

Neue redoxfunktionalisierte Schwefel-Tripodliganden
für selbstassemblierende monomolekulare Filme auf
Goldoberflächen

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Kassel

vorgelegt von
Jens Uwe Hoßbach
aus Kassel

Kassel 2008

Tag der Disputation: 18.12.2008

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Siemeling (FB 18, Metallorganische Chemie)

Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. Frank Hubenthal (FB 18, Experimentalphysik I)

... und sei es zunächst auch nur ein flüchtiger Entwurf, der später in allen seinen Teilen von emsigen Nachfahren ausgeführt werden mag. Da kein besserer Mann sich meldet, die Sache in die Hand zu nehmen, biete ich hiermit meine eigenen schwachen Kräfte an. Ich verspreche nichts Vollkommenes; denn alles menschliches Tun, das sich für vollkommen ausgibt, muss unfehlbar ebendeshalb fehlerhaft sein.

... während er mit der Linken das Goldstück hochhielt, und mit schallend erhobener Stimme rief er: „ ... wer von euch diesen selben weißköpfigen Wal erblickt, der soll diese Goldunze haben, Leute!“

Herman Melville, *Moby Dick* (1851)

If I only had a Dollar for every song I've sung
Every time I had to play while people sat there drunk
You know I'd catch the next train back to where I live
Oh Lord, I stuck in Lodi again.

Lodi, John Fogerty (*Creedence Clearwater Revival*)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. Ulrich Siemeling bedanken, der mir mit dem Thema der Dissertation eine nicht nur interessante, sondern auch vielschichtige Arbeit angeboten hat.

Des Weiteren sei Herrn Priv. Doz. Dr. Frank Hubenthal vielmals gedankt, der sich sehr kurzfristig bereit erklärte, als Zweitgutachter zu agieren.

Auch Herrn Dr. Tobias Weidner möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, der mit viel Enthusiasmus im *National ESCA and Surface Analysis Center for Biomedical Problems* der *University of Washington* Proben per XPS und SFG untersucht hat. Ebenso gilt mein Dank den Herren PD Dr. M. Zharnikov und Dr. N. Ballav der Universität Heidelberg, die NEXAFS-Messungen im BESSY in Berlin vorgenommen haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Operatoren, die oft ungenannt bleiben, ohne die aber ein geregelter Arbeitsablauf nicht möglich gewesen wäre: Herr Dr. Martin Maurer (Kernresonanzspektroskopie) und Herr Dr. Sven Fürmeier (Massenspektrometrie).

Mein Dank gilt natürlich auch meinen Kollegen des Arbeitskreises *Metallorganische Chemie*, die in vielen Gesprächen meine Zeit als Doktorand bereichert haben. Besonders in Frauke Bretthauer, Mario Meier und Dag Rother und ihren Familien habe ich liebe Freunde gefunden. Danke an Thorsten Klemann und Christian Färber, die oft genug mit ihrem Tatendrang den Betrieb am Laufen hielten und immer für ein zwischenmenschliches Gespräch da waren.

Schließlich danke ich meiner Familie, die mich immer unterstützt hat, mehr aus mir zu machen. Ich danke meiner Frau Vesna und meinen beiden Kindern Jelena und Daria, dass sie mir immer ein Hort der Geborgenheit waren und sein werden. Und letztendlich muss ich auch meinen Eltern und Schwiegereltern für die finanzielle Unterstützung danken, ohne die diese Promotion nicht hätte zu Ende geführt werden können.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Nanotechnologie	1
1.2 Oberflächensysteme	2
1.3 Self-Assembled Monolayers	3
1.4 Aufgabenstellung	6
1.5 Literatur	8
2. Kenntnisstand	12
2.1 Self-Assembled Monolayers	12
2.2 Zweizählige/bipodale Liganden	18
2.3 Dreizählige/tripodale Liganden	20
2.3.1 Silicium als vierbindiges Zentrum	21
2.3.2 Zinn als vierbindiges Zentrum	23
2.3.3 Kohlenstoff als vierbindiges Zentrum	23
2.3.4 Bor als vierbindiges Zentrum	26
2.3.5 Adamantan als vierbindiges Zentrum	27
2.4 Vier- und mehrzählige Liganden	32
2.5 Funktionelle Einheiten	35
2.6 Synthesewege zu den Zielverbindungen	37
2.7. Literatur	39
3. Ergebnisse und Diskussion	44
3.1 Liganden mit Silicium als vierbindiges Zentrum	46
3.2 Liganden mit Zinn als vierbindiges Zentrum	49
3.4 Liganden mit Kohlenstoff als vierbindiges Zentrum	53
3.5 Liganden mit vierfach funktionalisiertem Adamantan als vierbindiges Zentrum	55
3.6 Physikalische Messungen und deren Ergebnisse	62

3.6.1	XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)/Röntgenphotoelektronenspektroskopie	63
3.6.2	NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy)	70
3.6.3	SFG (Sum Frequency Generation)	72
3.7	Literatur	74

4. Zusammenfassung und Ausblick **76**

5. Experimenteller Teil **81**

5.1	Gerätedaten	81
5.2	Synthesen	82
5.3	Literatur	86

Erklärung

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

18-crown-6	Kronenether (18-Krone-6)
Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
AFM	Atomic Force Microscopy
BFIB	Bis(trifluoracetoxyl)iodbenzol
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl
Hal	Halogen
<i>i</i> Pr	Isopropyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
Josiphos	in dieser Arbeit: Josiphos SL-J009-1 = (R)-1-[(S)-2-(Dicyclohexylphosphanyl)ferrocenyl]ethyl-di-tert-butylphosphan
M	Metall (wenn nicht anders angegeben)
Me	Methyl
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NEXAFS	Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure
NMR	Kernresonanz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SAM	Self-Assembled Monolayer

SFG	Sum Frequency Generation
SHG	Second Harmonic Generation/optische Frequenzverdopplung
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
Å	Angström (10^{-10} m)

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Nanotechnologie

Der Begriff der Nanotechnologie ist in den letzten Jahren so populär geworden, dass er über die Medien in vielen Zusammenhängen weit verbreitet wurde. Doch existiert bis heute keine allgemein anerkannte Definition der Nanotechnologie. So nutzt das *Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB)* den Begriff der Nanotechnologie folgendermaßen¹:

1. Nanotechnologie befasst sich mit Strukturen, die in mindestens einer Dimension kleiner als 100 nm sind.
2. Nanotechnologie macht sich charakteristische Effekte und Phänomene zunutze, die im Übergangsbereich zwischen atomarer und mesoskopischer Ebene auftreten.
3. Nanotechnologie bezeichnet die gezielte Herstellung und/oder Manipulation einzelner Nanostrukturen.

Allgemein wird Nanotechnologie also als ein Sammelbegriff für eine weite Palette von Technologien genannt, die sich mit Strukturen und Prozessen auf der Nanometerskala befassen. Ein Nanometer ist ein Milliardstel Meter (10^{-9} m) und bezeichnet einen Grenzbereich, in dem quantenphysikalische Effekte eine größere Rolle spielen als die der makroskopischen (klassischen) Physik. Ein ebenso wichtiger Effekt ist die Veränderung des Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche, was bedeutet, dass Teilchen im nanoskalierten Bereich eine wesentlich größere Oberfläche (summiert über alle Flächen) als mikroskopische oder gar makroskopische Partikel besitzen. In gewisser Hinsicht bestehen Nanostrukturen aus „nur Oberfläche“, wenn man davon ausgeht, dass diese Strukturen nicht in noch kleinere Einheiten geteilt werden können².

Die Nanotechnologie bietet somit ein einzigartiges Potenzial zur grundlegenden Veränderung ganzer Technologiefelder. So wird die Nanotechnologie als Schlüsseltechnologie angesehen, die in naher Zukunft nicht nur die technologische

Entwicklung beeinflussen, sondern auch maßgebliche ökonomische, ökologische und soziale Implikationen mit sich bringen wird.

Der Aufbau nanotechnologischer Systeme ist prinzipiell aus zwei Richtungen möglich. Entweder man verkleinert bestehende Modelle zu einer Miniatur (engl. *top-down*), oder man konstruiert aus den kleinsten Bestandteilen heraus (Atomen oder Molekülen) ein System mit neuen, maßgeschneiderten Eigenschaften (engl. *bottom-up*).

1.2 Oberflächensysteme

Hier soll speziell auf das Forschungsgebiet der funktionalisierten Oberflächensysteme eingegangen werden, die sich mit dem Verfahren des *bottom-up* erzeugen lassen. Dafür werden geeignete Oberflächen mit Atomen oder in der Regel organischen Molekülen beschichtet, um die Eigenschaften der Oberfläche zu verändern. In der früheren materialwissenschaftlichen Praxis wurde dies hauptsächlich durch Aufbringen von Lacken (anorganische Verbindungen, organische Polymere, auch durch Beimischung von Nanopartikeln) auf Metalle oder andere Trägermaterialien erreicht. Im Kontext dieser Arbeit aber soll das Augenmerk auf Beschichtungen im kleinstmöglichen Maßstab – dünne Filme – gerichtet werden. Bei der Präparation solcher dünnen Filme wird ein Trägermaterial (im Folgenden: *Substrat*; meist ein Metall oder ein mit Metall beschichtetes Trägermaterial) in eine Lösung der aufzubringenden Verbindungen (im Folgenden: *Liganden*) eingetaucht. Die Liganden haften auf der Oberfläche und verbleiben dort im Idealfall noch, nachdem das Substrat gespült und getrocknet wurde. Die Grundlage für die Bildung solcher Schichten bildet die Tatsache, dass reine Metall- und auch Metalloxydoberflächen dazu neigen, organische Verbindungen adsorptiv anzulagern, was sich durch eine Absenkung der freien Energie der Grenzfläche des Substrates zur Umgebung erklärt³. Die Filmbildung lässt sich beeinflussen, indem man den Aufbau der Liganden so entwirft, dass eine Hafteinheit enthalten ist, die thermodynamisch und/oder kinetisch günstiger auf der Oberfläche adsorbiert als der Rest des Liganden. Somit gewinnt man einen höheren Ordnungsgrad, da sich nun alle Liganden in gleicher Weise anlagern. Abb. 1.1 veranschaulicht dies in einem Stäbchenmodell der Langmuir-Blodgett-Filmbildung (a)⁴. Es wird weiterhin deutlich, dass

sich mehrere Schichten aneinanderlagern können (b und c), wenn sich der Liganden-Aufbau so gestaltet, dass die Hafteinheit z.B. hydrophil und der Rest des Moleküls hydrophob ist.

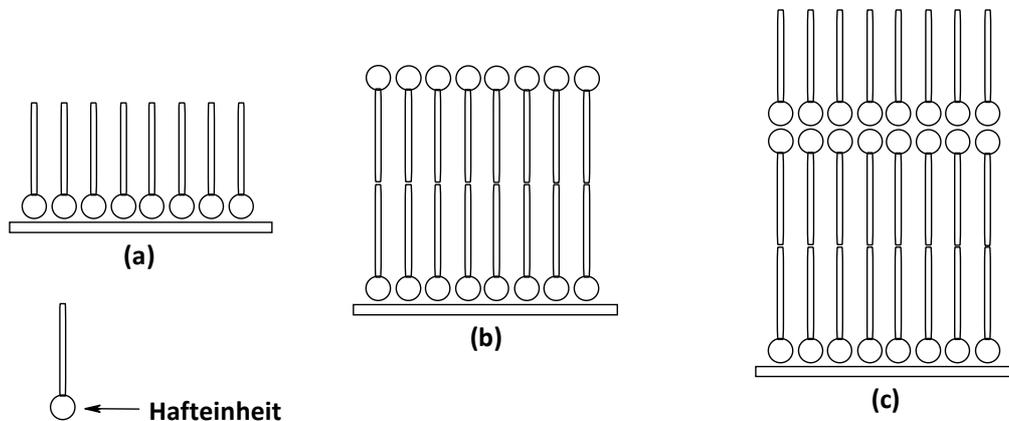


Abb. 1.1: Bildung von Langmuir-Blodgett-Filmen

1.3 Self-Assembled Monolayers

Hier soll speziell ein Typus von Oberflächensystemen hervorgehoben werden, der nur eine einzige Molekülschicht erzeugt: die selbst assemblierenden Monoschichten (*engl.* Self-Assembled Monolayers, SAMs). Durch das Molekül-Design wird vorgegeben, dass sich keine Mehrschichten ausbilden können, bzw. das Vorliegen einer Monolage energetisch günstiger ist. Die adsorbierten Moleküle können nun wiederum die Eigenschaften der Substratoberfläche in vielfältiger Form beeinflussen. Der Film auf der Oberfläche kann als physikalische oder elektrostatische Barriere dienen, er kann eine elektrisch isolierende Funktion ausüben, vor Korrosion schützen oder die Oberflächenreaktivität senken².

Um eine gezieltere Adsorption der Liganden zu erreichen, werden diese im Allgemeinen mit Hafteneinheiten funktionalisiert, die, auf das jeweilige Substrat abgestimmt, gewisse Bindungseigenschaften besitzen. Mit am umfassendsten wurden SAMs untersucht, die sich aus Alkanthiolen auf Gold⁵⁻²⁰ (auch Silber^{12,21,22}, Kupfer¹², Palladium^{23,24}, Platin²⁵ und Quecksilber²⁶) aufbauen. Durch die hohe Affinität von Schwefel zu Gold lassen sich SAMs

dieser Art erzeugen, durch die Variation der schwefelhaltigen Haftenheiten verschiedene Eigenschaften der Anbindung nutzen. Neben den Alkanthiolen sind Dialkylsulfide (Thioether)²⁷⁻²⁹, Dialkyldisulfide^{11, 30-32}, Thioessigsäure-Alkylester^{33, 34}, Alkylxanthate³⁵ und Dialkylthiocarbamate¹⁵ als Variationen der Haftenheiten im System Schwefel-Gold möglich.

Bei der Bildung von SAMs mit schwefelhaltigen Liganden auf Gold sind neben den Bindungseigenschaften der Haftenheiten noch laterale Wechselwirkungen zwischen den Liganden entscheidend beteiligt^{36, 37}. Je nach Beschaffenheit der Liganden handelt es sich um attraktive oder repulsive Wechselwirkungen, die so ihren Einfluss auf die direkte Umgebung der adsorbierten Moleküle nehmen. Es ist entscheidend zu beachten, wie die Liganden räumlich auf der Oberfläche angeordnet sind. Bezüglich der selbst assemblierenden Monoschichten impliziert der Name schon eine indisponible Anordnung auf dem Substrat. Die bei SAMs entstehenden Strukturen bilden sich durch spontane Selbstanordnung während oder nach der Adsorption und können im Idealfall als ein zweidimensionales Kristallgitter angesehen werden.

Dies alles zusammengefasst zeichnet ein idealisiertes Bild einer quasi-kristallinen Monolage von Adsorbatmolekülen auf der Oberfläche. Im Realfall jedoch spielen viele Nebeneffekte in die Filmbildung mit ein, die eine ungleichmäßige Ordnung ergeben. Abb. 1.2 zeigt den idealen Fall im Modell.

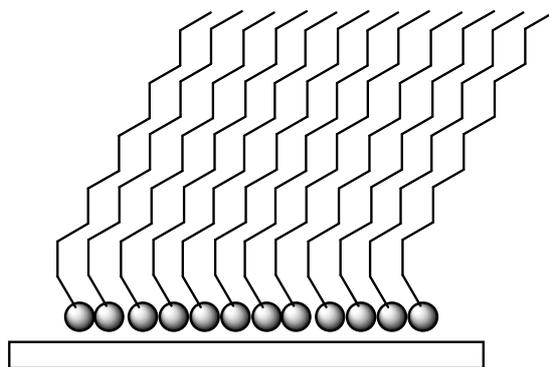


Abb. 1.2: Modell einer Monolage, idealer Fall

Der Idealfall wird z.B. gestört durch eine flexible Architektur des Ligand-Grundgerüsts. Durch Hafteinheiten, die relativ starke kovalente Bindungen zum Substrat aufbauen, wie Thiole, Dialkyldisulfide, und teilweise auch Dialkylsulfide^{11, 32, 33, 38, 39}, bei denen der Schwefel nach der Chemisorption Thiolat-Charakter besitzt, wird ein späterer Ordnungsprozess (Diffusion) der Liganden auf der Oberfläche verhindert oder verlangsamt. Auch die Anzahl der Hafteinheiten pro Ligand muss berücksichtigt werden, da bei mehreren koordinativ bindenden Hafteinheiten ein Oberflächen-Chelateffekt auftritt, der die Anbindung verstärkt und eine Desorption verhindert, im Gegenzug aber auch den Ordnungsprozess verlangsamen kann.

In der Forschung von SAMs zeigt sich ein großes Interesse an einer weiterführenden Funktionalisierung der Oberflächen, was sich durch Einbringen chemisch funktioneller Gruppen am Liganden realisieren lässt. Die funktionellen Gruppen werden entweder nach Aufbringen des Films auf der Oberfläche mit den fixierten Liganden verknüpft oder die Liganden werden von vornherein mit der funktionellen Gruppe versehen und erst im letzten Schritt auf das Substrat gebracht. Je nach Zweck der Funktionalisierung des SAMs kann es notwendig sein, die funktionellen Gruppen räumlich voneinander zu separieren, um die Möglichkeiten der funktionellen Gruppen nutzen zu können.

Mit entsprechenden funktionellen Einheiten sind Anwendungen in den Bereichen Halbleitertechnik⁴⁰⁻⁴³, Sensorik (chemisches oder physikalisches Ansprechverhalten nach sensorischer Detektion)⁴⁴⁻⁴⁷, Elektroanalytik⁴⁸⁻⁵⁰, Katalyse⁵¹, Biomedizin^{41, 43}, Nanolithographie⁵²⁻⁵⁵ und Korrosionsschutz⁵⁶ möglich. Eine neue, zukunftsweisende Technik ist die molekulare Datenspeicherung, bei der man eine elektronische Information (0/1 bzw. +1/-1) auf einem Liganden ablegt^{34, 57-59}. Je nach Größe der eingesetzten Liganden variiert die Packungsdichte der Moleküle und damit die Datendichte auf der Oberfläche. Diese elektronische Information kann z.B. an einer redoxaktiven Einheit geschrieben und ausgelesen werden. Als redoxaktive Einheiten sind Ferrocenylreste geradezu prädestiniert, da Ferrocen und seine Derivate diesbezüglich sehr gut untersuchte Verbindungen sind⁶⁰⁻⁶⁴. Bei der Informationsadressierung handelt es sich also formal um die Änderung der Oxidationszahl am Eisen im Ferrocenylrest der funktionellen Gruppe. Entscheidend für die Erhaltung der Information an einer diskreten Stelle ist eine fixierte zweidimensionale Struktur von Informationsträgern, die sich nicht mehr durch Wanderung (Diffusion) der

einzelnen Moleküle auf der Oberfläche verändert. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass die Elektronen oder Löcher, die der Information der Oxidationszahl zugrunde liegen, weder in das Trägermaterial abfließen, noch, dass die Ladung durch eine Übertragung zu einem benachbarten Molekül springt. Diese Bedingungen für eine korrekte Nutzung eines SAMs als elektronischen Datenspeichers könnten durch folgende Gegebenheiten erreicht werden: nach der Bildung des SAMs dürfen die Liganden nicht mehr durch Oberflächendiffusion ihre Position ändern, durch den strukturellen Aufbau der Liganden soll ein Abfließen der Elektronen aus der redoxaktiven Einheit verhindert werden und schließlich müssen laterale Wechselwirkungen der Liganden gewährleisten, dass die funktionellen Einheiten räumlich ausreichend voneinander entfernt sind, damit die Ladung nicht auf benachbarte funktionelle Einheiten überwechselt.

1.4 Aufgabenstellung

Die bisher beschriebene Thematik lässt sich wie folgt erfassen. Im Fokus der Arbeit stehen selbstassemblierende Monolagen, deren Architektur von diversen Effekten beeinflusst wird. Flexibilität des Liganden-Gerüsts, Art und Anzahl der Hafteinheiten, laterale Wechselwirkungen und Funktionseinheit haben Einfluss auf die Bildung von Monolagen. Um prinzipielle Fragen nach den Oberflächenprozessen der Filmbildung zu beantworten, ist das Ziel der Arbeit, Adsorbat-Moleküle aufzubauen, die mit schwefelhaltigen Hafteinheiten versehen sind. Durch die Prädestination der Bindungsbildung von Schwefel zu Gold und der relativ einfachen praktischen Handhabung von Goldsubstraten wurde hier dieses System ausgewählt, um SAMs zu entwickeln. Weiterhin müssen die schwefelhaltigen Hafteinheiten koordinativ binden, um eine Diffusion im Ordnungsprozess zuzulassen. Geplant ist, die aufzubauenden Liganden durch ein starres Grundgerüst zu definieren, an dem drei Hafteinheiten gebunden sind. Durch die Architektur von drei Hafteinheiten und einer funktionellen Einheit, die sich um ein vierbindiges Zentrum tetraedrisch anordnen, besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass sich die Liganden wie Stative auf der Goldoberfläche anordnen. Somit können sich die Liganden stachelartig in rigider Weise vertikal auf der Oberfläche anordnen und sollten nicht aus der Vertikalen verkippen. Um dirigierende Effekte im Ordnungsprozess zu untersuchen, wird versucht, durch den Molekülaufbau der Liganden laterale Wechselwirkungen herbeizuführen. Diese können erstens durch Spacereinheiten

hervorgerufen werden, die die Haftenheiten räumlich vom Zentrum entfernen, und zweitens durch Seitengruppen an der Peripherie der Liganden. Die lateralen Wechselwirkungen sollten den Abstand zwischen den Liganden determinieren und gleichzeitig eine ordnende Funktion haben. Als funktionelle Einheit soll das redoxaktive Ferrocen den Abschluss der Liganden bilden und im Idealfall letztendlich die oberste Schicht des adsorbierten Films terminieren. Eine schematische Darstellung der Zielmoleküle ist in Abb. 1.3. gezeigt.

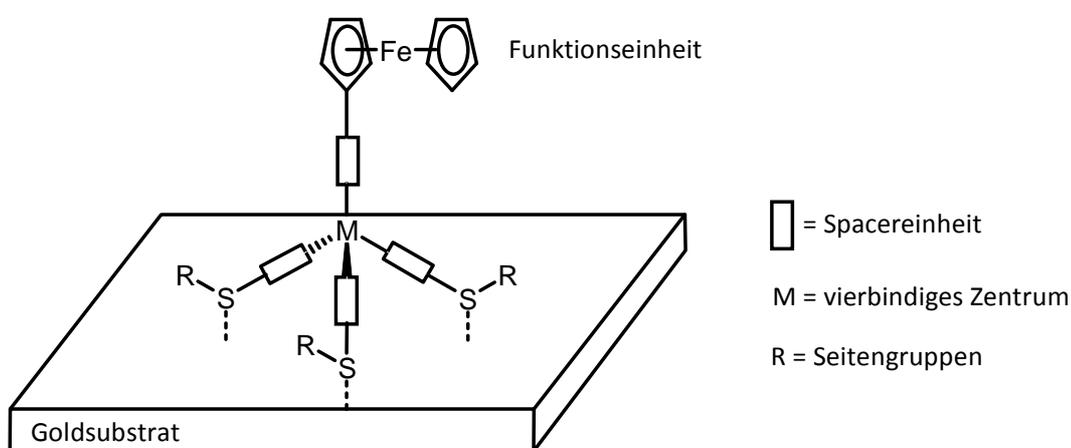


Abb. 1.3: Allgemeines Modell der Zielmoleküle und ihrer Substratbindung

Das Ziel dieser Dissertation erfordert eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von naturwissenschaftlichen Bereichen, die sich im Gebiet der Nanotechnologie überschneiden. Durch die Arbeit im Fachgebiet der Metallorganischen Chemie richtet sich das Hauptaugenmerk auf chemische Synthesearbeit und Analytik, aber einen unentbehrlichen Anteil am detaillierten Verständnis der Oberflächenprozesse erbringt erst die Kooperation mit Wissenschaftlern aus Instituten der Physik. So sollen Fragen nach Adsorption, Ordnungsprozessen, Bedeckungsgraden und Art der Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Liganden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Tobias Weidner an der *National ESCA and Surface Science Center for Biomedical Problems* der *University of Washington* und in Zusammenarbeit mit PD Dr. M. Zharnikov und Dr. N. Ballav (Universität Heidelberg) am BESSY (Berlin) geklärt werden.

1.5 Literatur

- 1 <http://www.tab.fzk.de/de/projekt/zusammenfassung/ab92.htm> (19.06.2008), *Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag: Zusammenfassung des TAB-Arbeitsberichtes Nr. 92, "Nanotechnologie "*.
- 2 J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103.
- 3 A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6. Ed., Wiley-Interscience: New York, **1997**.
- 4 K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer Berlin Heidelberg New York, **2006**.
- 5 G. E. Poirier, E.D. Pylant, *Science*, **1996**, 272, 1145.
- 6 R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4481.
- 7 M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3559.
- 8 L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 437.
- 9 C.D. Bain, J. Evall, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7155.
- 10 C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Science* (Washington, D.C.), **1988**, 240, 62.
- 11 H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1994**, 10, 1825.
- 12 P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7152.
- 13 L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 678.
- 14 A. Ulman, *Thin Films, Vol. 24 (Self-Assembled Monolayers of Thiols)*, 1. Auflage, Academic Press, San Diego, CA, **1995**.
- 15 A. Ulman, *Chem Rev.*, **1996**, 96, 1593.
- 16 G.E. Poirier, *Chem Rev.*, **1997**, 97, 1117.
- 17 T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surf. Sci.*, **2000**, 458, 34.
- 18 J.K. Whitesell, H.K. Chang, *Science*, **1993**, 261, 73.
- 19 P. Cyganik, M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5960.
- 20 J.-S. Park, A.N. Vo, D. Barriet, Y.-S. Shon, T.R. Lee, *Langmuir*, **2005**, 21, 2902.
- 21 M.M. Walczak, C. Chung, S.M. Stole, C.A. Widrig, M.D.J. Porter, *Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2370.

-
- 22 P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone III, S. Bernasek, G. Scoles, T.A. Ramanarayanan, K.S. Liang, *Langmuir*, **1991**, 7, 2013.
- 23 J.C. Love, D.B. Wolfe, R. Haasch, M.L. Chabinyk, K.E. Paul, G.M. Whitesides, R.G.J. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2597.
- 24 A. Carvalho, M. Geissler, H. Schmid, B. Micel, E. Delamarche, *Langmuir*, **2002**, 18, 2406.
- 25 Z. Li, S.-C. Chang, R.S. Williams, *Langmuir*, **2003**, 19, 6744.
- 26 N. Muskal, I. Turyan, D.J. Mandler, *Electroanal. Chem.*, **1996**, 409, 131.
- 27 K. Furukawa, K. Ebata, H. Nakashima, Y. Kashimura, K. Torimitsu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9.
- 28 E. Menozzi, R. Pinalli, E.A. Speets, B.J. Ravoo, E. Dalcanale, D.N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2199.
- 29 H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.
- 30 C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103.
- 31 J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 7411
- 32 H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1993**, 9, 1766.
- 33 H. Jian, J.M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 5091.
- 34 L. Wei, K. Padmaja, W.J. Youngblood, A.B. Lysenko, J.S. Lindsay, D.F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1461.
- 35 J.R. Gardner, R. Woods, *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27, 2139.
- 36 K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir*, **1997**, 13, 1558.
- 37 J. Noh, K. Nakajima, M. Ham, H. Le, H. Sasabe, W. Knoll, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 327, 87.
- 38 C.J. Zhong, M.D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11616.
- 39 J. Noh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, 26, 4, 553.
- 40 J.J. Hickman, D. Ofer, C. Zou, M.S. Whrighton, P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1128.
- 41 S.J. Potochnik, P.E. Pehrsson, D.S.Y. Hsu, J.M. Calvert, *Langmuir*, **1995**, 11, 1842.
- 42 A. Kumar, N.L. Abbott, E. Kim, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 219.
- 43 N.B. Zhitenev, W. Jiang, A. Erbe, Z. Bao, E. Garfunkel, D.M. Tennant, R.A. Cirelli, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 1272.

