000170	0,000009	23,5	
24	631,92	DME	313,5	29650	0,41		0,44	0,001600	0,000166	18,8	
		CH <sub>3</sub> CN	314,5	37125	0,34			0,000260	0,000014	11,5	
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	319,0	8169	0,40						

## Untersuchungen zur Reaktion von DS mit Vinylether

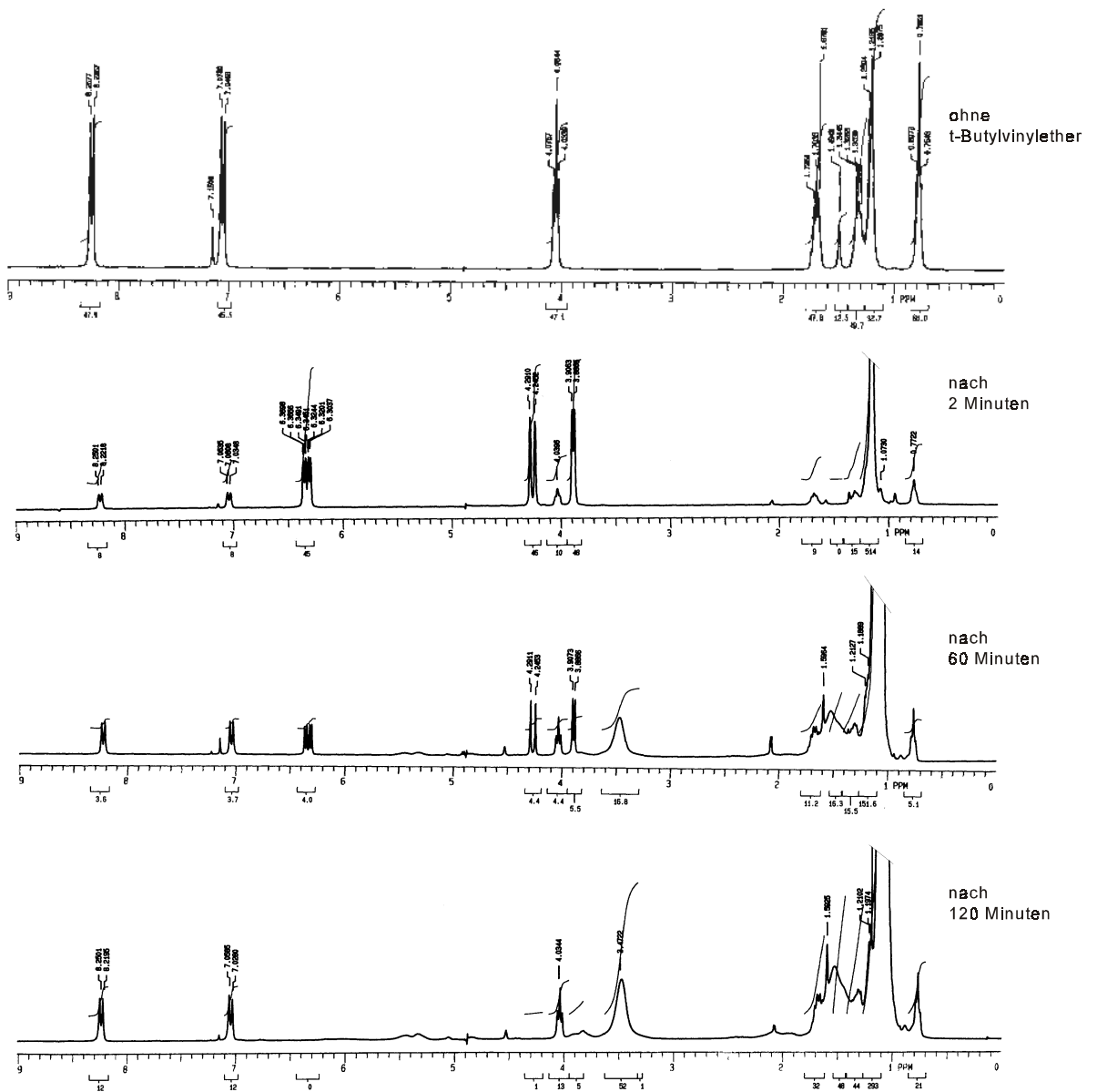
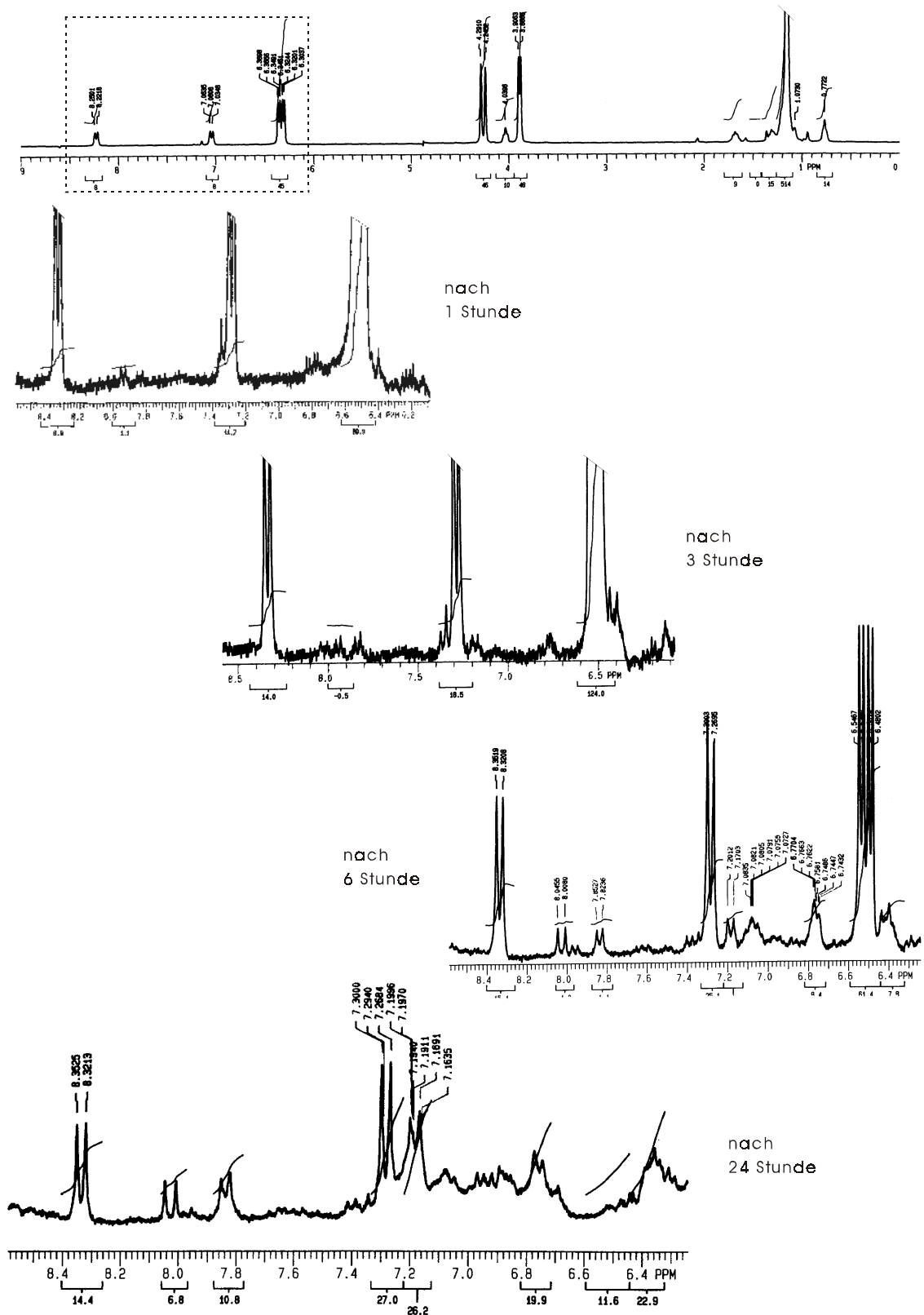
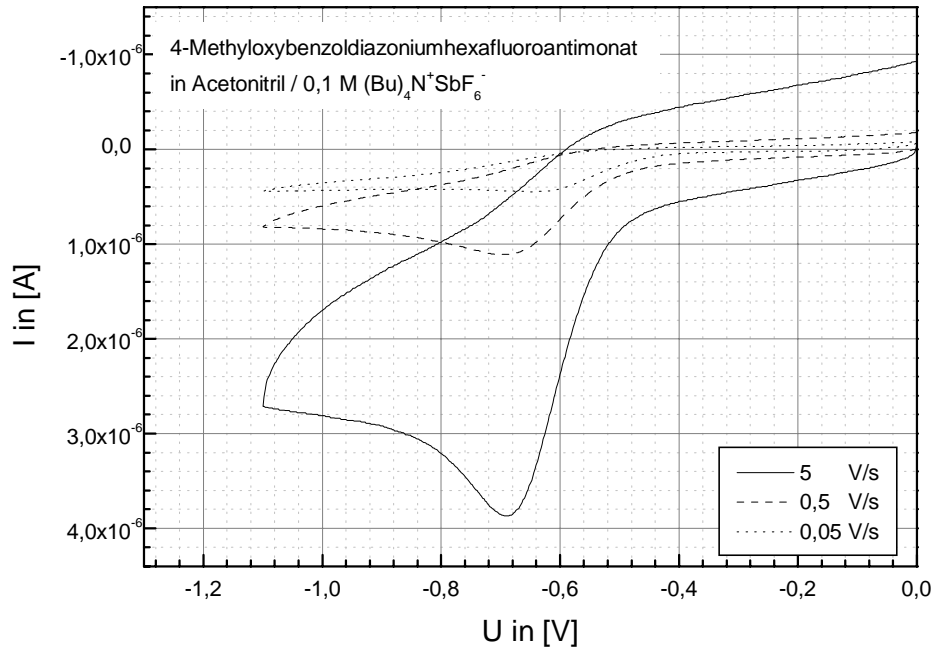


Abb. 71:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion von 4-Hexyloxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat (**Z**) mit t-Butylvinylether in Chloroform bei Raumtemperatur





## Einfluß der Scangeschwindigkeit



## Kalibrierung der Potentialachse mit Ferrocen

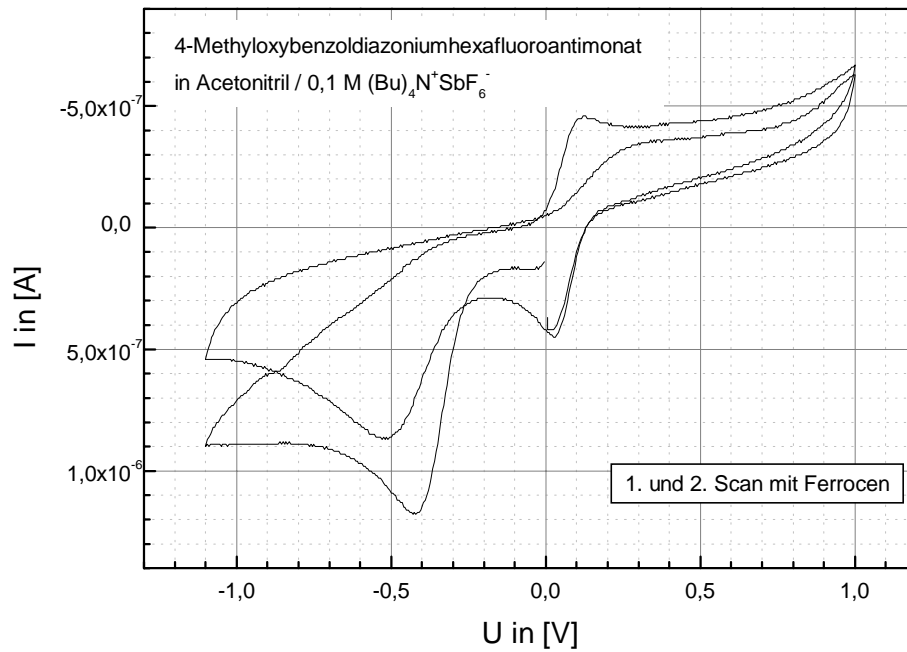


Abb. 73: Cyclovoltammogramme des 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluoroantimonates (5) in Acetonitril mit 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluoroantimonat an einer Pt-Elektrode (Ferrocen als Standard)

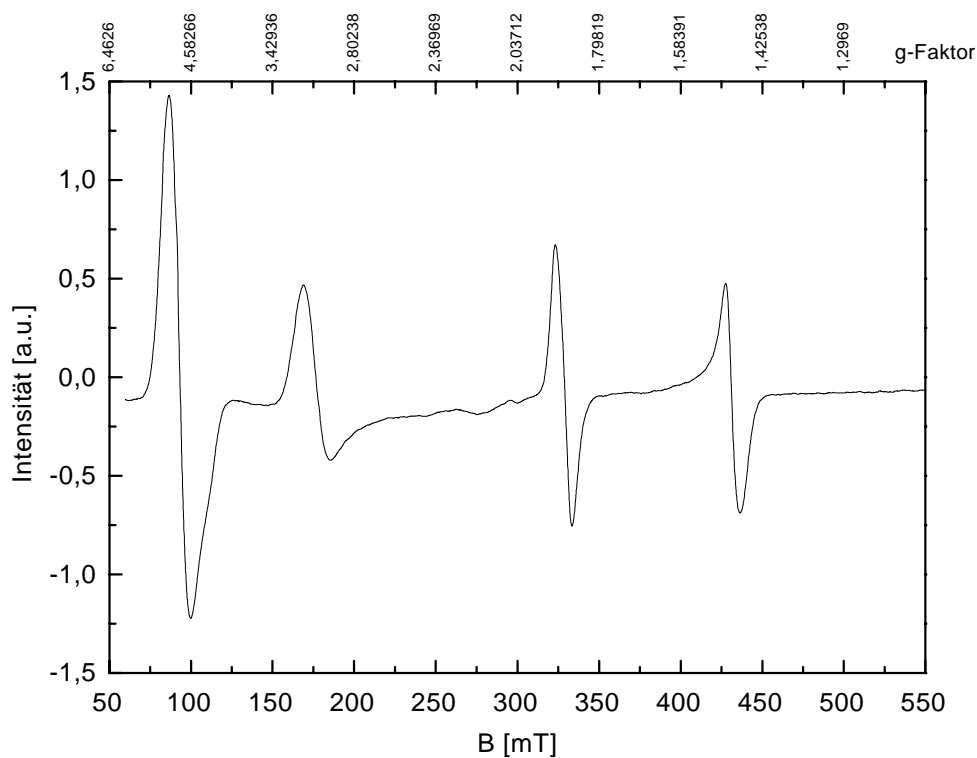


Abb. 74: Das 2,5-Di-(butyloxy)-4-morpholinbenzoldiazoniumhexafluorophosphat (**18**) zeigt in DCE-Matrix bei 77 K unter Bestrahlung (365 nm) Signale, die eindeutig ein Triplett charakterisieren (Halbfeldlinie). Das ESR-Spektrum identifiziert sein Phenylkation im stabilen Triplett-Zustand [37], das bei der Fotoreaktion entsteht.