- 44 L.J. Kepley, R.M. Crooks, A. Ricco, *J. Anal. Chem.*, **1992**, 64, 3191.
- 45 K.D. Schierbaum, T. Weiss, J.F.J. Thoden van Velzen, D.N. Reinhoudt, W. Goepel, *Science*, **1994**, 265, 1413.
- 46 C.N. Duan, M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1319.
- 47 P.N. Mashazi, K.I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta*, **2006**, 52, 177.
- 48 M.T. Rojas, R. Koniger, J.F. Stoddart, E.A. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 336.
- 49 S. Steinberg, Y. Tor, E. Sabatini, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5176.
- 50 I.S. Choi, Y.-S. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4894.
- 51 K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, L. Kagi, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5627.
- 52 S.P.A. Fodor, J.L. Read, M.C. Pirrung, L. Stryer, A.T. Lu, D. Solas, *Science*, **1991**, 251, 767.
- 53 A.C. Pease, D. Solas, E.J. Sullivan, M.T. Cronin, C.P. Holmes, S.P.A. Fodor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, 5022.
- 54 J. Hyun, J. Kim, S.L. Craig, A. Chilkoti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4770.
- 55 T. Imae (Hrsg.), *Interface Science and Technology – Advanced Chemistry of Monolayers at Interfaces*, Kapitel 6 (O. Takai, K. Hayashi), S. 141, 1. Auflage, Academic Press, San Diego, CA, **2007**.
- 56 J. Telegdi, H. Otmacic-Curkovic, K. Marusic, F. Al-Taher, E. Stupnisek-Lisac, E. Kalman, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **2007**, 21, 77.
- 57 J.M. Tour in „*Stimulating Concepts in Chemistry*“, Hrsg. F. Vögtle, J.F. Stoddart, M. Shibasaki, Wiley-VCH Weinheim, **2000**, 237-266.
- 58 D.T. Gryko, F. Zhao, A.A. Yasseri, K.M. Roth, D.F. Bocian, W.G. Kuhr, J.S. Lindsay, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7356.
- 59 C. Clausen, D.T. Gryko, R.B. Dabke, N. Dontha, D.F. Bocian, W.G. Kuhr, J.S. Lindsay, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7363.
- 60 A. Togni, T. Hayashi (Hrsg.), *Ferrocenes*, Kapitel 7 (P. Zanello), S. 317, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**.
- 61 P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, 1. Auflage, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- 62 C.E.D. Chidsey, C.R. Bertozzi, T.M. Putvinski, A.M. Mujisce, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4301.

-
- 63 K.M. Roth, D.T. Gryko, C. Clausen, J. Li, J.S. Lindsay, D.F. Boccian, W.G. Kuhr, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 8639.
- 64 K.M. Roth, A.A. Yasseri, Z. Liu, R.B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, W.G. Kuhr, D.F. Boccian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 505.

2. Kenntnisstand

Wie schon in Kapitel 1.3 beschrieben, sind selbst assemblierende Monolagen, besonders mit schwefelhaltigen Adsorbaten auf Goldoberflächen, in vielen Variationen hergestellt und untersucht worden. Im Folgenden wird auf einige dieser Systeme eingegangen, die mit verschiedenen Zentren, Seitengruppen und Bindungseinheiten bisher bekannt sind. Dabei soll der Hauptaugenmerk auf den tripodalen Verbindungen liegen. Im Anschluss wird auf entscheidende Syntheseschritte hingewiesen, die zum Erfolg der praktischen Arbeit geführt haben.

2.1 Self-Assembled Monolayers

Selbst assemblierende Monoschichten (*engl.* Self-Assembled Monolayers, SAMs) stellen eine besondere Form der Oberflächenmodifizierung dar, die als relativ jung in der Forschung anzusehen sind. Die hervorzuhebende Besonderheit ist, nur ein einziges geordnetes Molekülensemble auf eine Oberfläche aufzubringen. Um diese spezielle Eigenschaft der SAMs zu verwirklichen, müssen mehrere Voraussetzungen gegeben sein. Als erstes sind die Adsorptionsmöglichkeiten der aufzubringenden Verbindungen entscheidend. Die Anknüpfung der Adsorbatmoleküle an der Oberfläche wird durch eine Ankergruppe (Haftseinheit) verwirklicht, die entsprechend der Oberfläche geeignet gewählt werden muss. Um die Selbstassemblierung der Adsorbate zu gewährleisten, sollten die Ankergruppen auf der Oberfläche fest genug binden, damit das Adsorbat nicht durch konkurrierende Verbindungen (z.B. Verunreinigungen) verdrängt wird. Gleichzeitig müssen die adsorbierten Liganden noch durch Oberflächendiffusion den Ordnungsprozess unterlaufen können. Diese beiden Prozesse der Adsorption und anschließender Selbstassemblierung in einen End- bzw. Gleichgewichtszustand werden in den meisten Studien als ein zweistufiger Mechanismus beschrieben. In den Ergebnissen der bisher durchgeführten Studien wird dies folgendermaßen unterteilt: im ersten Schritt eine schnelle Adsorption (Sekunden bis Minuten), die durch starke Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen eintritt und als Chemisorption aufgefasst wird, und im zweiten Schritt einen langsameren Ordnungsprozess (Stunden bis Tage), der durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen entsteht und als

laterale Wechselwirkungen erklärt wird¹. Dabei sind die fundamentalen Adsorptionsmechanismen noch nicht vollständig verstanden.

Der Ordnungsprozess bei der Bildung von SAMs ist abhängig von verschiedenen Faktoren. Neben dem Adsorptionsverhalten der Ankergruppen (Molekül-Substrat) sind laterale (Molekül-Molekül) Wechselwirkungen hervorzuheben. Sie werden unter anderem durch Spacer-Einheiten und Seitengruppen der Liganden definiert. Die Gesamtheit der Wechselwirkungen setzt sich aus attraktiven (z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen, kovalente, bzw. koordinative Bindungen, π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen) und repulsiven (z.B. Pauli-Abstoßung) Effekten zusammen und bestimmt die Architektur des Ensembles. Weiterhin ist zu beachten, ob eine Verkippung der Liganden möglich ist, z.B. durch frei drehbare Alkylgruppen.

Im Idealfall bildet sich eine Monoschicht, die als eine zweidimensionale Schicht eines Kristallgitters anzusehen ist. Dabei ist es auch möglich, mit verschiedenen Liganden gemischte SAMs herzustellen, indem man etwa zwei Adsorbate auf das Substrat einwirken lässt, um besondere Eigenschaften der modifizierten Oberfläche zu erhalten^{2,3}. Dabei tritt im Realfall aber häufig das Phänomen der Phasenseparation auf^{4,5}, was sich durch ein Schichtwachstum in Domänen als Folge von lateralen Wechselwirkungen erklären lässt. Die so gebildeten inselartigen Ansammlungen stellen eine inhomogene Verteilung in der Bedeckung dar und stehen dem Prinzip der SAMs entgegen.

Weitreichende Modifikationen der Oberflächen lassen sich oft nur durch die Einführung von funktionellen Gruppen an den Liganden erreichen. Die eingesetzten Funktionalitäten definieren die chemischen, elektronischen und physikalischen Eigenschaften. Müssen die Liganden mit den funktionellen Gruppen räumlich voneinander separiert werden, um störungsfrei zu funktionieren, ist es wiederum möglich, gemischte SAMs zu konstruieren. Das bedeutet, dass funktionalisierte und nicht-funktionalisierte Liganden für die Bildung eines SAMs eingesetzt werden. So können die nicht-funktionalisierten Liganden die funktionalisierten Liganden durch „Verdünnung“ in der Filmzusammensetzung voneinander räumlich trennen, wenn sie sich zwischen ihnen assemblieren. Hier kann aber wieder das Problem der Phasenseparation auftreten. Eine Alternative zur Lösung dieser Problematik

stellt die Adsorption von Liganden dar, deren Hafteneinheit gleich groß oder größer ist als die funktionelle Einheit. Überschneiden sich nicht die Radien der Hafteneinheiten auf der Oberfläche, können dadurch die funktionellen Einheiten räumlich voneinander getrennt werden. Weiterhin kann durch das Moleküldesign und der daraus resultierenden lateralen Wechselwirkungen das Bildungsverhalten gezielt beeinflusst werden und eine Separation der funktionalisierten Liganden erreicht werden.

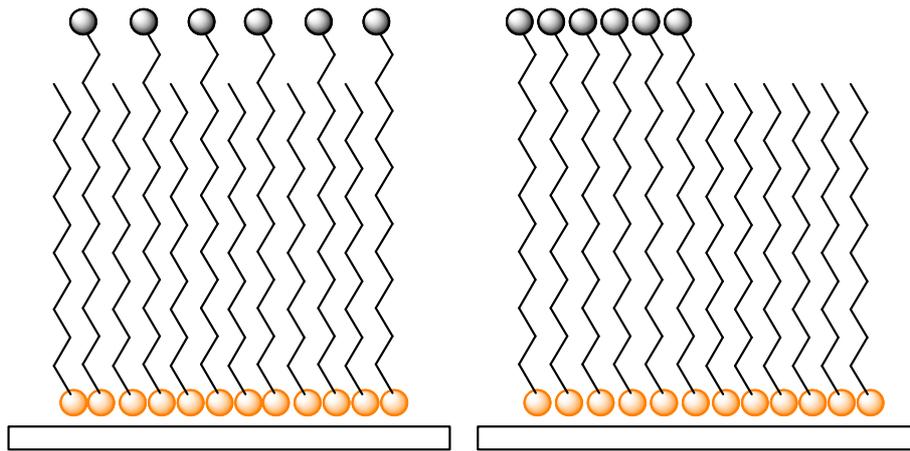


Abb. 2.1: Modelle gemischter SAMs (links gleichmäßig, rechts in Domänen)

In der mittlerweile über zwanzigjährigen Erforschung von SAMs wurden diverse Adsorbate auf verschiedene Oberflächen aufgebracht und ihr Verhalten bezüglich der Selbstassemblierung beobachtet. Als geeignete Systeme haben sich z.B. Fettsäuren als Adsorbate auf Al_2O_3 oder AgO gezeigt⁶⁻⁹, organische Verbindungen mit Oxo-Verbrückung auf Siliciumoberflächen^{10,11} sowie schwefelhaltige Adsorbate auf Goldoberflächen. Die letzteren sollen hier besonders angeführt werden, da die Synthese solcher schwefelhaltiger Liganden und deren Verhalten auf Goldoberflächen im Fokus dieser Arbeit liegt.

Die Bildung von SAMs auf Goldoberflächen ist ein sehr gut untersuchtes Forschungsgebiet, was an gewissen Vorteilen im System Schwefel-Gold liegt. Die hohe Affinität von Schwefel zu Gold prädestiniert geradezu, diese Kombination zur Bildung von SAMs zu nutzen. Als Ankergruppen können Alkanthiole¹²⁻²⁷, Dialkylsulfide (Thioether)²⁸⁻³⁰, Dialkyldisulfide (auch cyclische Disulfide)^{18,31-34}, Thioessigsäure-Alkylester^{35,36}, Alkylxanthate³⁷ und Dialkylthiocarbamate²² verwendet werden, die im wesentlichen in zwei unterschiedlichen Arten anbinden können. Thiole, Dialkyldisulfide, cyclische Disulfide und Thioessigsäure-

Alkylester bilden kovalente Bindungen zum Gold, wobei der Schwefel einen deutlichen Thiolatcharakter annimmt. Dialkylsulfide hingegen bilden weniger starke koordinative Bindungen zum Gold; nur in vereinzelt Fällen wurde eine kovalente Bindung als Resultat der C-S-Bindungsspaltung beobachtet^{18, 33, 34, 38, 39}. Allerdings ist diese Abgrenzung nicht immer klar und eindeutig analytisch zu erfassen. Allgemein lässt sich zusammenfassen, dass einfache Thioether durch die Ausbildung einer relativ schwachen Bindung nur SAMs einer eher schlechten Qualität erwirken. Eine höhere SAM-Qualität lässt sich erreichen, wenn mehrzählige Thioether eingesetzt werden, da hier der Oberflächenchelateffekt die Bindungsstärke zusätzlich erhöht. Abb. 2.2 zeigt Beispiele von Liganden mit Schwefelfunktionalisierung.

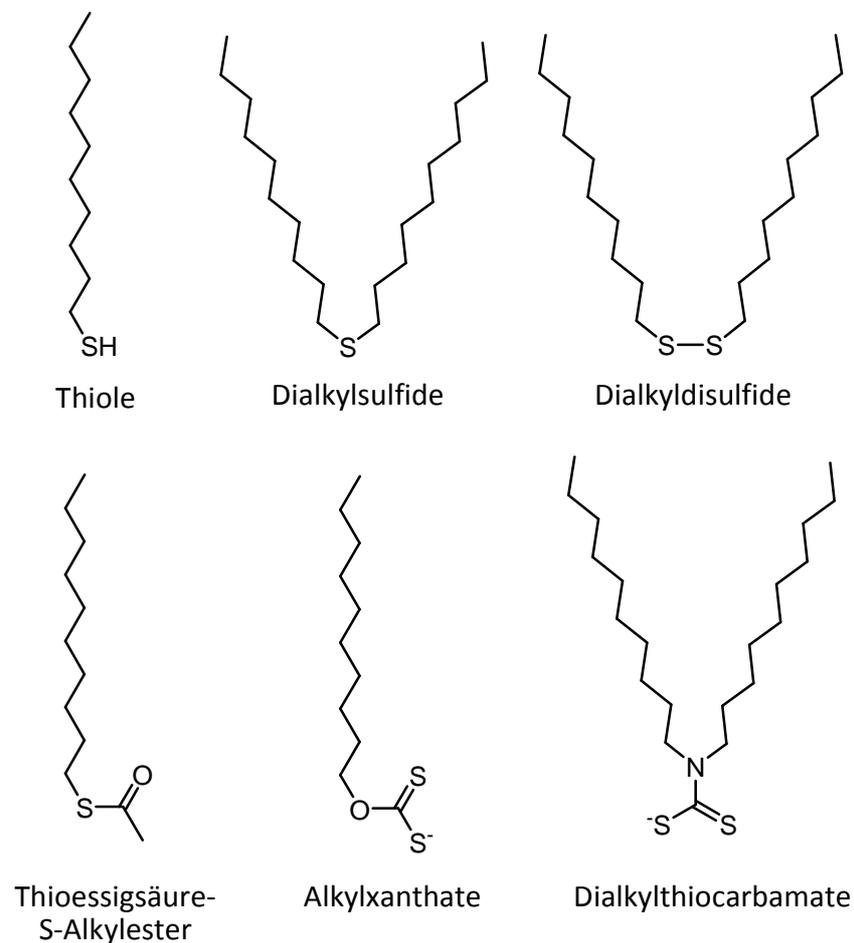


Abb. 2.2: Übersicht schwefelhaltiger Liganden (mit Decylgruppen als Grundgerüst), die zur Präparation von SAMs genutzt werden können

Im wesentlichen unstrittig ist die Chemisorption von Thiolen und Disulfiden. Diese kann formal als oxidative Addition an Au^0 betrachtet werden, und es resultieren Au^{I} -Thiolat-Einheiten²². Im Falle der Thiole ist trotz intensiver Forschungsarbeiten der Verbleib des Wasserstoffs einer gespaltenen S-H-Bindung ungeklärt. Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse bei der Chemisorption von Sulfiden. Hier wurde öfter berichtet, dass durch C-S-Bindungsspaltung Au^{I} -SAMs entstehen. Die Argumentationen pro und contra C-S-Bindungsspaltung wurden in der Literatur vorgebracht^{20, 31, 41, 42}, aber schließlich wurde festgestellt, dass schon geringste Verunreinigungen von Thiolen (< 0.1 %) als Konkurrenten auftreten und somit eine Thiolat-artige SAM-Bildung für die gesamte Monolage vortäuschen⁴³. Bei Disulfiden erfolgt bei der Chemisorption eine S-S-Bindungsspaltung, was z.B. von Whitesides schon Anfang der neunziger Jahre diskutiert wurde^{18, 33, 34, 38, 39}.

Die genauen Verhältnisse der S-Au-Interaktion hängen stark von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Bildungsdauer) bei der SAM-Bildung ab. So beschreibt Tamada et al. eine C-S-Bindungsspaltung bei höheren Temperaturen und längerer Bildungsdauer⁴⁴. Weitere Ergebnisse zu SAM-Bildungsmechanismen wurden von Hara^{33, 45}, und Grunze³¹ erbracht. So führte Grunze vergleichende Untersuchungen von Thiolen, Sulfiden und Disulfiden durch. Bei der SAM-Bildung von Sulfiden aus ethanolischer Lösung zeigten sich wesentliche Unterschiede zu Thiolen und Disulfiden. So wurde ein deutlich niedrigerer Bedeckungsgrad im Falle der Sulfide und gleichzeitig eine größere Problematik bezüglich Verunreinigungen festgestellt. Eine C-S-Bindungsspaltung wurde hingegen nicht beobachtet. Hara beobachtete die SAM-Bildung von Sulfiden und Disulfiden mit stark verdünnten Adsorbatlösungen und sehr kurzen Einwirkzeiten auf das Substrat per STM-Aufnahmen³³. In einer neueren Publikation zeigt Hara STM-Aufnahmen von Dioctadecylsulfid auf Gold⁴⁵.

Die Wechselwirkungen bei der SAM-Bildung von schwefelhaltigen Liganden auf Gold ist ebenfalls von der Beschaffenheit der Substratoberfläche abhängig. Wegen der leichten Präparation werden zumeist Gold (111)-Oberflächen eingesetzt. Gold kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter, die Angabe (111) bedeutet, die Oberfläche entspricht einem Schnitt durch das Kristallgitter, der die drei Koordinatenachsen in gleichem Abstand passiert. Somit entsteht eine Oberfläche mit hexagonaler Anordnung der Goldatome.

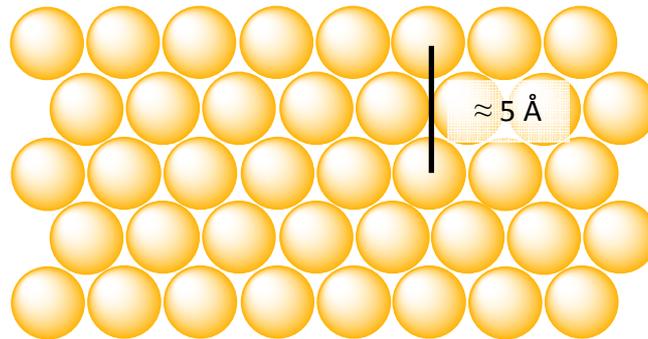


Abb. 2.3: Modell einer Gold (111)-Oberfläche

Alkanthiole haben auf der Gold (111)-Oberfläche die Möglichkeit sich ebenfalls hexagonal anzuordnen, was sie auch in den meisten Fällen tun²². Blickt man vertikal auf die Oberfläche, zeigt sich die in Abb. 2.4 gezeigte Bedeckung.

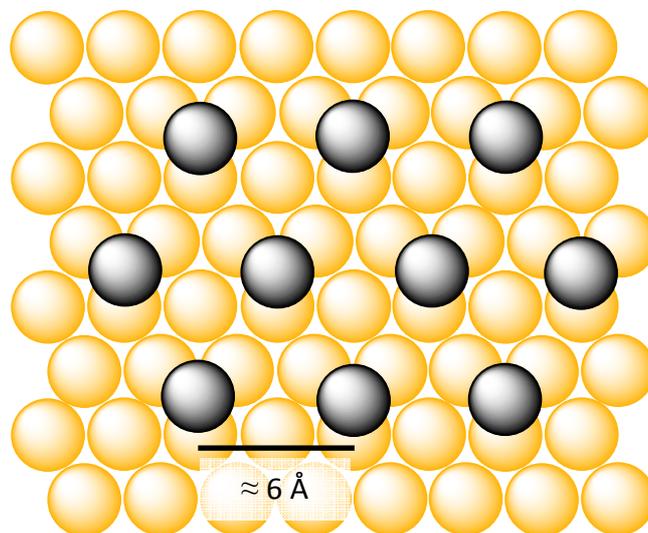


Abb. 2.4: Modell der Gold (111)-Oberfläche mit adsorbierten Alkanthiolen
(gezeigt sind nur die Schwefelatome)

2.2 Zweizählige/bipodale Liganden

Durch die Beschreibung der schwefelfunktionalisierten Liganden in Kapitel 1.3 und Kapitel 2.1 wurde bislang in dieser Arbeit schon auf einen Teil des geradezu riesigen Gebietes der SAM-Bildung hingewiesen. Ein Teilgebiet beschäftigt sich mit dem Bindungsverhalten von Liganden mit einer Hafteinheit. Auch offenkettige Disulfide zählen im allgemeinen Fall dazu, da die Disulfidbindung gespalten wird und zwei eigenständige Liganden mit je einer Hafteinheit auf der Substratoberfläche binden. Hier soll nun auf einige bidentate Liganden eingegangen werden. Im Vergleich zu den monodentaten Liganden zeigt sich bei den bidentaten Liganden ein anderes SAM-Bildungsverhalten. Die Regel, dass mehrzählige Liganden besser bzw. fester an ein Metallzentrum binden als einzählige (Chelateffekt), gilt auch bei der Belegung der Goldoberfläche (Oberflächenchelateffekt). Allgemein gesagt bedeutet eine Erhöhung der Anzahl der Hafteinheiten eine Verstärkung der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen sowie eine Einschränkung der Orientierungsmöglichkeiten der Adsorptionsspezies. Weiterhin lässt sich durch Vergrößerung der Hafteinheit eine laterale Separation der Funktionseinheiten bewirken.

Bei bipodalen Liganden kann es sich um Verbindungen handeln, die zwei schwefelhaltige Hafteinheiten besitzen oder ein cyclisches Disulfid, das erst nach der S-S-Bindungsspaltung zu einem Liganden wird, der über zwei Hafteinheiten gebunden ist (Abb. 2.5).

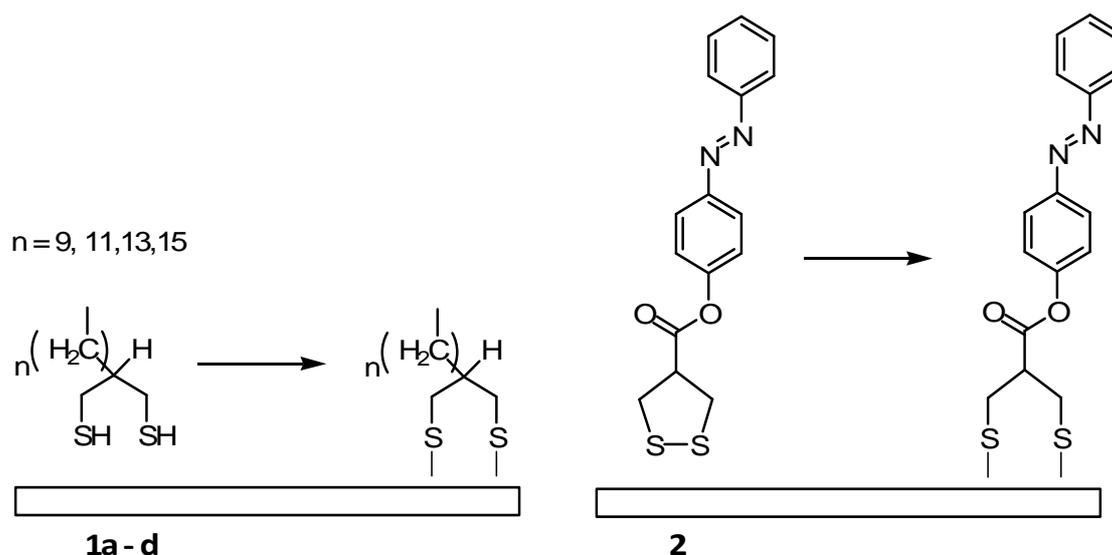
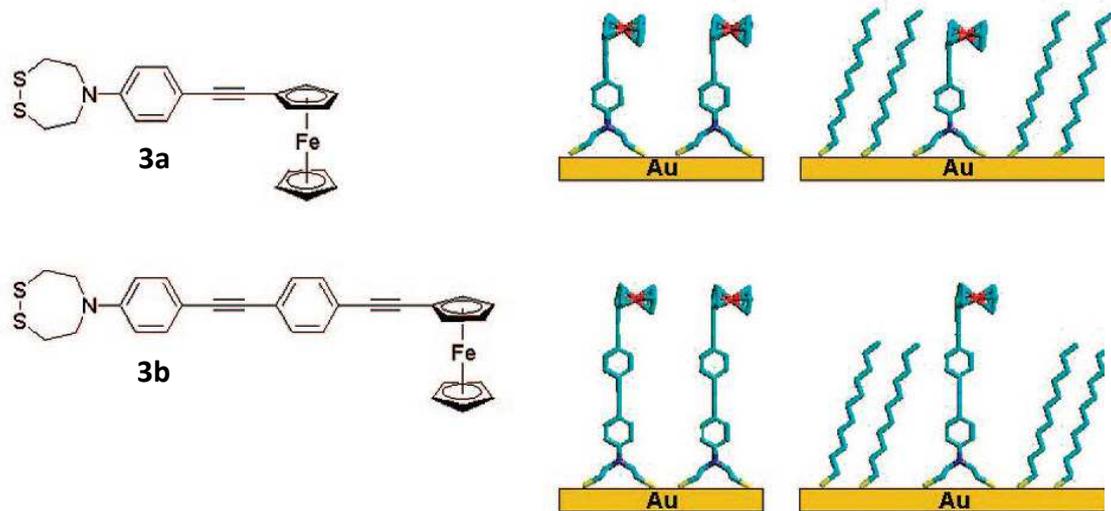


Abb. 2.5: Zweizählige Liganden; links mit zwei schwefelhaltigen Hafteinheiten nach Lee⁴⁶, rechts ein cyclisches Disulfid nach Bretthauer⁴⁷

Von Bertin et al. wurden elektroaktive Dithiazepane als bipodale Liganden synthetisiert und ihr Bindungsverhalten auf Gold untersucht⁴⁸. Abb. 2.6 zeigt die Verbindungen und Modelldarstellungen der reinen und der (mit Undecancthiol) gemischten Monolagen.



Quelle: P.A. Bertin, D. Georganopoulou, T. Liang, A.L. Eckermann, M. Wunder, M.J. Ahrens, G.F. Blackburn, T.J. Meade, *Langmuir*, **2008**, 24, 9096.