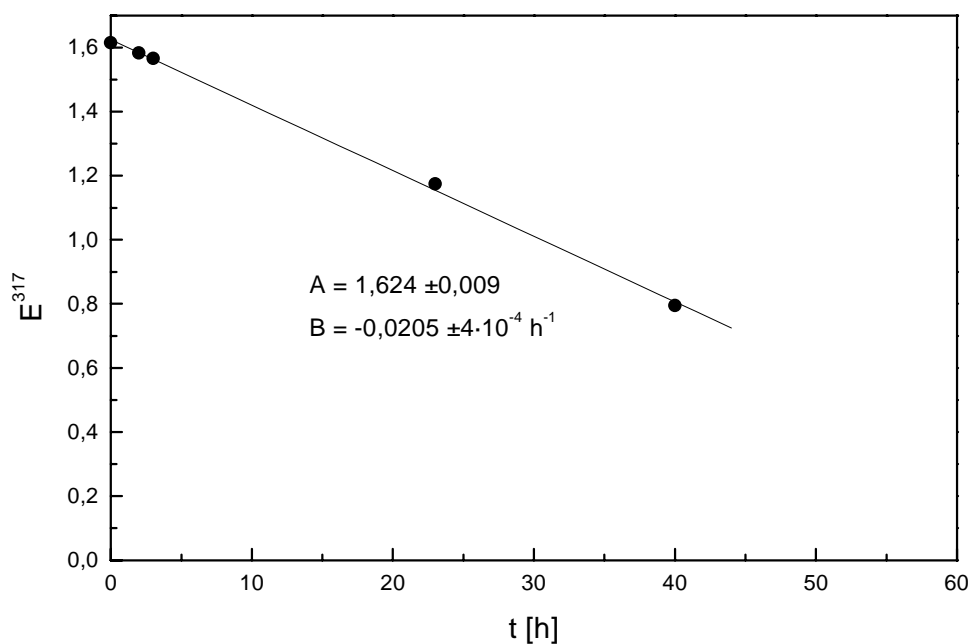


Abb. 75: In einem Versuch zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Hydroxyradikalen wurde 4-Hexyloxybenzoldiazoniumsalz (**7**) in verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Die Absorptionsänderung bei Raumtemperatur verrät eine recht langsame Reaktion des DS, die seiner direkten Reaktion mit Hydroxyradikalen ausschließt.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] P. GRIESS, *Liebigs Ann. Chem.*, **106** (1858) 123
- [2] O. ANDRESEN u. C. RØMMING, *Acta Chem. Scand.*, **16** (1962) 1882
- [3] A. ENGEL, in D. KLAMANN, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, 4. Aufl., Stuttgart, New York, E16a, Org. Stickstoffverbindungen Teil 1 (1990) 1052-1087
- [4] D. SCHULTE-FROHLINDE u. H. BLUME, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **59** (1968) 299-315
- [5] D. SCHULTE-FROHLINDE u. H. BLUME, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **59** (1968) 282-298
- [6] M. S. DINABURG, *Lichtempfindliche Diazoverbindungen und ihre Anwendung*, Moskau, Leningrad (1964)
- [7] E. A. BOUDREAUX, H. B. JONASSEN u. L. J. THERIOT, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2039-2043
- [8] R. RODZIEWICZ u. R. KOREWA, *Ann. Soc. chim. Polonorum*, **37** (1963) 1385-1387
- [9] T. KUOKKANEN, *Finn. Chem. Lett.*, **14** (1987) 5-6, 184-192
- [10] L. HORNER u. H. STÖHR, *Chem. Ber.*, **85** (1952) 993-999
- [11] E. A. BOUDREAUX u. E. BOULET, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1588-1590
- [12] W. E. LEE, J. G. CALVERT u. E. W. MALMBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1960) 1928-1934
- [13] H. G. O. BECKER, *J. Signal AM.*, **3** (1975) 381-394
- [14] J. EPPERLEIN, H. G. O. BECKER, G. ISRAEL, F. WALKOW u. J. MARX, *J. Signal AM*, **11** (1983) 403-424
- [15] H. MUSTROPH, *J. Prakt. Chem.*, **2** (1989) 319-323
- [16] H. ZOLLINGER, *Diazo Chemistry I*, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994
- [17] K. LAALI, I. SZELE u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **66** (1983) 1737-1747
- [18] P. BURRI, G. H. WAHL u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 2099-2105
- [19] I. SZELE u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **61** (1978) 1721-1729
- [20] S. KOLLER u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 78-89

- [21] H. NAKAZUMI, T. KITAO u. H. ZOLLINGER, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2825-2830
- [22] H. G. O. BECKER (ed.), Einführung in die Photochemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften GmbH, 3. Aufl., Berlin, 1991
- [23] H. G. O. BECKER, E. FANGHÄNEL u. K. SCHILLER, *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg*, **16** (1974) 322-331
- [24] H. G. O. BECKER, R. EBISCH, G. ISRAEL, G. KROHA u. W. KROHA, *J. Prakt. Chem.*, **319** (1977) 98-116
- [25] H. J. TIMPE, G. ISRAEL u. H. G. O. BECKER, *Chemical Physical Letters* **99**(3) (1983) 275 - 280
- [26] H. MUSTROPH, J. EPPERLEIN u. H. PIETSCH, *J. Prakt. Chem.*, **5** (1981) 705-856
- [27] H. MUSTROPH u. J. EPPERLEIN, *J. Signal AM*, **6** (1978) 475-478
- [28] M. D. RAVENSCROFT u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **71** (1988) 507-515
- [29] J. V. CRIVELLO, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Vol. 2, ed. J. P. FOUASSIER u. J. F. RABEK, London, New York, 1993
- [30] J. J. LICARI, W. CREPAU u. P. C. CREPAU, US Patent 3,205,257 1965; *Chem. Abstr.*, **63** (1965) 17368a
- [31] T. SCHOLL, in H. BARTL u. J. FALBE, Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, 4. Aufl., Stuttgart, New York, *Makromolekulare Stoffe Teil 1*(1987) 89-101
- [32] S. H. KORZENIOWSKI, A. LEOPOLD, J. R. BEADLE, M. F. AHERN, W. A. SHEPPARD, R. K. KHANNA u. G. W. GOKEL, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2153-2159
- [33] R. A. MOSS, F. M. DIX u. L. ROMSTED, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5048-5050
- [34] G. ISRAEL, *Dissertation B*, TH Leuna-Merseburg, 1985
- [35] S. M. GASPER, C. DEVADOSS u. G. B. SCHUSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 5206-5211
- [36] J. DILL, P. V. R. SCHLEYER u. J. A. POPLE, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 1
- [37] H. B. AMBROZ u. T. J. KEMP, *J. Am. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **2**, (1979) 1420-1424
- [38] J. G. KIRKWOOD, *J. chem. Physik*, **2** (1934) 351
- [39] T. TSUNODA u. T. YAMAOKA, *Chiba Daig. Kogak. Kenk. Hokoku*, **19**(36) (1968) 129-134

- [40] P. BURRI u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **56(7)** (1973) 2204-2216
- [41] O. BREDE, R. MEHNERT, W. NAUMANN u. H. G. O. BECKER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84** (1980) 666-672
- [42] G. LIBOR, Diplomarbeit, TH Leuna-Merseburg, 1972
- [43] M. STILES, R. G. MILLER u. U. BURCKHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1792-1797
- [44] R. M. ELOFSON u. F. F. GADALLAH, *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 854-857
- [45] M. L. CROSSLEY, R. H. KIENLE u. C. H. BENBROOK, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940) 1400
- [46] P. BURRI, G. H. WAHL u. H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 2099
- [47] J. D. DICKSON u. C. EABORN, *J. Chem Soc.*, (1959) 3036
- [48] E. G. JANZEN, D. E. NUTTER u. C. A. EVANS, *J. Phys. Chem.*, **79(18)** (1975) 1983-1984
- [49] H. ZOLLINGER, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 3846
- [50] S. H. KORZENIOWSKI u. G. W. GOKEL, *Tetrahedron Lett.* **19** (1977) 1637-1640
- [51] J. ULBRICHT, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, 2. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 1992
- [52] H. J. TIMPE u. H. BAUMANN, *Photopolymere*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffind., 1. Aufl., Leipzig, 1988
- [53] K. MATYJASZEWSKI, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **54(55)** (1992) 51-71
- [54] S. PENCZEK, P. KUBISA u. K. MATYJASZEWSKI, *Adv. Polym. Sci.*, **37(1)** (1980) 3-7
- [55] D. H. MCDANIEL u. H. C. BROWN, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 420-427
- [56] A. UTTERODT, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1996
- [57] E. S. LEWIS u. M. D. JOHNSON, *J. Am. Chem.*, **81** (1959) 2070
- [58] E. M. EVLETH u. R. J. COX, *J. Phys. Chem.*, **71(12)** (1967) 4082-4257
- [59] H. MITCHELL u. Y. LEBLANC, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 682-687
- [60] R. W. TAFT, N. J. PIANTA, M. J. KAMLET u. E. M. ARNETT, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 661-667
- [61] M. SANDSTRÖM, I. PERSSON u. P. PERSSON, *Acta Chem. Scand.*, **44** (1990) 653-675
- [62] J. CATALAN, C. DIAZ, V. LOPEZ, P. PEREZ, J.-L. G. DE PAZ u. J. G. RODRIGUEZ,

- Liebigs Ann., (1996) 1785-1794
- [63] J. N. ISRAELACHVILI, D. J. MITCHELL u. B. W. NINHAM, J. Chem. Soc. Farrad. Trans. 2, **72** (1976) 1525-1568
- [64] D. REHOREK, J. Prakt. Chem., **322(6)** (1980) 872-876
- [65] J. L. DEKTAR u. N. P. HACKER, J. Org. Chem., **56** (1991) 1838-1844
- [66] M. KOBAYASHI, H. MINATO u. N. KOBORI et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., **43** (1970) 215-225
- [67] G. KUMAR, N. NAMBOODIRL u. N. SHARIF, J. Chem. Eng. Data, **36** (1991) 467-470
- [68] N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DE JONG, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL u. C. L. STEVENS, Organische Chemie, Verlag Walter de Gruyter & Co., 2. Aufl., Berlin, New York (1980)
- [69] H. MEERWEIN, E. BUCHNER u. K. VAN EMSTER, J. Prakt. Chem., **152** (1939) 237
- [70] J. KRIWANEK, Dissertation, TH Leuna-Merseburg, 1984
- [71] J. MATTAY, Tetrahedron, **41(12)** (1985) 2393-2404
- [72] F. EFFENBERGER u. H. KOTTMAN, Tetrahedron, **41(19)** (1985) 4171-4182
- [73] J. V. CRIVELLO, Cationic Polymerisation - Iodonium and Sulfonium Salt Photoinitiators, S.23
- [74] A. HENGELEIN, Electroanal. Chem., **9** (1976) 163
- [75] A. V. BUKHTIANOV, Dokl. Chem. (Engl Transl.), **294** (1987) 253-256
- [76] K. Tabei u. C. ITO, Bull. Chem. Soc. Jpn., **41** (1968) 514, 515
- [77] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, **1(3)**, Molekeln II (Elektronenhülle), ed. A. EUCKEN, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1951
- [78] M. ARONEY, R. J. W. LE FÈVRE u. R. L. WERNER, J. Chem. Soc., (1955) 276
- [79] N. J. BUNCE, J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **8** (1974) 942-944
- [80] D. PFEIFER, Dissertation, TH Leuna-Merseburg, 1981
- [81] J. C. DEARDEN u. W. F. FORBES, Can. J. Chem., **37** (1959) 1305-1313
- [82] T. YUZURI, H. WADA, H. SUEZAWA u. M. HIROTA, J. Phys. Org. Chem., **7(6)** (1994) 280-286
- [83] C. PRETSCH u. S. SEIBL, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New