Abb. 2.6: Dithiazepane als bipodale Liganden nach Bertin et al.

2.3 Dreizählige/tripodale Liganden

Um Verkippungen von Liganden auf der Substratoberfläche vorzubeugen und noch besser geordnete Filme zu ermöglichen, bietet sich eine tripodale Struktur geradezu an. Bei der Anbindung mit drei Hafteinheiten kann sich ein Ligand wie ein Stativ verhalten. Das Modell eines umgestoßenen Stativs lässt sich ebenfalls auf die Anbindung der Liganden übertragen (Abb. 2.7). Es ist aber energetisch benachteiligt, da nur zwei Hafteinheiten an der Oberfläche binden.

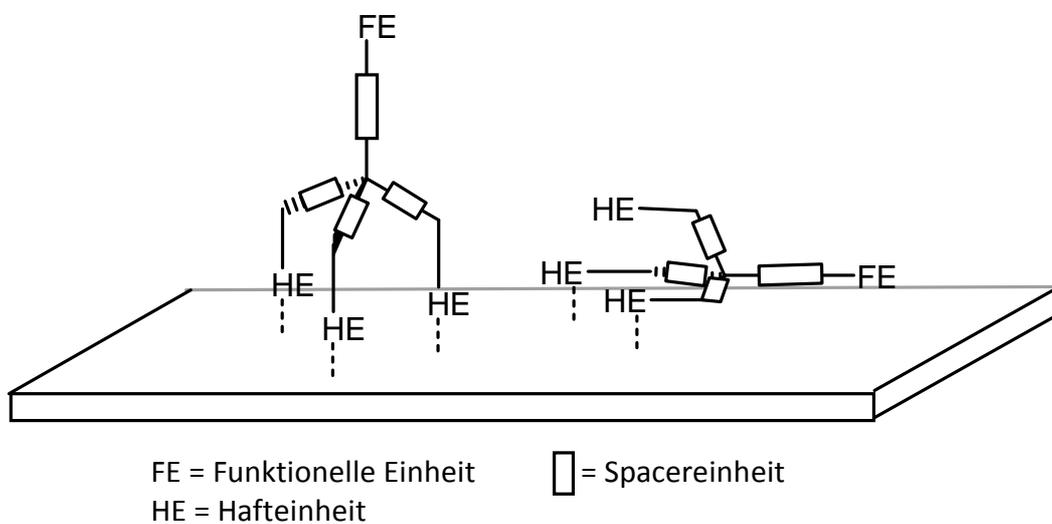


Abb. 2.7: Modellhafter Vergleich von tripodalen Liganden mit einem stativartigen Aufbau

Ist nun der Architektur der Verbindung so gewählt, dass rigide, lineare Spacereinheiten enthalten sind, wird der Molekülaufbau insgesamt starrer. Sollen funktionelle Einheiten genug Raum zur Verfügung haben, um gewollte Änderungen in der Konformität durchzuführen, kann es eine Lösung sein, durch entsprechende Spacer die Hafteinheiten in ihrem Anbindungsradius zu erweitern. Somit sollten sich die Liganden in größeren Abständen zueinander auf der Oberfläche organisieren. Seitengruppen von Liganden haben ebenfalls einen Einfluss auf laterale Wechselwirkungen, die bei der SAM-Bildung entscheidend sind. Im Zentrum der Liganden muss ein vierbindiges Zentrum stehen oder ein Gerüst mit vierbindigem Charakter. Die Hafteinheiten bzw. die Spacereinheiten, an denen die Hafteinheiten angebracht sind, sollen radial am Zentrum gebunden sein, um eine

C_3 -Symmetrie um die Oberflächen-Normale (entsprechend der Bindung der funktionellen Einheit) zu erhalten. In diesem Kapitel sollen einige tripodale Liganden aufgeführt werden, die den oben genannten strukturellen Aufbaukriterien entsprechen.

2.3.1 Silicium als vierbindiges Zentrum

Aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bietet sich Silicium an, als vierbindiges Zentrum zu fungieren, da Organosilicium-Verbindungen in der Praxis relativ leicht zugänglich sind. Zu den einfachsten Verbindungen zählt Tris(methylthio)methylsilan und seine Derivate, von denen hier eine Auswahl gezeigt werden soll⁴⁹⁻⁵². Um das koordinative Verhalten gegenüber Metallen zu untersuchen, wurden verschiedene Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Die Polysilane (**6, 7** Abb. 2.8) nach Furukawa wurden mittels UV-Absorptionsspektroskopie und AFM untersucht. Sie sind interessant in Bezug auf Oberflächenmodifikationen mit Polymeren, da sie grundlegende Einblicke in die Adsorption auf Goldsubstrate geben⁵¹. Das Adsorptionsverhalten der Phenyl- und Biphenyl-tris(methylthio)silane (**8, 9**) auf Goldsubstraten wurde ebenfalls untersucht⁵². Es zeigt sich eine SAM-Bildung in zwei Schritten (Adsorptions- und Ordnungsprozess); eine geordnete Struktur konnte nachgewiesen werden.

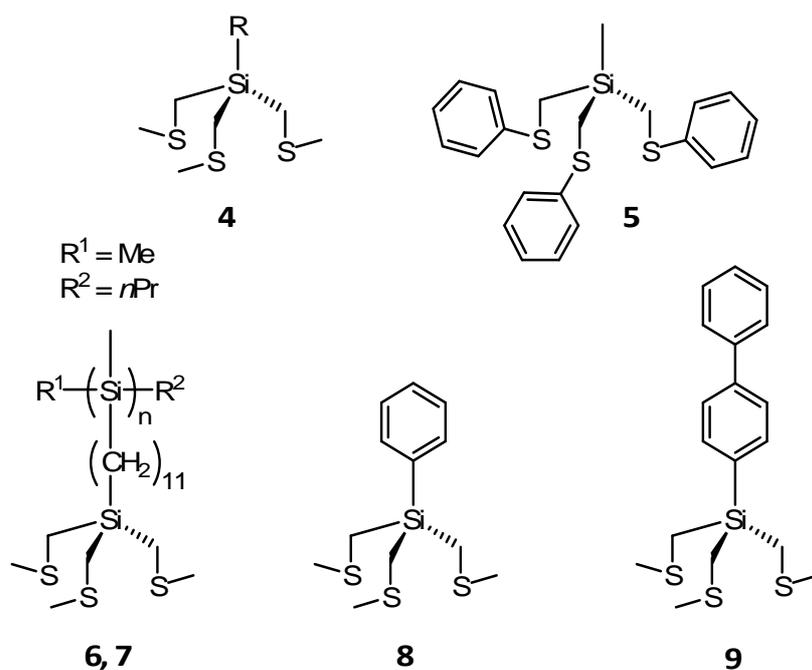


Abb. 2.8: Einige tripodale Verbindungen mit Silicium als Verzweigungszentrum

Jian und Tour haben relativ große Moleküle konstruiert, die mit drei Thioacetat-Gruppen an eine Goldoberfläche anbinden sollen³⁵.

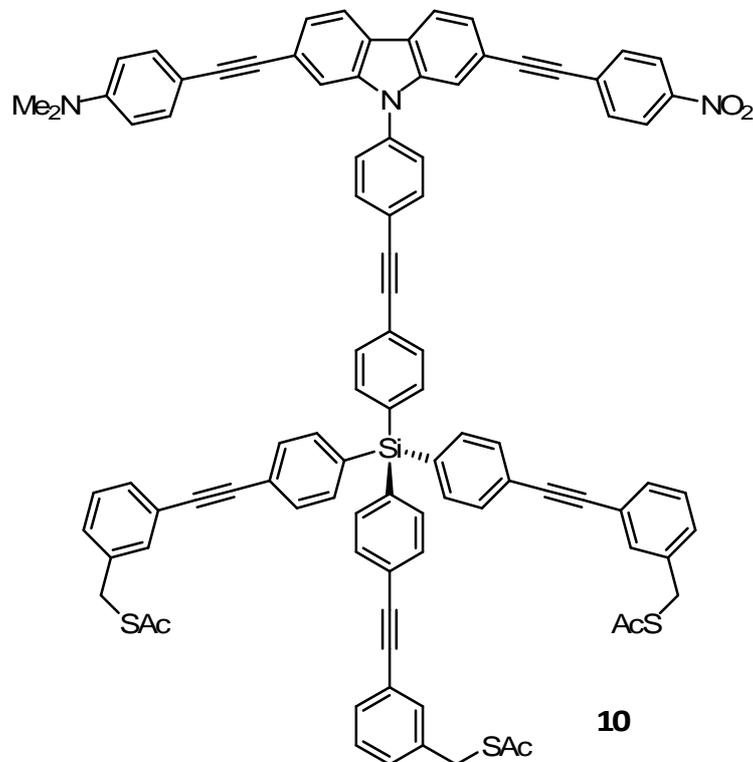


Abb. 2.9: Beispiel eines tripodalen Liganden mit Silicium im Zentrum nach Jian und Tour³³

Die Verbindung sollte hier einen molekularen Rotor darstellen, der durch Anlegen eines äußeren Feldes die polare funktionelle Einheit zum Rotieren bringen soll. Das Modell zeigt schon sehr genau die Anforderungen an das Konzept dieser Dissertation. Die rigiden, linearen Spacer-Einheiten wurden aus Phenylacetyleneinheiten aufgebaut; im angegebenen Syntheseverlauf scheint es ein leichtes, die funktionelle Einheit gegen eine andere auszutauschen.

2.3.2 Zinn als vierbindiges Zentrum

Bei der Betrachtung von vierbindigen Zentren in Liganden, die mit schwefelhaltigen Haftenheiten auf Gold adsorbieren können, trifft man zwangsläufig auf zinnorganische Verbindungen.

Analog zu den in Kapitel 2.3.1 gezeigten Tris(methylthio)organylsilane wurden Tris(methylthio)organylstannane (**11a**, **11b**) von Morales et al. dargestellt⁵³. In dieser Publikation werden diverse tripodale Liganden, gebunden in Molybdän- und Wolframkomplexen (als Metall-Carbonyl-Fragmente), verglichen. Eine große Anzahl von Verbindungen mit Zinn (IV) als Zentralatom wurde von Das und Mun synthetisiert und charakterisiert⁵⁴. Als Beispiel ist hier das Tris(5-methylthiophen-2-yl)-phenylstannan (**12**) aufgeführt. Als Liganden für SAM-Bildung wurden Organozinnverbindungen bisher nicht angewandt.

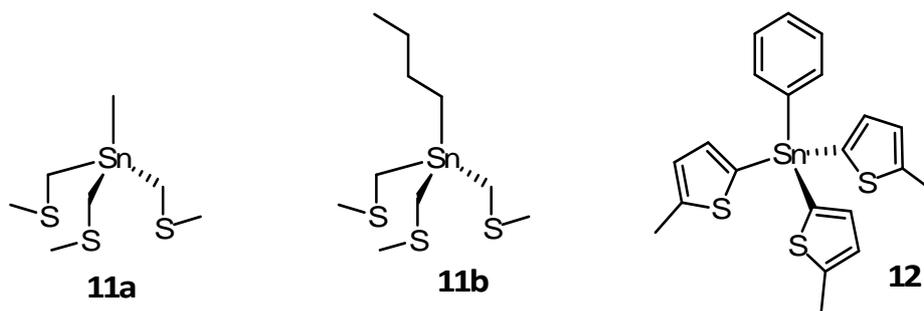


Abb. 2.10: Tripodalen Liganden mit Zinn im Zentrum

2.3.3 Kohlenstoff als vierbindiges Zentrum

Einige strukturell relativ einfach aufgebaute Liganden mit drei Thiolgruppen als Haftenheiten wurden von Lee et al. beschrieben²⁷. Es wurden Unterschiede in der SAM-Bildung mit Mono-, Di- und Trithiolen gefunden, die mittels XPS analysiert wurden. Es zeigte sich, dass die tripodalen Liganden SAMs in einer geringeren Packungsdichte (bezogen auf die Alkylgruppen) bilden und durch den Obeflächenchelateneffekt stabilere Monolagen entstehen. Die geringere Packungsdichte erklärt sich durch den größeren Radius, den die Haftenheiten

ausbilden. Im Vergleich zu Alkanthiolen mit einem Verhältnis von 1:1 (Hafteneinheit : funktionelle Einheit) liegt bei den Trithiolen ein Verhältnis von 3:1 vor. Die Oberflächenbedeckung hinsichtlich der Schwefelatome ist im Falle der Trithiole jedoch höher, was durch einen größeren Abstand der funktionellen Einheiten (den Alkylgruppen) gegeben ist. Diese treten weniger stark in Wechselwirkung miteinander, was eine größere Packungsdichte der Schwefelatome bewirkt. In Abb. 2.11 ist modellhaft die freie Drehbarkeit der Alkylgruppen dargestellt.

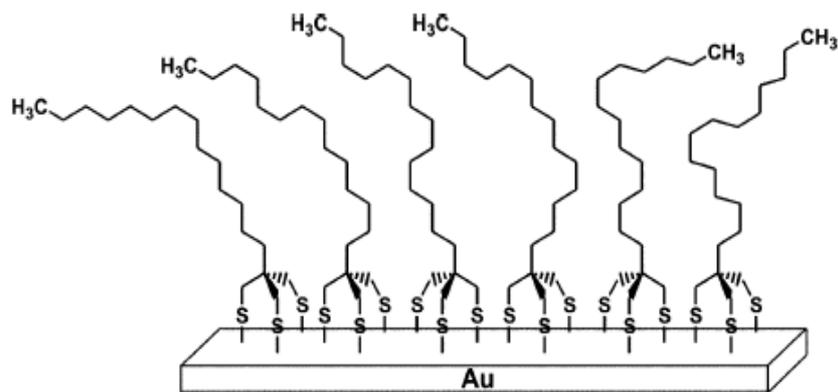


Abb. 2.11: Tripodale Liganden nach Lee und die Möglichkeiten der freien Drehbarkeit

Einen interessanten Molekülaufbau realisierten Reinhoudt et al. mit drei langkettigen Dialkylsulfiden als Hafteneinheiten²⁹. In dieser Publikation wurde die Anbindung an Gold-Nanopartikel untersucht und festgestellt, dass sich die Nanopartikel dadurch stabilisieren lassen, weil eine Monolage Dialkylsulfide (zumindest kurzzeitig) durch sterische repulsive Wechselwirkungen wie eine Schutzschicht wirkt.

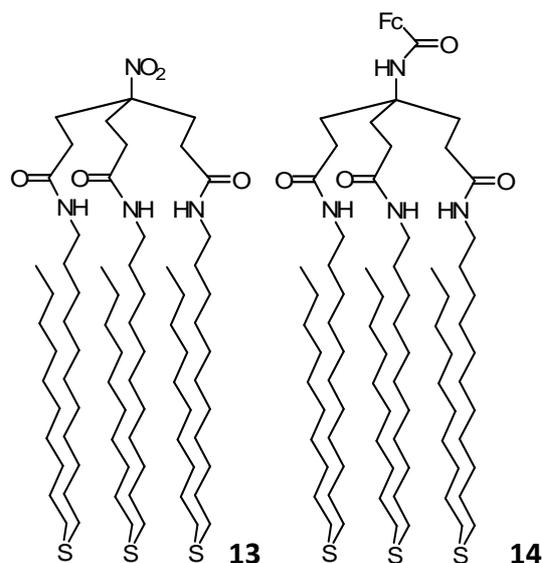


Abb. 2.12: Tripodale Dialkylsulfide nach Reinhoudt et al.

Ein Ansatz, der in dieser Dissertation in Kapitel 3 noch weiter besprochen wird, wurde von Matsumoto et al. synthetisch durchgeführt⁵⁵. Matsumoto zeigt ein der Verbindung **12** ähnliches tripodales System mit Thiophen-Gruppen, die als Haftenheiten durchaus in Frage kommen. Es handelt sich bei der Arbeit von Matsumoto allerdings um einen rein synthetischen Ansatz, ohne den Anspruch, die tripodale Verbindung auf ihr Bindungsverhalten gegenüber Gold zu überprüfen.

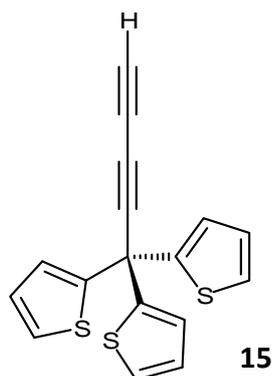


Abb. 2.13: Verbindung nach Matsumoto et al., die als tripodaler Ligand geeignet wäre

Keana et al. synthetisierten symmetrische Verbindungen mit rigiden, linearen Spacern (Phenylacetyleneinheiten) und heterocyclischen Disulfiden ([1,2,5]-Dithiazepane) als Haftenheiten^{56,57}. Hier sollten die Verbindungen an Gold-beschichtete AFM-Spitzen angebunden werden.

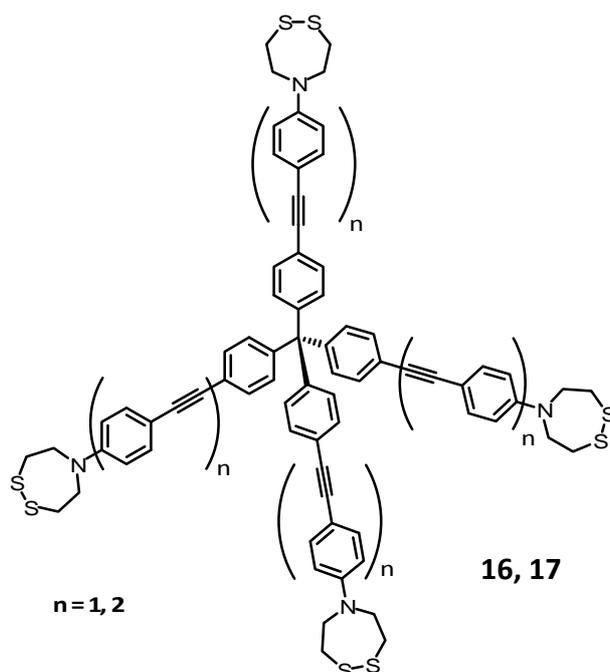


Abb. 2.14: Tripodale Dialkyldisulfide nach Keana et al.

2.3.4 Bor als vierbindiges Zentrum

Im Falle von Bor als vierbindigem Zentrum handelt es sich bei diesen Adsorbatspezies notwendigerweise um ein BR_4^- -Ion, welches mit einem Gegenion auftreten muss. Riordan und Rheingold haben solche tripodalen Liganden vorgestellt und die koordinationschemischen Aspekte am Beispiel von Cobalt-Komplexen untersucht^{58, 59}.

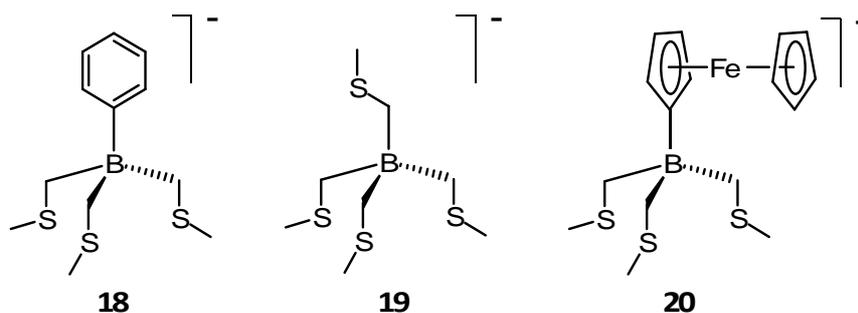


Abb. 2.15: Tripodale Liganden nach Rheingold et al.

Weitere interessante Beispiele für Liganden mit Bor als Zentralatom und Mercaptoimidazolyl-Gruppen wurden von Reglinski et al. und Bailey et al. synthetisiert und charakterisiert^{60, 61}. Allerdings war es nicht Ziel, die Verbindungen auf ihr Verhalten in der SAM-Bildung zu untersuchen.

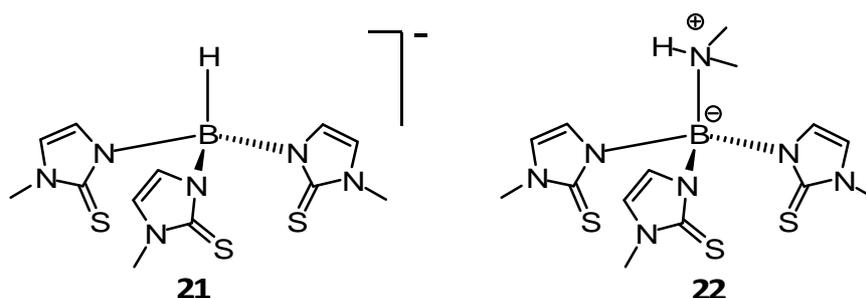


Abb. 2.16: Tripodale Methimazol-Liganden nach Bailey et al.

Die Anbindung über die freien Elektronenpaare des C=S-Schwefels ist hier im Kontext der SAM-Bildung zu erwägen. Dass es durchaus möglich ist, eine Bindung mit Metallen einzugehen, zeigen diverse, mit Edelmetallen dargestellten Komplexe⁶²⁻⁶⁵. Allerdings bildet

sich bei einigen Komplexen eine weitere stabilisierende koordinative Bindung vom Metall zum Boratom, was eine freie Position am Bor erfordert. Somit wäre die Anbindung einer funktionellen Einheit direkt am Zentralatom nicht mehr möglich. Ein bemerkenswerter mehrkerniger Komplex mit Gold wurde von Rabinovich et al. vorgestellt⁶³. Hier spannen die Goldatome eine Ebene auf, womit deutlich wird, dass dieser Typ von Verbindungen hohes Potential besitzt, auf Goldoberflächen anzubinden.

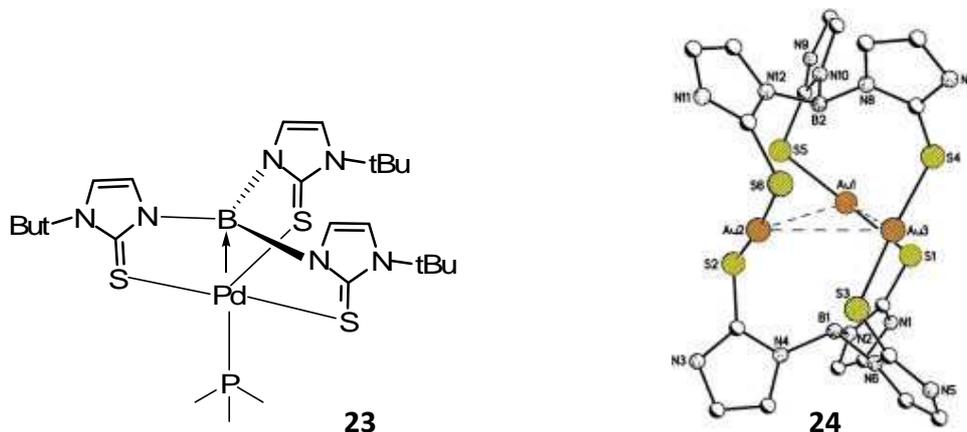


Abb. 2.17: Palladium-Komplex des tripodalen Liganden nach Pang⁶² (links)

Gold-Komplex nach Rabinovich⁶³ (rechts)

2.3.5 Adamantan als vierbindiges Zentrum

Eine auf den ersten Blick ungewöhnliche Atomgruppe mit tetraedrischer Symmetrie, die als vierbindiges Zentrum genutzt werden kann, ist das Gerüst des Adamantans. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten, das Adamantan mit Haftenheiten zu versehen. Erstens in einer Ringebene integriert und zweitens von den Verzweigungsatomen des Kohlenstoffgerüsts abweigend (Abb. 2.18). Beide Varianten wurden von Whitesell et al. synthetisiert⁶⁶; es wurde nachgewiesen, dass beide Vertreter als tripodale Liganden in der SAM-Bildung auf Gold agieren können.

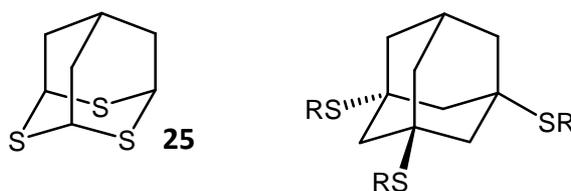


Abb. 2.18: Möglichkeiten, ein Adamantan-Gerüst mit Haftenheiten zu konzipieren

Genauere Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von Bromadamantantrithiol **26** auf Gold wurden von Kitagawa et. al vorgenommen^{67,68}. Eine erste Interpretation der gemessenen STM-Bilder von Kitagawa zeigt das Modell Abb. 2.19.

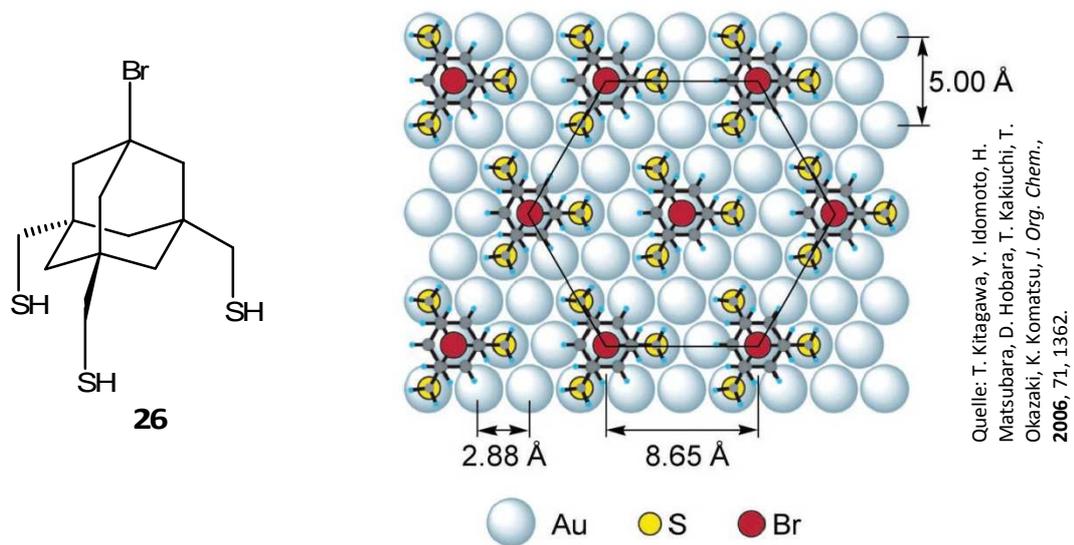


Abb. 2.19: Modellhafte Interpretation der STM-Daten nach Kitagawa et al.

Es wurde beobachtet, dass sich in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen (vor allem in Abhängigkeit der Konzentration der Adsorbat-Lösung) verschiedene hexagonale Strukturen bilden. Hier wird nun auf die Ergebnisse einer SAM-Bildung mit einem Bedeckungsgrad von 2.1 % bezüglich der reinen Gold-Kristalloberfläche eingegangen. Die Interpretation zeigte, dass größere Sechsecke aus jeweils sechs dreigliedrigen Untereinheiten („Trimeren“) aufgebaut werden, wobei die Trimere wiederum als verschiedene Enantiomere auftreten (Abb. 2.20, links und mitte). Weiterhin wird eine stabilisierende S-S-Interaktion zwischen benachbarten Thiolat-Gruppen angenommen (Abb. 2.20, ganz rechts).

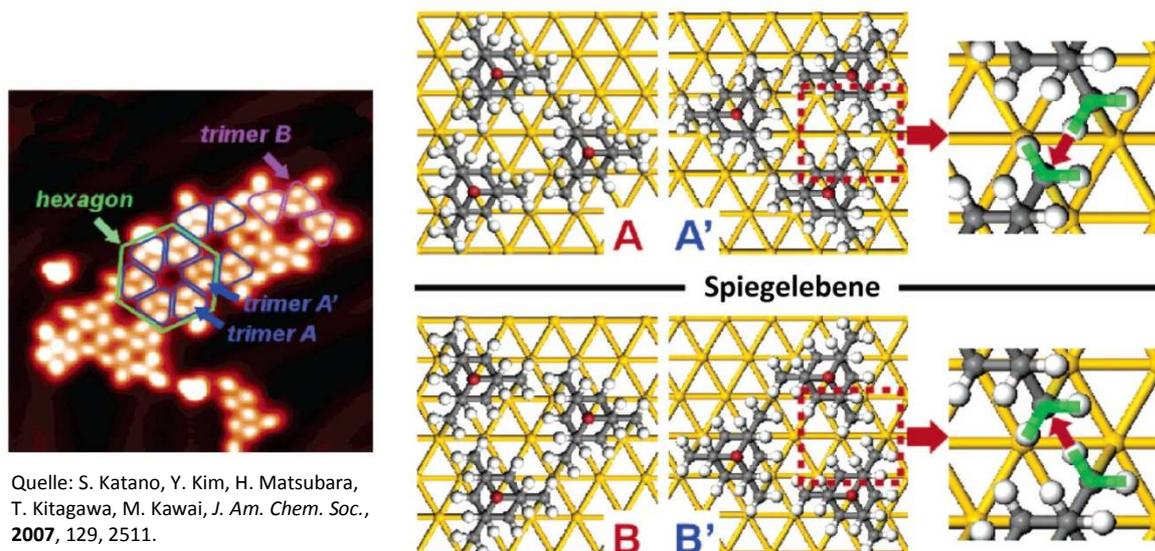


Abb. 2.20: STM-Daten nach Kitagawa et al. und ihre Interpretation

Um die Größenverhältnisse von sterisch anspruchsvollen Liganden zur Oberfläche aufzuzeigen, soll im Folgenden auf die Arbeit von Galoppini et al. eingegangen werden⁶⁹. Hierbei handelt es sich nicht um Schwefel-funktionalisierte Moleküle, aber der Aufbau von Verbindung **27** zeigt einen Liganden mit Adamantylzentrum und einer Phenyleinheit als linearen Spacer. Damit präsentiert sich ein definiertes Modell der in Kapitel 1.4 gezeigten allgemeinen Struktur der Zielverbindungen. Die Betrachtung der aufgespannten Fläche kann helfen, die Bedeckung auf der Goldoberfläche besser zu interpretieren.

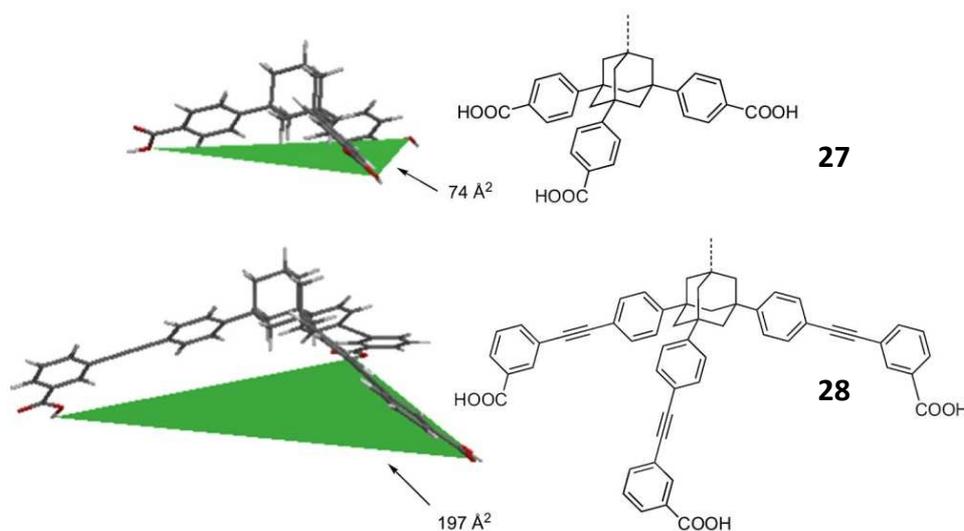


Abb. 2.21: Größenvergleich von Liganden mit verschiedenen langen Spacer-Einheiten

Eindrucksvolle Vertreter der Liganden mit Adamantyl-Zentren wurden von Keana, Takamatsu und Zarwell⁷⁰⁻⁷² realisiert. Bei den Verbindungen **29** und **30** ging es wiederum um die Erforschung der Auswirkungen von AFM-Messungen mit modifizierten AFM-Spitzen.

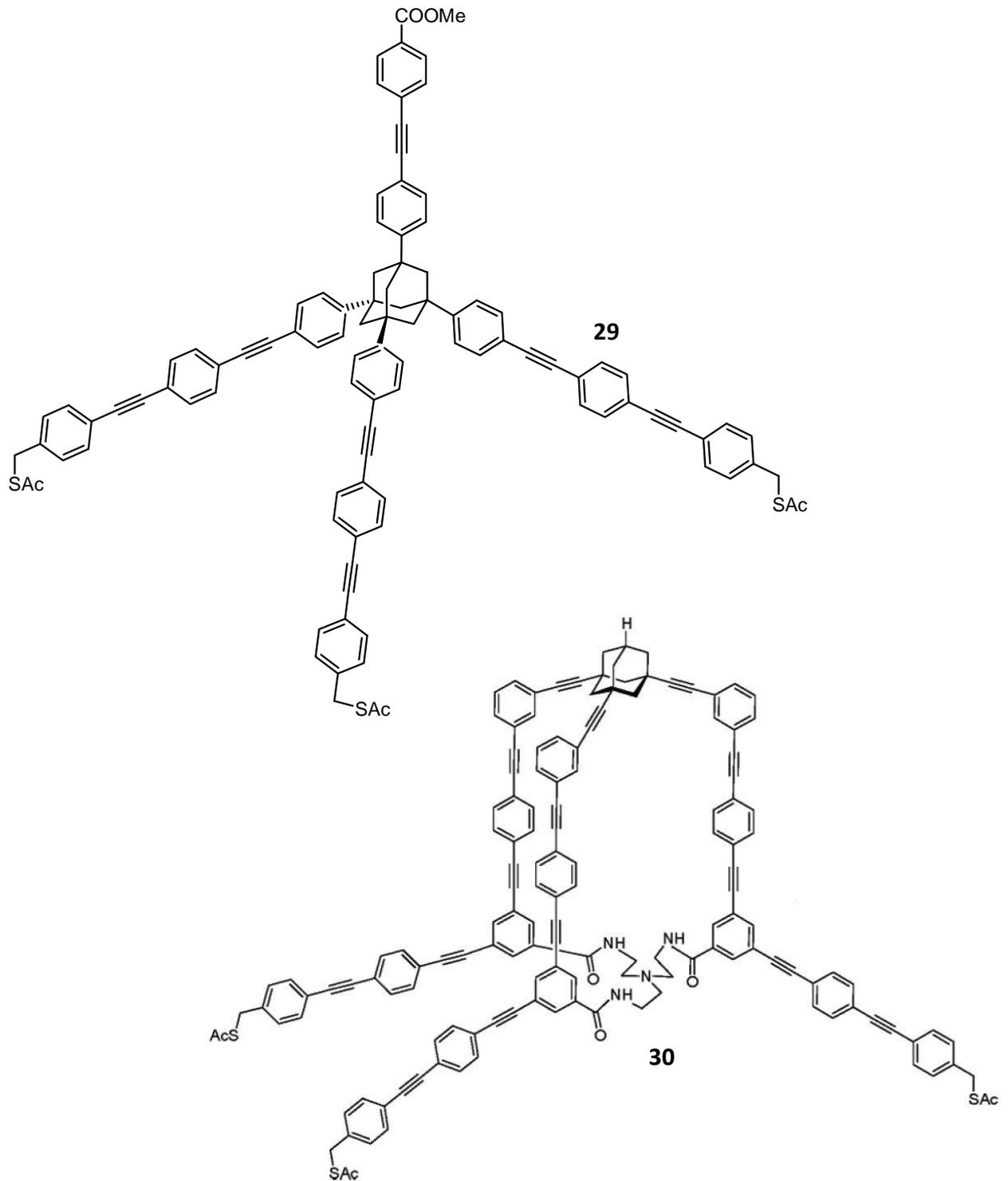


Abb. 2.22: Große Moleküle, vorgestellt von Keana

Im Fall des Azobenzolderivates nach Takamatsu (**31**) wurde die Photoschaltbarkeit auf der modifizierten Oberfläche an Einzelmolekülen untersucht. Zarwell stellt mit Verbindung **32** eine rein synthetische Arbeit vor.

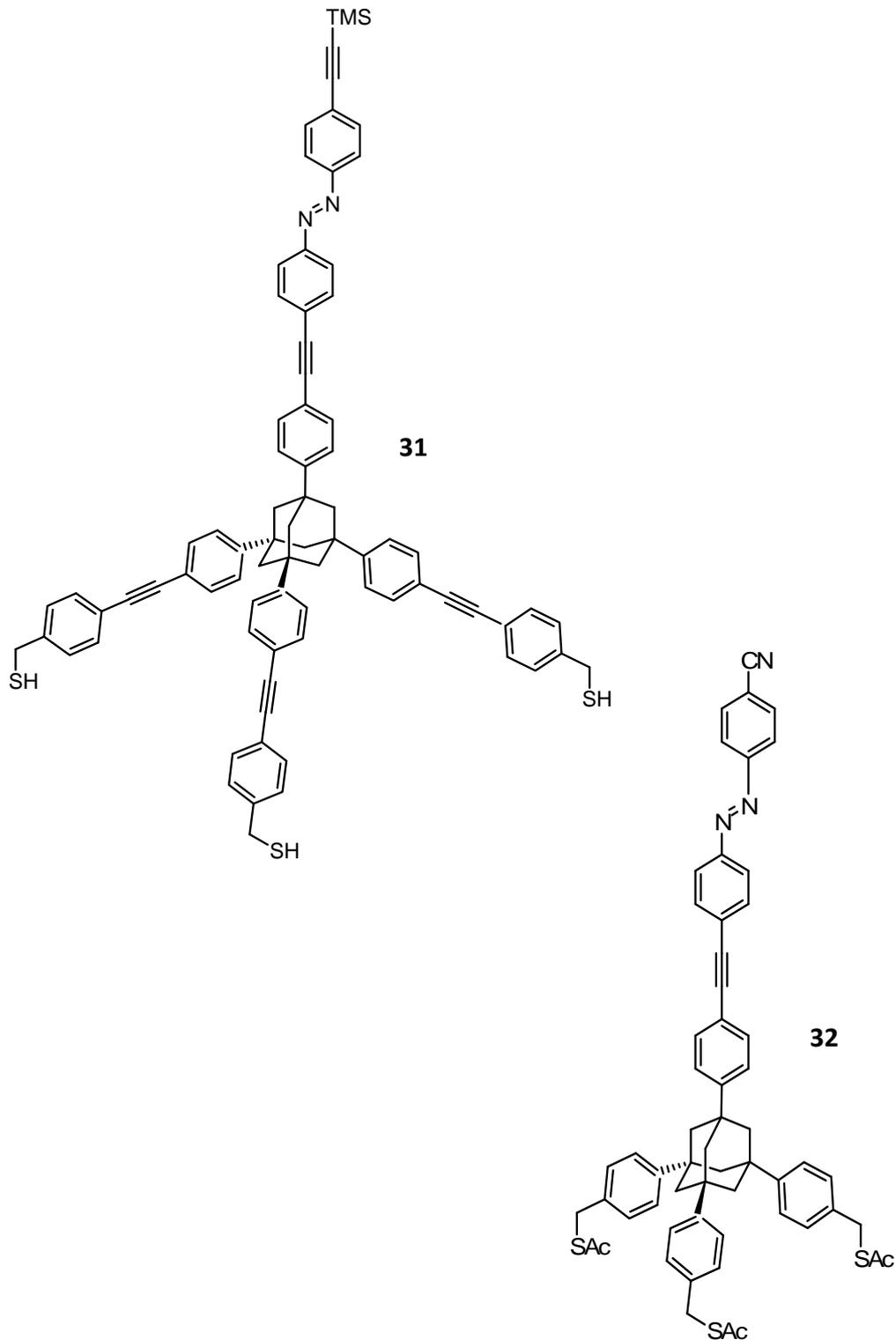


Abb. 2.23: Azo-funktionalisierte Verbindungen nach Takamatsu und Zarwell

2.4 Vier- und mehrzählige Liganden

Es wurden diverse tetrapodale Liganden und Verbindungen mit noch mehr schwefelhaltigen Haftenheiten publiziert. Im Falle der Calixarene ist die verbrückende, zentrale Einheit gleichzeitig die funktionelle Gruppe^{29,73,74} (Abb. 2.25). Eine Anwendung von **32** ist die Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln²⁹. Ein anderer Ansatz verfolgt die Funktionalisierung von Monolagen in der Art, dass die tetrapodalen Liganden **33a** und **33b** in einen bestehenden SAM aus Alkanthiolen eindringen und die Alkanthiole verdrängen sollen⁷³. Die Calixaren-Einheiten, die aus der SAM-Oberfläche herausragen, wurden per AFM im Höhendiagramm nachgewiesen.

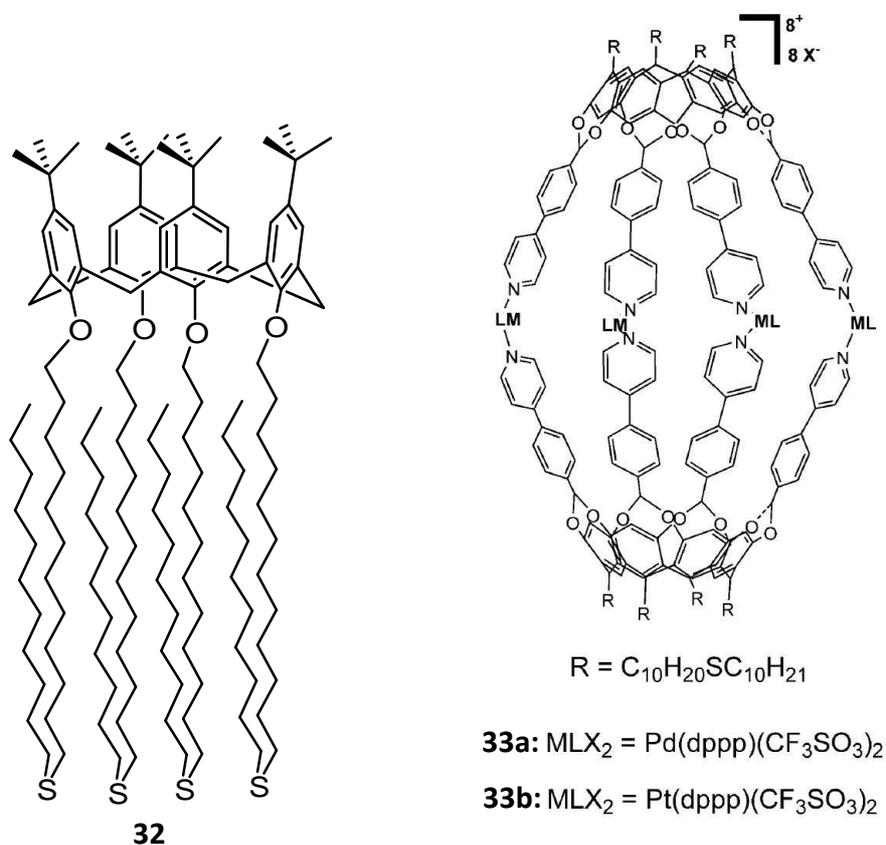


Abb. 2.24: Tetrapodale Liganden nach Reinhoudt^{29,73}

Liganden mit mehr als vier schwefelhaltigen Haftenheiten wurden von Keana et al. vorgestellt^{56, 57} (Abb. 2.25). Im gesamten Molekül **34** sind vier Disulfid-Einheiten enthalten, von denen aus geometrischen Gründen aber nur drei auf einer Goldoberfläche anbinden können. Nach Spaltung der Disulfide bilden sich nun sechs S-Au-Bindungen. Die vierte Disulfidgruppe entspricht einer funktionellen Einheit. Verbindung **35** stellt einen weiteren sechszähligen Liganden dar, der durch Thioacetateinheiten auf Gold binden kann. Beide Liganden wurden wiederum für Messungen an AFM-Spitzen synthetisiert.

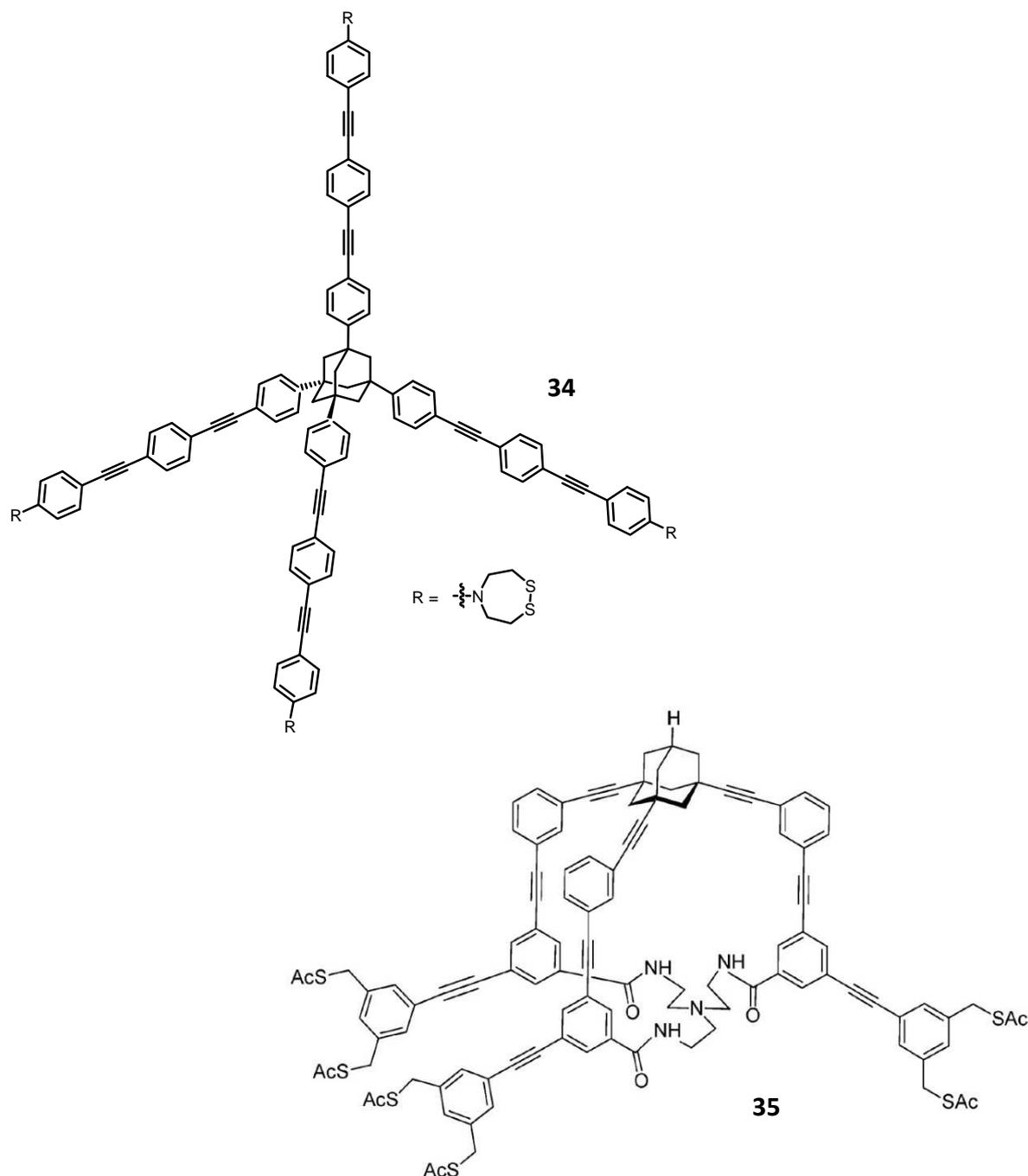


Abb. 2.25: Sterisch anspruchsvolle Verbindungen nach Keana

Als octopodale Moleküle existieren bisher nur Phthalocyanine, die z.B. von Wöhrle und Takahashi dargestellt und untersucht wurden⁷⁵⁻⁷⁷. Phthalocyanine als SAM-bildende Liganden auf Goldoberflächen wurden von Ozoemena publiziert⁷⁸⁻⁸⁰. Allerdings wurden nur elektrochemische Aspekte untersucht und keine weiteren oberflächen-physikalischen Untersuchungen durchgeführt.

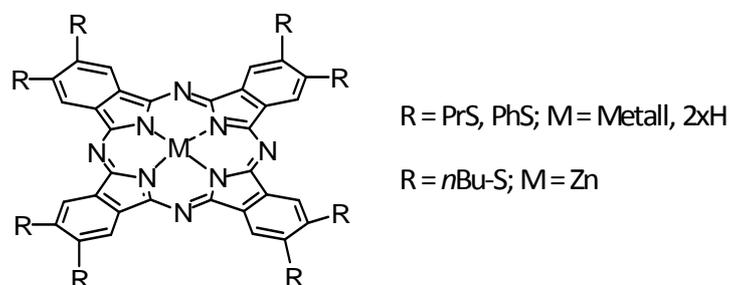


Abb. 2.26: Phthalocyanine als Verbindungen mit acht schwefelhaltigen Gruppen

Das Verhalten von Phthalocyaninen auf Goldsubstraten wurde bisher nur von Lieberman beschrieben⁸¹ und ist momentan Gegenstand der aktuellen Forschung⁸². Nach der Theorie des Oberflächenchelateneffektes ist die Anbindung an das Substrat umso stärker, je mehr Hafteinheiten vorhanden sind. Bei vielen Liganden stellt sich aber die Frage, ob sie durch lange Alkylgruppen als Spacer nicht zu beweglich sind, um geordnete Strukturen bilden zu können. Außerdem können andere Muster in der SAM-Bildung auftreten, wenn laterale Wechselwirkungen durch lange Alkyl-Seitengruppen auftreten oder durch π - π -Stapelwechselwirkungen der Liganden stärkere intramolekulare Bindungen aufgebaut werden⁸³. Das Verhalten der Phthalocyanine ist auch abhängig von den weiteren Gruppen am Metallzentrum. So ändert sich zum Beispiel die Konformation des Makrocyclus (gewölbt vs. planar).

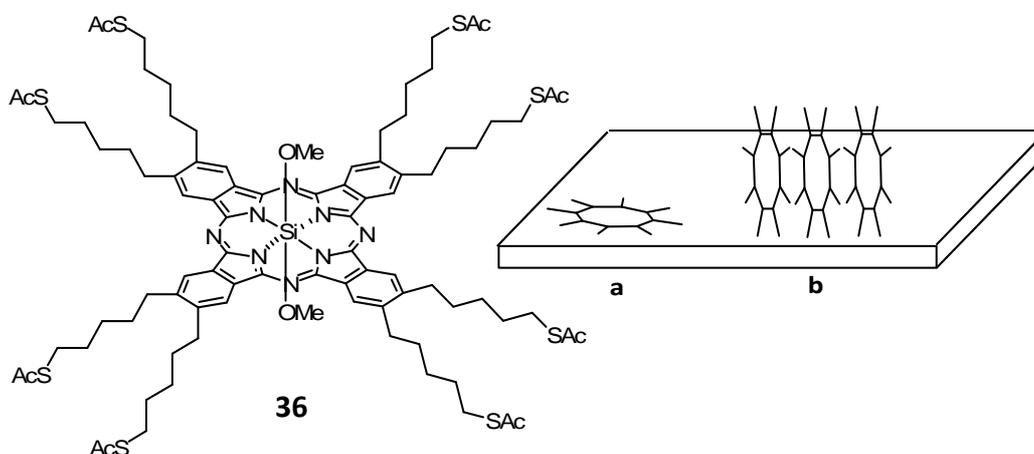


Abb. 2.27: Planare Oberflächenbindung (a) vs. π - π -Stapelwechselwirkungen (b)

2.5 Funktionelle Einheiten

Als funktionelle Einheiten können prinzipiell alle „klassischen“ funktionellen Gruppen der organischen und anorganischen Chemie, je nach gewünschten Eigenschaften, eingesetzt werden (Alkyle, Aromaten, Heteroaromaten, Carbonsäuren, Amine, Amide, Halogene, Nitroverbindungen, Sulfate, Porphyrine u.v.a.m.). In den bisherigen Kapiteln sind z.B. schon Azo-Verbindungen und Calixarene angesprochen worden. Sehr eindrucksvolle Ansätze zeigen die Arbeiten von Tour et al. zur Erzeugung Fulleren-terminierter SAMs⁸⁴.

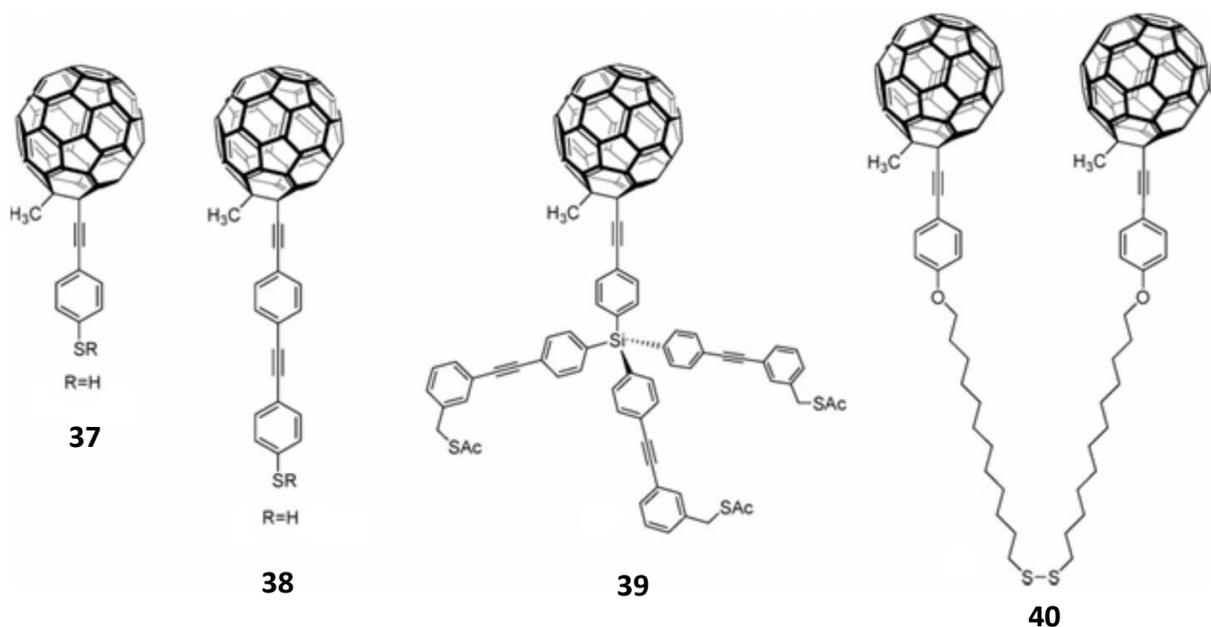


Abb. 2.28: Liganden mit Fullerenen als funktionelle Einheiten nach Tour

Es gibt weitere, umfassende Möglichkeiten, SAMs durch redoxaktive Gruppen zu funktionalisieren. Unter den unzähligen elektronische Anwendungen auf Basis molekularer Materialien soll hier auf Ferrocen eingegangen werden. Das reversible Redoxverhalten von Ferrocen/Ferrocinium ist sehr gut untersucht⁸⁵⁻⁸⁹. Bereits vor fast zwanzig Jahren wurden von Chidsey et al. Ferrocenyl-funktionalisierte Alkylthiole zur SAM-Bildung eingesetzt und ihr Verhalten in Elektronen-Transfer-Prozessen verglichen⁸⁷. Bei solchen Untersuchungen wird das Goldsubstrat, auf dem sich ein SAM bildet, oft direkt als Elektrode eingesetzt.