- York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, 1990
- [84] C. GALLI, *Chem Rev.*, **88** (1988) 765-792
- [85] K. KAWAI, N. YAMAMOTO u. H. TSUBOMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42** (1969) 369-372
- [86] J. C. SCAIANO u. N. KIM-THUAN, *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 2286-2291
- [87] R. S. FRIEDMAN, B. J. KELSALL u. L. ANDREWS, *J. Phy. Chem.*, **88** (1984) 1944-1950
- [88] J. C. JOCHIMS, S. HEHL u. S. HERZBERGER, *Synthesis*, (1990) 1128-1133
- [89] M. AL-TALIB, J. C. JOCHIMS, A. HAMED, Q. WANG u. A. E.-H. ISMAIL, *Synthesis*, **7** (1992) 697-701
- [90] J. P. PARIS, R. C. HIRT u. R. G. SCHMITT, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 1851-1852
- [91] G. A. OLAH, T. SAKAKIBARA u. G. ASENSIO, *J. Org. Chem.*, **43**(3) (1978) 463-468
- [92] H. G. O. BECKER u. G. ISRAEL, *J. Prakt. Chem.*, **321** (1979) 579
- [93] D. R. MCKEAN, U. SCHAEDELI u. S. A. MACDONALD, *J. Polym. Sci., Part A*, **27** (1989) 3927-3935
- [94] G. L. GAINES, *Anal. Chem.*, **48** (1976) 450-451
- [95] M. M. DAVIS u. H. B. HETZER, *Anal. Chem.*, **38** (1966) 451-461
- [96] U. MÜLLER u. A. UTTERODT, *J. Inf. Recording*, **24** (1998) 159-164
- [97] F. W. MÜLLER, K. SCHILLER, S. HEILAND, S. KIRCHEISEN u. J. MARX, *Plaste und Kautschuk*, **8** (1990) 264-268
- [98] H.J. SHINE u. J.T. CHAMNESS, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 1232-1236
- [99] H. MUSTROPH, R. HAESSNER u. J. EPPERLEIN, *J. Prakt. Chem.*, **2** (1984) 259-265
- [100] F. TÜDŐS, F. FÖLDES-BEREZSNICH u. M. AZORI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **28** (1960) 91
- [101] U. MÜLLER u. C. VALLEJOS, *Angew. Makromol. Chem.*, **206** (1993) 171-191
- [102] A. N. ABEYWICKREMA u. A. L. J. BECKWITH, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 8227
- [103] Y. HIROSE, H. G. WAHL, JR. u. H. ZOLLINGER, *Hel. Chim. Acta*, **59** (1976) 1427
- [104] CH. E. WARING u. J. R. ABRAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 2757
- [105] T. SUEHIRO, S. MASUDA, R. NAKAUSA, M. TAGUCHI, A. MORI, A. KOIKE u. M. DATE, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987) 3321-3330
- [106] T. SUEHIRO, T. TASHIDO u. R. NAKAUSA, *Chem. Lett.*, (1980) 1339 - 1342

- [107] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, NS II/9b , ed. A. BERNDT, H. FISCHER u. H. PAUL, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, S. 310ff.; Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, NS II/1 , ed. H. FISCHER, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1965, S. 21
- [108] G. BEHRENS u. D. SCHULTE-FROHLINDE, *Angew. Chem.*, **85(22)** (1973) 993-944
- [109] B. C. GILBERT, P. D. R. MARSHALL, R. O. C. NORMAN, N. PINEDA u. P. S. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1981) 1392-1400
- [110] G. W. EASTLAND, Y. KURITA u. M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1984) 1843-1850
- [111] R. A. STEIN u. V. SLAWSON, *Anal. Chem.*, **35(8)** (1963) 1008-1010
- [112] A. KUNZE, U. MÜLLER, K. TITTES, J.-P. FOUASSIER u. F. MORLET-SAVARY, *J. Photochem. Photobiolog., A: Chemistry*, **110** (1997) 115-122
- [113] P.-E. SUNDELL, S. JÖNSSON u. A. HULT, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29** (1991) 1525-1533
- [114] H.-J. TIMPE, U. OERTEL u. B. HUNDHAMMER, *Z. Chem.*, **25(4)** (1985) 144-145
- [115] P.-E. SUNDELL, S. JÖNSSON u. A. HULT, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29** (1991) 1535-1543
- [116] W. PRITZKOW et al., *Autoxidation von Kohlenwasserstoffen*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [117] K. HARADA, M. KUSHIDA, K. SAITO, K. SUGITA u. H. IIDA, *Proceedings RadTech Asia 97.*, **4-7** (1997) 326-329
- [118] A. PALINSKY, Dissertation, Universität Halle, 1997
- [119] T. ENDO u. F. SANDA, *Proceedings RadTech Asia 97.*, 4.-7. November 1997, 24-27
- [120] N. RABJOHN, H.J. SAMPSON u. R.S. SCHREIBER, *Org. Synth.*, **3** (1955) 375-377
- [121] D. MACKAY, C.W. PILGER u. L.L. WONG, *J. Org. Chem.*, **38(11)** (1973) 2043-2049
- [122] R. MOSI, G. ZHANG u. P. WAN, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 411-417
- [123] NODZU ET AL., *Yakugaku Zasshi*, **74** (1954) 875 - 876; *Chem. Abstr.*, (1955) 9543
- [124] A. R. KATRITZKY u. N. A. COATS, *J. Chem. Soc.*, **2** (1959) 2062 - 2064
- [125] R. MOSI, G. ZHANG u. P. WAN, *J. Org. Chem.*, **60(2)** (1995) 411-417
- [126] J. HEIDELBERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **41** (1919) 1471