Von Hussey et al. wurden Ferrocenyl-funktionalisierte Alkylsulfide, -disulfide, und -thiole mit Amiden in der Spacer-Einheit synthetisiert und spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert⁹⁰.

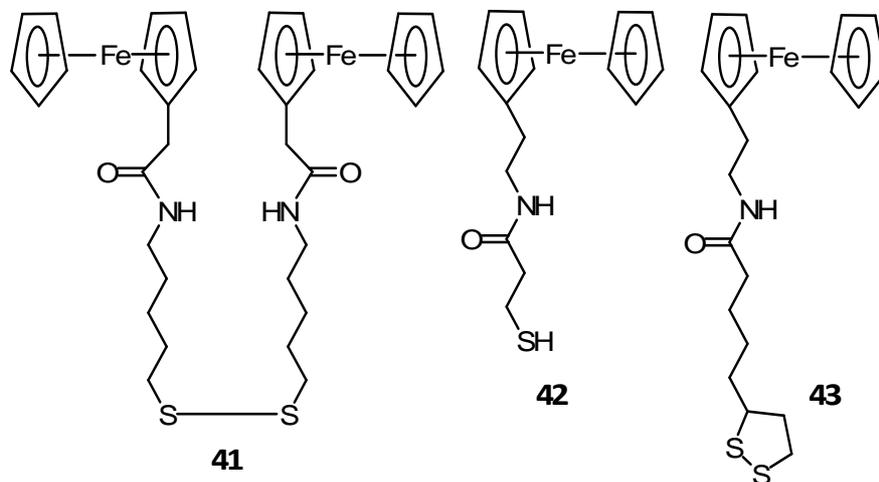


Abb. 2.29: Ferrocenyl-funktionalisierte Liganden nach Hussey

Im Focus der weit vorausblickenden Forschung an Ferrocen-funktionalisierten Monolagen liegt die Speicherung von elektronischen Informationen (molekulare Informationsadressierung) mithilfe der Ferrocen-Funktionalität auf SAMs. Die Entwicklung neuer Speichermedien wurde in der Grundlagenforschung z.B. mit Ferrocenyl- und Porphyrin-funktionalisierten Liganden auf Gold und auch auf Silicium-Substraten begonnen⁹¹.

2.6 Synthesewege zu den Zielverbindungen

Für den Aufbau von linearen, starren Spacereinheiten bieten sich Phenyl- und Ethinylgruppen an, die mit der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Sonogashira zu realisieren sind⁹²⁻⁹⁴. Diese Kreuzkupplung ist eng verwandt mit der *Heck-Reaktion*⁹⁵⁻¹⁰¹ und wird eingesetzt, um Vinyl- oder Arylhalogenide mit terminalen Alkinen zu kuppeln. Der Vorteil dieser Reaktion sind die relativ hohe Ausbeuten von über 95 %.

Um Schwefel-funktionalisierte Einheiten an Arylhalogenide zu kuppeln, gibt es mehrere Methoden. Eine moderne Erweiterung der Palladium-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktion stellen die C-Heteroatom-Kreuzkupplungsreaktionen dar. Unter ihnen hat sich die Variante nach Hartwig-Buchwald etabliert^{102, 103}. Hier soll nun die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit Verbindungen des Typs *Josiphos* als Hilfsligand angeführt werden, die momentan als die aktuellste Errungenschaft auf dem Gebiet der Katalyse angesehen werden kann. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass Edelmetallkatalysatoren durch schwefelhaltige Verbindungen inhibiert werden und somit nur wenig oder keine Umsetzung der Reaktanden erfolgt. Nutzt man allerdings die mit *Josiphos* modifizierte Variante der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung, werden Produkte der C-S-Kupplung mit guten Ausbeuten erhalten. Allgemein liefern Reaktionen mit *Josiphos*-Verbindungen als Ligand Ausbeuten über 90 % und bei entsprechenden enantioselektiven Reaktionen hohe ee-Werte von deutlich über 90 %. Speziell bei der Kupplung von Thiolen mit Halogenaromaten zu Thioethern zeigen Fernandez-Rodriguez, Shen und Hartwig¹⁰⁴ die vielen Möglichkeiten der Katalyse. Der aktive Katalysatorkomplex entsteht aus Pd⁰ (z.B. Pd(dba)₂) oder Pd^{II} (z.B. Pd(OAc)₂) mit *Josiphos* (z.B. *Josiphos* SL-J009-1 ((R)-1-[(S)-2-(Dicyclohexyl-phosphino)-ferrocenyl]ethyl-di-tert-butylphosphin) in DME oder Dioxan unter Luftausschluss. Weiterhin wird ein Alkali-*tert*-Butanolat als Base dem Reaktionsgemisch zugegeben und die Reaktion in einem druckfesten Gefäß bei Siedetemperatur durchgeführt.

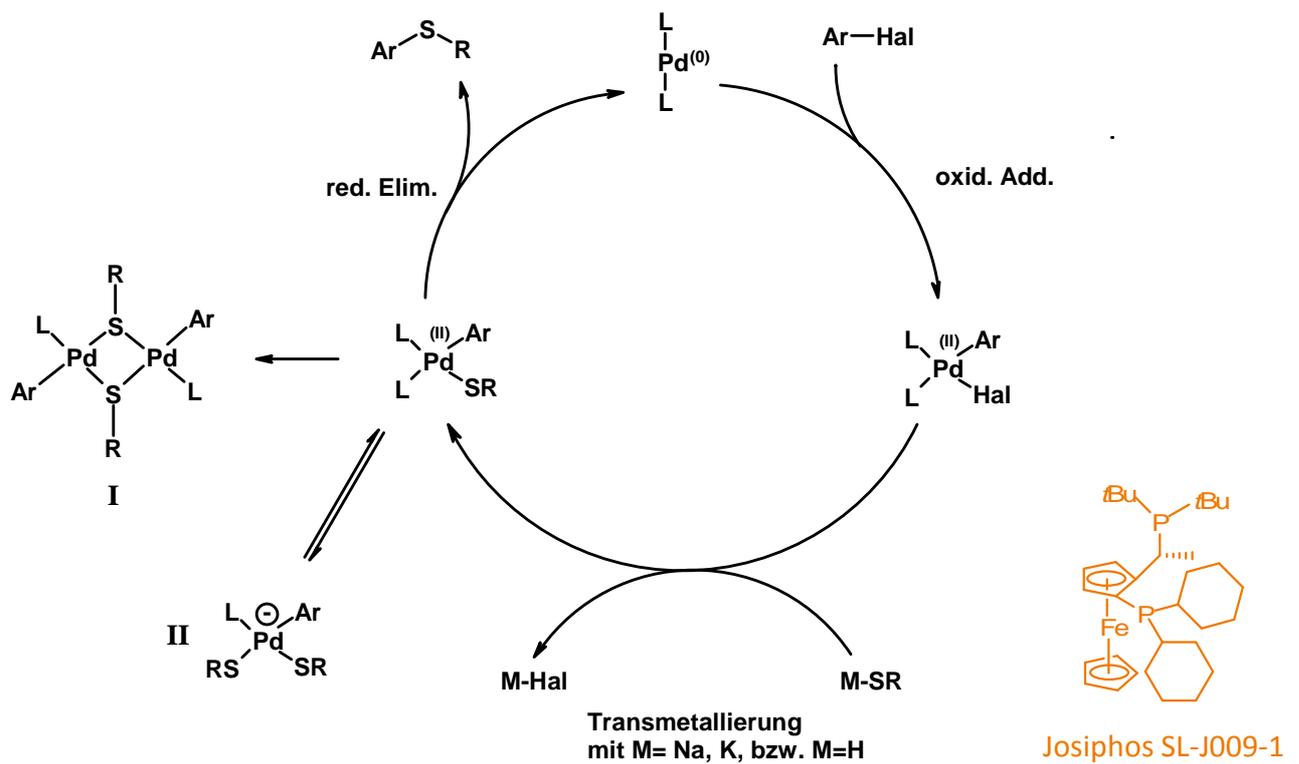


Abb. 2.30: Allgemeiner Mechanismus der Bildung von C-S Bindungen per Palladium-Katalyse

In Abb. 2.30 ist der allgemeine Zyklus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung gezeigt. Die Komplexe I und II bilden sich als unerwünschte Nebenprodukte und verhindern eine erfolgreiche Weiterführung des Katalysezyklus. Durch den Einsatz von Josiphos unterbindet man die Bildung der Nebenprodukte, da es sich am Palladium stärker anbindet. Gleichzeitig werden oxidative Addition und reduktive Eliminierung begünstigt.

2.7. Literatur

- 1 Y. Shon, T. R. Lee, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 8182.
- 2 J.F. Kang, R. Jordan, A. Ulmann, *Langmuir*, **1998**, 14, 3983.
- 3 J.P. Folkers, P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1992**, 8, 1330.
- 4 D. Colin, D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6560.
- 5 R. C. Chambers, H. E. Inman, J. E. Hutchison, *Langmuir*, **2005**, 21, 4615.
- 6 D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 45.
- 7 D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 52.
- 8 H. Ogawa, T. Chihera, K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1365.
- 9 Y.-T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4350.
- 10 S. Onclin, B.J. Ravoo, D.N. Reinhoudt, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 6438.
- 11 W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, T.J. McCarthy, *Langmuir*, **1991**, 15, 3395.
- 12 G. E. Poirier, E.D. Pylant, *Science (Washington, D.C.)*, **1996**, 272, 1145.
- 13 R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4481.
- 14 M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3559.
- 15 L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 437.
- 16 C.D. Bain, J. Evall, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7155.
- 17 C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Science*, **1988**, 240, 62.
- 18 H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1994**, 10, 1825.
- 19 P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7152.
- 20 L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 678.
- 21 A. Ulman, *Thin Films - Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Vol. 24, 1. Auflage, *Academic Press*, San Diego, CA, **1995**.
- 22 A. Ulman, *Chem Rev.*, **1996**, 96, 1533.
- 23 G.E. Poirier, *Chem Rev.*, **1997**, 97, 1117.
- 24 T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surface Science*, **2000**, 458, 34.
- 25 J.K. Whitesell, H.K. Chang, *Science*, **1993**, 261, 73.

- 26 P. Cyganik, M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5960.
- 27 J.-S. Park, A.N. Vo, D. Barriet, Y.-S. Shon, T.R. Lee, *Langmuir*, **2005**, 21, 2902.
- 28 K. Furukawa, K. Ebata, H. Nakashima, Y. Kashimura, K. Torimitsu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9.
- 29 X.M. Li, M.R. de Jong, K. Inoue, S. Shinkai, J. Huskens, D.N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1919.
- 30 H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.
- 31 C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103.
- 32 R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4483.
- 33 J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 7411.
- 34 H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1993**, 9, 1766.
- 35 H. Jian, J.M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 5091.
- 36 L. Wei, K. Padmaja, W.J. Youngblood, A.B. Lysenko, J.S. Lindsay, D.F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1461.
- 37 J.R. Gardner, R. Woods, *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27 (10), 2139.
- 38 C.J. Zhong, M.D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11616.
- 39 J. Noh, T. Murase, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **2005**, 26, 4, 553.
- 40 D.J. Lavrich, S.M. Wetterer, S.L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 3456.
- 41 C.J. Sandroff, D.R. Herschbach, *J. Phys. Chem. B*, **1982**, 86, 3277.
- 42 M.W. Beulen, B.-H. Huisman, P.A. van der Heijden, F.C.J.M. van Veggel, M.G. Simons, E.M.E.F. Biemond, P.J. de Lange, D.N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1996**, 12, 6170.
- 43 C.J. Zhong, R.E. Brush, J. Anderegg, M.D. Porter, *Langmuir*, **1999**, 15, 518.
- 44 H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.
- 45 J. Noh, H.S. Kato, M. Kawai, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 13268.
- 46 J.S. Park, A.C. Smith, T.R. Lee, *Langmuir*, **2004**, 20, 5829.
- 47 Frauke Bretthauer, *Photoschaltbare Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monoschichten auf Gold(111)-Oberflächen, Dissertation*, **2007**.
- 48 P.A. Bertin, D. Georganopoulou, T. Liang, A.L. Eckermann, M. Wunder, M.J. Ahrens, G.F. Blackburn, T.J. Meade, *Langmuir*, **2008**, 24, 9096.
- 49 W.C. Blackwell III, D. Bunich, T.E. Concolino, A.L. Rheingold, D. Rabinovich, *Inorg. Chem. Comm.*, **2000**, 3, 325.

- 50 C. Strohmann, S. Lüdtke, O. Ulbrich, *Organometallics*, **2000**, 19, 4223.
- 51 K. Furukawa, K. Ebata, H. Nakashima, Y. Kashimura, K. Torimitsu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9.
- 52 T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton Trans.*, **2006**, 23, 2767.
- 53 D. Morales, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, *Organometallics*, **2001**, 20, 4517.
- 54 V.G.K. Das, L.K. Mun, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 334, 307.
- 55 K. Matsumoto, H. Nakaminami, M. Sogabe, H. Kurata, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 3049.
- 56 Q. Li, A.V. Rukavishnikov, P.A. Petukhov, T.O. Zaikova, C. Jin, J.F.W. Keana, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 4862.
- 57 Q. Li, C. Jin, P.A. Petukhov, A.V. Rukavishnikov, T.O. Zaikova, A. Phadke, D.H. LaMunyon, M.D. Lee, J.F.W. Keana, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1010.
- 58 P.J. Schebler, C.G. Riordan, I. Guzei, A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 270, 543.
- 59 C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C.G. Riordan, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 749.
- 60 J.F. Ojo, P.A. Slavin, J. Reglinski, M. Garner, M.D. Spicer, A.R. Kennedy, S.J. Teat, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 313, 15.
- 61 P.J. Bailey, D. Lorono-Gonzales, C. McCormack, F. Millican, S. Parsons, R. Pfeifer, P.P. Pinho, F. Rudolphi, A. Sanchez Perucha, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5293.
- 62 K. Pang, S.M. Quan, G. Parkin, *Chem. Comm.*, **2006**, 48, 5015.
- 63 D.V. Patel, K.A. Kreisel, G.P.A. Yap, D. Rabinovich, *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, 9, 748.
- 64 C.A. Dodds, M. Garner, J. Reglinski, M.D. Spicer, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2733.
- 65 D.V. Patel, D.J. Mihalcik, K.A. Kreisel, G.P.A. Yap, L.N. Zakharov, W. Scott Kassel, A.L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.*, **2005**, 2410.
- 66 K.W. Kittredge, M.A. Minton, M. Anne Fox, J.K. Whitesell, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 788.
- 67 T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 1362.
- 68 S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2511.

- 69 S. Thyagarajan, A. Liu, O. Famoyin, M. Lamberto, E. Galoppini, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 7550.
- 70 Q. Li, C. Jin, P.A. Petukhov, A.V. Rukavishnikov, T.O. Zaikova, A. Phadke, D.H. LaMunyon, M.D. Lee, J.F.W. Keana, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1010.
- 71 D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, K. Fukui, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 1968.
- 72 S. Zarwell, K. Rück-Braun, *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 4020.
- 73 E. Menozzi, R. Pinalli, E.A. Speets, B.J. Ravoo, E. Dalcanale, D.N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2199.
- 74 F. Davis, C.J.M. Stirling, *Langmuir*, **1996**, 12, 5365.
- 75 D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *Synthesis*, **1993**, 194.
- 76 H. Eichhorn, D. Wöhrle, D. Pressner, *Liq. Cryst.*, **1997**, 22, 643.
- 77 K. Takahashi, M. Kawashima, Y. Tomita, M. Itoh, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 232, 69.
- 78 K. Ozoemena, P. Westbroek, T. Nyokong, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 529.
- 79 K. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 4035.
- 80 K. Ozoemena, T. Nyokong, P. Westbroek, *Electroanalysis*, **2003**, 14, 1762.
- 81 Z. Li, M. Lieberman, W. Hill, *Langmuir*, **2001**, 17, 4887.
- 82 C. Schirmacher, Arbeitskreis Prof. Dr. Siemeling, unveröffentlichte Ergebnisse, **2008**.
- 83 T. Inabe, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, 5, 3.
- 84 Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13479.
- 85 A. Togni, T. Hayashi (Hrsg.), *Ferrocenes*, Kapitel 7 (P. Zanello), S. 317, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**.
- 86 P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, 1. Auflage, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- 87 C.E.D. Chidsey, C.R. Bertozzi, T.M. Putvinski, A.M. Mujisce, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4301.
- 88 K.M. Roth, J.S. Lindsay, D.F. Boccian, W.G. Kuhr, *Langmuir*, **2002**, 18, 4030.
- 89 K.M. Roth, A.A. Yasseri, Z. Liu, R.B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, W.G. Kuhr, D.F. Boccian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 505.
- 90 R.C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M.C. Leavy, W.E. Cleland, C.L. Hussey, *Langmuir*, **2002**, 18, 4030.
- 91 Z. Liu, A.A. Yasseri, R.S. Loewe, A.B. Lysenko, V.L. Malinovskii, Q. Zhao, S. Surthi, Q. Li, V. Misra, J.S. Lindsay, D.F. Boccian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 5568.

-
- 92 L.A. Agrofoglio, I. Gillaizeau, Y. Saito, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1875.
- 93 K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 50, 4467.
- 94 R.R. Tykwinski, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 1604 / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1566.
- 95 R.F. Heck, H.A. Diek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1133.
- 96 R.F. Heck, *Org. React.*, **1982**, 27, 345.
- 97 A. de Meijere, F.E. Meyer, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2473 / *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, 2379.
- 98 R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, **1985**.
- 99 J.T. Link, *Org. React.*, **2002**, 60, 157.
- 100 I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3009.
- 101 T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. Auflage, **1994**.
- 102 J.F. Hartwig, *Nature* (London, UK), **2008**, 455, 314.
- 103 D.A. Culkin, J.F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 234.
- 104 M.A. Fernandez-Rodriguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7782.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Verlauf der Arbeit wurde versucht, Verbindungen mit der in Abb. 3.1. allgemein dargestellten Struktur aufzubauen.

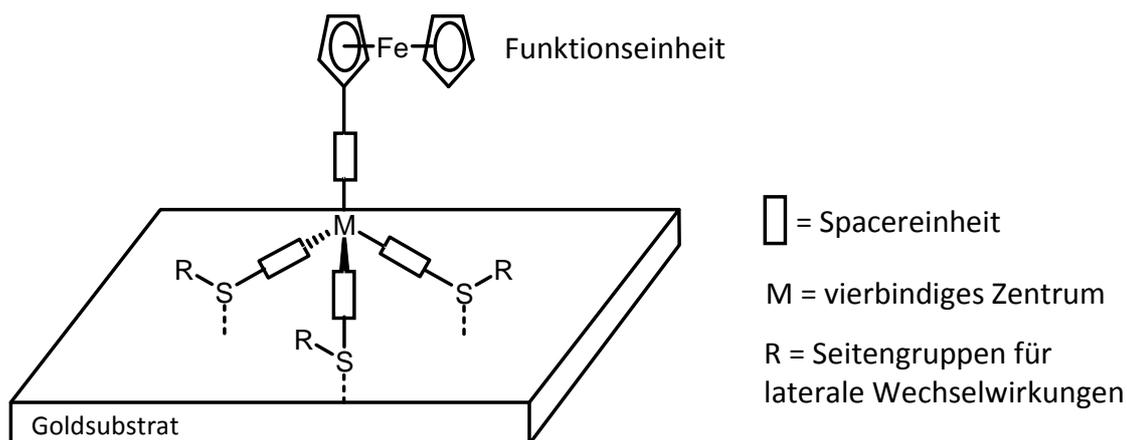
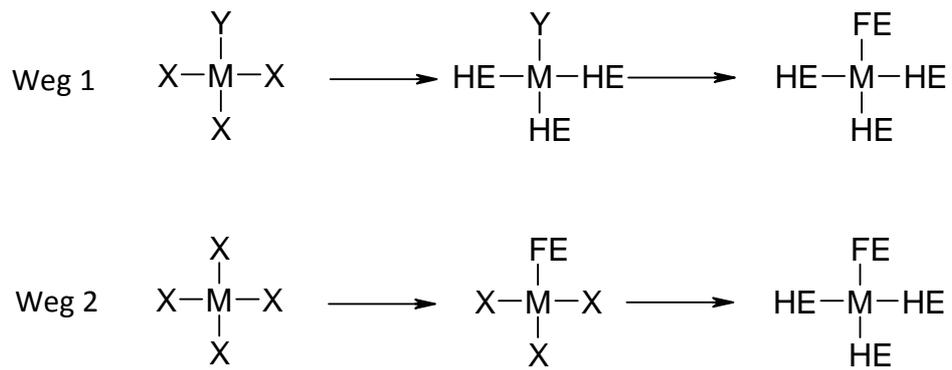


Abb. 3.1: Allgemeines Modell der Zielmoleküle auf Goldsubstrat

Als mögliche Zielverbindungen wurden Liganden mit verschiedenen vierbindigen Zentren, mit verschiedenen Spacereinheiten und verschiedenen Seitengruppen geplant und deren Synthese versucht. Die Ergebnisse der synthetischen Arbeit und der physikalischen Messungen werden in den folgenden Kapiteln aufgezeigt und diskutiert.

Um ein tripodales System mit drei gleichen Gruppen als Hafeinheiten und einer andersgestalteten Gruppe als funktionelle Einheit aufzubauen, wurden zwei unterschiedliche Wege als Synthesestrategien geprüft. Der erste Syntheseweg nutzt als Ausgangsmaterial ein vierbindiges Zentrum, das mit drei gleichen Substituenten versehen ist oder sich versehen lässt, die zu den Hafeinheiten weiter gestaltet werden. Die funktionelle Einheit wird im Anschluss angebracht. Der zweite Weg besteht darin, ein vierfach gleich substituiertes Zentrum selektiv mit einer funktionellen Einheit zu koppeln, um im zweiten Schritt drei gleiche Hafeinheiten anzubringen. Eine schematische Übersicht dazu zeigt Abb. 3.2.



M = vierbindiges Zentrum
X, Y = Verknüpfungsstellen

HE = Haftenheit
FE = funktionelle Einheit

Abb. 3.2: Synthesestrategien

3.1 Liganden mit Silicium als vierbindiges Zentrum

Der erste Synthesepfad, der eine Zielverbindung erbringen sollte, baut auf den Arbeiten von Jian und Tour¹ auf. Abb. 3.3 zeigt eine der literaturbekanntesten und eine der angestrebten neuen Verbindungen.

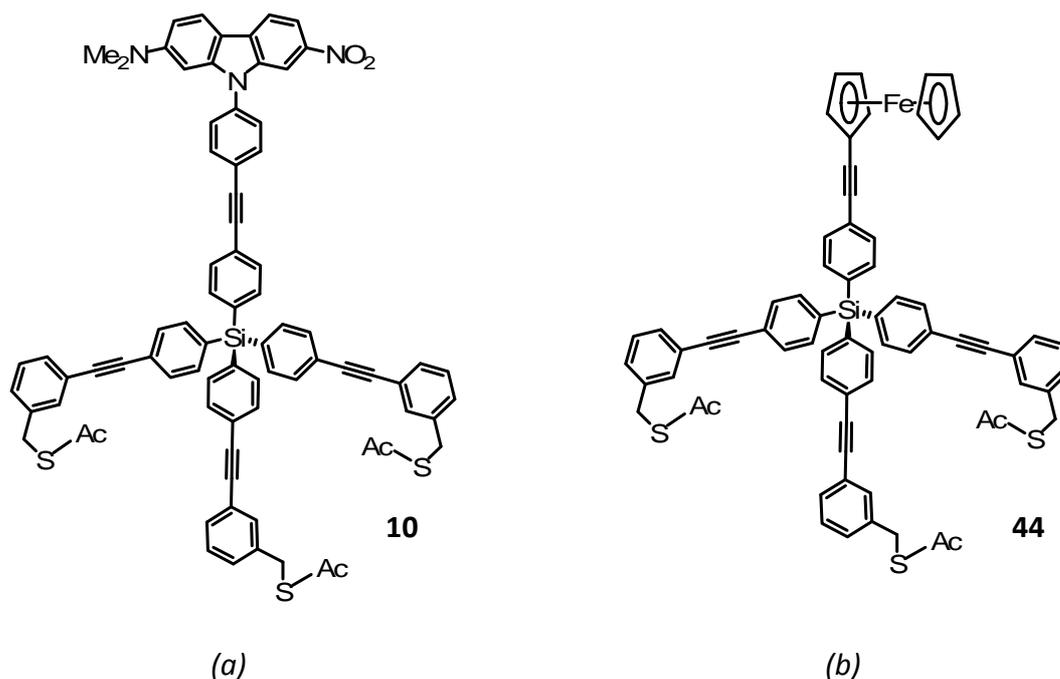


Abb. 3.3: Eine literaturbekannte Verbindungen nach Tour¹ (a),
eine der angestrebten neuen Verbindungen (b)

Es sollte der publizierte Syntheseweg (Abb. 3.4) nachvollzogen werden und letztendlich die redoxfunktionalisierte, terminale Einheit eingesetzt werden.

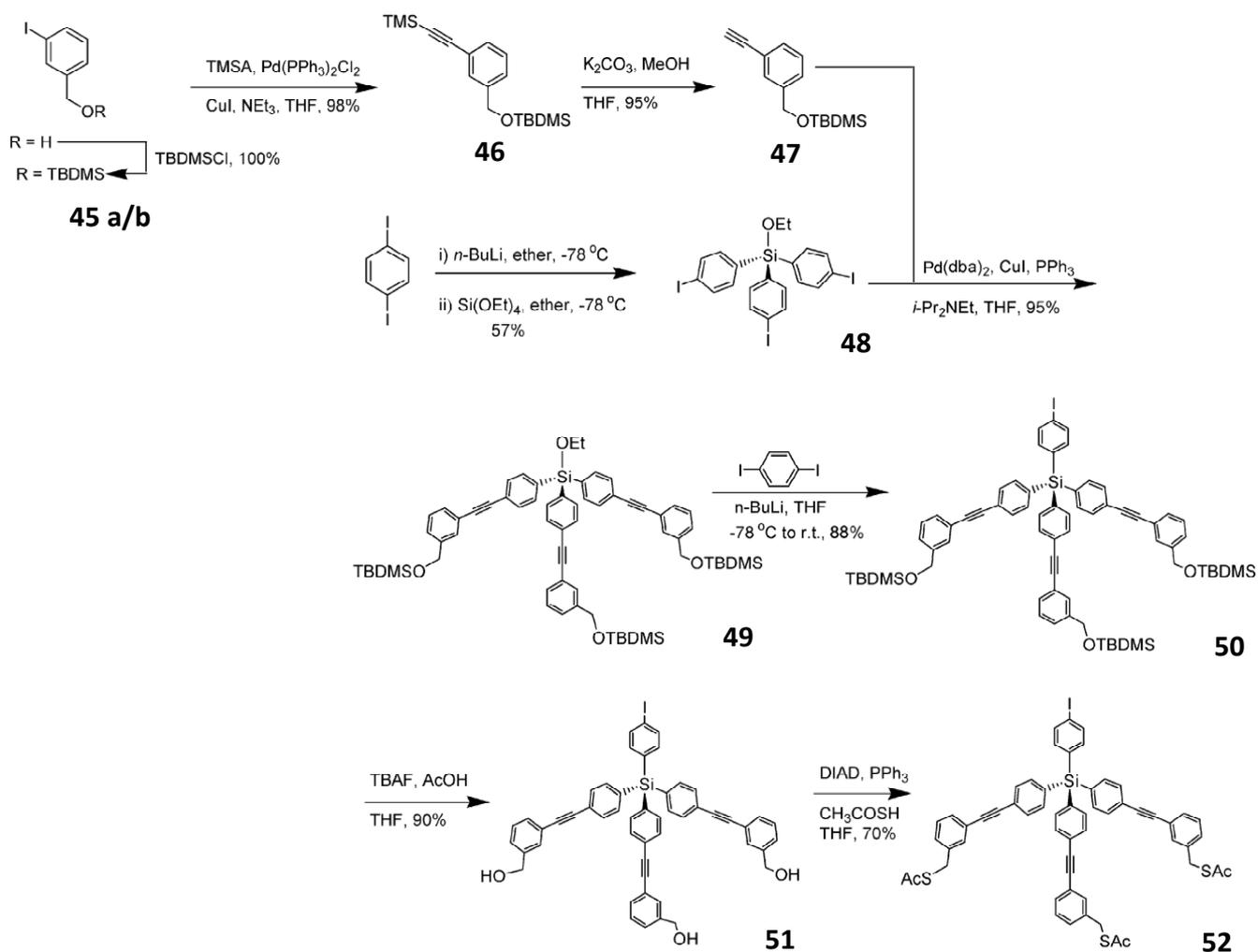


Abb. 3.4: Der Syntheseweg nach Jian und Tour

Die Synthese der Zwischenprodukte **45-49** wurde in den angegebenen Ausbeuten erreicht. Allerdings konnte die Weiterreaktion des Ethoxysilans **49** zu **50** weder in der angegebenen Weise reproduziert, noch analog mit (4-Iod-phenylethynyl)-Ferrocen durchgeführt werden. Auch Variationen der Synthesebedingungen wie Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration des Reaktionsgemisches führten nicht zur erfolgreichen Umsetzung von **49**.

Hier zeigt sich die Problematik des Kompromisses zwischen Reaktivität und Selektivität: für den publizierten Weg entschied man sich für Tetraethylorthosilicat (Si(OEt)₄) als Ausgangsmaterial, das wesentlich weniger reaktiv ist als Siliciumtetrachlorid (SiCl₄). Der

Vorteil bei der Wahl des $\text{Si}(\text{OEt})_4$ als Ausgangsmaterial besteht darin, dass bei der Umsetzung zu **48** nicht sofort alle vier Positionen substituiert werden, sondern nur drei. In der Praxis wird zuerst das Diiodbenzol mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in Lösung (Hexan) monometalliert und dieses Reaktionsgemisch unter starkem Rühren langsam zu $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in Lösung zugetropft. Die Substitution kann nun Schritt für Schritt erfolgen. Bei dem analogen Versuch mit SiCl_4 bildet sich dagegen immer ein Gemisch aus mono-, di-, tri- und hauptsächlich tetra-substituierten Silan. Diese Selektivität ist ein entscheidender Punkt im Syntheseweg, da schließlich eine tripodale Struktur erreicht werden soll. Die erwünschte Symmetrie aus einem vierfach gleich substituiertem Zentrum aufzubauen (Abb. 3.2, Weg 2), ist ungleich schwieriger, als von vornherein ein dreifach substituiertes Zentrum zu konzipieren (Abb. 3.2, Weg 1). Im Nachhinein zeigt sich allerdings der Nachteil: die vierte und letzte Substitution an einer Si-OEt-Bindung ist keine triviale Reaktion. Trotz sorgfältiger präparativer Arbeit und Variation der relevanten Parameter konnte **49** nicht umgesetzt werden. Eine nachträgliche Aktivierung der Ethoxy-Silylgruppe zu Si-H oder Si-Cl war unter Anwesenheit der gegebenen Substituenten nicht möglich. Die theoretische Umwandlung von Si-OEt zu Si-H ist außerdem für die Strategie der Folgechemie fragwürdig, wie Minge et al. beschrieben haben².

3.2 Liganden mit Zinn als vierbindiges Zentrum

Als weiteres vierbindiges Zentrum für die Erstellung eines tripodalen Systems kommt Zinn in Frage, da das Gebiet der Organo-Zinn-Chemie eine große Zahl an Substitutionsmöglichkeiten zulässt. So wurde analog zur Verbindung **44** ein Modell entworfen (Abb. 3.5) und einige Versuche der Synthese einer Zielverbindung unternommen.

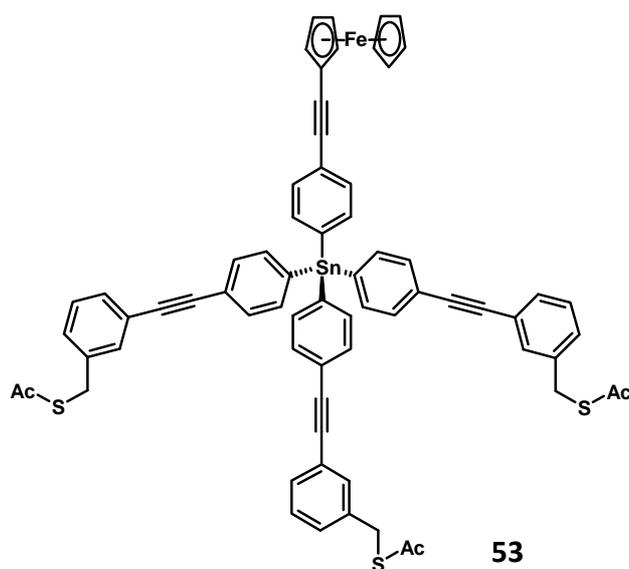
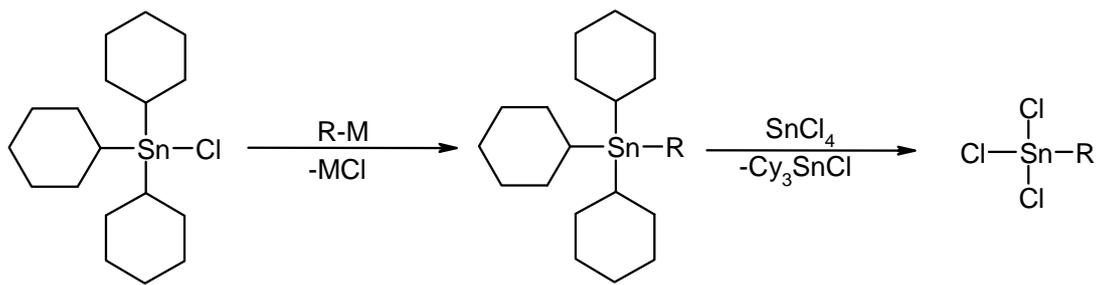


Abb. 3.5: Eine Modellverbindung mit Zinn (IV) als vierbindiges Zentrum

Ein erfolgversprechender Weg wurde von Jousseume et al. publiziert³, der von Tricyclohexylzinnchlorid ausgehend eine Kupplung mit metallierten organischen Gruppen realisiert hat. In einer nachfolgenden Metathese wird ein Trichlorzinnorganyl erhalten, das wiederum für den weiteren Aufbau des tripodalen Systems genutzt werden kann (Abb. 3.6).



R = organischer Rest

R-M = metallierter organischer Rest

Abb. 3.6: Allgemeiner Syntheseweg nach Jousseaume et al.

In der Publikation wird der Einsatz diverser aliphatischer Reste mit unterschiedlichen Ω -ständigen Substituenten beschrieben. Ein aromatischer Vertreter ist 1-Chlor-4-vinylbenzol, das zu Trichlor-(4-vinylphenyl)stannan umgesetzt wurde. Die angegebene Ausbeute von 73 % gab Anlass zur Hoffnung, dass sich der Syntheseweg analog mit (4-Iodo-phenylethynyl)-Ferrocen nachvollziehen lässt und somit die funktionelle Einheit (für die in Abb. 3.2, Weg 1 gezeigte Strategie) realisieren ließe.

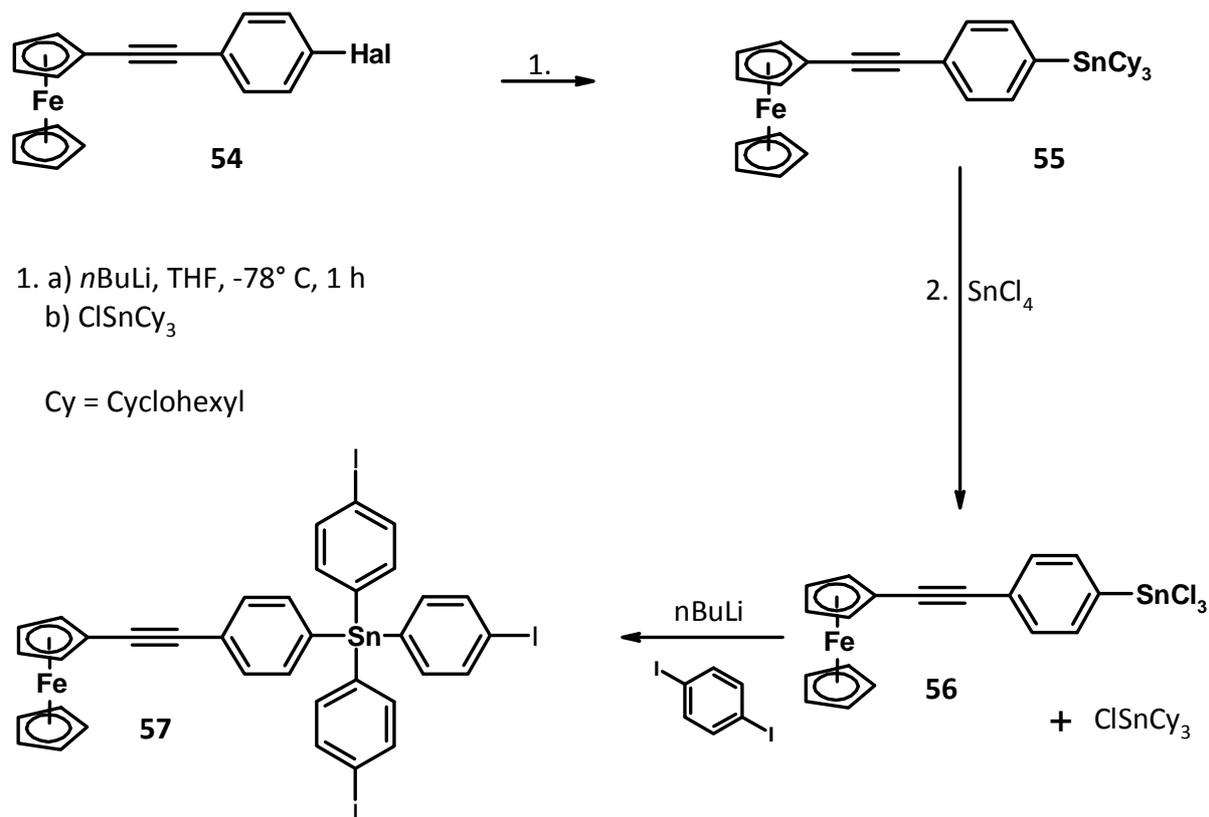


Abb. 3.7: Der geplante Syntheseweg mit (4-Iodo-phenylethynyl)-Ferrocen als Ausgangsverbindung

Trotz einiger Versuche mit variierenden Reaktionsbedingungen, konnte Tricyclohexyl(4-(2-ferrocenyl-ethynyl)phenyl)stannan nur in einer Ausbeute von 6 % isoliert werden. Weiterhin wurde der Versuch unternommen, Verbindung **54** in THF mit Magnesiumspänen umzusetzen (Grignard-Reaktion) und mit ClSnCy_3 im folgenden Reaktionsschritt die Metathesereaktion durchzuführen. Eine NMR-spektroskopische Kontrolle nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zeigte, dass keine Umsetzung zu Verbindung **55** stattgefunden hatte. Der missglückte Schritt ließ sich als die Metathesereaktion identifizieren, da nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Verbindung **54** nicht mehr NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Dass hingegen die Metallierung gelang, zeigte die NMR-spektroskopische Kontrolle durch den Nachweis Phenylethynylferrocen (entspricht **54** mit $\text{Hal} = \text{H}$) als hydrolysiertes Produkt der metallierten Zwischenverbindung.

Auf den ersten Blick fällt eine Erklärung für die schlechte Umsetzung in der Metathesereaktion nicht leicht. Dringt man aber tiefer in die Materie der Zinnchemie ein,

fällt einem auf, dass bei Zinn(IV) als Metallzentrum bis auf eine Ausnahme (s.o.) nur aliphatische Substituenten realisiert wurden. Es erfolgte eine persönliche Rücksprache mit Kollegen vom *HNMR Centre and POSC der Vrije Universiteit Brussel*, die auf dem Gebiet der Zinnchemie anerkannte Experten sind. Das Ergebnis des Gesprächs war, dass die Synthese von Tetraalkylstannen unkompliziert zu bewältigen sei. Es handele sich aber um eine sehr anspruchsvolle, nicht triviale Synthesearbeit, aromatische Gruppen einzuführen. Es handele sich nicht um sterische Gründe, sondern vielmehr darum, dass aromatisch substituierte Intermediate zur sofortigen Weiterreaktion neigen und durch Redoxprozesse wahrscheinlich auch Spezies mit Sn-Sn-Struktur entstehen.

Zwar ist die Synthese von Tetraphenylstannan schon seit den achtziger Jahren bekannt, wurde aber immer auf anderem Wege als dem in Abb. 3.7 gezeigten durchgeführt^{4,5}. Die Reaktionen basieren immer auf der Vorgehensweise nach Weg 1 (Abb. 3.2). So wurden in dieser Arbeit ebenfalls Versuche unternommen, den Aufbau des vierbindigen Zinnzentrums auf diesem Wege zu erreichen. Abb. 3.8 zeigt den geplanten Syntheseweg, der nach diversen Versuchen mit Variationen der Synthesebedingungen 5 % Tetrakis-(4-iod-phenyl)-stannan Ausbeute ergab. Wegen der geringen Ausbeute wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

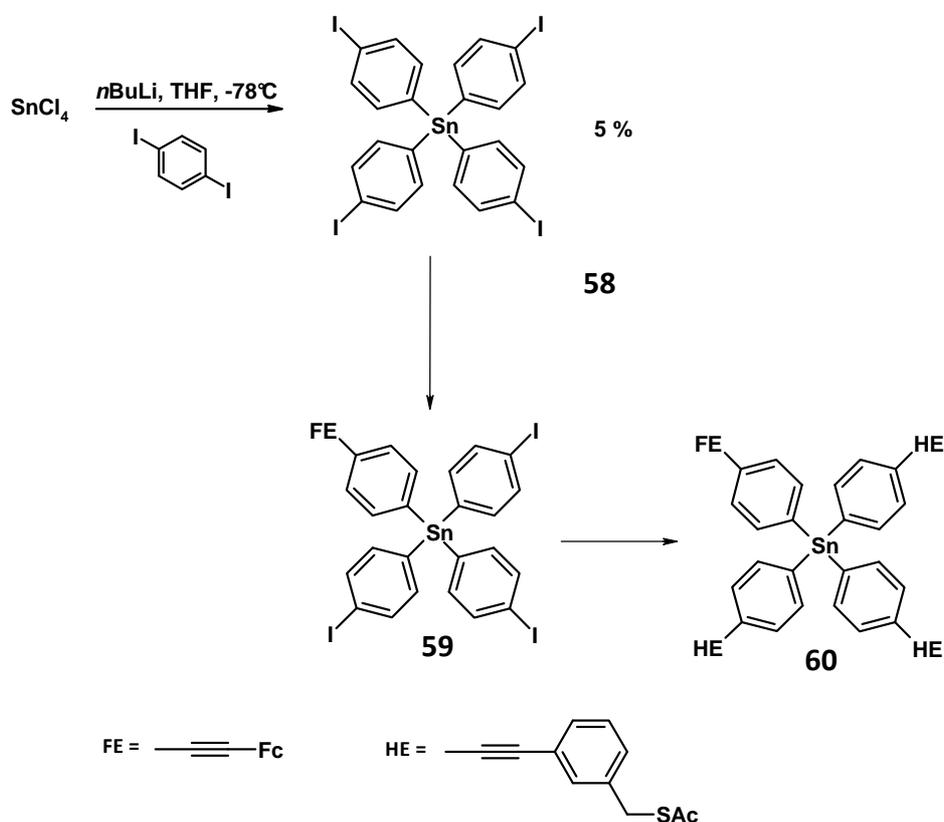


Abb. 3.8: Die geplante Synthesestrategie nach Weg 1

3.4 Liganden mit Kohlenstoff als vierbindiges Zentrum

Die Idee, ein Kohlenstoffzentrum einzusetzen, wurde durch die Arbeit von Matsumoto et al. attraktiv⁶.

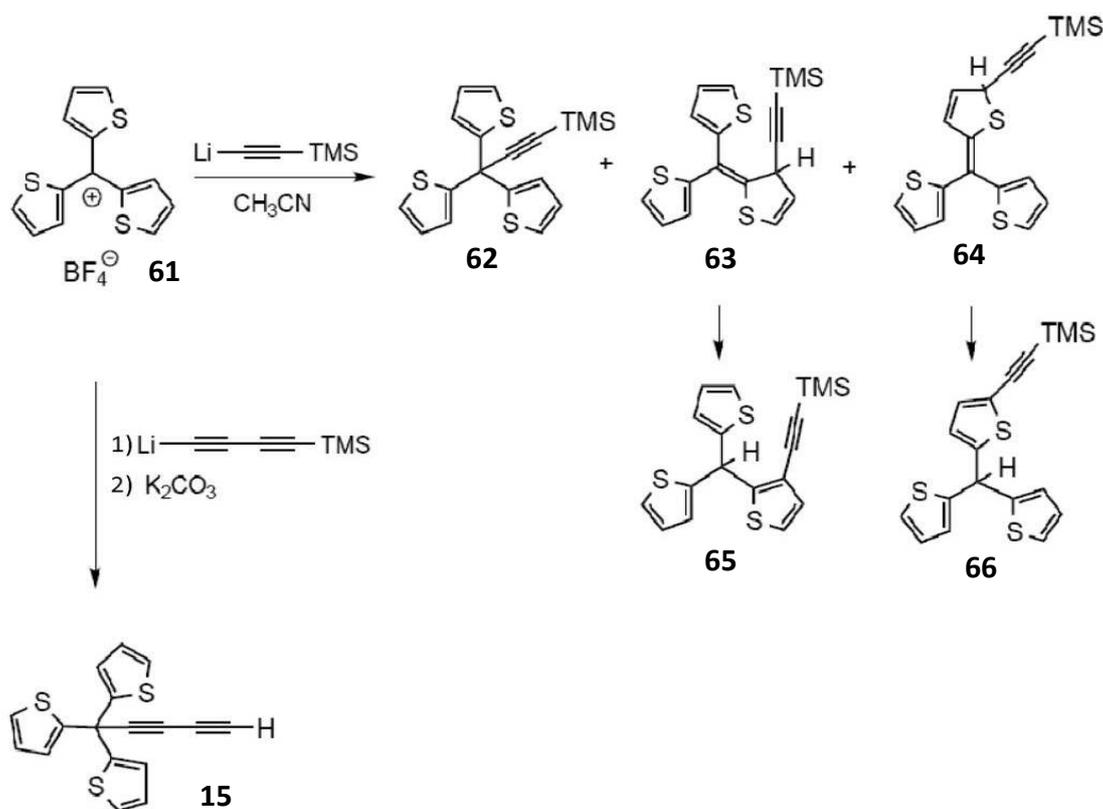


Abb. 3.9: Synthesen nach Matsumoto et al.

Wie in Abb. 3.9 gezeigt, lässt sich aus dem Tri(thiophen-2-yl)methyl-Kation **61** eine Verbindung mit tripodaler Struktur aufbauen, nämlich **15**. Gleichzeitig könnten die drei Thiophenyl-Gruppen als Haftenheiten dienen. Ersetzt man das hier eingesetzte Buta-1,3-diyne-Derivat gegen Ferrocenylacetylid, wäre eine für das Thema dieser Dissertation geeignete Zielverbindung gefunden (Abb. 3.10).

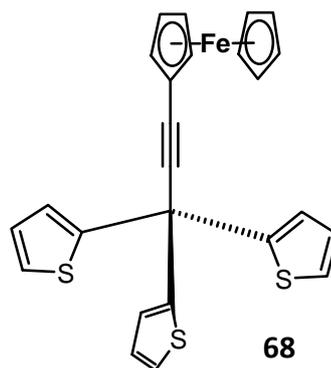


Abb. 3.10: Eine theoretisch mögliche Zielverbindung, aufbauend auf den Arbeiten von Matsumoto et al.

In der Praxis war es nicht möglich, die angestrebte Verbindung zu realisieren, da eine Reihe von Nebenprodukten und Umlagerungen (Abb. 3.9, **62-66**) dem gewünschten Reaktionsschritt entgegensteht. Im Allgemeinen zeigt das Gebiet der Heteroaromaten-Chemie wesentlich mehr Möglichkeiten als das der Aromaten-Chemie. Hier zeigt sich, dass im Gegensatz zu einem Trityl-Kation, das sich durch eine hohe Stabilität auszeichnet, durch Umlagerungen der Ladung und die reaktivere Position C2 des Trithiophenyl-Kations Konkurrenzreaktionen auftreten können. Somit sind die Reaktionsschritte zu Produkt **15** und **62** in der Ausbeute benachteiligt. Die Produkte **15** und **62** wurden von Matsumoto dadurch mit Ausbeuten von maximal 8-12 % erhalten, obwohl, wie in der Publikation beschrieben, die Versuchsbedingungen variiert wurden. Die oben genannten Gründen lassen sich analog auf die versuchte Synthese zu **68** übertragen.

3.5 Liganden mit vierfach funktionalisiertem Adamantan als Zentrum

Eine auf den ersten Blick ungewöhnliche, aber als vierbindiges Zentrum nützliche Struktur stellt das Adamantan-Gerüst dar. Ein Synthesepfad entwickelte sich nach den Arbeiten von Kitagawa et al.⁷, der mit Thiolgruppen funktionalisierte Liganden entwarf, um diese auf ihr Bindungsverhalten auf Goldsubstrat zu untersuchen (Abb. 3.11).

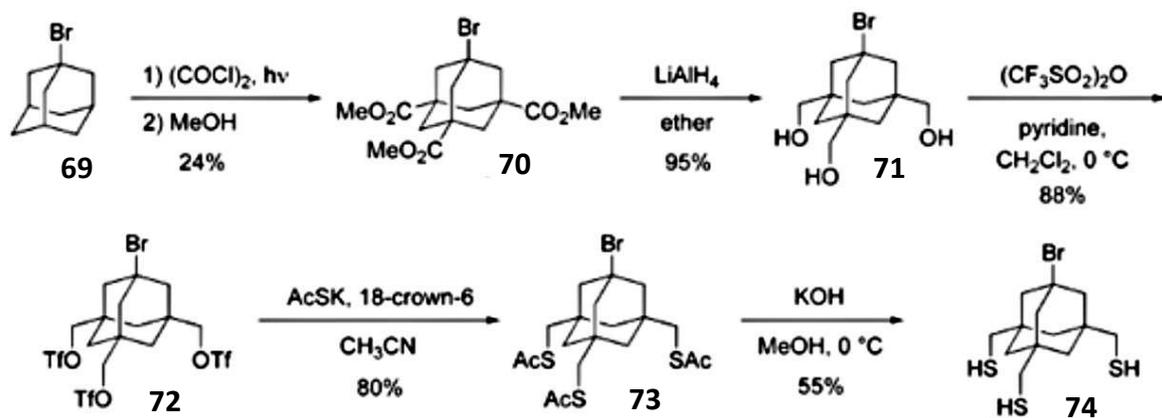


Abb. 3.11: Ausschnitt aus der Synthese nach Kitagawa

Um einen Liganden nach Kitagawa zu modifizieren, sollte der angegebene Weg nachvollzogen werden und an der halogenierten Position von Verbindung **72** mit Ethynylferrocen gekuppelt werden. Allerdings konnte der erste Schritt ausgehend von 1-Bromadamantan zu Verbindung **70** präparativ nicht nachvollzogen werden, da die Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe in der Publikation nicht näher spezifiziert wurde und mit den vorhandenen Geräten offensichtlich nicht die richtige Wellenlänge erzeugt werden konnte.

Ein weiteres erfolgversprechendes Modell wurde von Takamatsu et al. vorgestellt⁸, der neben dem Adamantan-Zentrum auch lineare Spacereinheiten einsetzte (Abb. 3.12).