- [127] F. ARNAUD-NEU, V. BOEHMER, J.-F. DOZOL, C. GRUETTNER u. R. A. JAKOBI et al., *Chim. Soc. Perkin Trans. 2*, **6** (1996) 1175-1182
- [128] C. TSCHERSKE, Privatmitteilung
- [129] B. NEUMANN, D. JOACHIMI u. C. TSCHERSKE, *Adv. Mater.*, **9**(3) (1997) 241-244
- [130] P. R. ASHTON, D. JOACHIMI, N. SPENCER, J. F. STODDART, C. TSCHERSKE, A. J. P. WHITE, D. J. WILLIAMS u. K. ZAB, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**(14) (1994) 1503-1504
- [131] CLAISEN u. EISLEB, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **401** (1913) 39
- [132] GOERING u. JACOBSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 3277-3279
- [133] S. SHINKAI, T. MINAMI, Y. KUSANO u. O. MANABE, *Tetrahedron Lett.*, **23**(25) (1982) 2581-2584
- [134] Patent, Ciba-Geigy; DE 2749902; 1978; Chem Abstr.; EN; 89; 1124289
- [135] D. A. PEAK u. T. I. WATKINS, *J. Chem. Soc.*, (1950) 445-452
- [136] R. F. HUDSON u. R. J. WITHEY, *J. Chem. Soc.*, **B** (1966) 237-240
- [137] T. SIMADA u. K. HATA, *Chem. Zentralblatt*, **3** (1939) 4188
- [138] B. H. HAN, D. HYUN u. S. Y. CHO, *Tetrahedron Lett.*, **26**(50) (1985) 6233-6234
- [139] T. H. YUN, M. K. PARK u. B. H. HAN, *J. Chem. Research, Synop.*, **10** (1992) 336-337
- [140] SHIRLEY u. REEDY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951) 458
- [141] Z. BUDESINSKY u. A. VALENTA, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36** (1971) 2527-2539
- [142] J. H. HUTCHINSON et al., *J. Med. Chem.*, **36** (1993) 2771-2787
- [143] H. BAUMANN, K. BEHRMANN, H. JAHNKE, W. ORTMANN u. G. WALDMANN, *J. Signal AM*, **11** (1983) 395
- [144] H. BAUMANN, W. LINDENLAUB u. H. J. TIMPE, *J. Signal AM*, **320** (1980) 825
- [145] U. MÜLLER, S. JOCKUSCH u. H. J. TIMPE, *J. Pol. Sci: Part A: Polymer Chemistry*, **30** (1992) 2755-2764
- [146] J. BRABDRUP u. E. H. IMMERGUT, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989
- [147] R. P. ECKBERG, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Vol. 4, ed. J.

P. FOUASSIER u. J. F. RABEK, London, New York, 1993

[148] L. K. WHITE et al., J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 4428

## Publikationen

1. Poster zur XVIII<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry in Warschau vom 3. - 8. August 1997;  
“Detection of Photogenerated Protons in Nonaqueous Solvents”
2. Poster zur 15. Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie 1997 der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Köln vom 19. - 21. November 1997;  
“Protonendetektion in Gegenwart von Oniumsalzen”
3. U. MÜLLER u. A. UTTERODT, J. Inf. Recording, **24** (1998) 159-164;  
“Detection of Protons in the Presence of Onium Salts”
4. Poster zur EPA Summer School '98 der European Photochemistry Association in Noordwijk vom 16. - 20. Juni 1998;  
“A Silicone Bonded Azo Dye as Chemical Proton Detector”
5. Poster zu den IV. Münchner Silicontagen in München am 7. / 8. April 1998;  
“The Use of a Silicone Bonded Azo Dye as Chemical Proton Detector”
6. U. MÜLLER, A. UTTERODT, W. MÖRKE, B. DEUBZER u. C. HERZIG, im Druck;  
“The Truth About Diazonium Salts As Cationic Photoinitiator”

## Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von September 1996 bis April 1999 am Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Merseburg unter Anleitung von Herrn Doz. Dr. habil. G. Israel und Herrn Dr. U. Müller angefertigt.

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Aus der Literatur wörtlich oder inhaltlich entnommene Passagen wurden entsprechend gekennzeichnet.

Merseburg, 12. April 1999

Andreas Utterodt

## Danksagung

Meinen Betreuern, **Herrn Doz. Dr. habil. G. Israel** und **Herrn Dr. U. Müller**, danke ich herzlich für die Überlassung der interessanten Themenstellung, für das entspannte und produktive Arbeitsklima, ihre ständige Bereitschaft zu anregenden und wertvollen Diskussionen, den mir gewährten großen Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit sowie ihre wohlwollende Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Promotionszeit.

Herrn Dr. R. Kluge und Herrn Dr. H. Hocke von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für die Diskussionsbereitschaft und ihre nützlichen Hinweise zu präparativen Problemen sowie für die Durchführung der MS-Analytik.

Bei Herrn Prof. Dr. M. Goetz und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Möglichkeit zur Durchführung der CIDNP-Untersuchungen.

Herrn Dr. sc. W. Mörke und seinen Mitarbeitern danke ich für die Betreuung meiner EPR-Untersuchungen und die wertvollen Diskussionen zur Interpretation der Messungen.

Herrn Dr. K. Tittes möchte ich für die Durchführung der aufwendigen cyclovoltammetrischen Messungen an den Diazoniumsalzen und die Aufklärung interessanter Effekte danken.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. W. Knolle und Herrn J. von Sonntag vom Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig für die gewährten Messungen zur Kurzzeitspektroskopie.

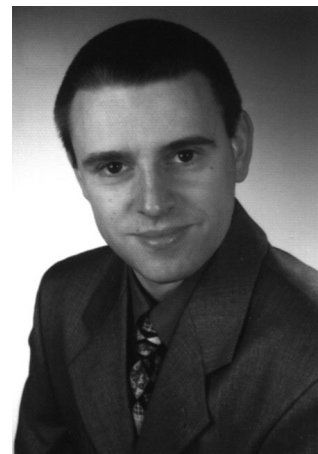
Unserer Arbeitsgruppe möchte ich für die stetige Hilfsbereitschaft, die entspannte und konstruktive Atmosphäre sowie die gute Kooperation unter den Mitarbeitern danken.

Bei meiner Familie und meinen Freunden bedanke ich mich ganz herzlich für das aufgebrachte Verständnis und die erhaltene Unterstützung.

Mein Dank gilt darüber hinaus der WACKER-Chemie GmbH, die diese Arbeit durch materielle Unterstützung ermöglichte, und besonders Herrn Dr. J. Weis, Herrn Dr. Ch. Herzig, Herrn Dr. B. Deubzer und Herrn Dr. J. Dauth, die mit großem Interesse die Entwicklung der Arbeit verfolgten und in wertvollen Diskussionen assistierten.