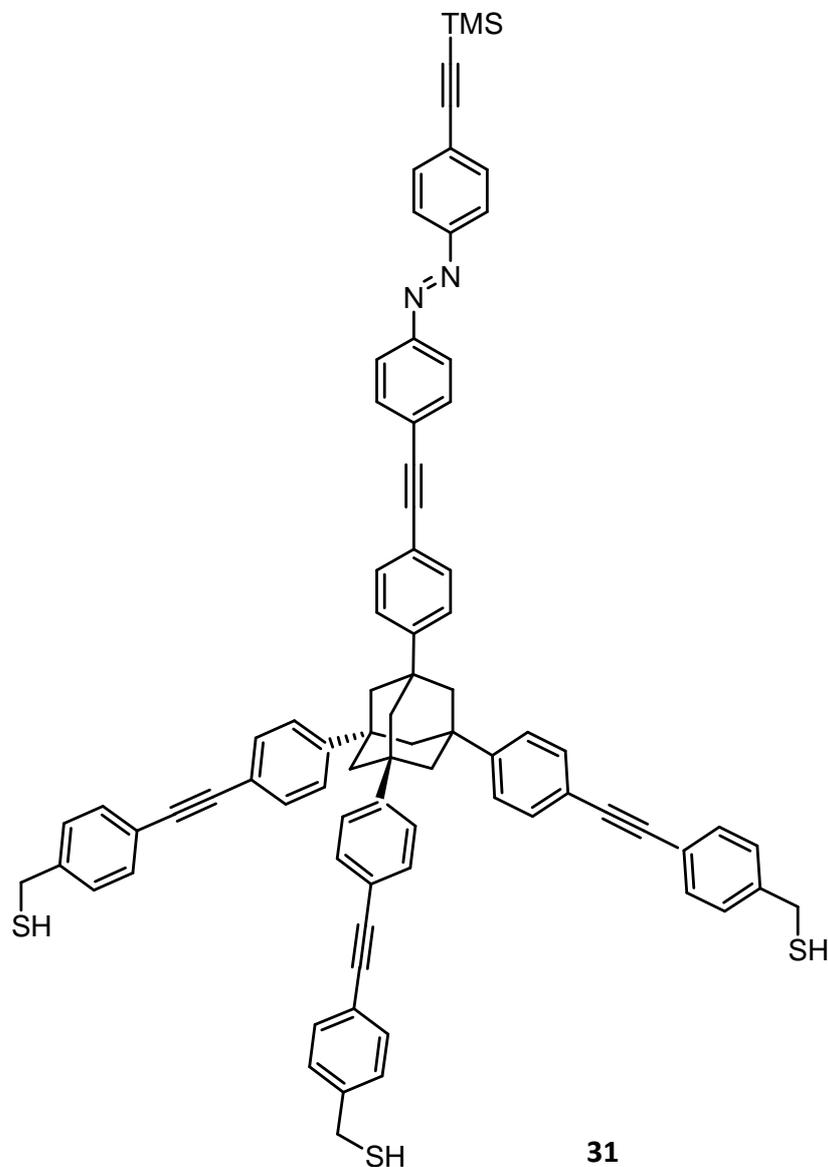


Abb. 3.12: eine von Takamatsu beschriebene Verbindung

Nach diesen Vorbildern wurde nun ein Adamantan-Zentrum aufgebaut und mit funktionellen Einheiten und Hafteinheiten modifiziert. Dazu wurde ausgehend vom 1-Bromadamantan der folgende Syntheseweg eingeschlagen (Abb. 3.13).

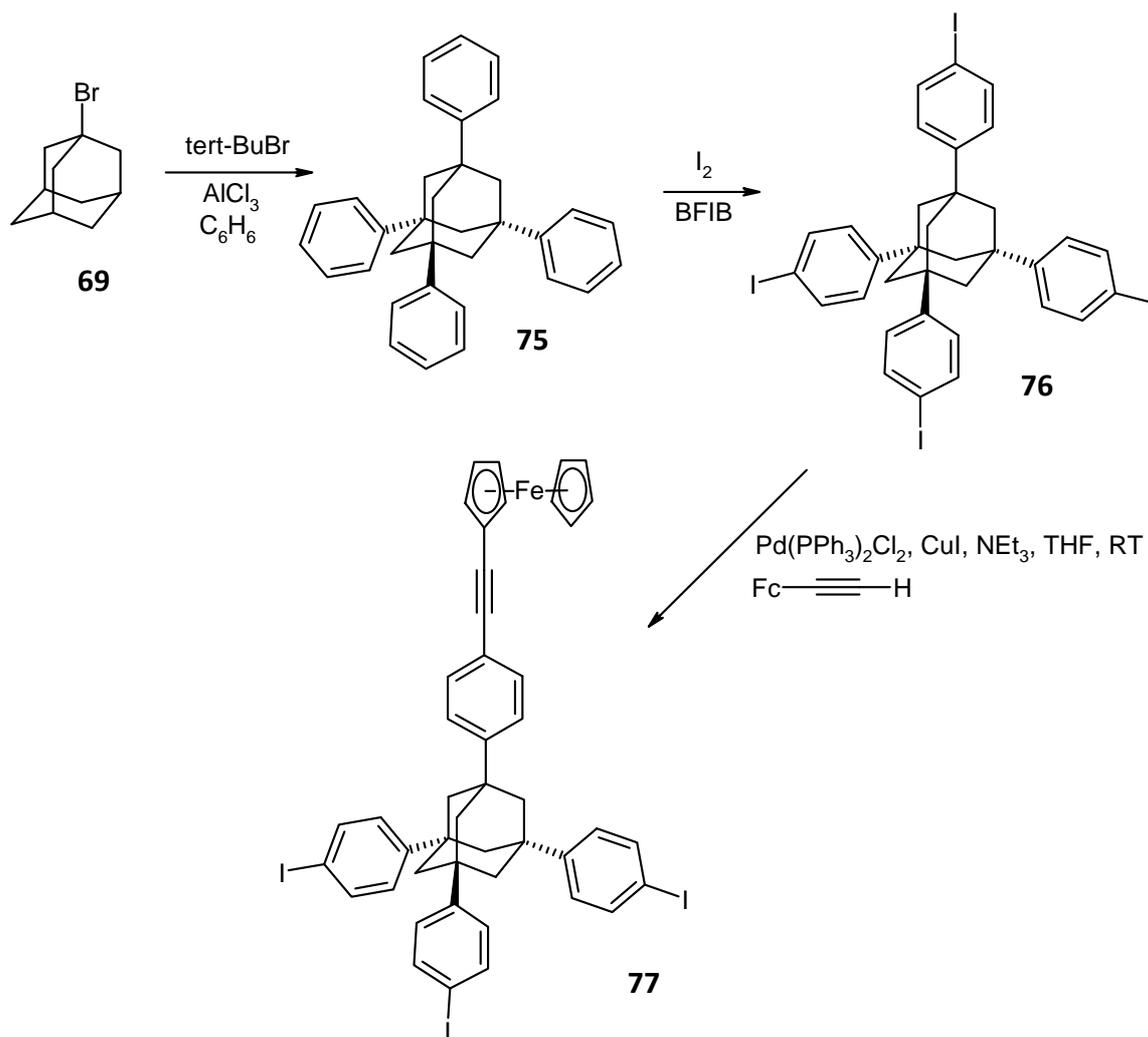


Abb. 3.13: Syntheseweg der Verbindung **77** als Vorstufe zu neuen Liganden

Die Verbindungen 1,3,5,7-Tetraphenyladamantan **75** und 1,3,5,7-Tetrakis(4-iodphenyl)-adamantan **76** waren Literaturbekannt und konnten in den angegebenen Ausbeuten erhalten werden⁹. Die Kupplung mit Ferrocenylacetylid erfolgte mit einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Sonogashira, die ein Gemisch der einfach und zweifach mit Ethinylferrocen gekuppelten Produkte und weitere, nicht näher untersuchte Nebenprodukte ergab. Nach säulenchromatographischer Trennung des Gemisches wurde mit einer Ausbeute von 25 % 1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-iodphenyl)-adamantan **77** erhalten. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigten die erfolgreiche Synthese dieser neuen Verbindung. Es gelang trotz mehrerer Versuchen nicht, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Das Zwischenprodukt **77** konnte im Folgenden mit verschiedenen Hafteinheiten funktionalisiert werden. Dazu wurden verschiedene Alkanthiole an der para-Position der Phenylringe eingeführt.

Somit werden die Zielverbindungen dem eingangs erwähnten Modell (Abb. 3.1) gerecht. Für laterale Wechselwirkungen wurden Phenylgruppen (an der funktionelle Einheit eine Ethinylphenylen-Gruppe) als Spacereinheiten, sowie Alkylseitengruppen eingesetzt. Abb. 3.13 zeigt die erreichten Zielverbindungen mit S-Octyl ($n = 1$), S-Decyl ($n = 3$), und S-Dodecyl ($n = 5$) als Seitenketten.

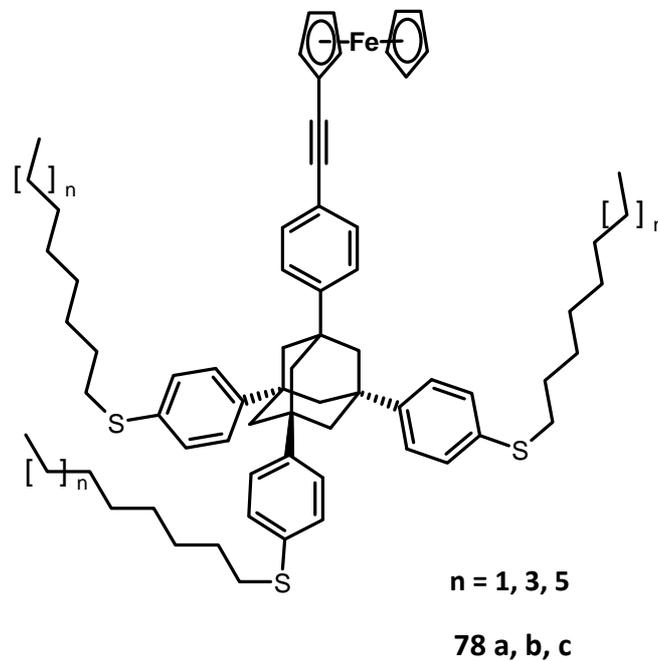


Abb. 3.14: Die erreichten Zielverbindungen

Für die Kupplung der Alkanthiole und weiterer Schwefel-haltiger Substituenten wurden einige Versuche unternommen, die nicht zum Erfolg führten (siehe Tab. 3.1). Dabei handelt es sich um nucleophile Substitutionen an Disulfiden bzw. um nucleophile aromatische Substitutionen an der Iod-phenylen-Gruppe durch Thiolate. Diese bekannten Reaktionstypen waren erfolgversprechend, da Schwefel-Nucleophile prinzipiell gute Nucleophile sind.

schwefelhaltiges Reagenz	Reaktionsbedingungen	erwartete Produktklasse
Me-S-S-Me	<i>n</i> BuLi, THF, -78°C	Thiomethylether
Me-S-S-Me	<i>n</i> BuLi, Toluol, -78°C	Thiomethylether
Dodecyl-SH	K ₂ CO ₃ , CuI, DMSO, RT	Thiododecylether
Dodecyl-SH	Cs ₂ CO ₃ , CuI, DMSO, RT	Thiododecylether
KSAc	K ₂ CO ₃ , CuI, DMSO, RT	Thioacetat

Tab. 3.1: Erfolgreiche Versuche, die Iodphenyl-Position mit einer schwefelhaltigen Gruppe als Haftseinheit zu versehen

Zuletzt wurde erfolgreich die Anbindung von Alkanthiolen mit einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung erreicht (3.15).

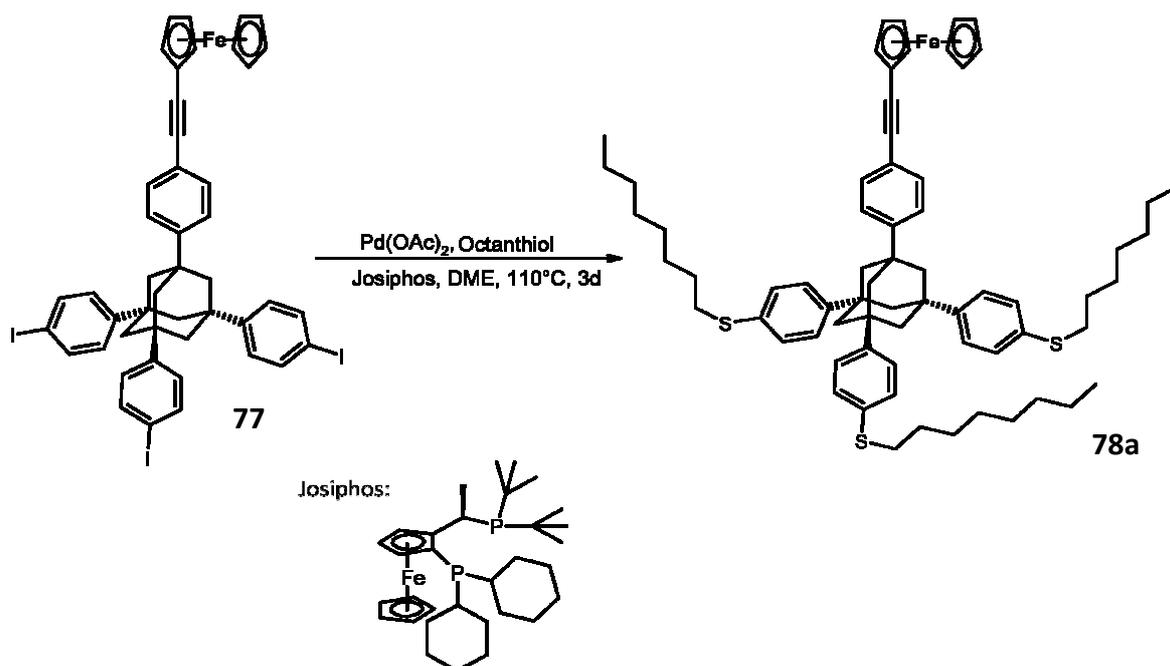


Abb. 3.15: Erfolgreiche Kupplung der Aryl-Octylthioethergruppen

Die neuen Verbindungen **78a**, **78b** und **78c** wurden als orangefarbene ölig-zähflüssige Substanzen in Ausbeuten um 90 % erhalten. Um Reste von Thiolen chemisorptiv zu entfernen, wurden alle neuen Verbindungen in Lösung (Dichlormethan) über Silberpulver filtriert. Im Zeitrahmen der Dissertation war es auch nach mehreren Versuchen der Umkristallisation nicht möglich, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Die neuen Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Alkyl-Seitenkette Signale zwischen 0.87 und 2.90 ppm, was im Bereich des Erwarteten liegt. Der Shift ins tiefe Feld bei 2.90 ppm ist durch die abschirmende Wirkung des direkt benachbarten Schwefels zu erklären. Das breite Singulett bei 2.11 ppm ist den Adamantyl-Protonen zuzuordnen, die durch die verschiedenen Substituenten eigentlich zwei Singuletts im Verhältnis 3:1 der Flächenintegrale ergeben sollten. Aber dadurch, dass die direkt benachbarten Phenylgruppen erst im fünften Folgeatom variieren, nimmt der kernmagnetische Einfluss der entfernten Atome stark ab. Dementsprechend liegen die beiden Signale so dicht nebeneinander, dass sie mit dem genutzten Messgerät nicht aufgelöst werden konnten. Chemische Verschiebungen der Signale der Ferrocen-Protonen liegen mit 4.25 und 4.50 ppm ebenfalls im vermuteten Bereich, der im Vergleich mit der Zwischenverbindung **77** bzw. Ferrocenylacetylid nur wenig abweicht, da die Substituenten durch die größere Entfernung wiederum kaum Einfluss nehmen. Bei den Phenylprotonen zeigen sich hingegen eindeutig unterscheidbare Signale im Bereich von 7.31 bis 7.46 ppm, da die Substituenten direkt an den aromatischen Gruppen (S-Alkyl vs. $\text{C}\equiv\text{C}$ -Fc) unterschiedliche Verschiebungen bewirken.

Die angefertigten ^{13}C -NMR-Spektren wiesen ebenfalls alle erwarteten Signale auf, und die Analyse wurde komplettiert durch hochaufgelöste Massenspektrometrie, die Molekülmassenpeaks mit einer Genauigkeit von 0.10, 0.72 und 1.48 ppm hervorbrachte. Die gemessenen Isotopenverteilungsmuster entsprachen den berechneten.

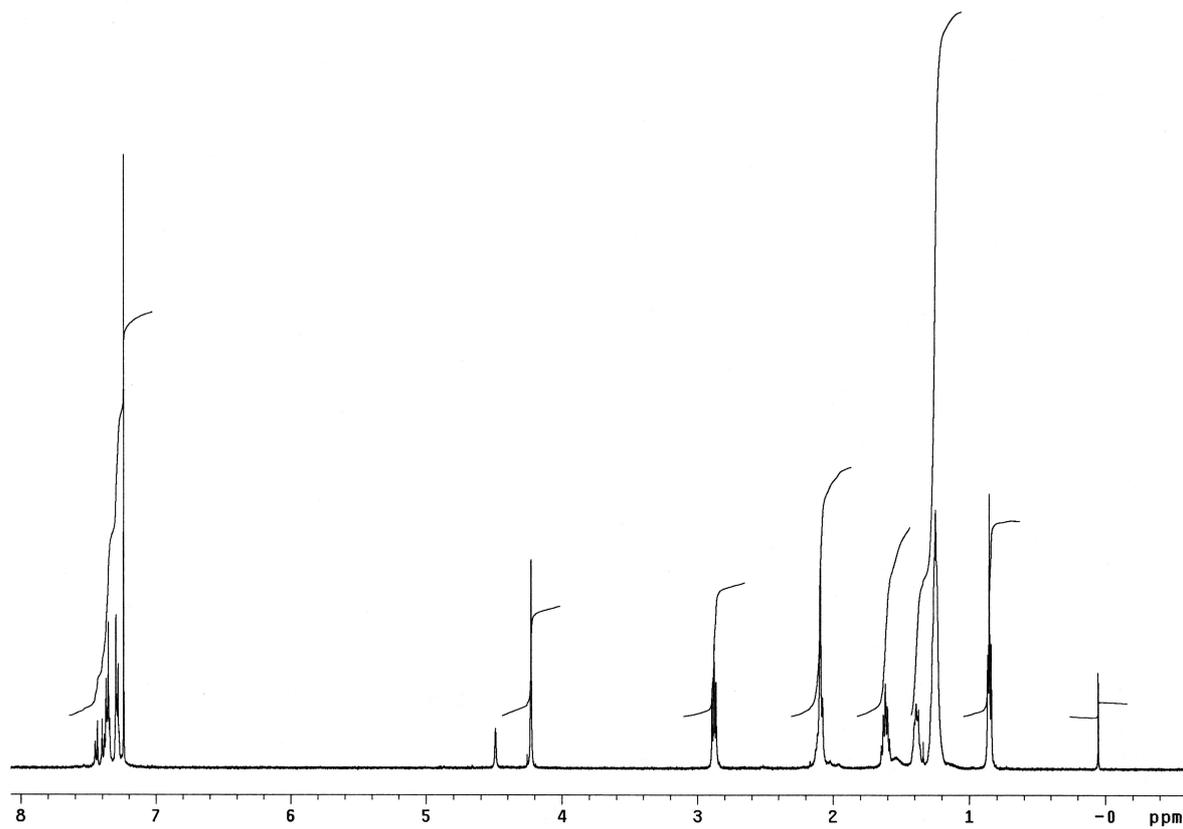


Abb. 3.16: ^1H -NMR-Spektrum von **78a** in CDCl_3

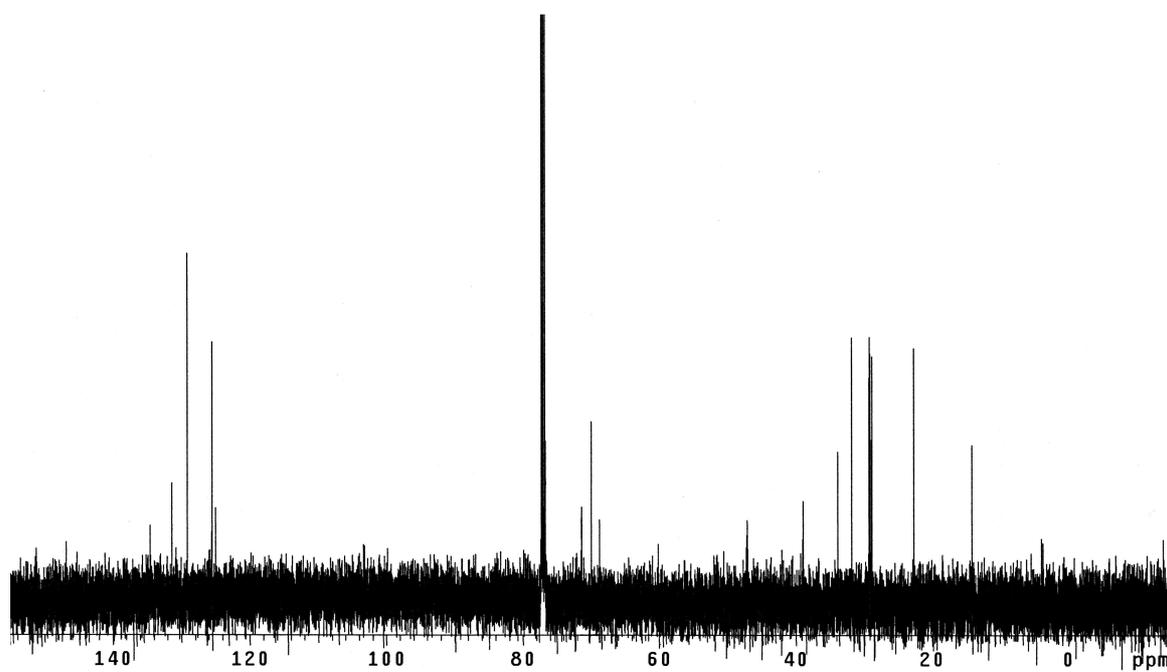


Abb. 3.17: ^{13}C -NMR-Spektrum von **78a** in CDCl_3

3.6 Oberflächenphysikalische Messungen und deren Ergebnisse

Die erhaltenen neuen Verbindungen **78a** (1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-octylsulfanyl-phenyl)-adamantan), und **78c** (1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-dodecylsulfanyl-phenyl)-adamantan) wurden mit den physikalischen Methoden **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy), **NEXAFS** (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy) und **SFG** (Sum Frequency Generation) auf ihr Bindungsverhalten auf Goldoberflächen untersucht. Die dritte erhaltene neue Verbindung **78b** (1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-decylsulfanyl-phenyl)-adamantan) wurde nachträglich synthetisiert und konnte im Zeitrahmen der Dissertation nicht mehr vermessen werden.

3.6.1 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)/ Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Hierbei handelt es sich um eine etablierte Technik zur Untersuchung der Elementzusammensetzung sowie der Bindungsverhältnisse selbstassemblierter Monolagen. Mit Röntgenstrahlung einer definierten Energie werden Photoelektronen aus einer Probe angeregt. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist durch die Differenz von eingestrahelter Photonenenergie und Bindungsenergie gegeben und ist damit charakteristisch für deren chemische Umgebung in der Oberfläche. Die freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern ist auf ca. 4 nm begrenzt. Deshalb können nur Elektronen aus einer oberflächennahen, dünnen Schicht den Festkörper ohne Streuung verlassen. Nur diese Elektronen erzeugen ein scharfes Signal¹⁰. So werden zum Beispiel Au 4f-, C 1s- und S 2p-XP-Spektren der Oberflächenspezies aufgenommen. Aus der Lage der Signale im Spektrum lassen sich Aussagen treffen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und die Bindungsart von Adsorbatmolekülen. Die effektive Schichtdicke einer Adsorbatschicht lässt sich berechnen, indem man die Abschwächung des Photoelektronenstroms durch Elektronenstreuung ermittelt und mit der Abschwächung einer bekannten Probe vergleicht. Weiterhin lässt sich die Packungsdichte der Adsorbatmoleküle berechnen, indem man die entsprechenden Signale mit denen der Oberfläche vergleicht.

Um die Intensitäten der Signale auszuwerten, benötigt man Ausgleichskurven, die an die Messkurven angelegt werden. Die integrierten Flächenanteile der Ausgleichskurven sind miteinander vergleichbar und so lassen sich direkt die Verhältnisse der Atome von Probe und Oberfläche angeben. Außerdem kann man, bei ausreichend hoher Auflösung der Apparatur, an die Substratoberfläche unterschiedlich gebundene Schwefelatome im Spektrum unterscheiden.

Die Verbindungen **78a** und **78c** wurden von Dr. Tobias Weidner im *National ESCA and Surface Science Center for Biomedical Problems* der *University of Washington* untersucht. Die Proben wurden jeweils zweimal vermessen und lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Die Proben wurden in ethanolischer Lösung präpariert.