## Lebenslauf

Name: Andreas Utterodt  
Geburtstag: 29. April 1971  
Geburtsort: Mühlhausen /Thr.  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig  
Eltern: Rainer Utterodt, Elektrikermeister  
Rosemarie Utterodt, Friseurin



Schulbildung: 1.9.77 - 31.8.79 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule "Karl Liebknecht" in Mühlhausen  
1.9.79 - 31.8.87 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule "Theo Gundermann" in Mühlhausen, Abschlußprüfung 1987 mit "sehr gut"  
1.9.87 - 31.8.89 Erweiterte Oberschule "Erich Weinert" in Mühlhausen, Abitur 1989 mit "sehr gut"

Arbeitspraxis: 1.9.89 - 26.10.89 Bauelementefertiger im VEB Mikroelektronik "Wilhelm Pieck" in Mühlhausen

Wehrdienst: 1.11.89 - 8.5.90 Grundwehrdienst in der NVA  
9.5.90 - 30.10.90 Zivildienst im Pestalozzi-Internat Mühlhausen

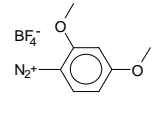
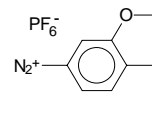
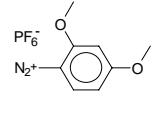
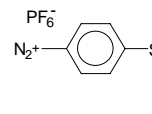
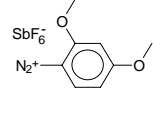
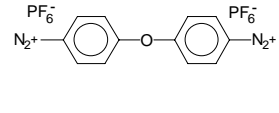
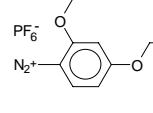
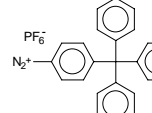
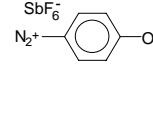
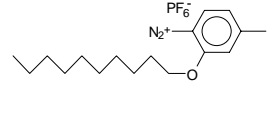
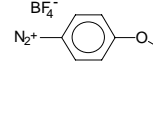
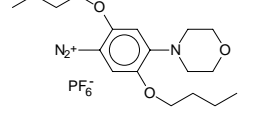
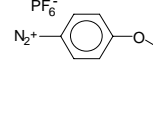
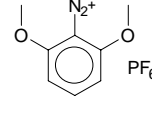
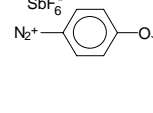
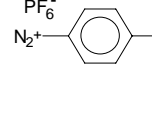
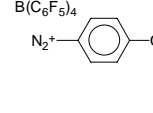
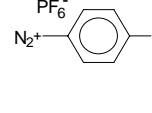
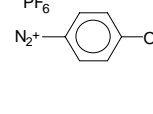
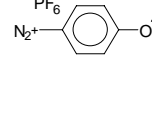
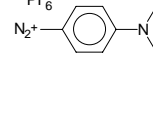
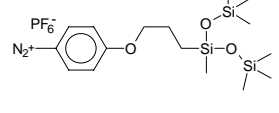
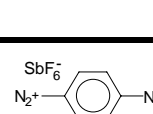
Arbeitspraxis: 1.11.90 - 30.6.91 Bauelementefertiger in der de-pro-ma electronic GmbH in Mühlhausen

Studium: 1.7.91 - 30.9.91 arbeitssuchend  
1.10.91 - 31.3.93 Hochschulstudium an der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Fachrichtung Chemie  
1.4.93 - 31.7.96 Hochschulstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachrichtung Chemie, Vordiplom 1993 mit "sehr gut", Spezialisierung: Org. Chemie, Fotochemie, Abschluß: "mit Auszeichnung"  
1.8.96 - 31.8.96 arbeitssuchend  
1.9.96 - 30.6.99 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Arbeitspraxis: seit 1.7.99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sprachen: Sprachkundigenprüfung Russisch 2b mit "gut", Sprachkundigenprüfung Englisch 2b und Wirtschaftsentenglisch mit "gut"

Jena, 1. Oktober 1999

Nummer	Substanz	Struktur	Nummer	Substanz	Struktur
<u>1</u>	2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-tetrafluorborat		<u>13</u>	3-Methoxy-4-methylbenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>2</u>	2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat		<u>14</u>	4-Methylmercaptobenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>3</u>	2,4-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-hexafluoroantimonat		<u>15</u>	4,4'-Di-(diazonium)-diphenylether-hexafluorophosphat	
<u>4</u>	2,4-Di-(ethoxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat		<u>16</u>	4-(Triphenylmethyl)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>5</u>	4-Methoxybenzoldiazonium-hexafluoroantimonat		<u>17</u>	2-Decyloxy-4-methylbenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>6</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-tetrafluorborat		<u>18</u>	2,5-Di-(butyloxy)-4-morpholino-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>7</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat		<u>19</u>	2,6-Di-(methoxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>8</u>	4-Hexyloxybenzoldiazonium-hexafluoroantimonat		<u>20</u>	4-Allyloxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>9</u>	4-Hexyloxybenzoldiazoniumtetra-(pentafluorphenyl)-boranat		<u>21</u>	4-(2-Ethoxy)ethyl-oxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>10</u>	4-Octadecyloxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat		<u>22</u>	4-(2-Phenyl)oxyethyl-oxybenzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>11</u>	4-N,N-Diethylaminobenzoldiazonium-hexafluorophosphat		<u>23</u>	4-(3-(1,1,1,2,3,3,3-Heptamethyltrisiloxy)propyloxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	
<u>12</u>	4-N,N-Diethylaminobenzoldiazonium-hexafluoroantimonat		<u>24</u>	4-(2-Hydroxy-3-(1,1,1,2,3,3,3-heptamethyltrisiloxypropyloxy)-propyloxy)-benzoldiazonium-hexafluorophosphat	