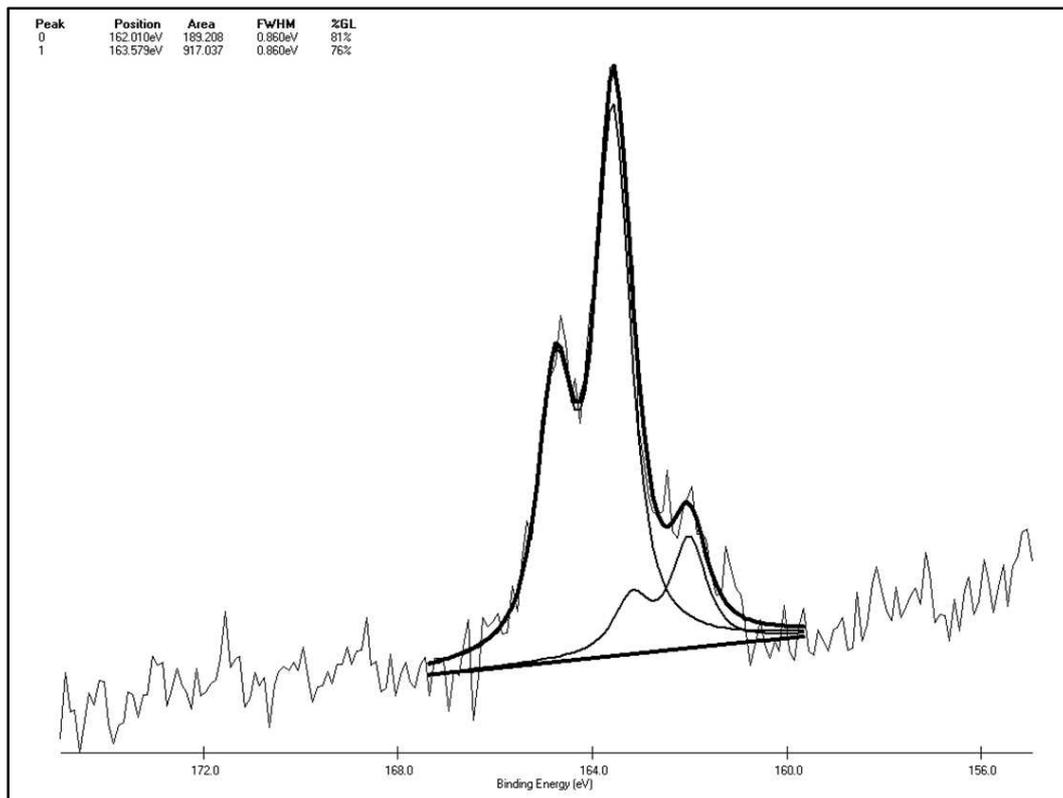


Abb. 3.18: XPS-Spektrum der S-2p-Elektronen von **78a**

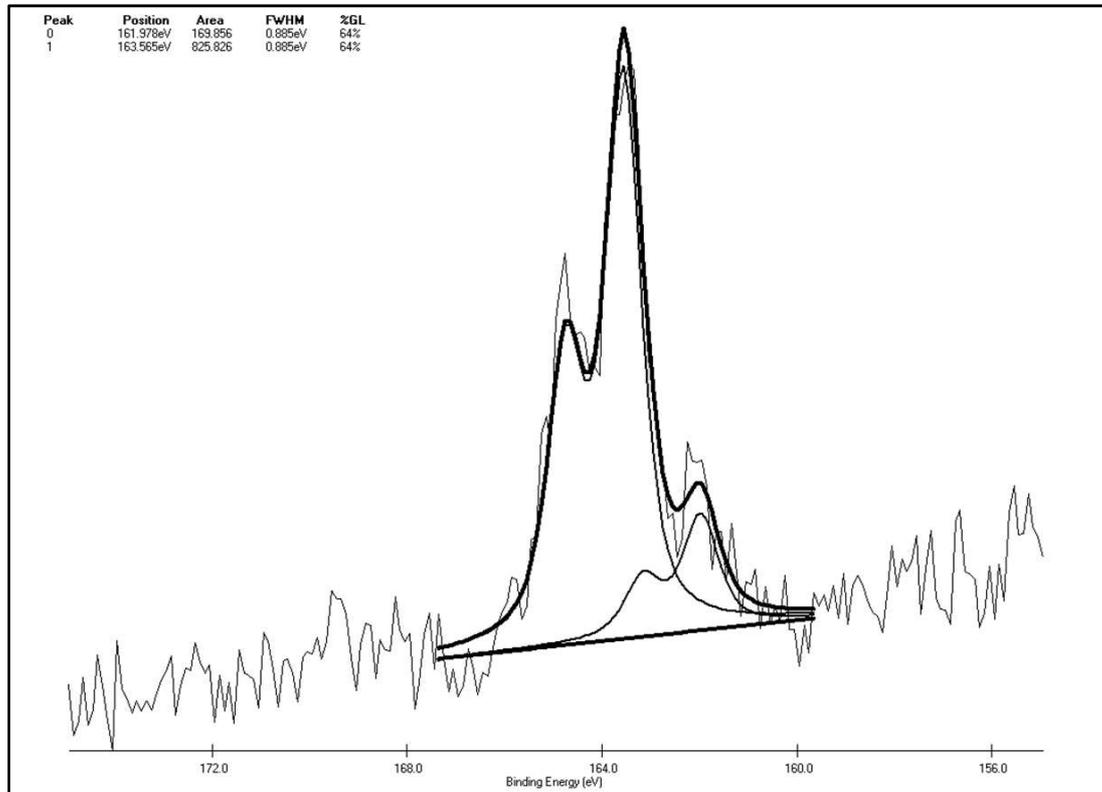


Abb. 3.19: XPS-Spektrum der S-2p-Elektronen von **78c**

Abb. 3.18 und 3.19 zeigen die XPS-Spektren der Verbindungen **78a** und **78c**. An die aufgenommenen Messwerte (in grau dargestellt) wurden Ausgleichskurven (fett gedruckt) angelegt. Diese Kurven können in zwei Dubletts aufgeteilt werden (Peak 0 und 1). Die errechneten Signale bei 162.01 eV bzw. bei 161.98 eV (Peak 0) können als thiolatartig auf der Oberfläche gebundener Schwefel interpretiert werden, die Signale bei 163.60 eV bzw. 163.57 eV (Peak 1) ist als ungebundener Schwefel bzw. typischer Thioether-Schwefel anzusehen^{11,12}. Der Vergleich der beiden Flächenintegrale (area Peak 0 : area Peak 1) zeigt bei beiden Verbindungen 83 % : 17 %, was eine geringere Anzahl von thiolatartig gebundenem Schwefel bedeutet. Aus den Ergebnissen lässt sich nicht deuten, ob der aliphatische Rest noch am Thiolat-Schwefel gebunden ist oder nicht. Ebenso lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, ob der Thioether-Schwefel an die Oberfläche gebunden ist. Diese Problematik ist literaturbekannt und wurde ausführlich diskutiert¹³⁻¹⁹. Die Variabilität der Schwefel-Gold-Bindung kann erklärt werden, indem Domänen unterschiedlich gebundener Liganden vorliegen oder die Liganden durch verschiedene Adsorptionsgeometrien an der Oberfläche gebunden werden.

Im C-1s-Spektrum lassen sich im Allgemeinen bei einer geringeren Photonenenergie die unterschiedlichen Signale der aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffatome differenzieren. Bei dem hier angewandten Verfahren sind aber der Messung Grenzen gesetzt, und die Signale lassen sich nicht unterscheiden. Es zeigen sich aber keine Kontaminationen mit CO, die durchaus durch Verunreinigungen in den Präparationsprozessen vorkommen können. Hier soll nur als Beispiel ein C-1s-Spektrum der Verbindung **78a** gezeigt werden (Abb. 3.20).

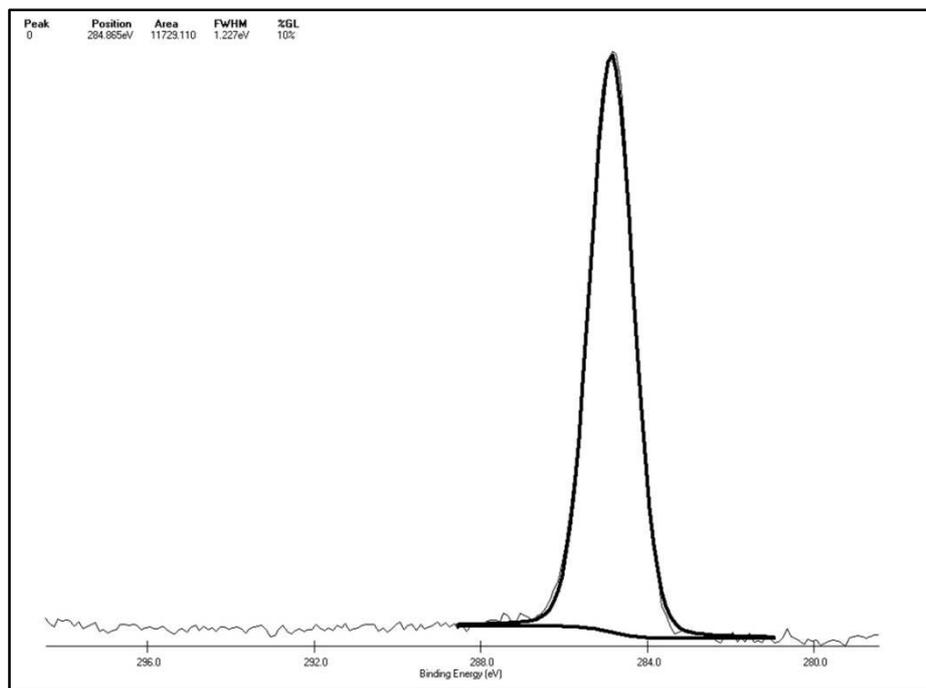


Abb. 3.20: XPS-Spektrum der C-1s-Elektronen von **78a**

Um die Unversehrtheit der Ferrocen-Einheiten an den Liganden zu überprüfen wurden Fe-2p-Spektren angefertigt, die quasi kein oxidiertes Eisen zeigen. Das bedeutet, dass die Ferrocen-Einheiten in den Liganden intakt erhalten geblieben sind. Die gemessenen Spektren mit Ausgleichskurven sind in Abb. 3.21 und 3.22 gezeigt.

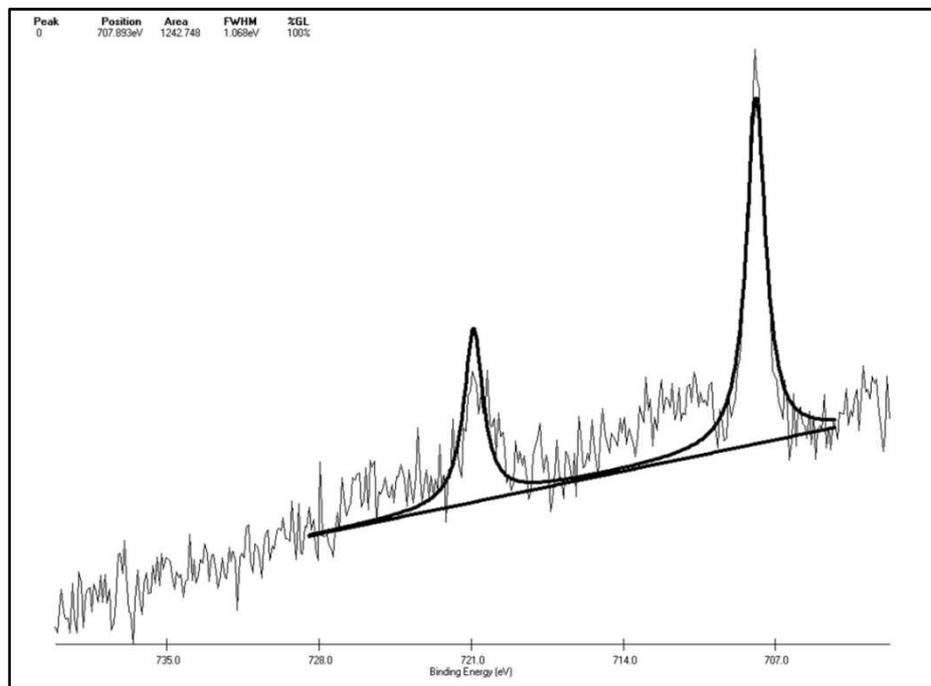


Abb. 3.21: XPS-Spektrum der Fe-2p-Elektronen von **78a**

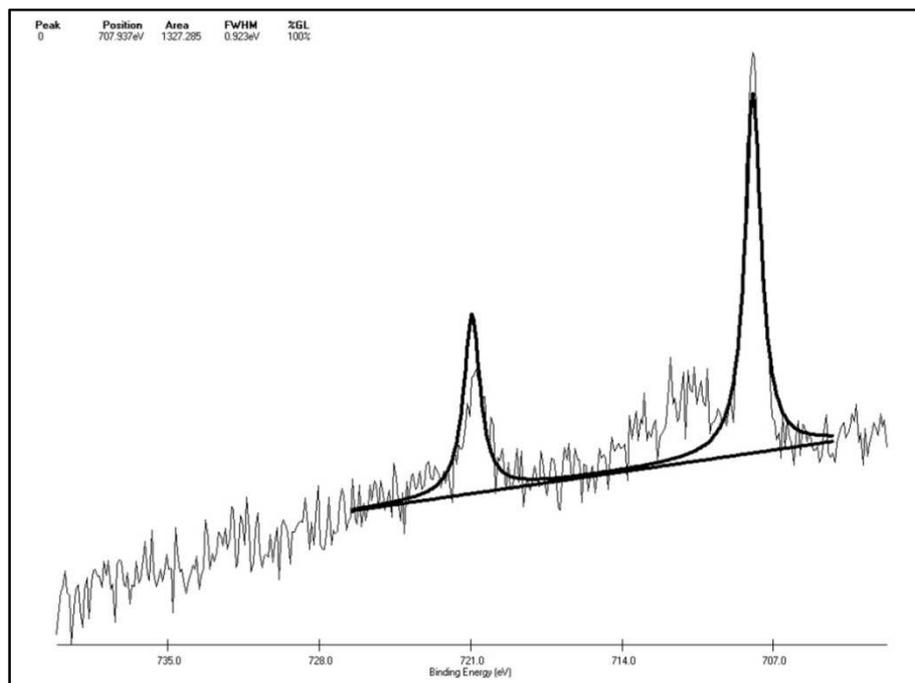


Abb. 3.22: XPS-Spektrum der Fe-2p-Elektronen von **78c**

Die Daten der atomaren Zusammensetzung (Tab. 3.2) wurden aus den Flächenintegralen der entsprechenden Signale im Verhältnis zueinander errechnet.

	C 1s	O 1s	Au 4f	S 2p	Verhältnis (Au:S) in %	Fe 2p
78a						
(a)	64.5	2.1	29.7	2.2	100 : 7.4	0.5
(b)	0.9	0.7	0.6	0.1		0.21
78c						
(a)	66.0	3.0	28.7	1.8	100 : 6.3	0.6
(b)	1.0	0.5	0.8	0.3		0.1
C₁₂H₂₃SH*						
(a)	62.0	0	33.5	2.5	100: 7.5	0
(b)	0.4		0.5	0.5		
Bromadamantan- trithiol (26)²⁰					100 : 6.2	

(a) Durchschnittswert von 6 Messpunkten auf 2 Proben,

(b) Standardabweichung

* ebenfalls von Dr. T. Weidner untersucht

Tab. 3.2: Prozentuale Verteilung der atomaren Zusammensetzung

Bei den Messungen von **78a** und **78c** ist zunächst der Anteil an Sauerstoff auffällig, der durch Kontamination der Proben während der Präparation der Goldsubstrate entsteht. Da auch nach der Bildung des Ligandenfilms noch O-Signale gemessen wurden, lässt sich darauf schließen, dass die Anbindung der Adsorbatmoleküle nicht stark genug ist, um die auf der Oberfläche gebundenen sauerstoffhaltigen Adsorbate zu verdrängen.

Hervorzuheben ist die Betrachtung der Zusammensetzung von Kohlenstoff und Schwefel vs. Gold. Es zeigt sich eine Packungsdichte der Adsorbatmoleküle, die mit der von Alkanthiolen auf Gold vergleichbar ist. Ein weiterer Vergleich mit Untersuchungen von Bromadamantantrithiol nach Kitagawa²⁰ zeigt eine ähnliche Packungsdichte. Diese Ähnlichkeiten deuten darauf hin, dass die Alkylgruppen der Verbindungen **78a** und **78c** sich wie n-Alkanthiole verhalten und leicht verkippt, bzw. relativ senkrecht auf der Oberfläche stehen könnten. Die Möglichkeit der planaren Anlagerung der Alkylgruppen auf der Oberfläche mit Wechselwirkungen zu jeweils benachbarten Gruppen scheint somit ausgeschlossen (Abb. 3.23).

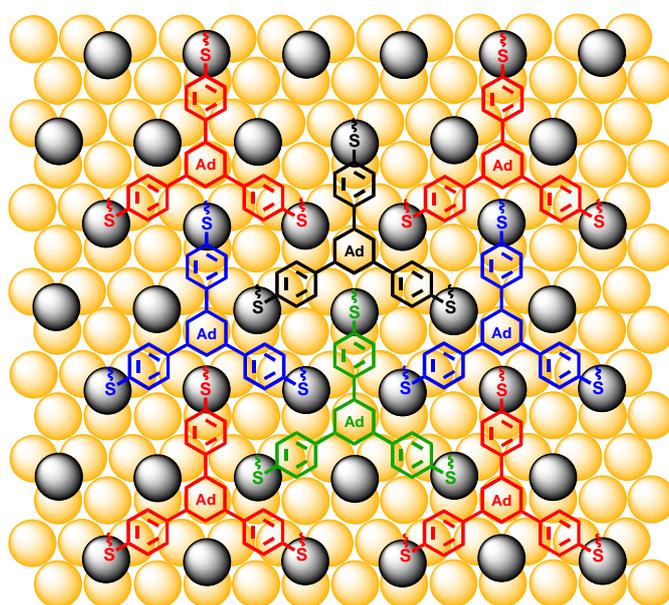


Abb. 3.23: Modellvorstellung einer möglichen Anordnung der Liganden auf Gold

Vergleiche haben gezeigt, dass nach Filmbildung aus ethanolischer Lösung im Vergleich zu CH_2Cl_2 als Lösungsmittel eine mehr als doppelt so hohe Packungsdichte erhalten wird. Solche Lösungsmittelleffekte sind literaturbekannt, und die Wahl des Lösungsmittels ist für die Qualität der Schichten von großer Bedeutung²¹⁻²³. Eine Ermittlung der Schichtdicke wäre zwar nach Berechnung der XPS-Daten möglich, ist hier aber nicht sinnvoll, da die Packungsdichte nicht hoch genug ist. Man erhielte nur einen gemittelten Wert aus allen Messpunkten auf der Oberfläche. Durch die stachelartige Struktur der Liganden würden nur wenige Punkte mit voller Höhe gemessen, die nur wenig zur berechneten Schichtdicke beitragen und so das Ergebnis wesentlich kleiner ausfallen ließen. Deshalb wird hier nur die Packungsdichte diskutiert.

3.6.2 NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy)

Eine aussagekräftige Technik zur Bestimmung der lokalen Geometrie adsorbierter Moleküle stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie dar. Dabei wird durchstimmbare, monochromatische, linear polarisierte Röntgenstrahlung eines Synchrotrons genutzt, um Elektronen kernnaher Zustände anzuregen. Wird der Bereich nahe der Röntgenkante (Fermienergie bis maximal 50 eV oberhalb der Kante) angeregt, spricht man im Englischen von *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure* (NEXAFS)²⁴. Man erhält die Feinstruktur im Nahbereich einer Röntgenkante eines Atoms. Die Intensität, mit der die einfallende, gerichtete Röntgenstrahlung vom Molekül absorbiert wird, lässt sehr genaue Aussagen über den Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Ebene des Moleküls zu. Aus der Differenz winkelabhängiger Resonanzspektren können Informationen über die molekulare Orientierung abgeleitet werden. Die Verbindungen **78a** und **78c** wurden von PD Dr. M. Zharnikov und Dr. N. Ballav (Universität Heidelberg) am BESSY (Berlin) untersucht.

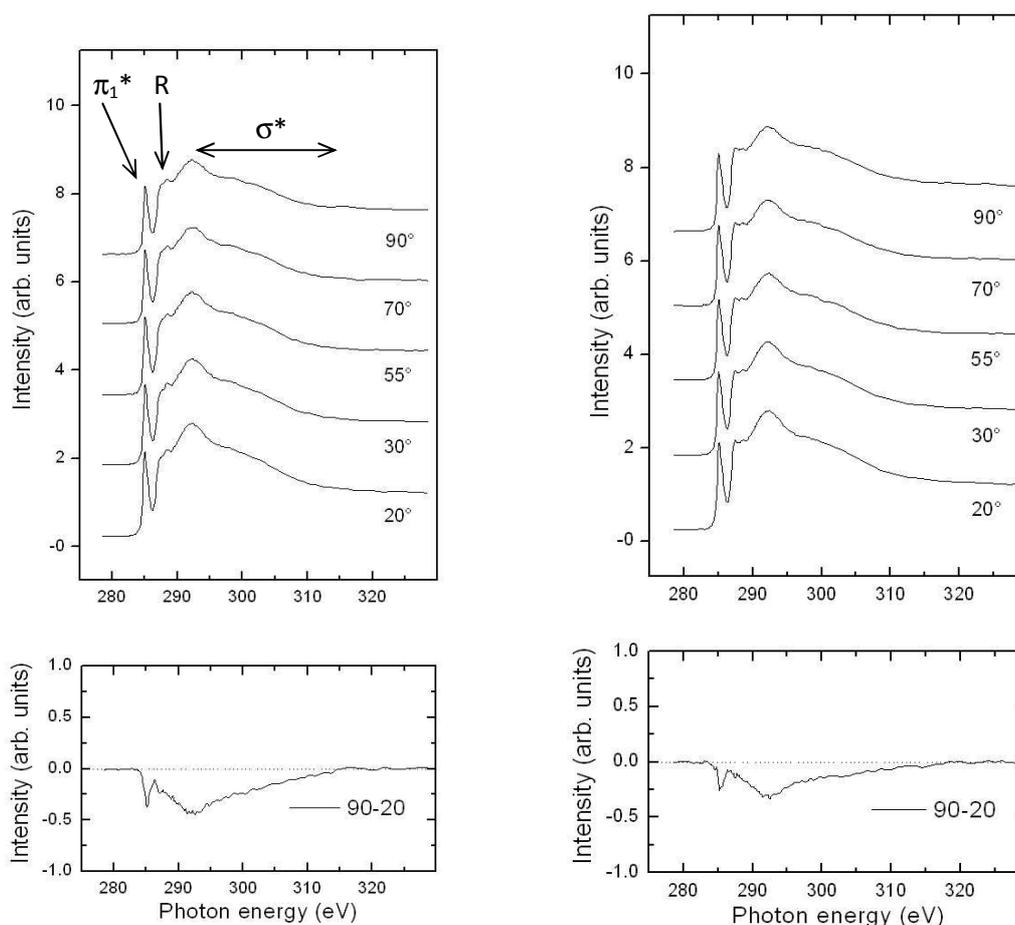


Abb. 3.24: NEXAFS-Spektren (C 1s und Differenz) von **78a** (links) und **78c** (rechts)

Die NEXAFS-Daten der Filme auf Gold wurden bei fünf verschiedenen Winkeln des elektrischen Feldvektors relativ zur Oberflächennormalen gewonnen. Die Spektren beider Verbindungen unterscheiden sich kaum, was eine große Ähnlichkeit im Aufbau des Films beweist. Die C 1s-Spektren zeigen jeweils die charakteristischen Signale der Phenyl-Einheiten bei 285.0 eV ($\pi 1^*$). Wegen der vielfältigen Orientierungsmöglichkeiten der aromatischen Gruppen ist es verständlich, dass nur geringer Dichroismus bei winkelabhängigen NEXAFS-Messungen beobachtet wurde. Es sind keine Kontaminationen bei 288.5 eV (π^*) von C=O enthalten.

Die aliphatischen Gruppen zeigen sich ebenfalls in den Spektren (R^* , σ^* C-C), wobei verschiedene σ^* Resonanzen ein breites Signal ergeben. Der negative Dichroismus bei 293 eV kann auf eine Ordnung der Alkylgruppen hindeuten, müsste aber in der Fortsetzung dieser Arbeit noch weiter analysiert werden.

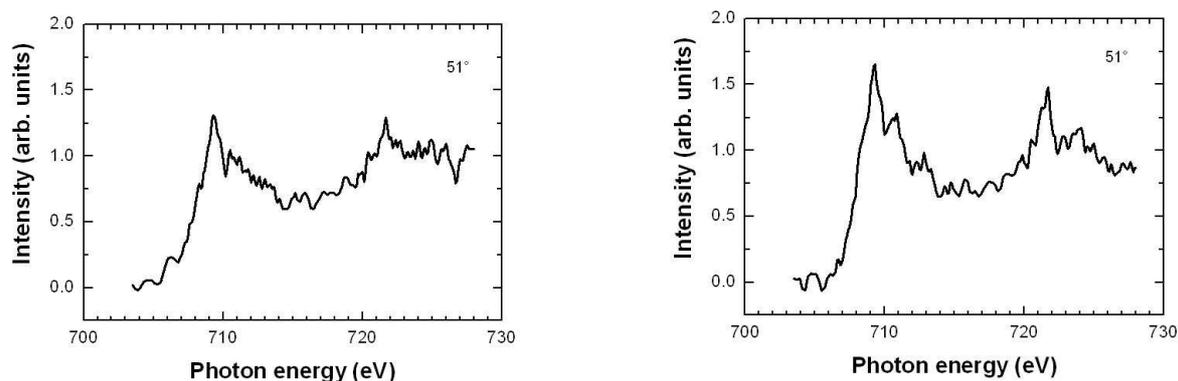


Abb. 3.25: NEXAFS-Spektren (Fe 2p) von **78a** (links) und **78c** (rechts)

Die Fe 2p-Spektren (Abb. 3.25) ergaben für Ferrocenyl-derivate typische Signalmuster, die im erwarteten Bereich liegen²⁵.

3.6.3 SFG (Sum Frequency Generation)

Ähnlich wie bei der optischen Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) ist das Verfahren SFG ein Phänomen eines nichtlinearen optischen Prozesses zweiter Ordnung. Allerdings werden hier zwei unterschiedliche Frequenzen auf eine Probe eingestrahlt und zu einem neuen Signal verschmolzen, das sich aus der Summe der beiden eingestrahlt Frequenzen bildet. Im Allgemeinen wird das Licht eines durchstimmbaren Infrarot-Lasers (typischerweise 4000 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}) mit einer zweiten, festgelegten Frequenz im sichtbaren Bereich (z.B. 532 nm) kombiniert. Das frequenzsummierte Signal liegt im sichtbaren Bereich. Die Verbindungen **78a** und **78c** wurden von Dr. Tobias Weidner untersucht.

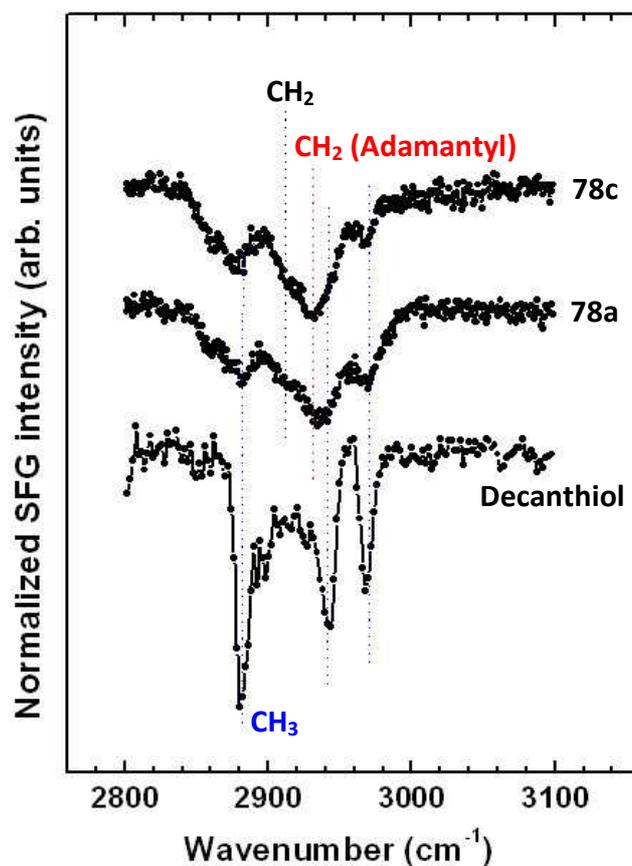


Abb. 3.26: SFG-Spektren von **78a**, **78c** und Decanethiol

Im Vergleich mit der gemessenen Datenkurve von Decanthiol zeigen sich deutlich die übereinstimmenden Banden der Alkylgruppen der Verbindungen **78a** und **78c**. Die Banden bei 2880, 2940 und 2975 cm^{-1} entsprechen den CH_3 -Streckschwingungen, die Banden bei 2910 und 2930 cm^{-1} werden durch CH_2 -Einheiten erzeugt. Die schwächere Ausprägung (kleinere Intensität) der Banden von **78a** und **78c** im Vergleich zu Decanthiol kann durch eine niedrigere Ordnung und/oder durch eine geringere Packungsdichte des Films entstehen. Die größere Intensität der Bande bei 2930 cm^{-1} lässt sich den CH_2 -Anteilen des Adamantylgerüsts zuordnen²⁶⁻²⁸. Im Vergleich zu Decanthiol sind die Alkylgruppen der Liganden **78a** und **78c** weniger geordnet. Weitere erwartete Signale der Ferrocenyl-Reste könnten durch Symmetrieeffekte entfallen oder aber auch auf einen geringen Orientierungsgrad zurückzuführen sein.

3.7 Literatur

- 1 H. Jian, J.M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 5091.
- 2 O. Minge, N.W. Mitzel, H. Schmidbauer, *Organometallics*, **2002**, 21, 980.
- 3 B. Jousseau, M. Lahcini, M.-C. Rasclé, *Organometallics*, **1995**, 14, 685.
- 4 J.J. Eisch, J.E. Galle, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 134 (1-3), 293.
- 5 N.S. Shaikh, S. Parkin, H.-J. Lehmler, *Organometallics*, **2006**, 25, 4207.
- 6 K. Matsumoto, H. Nakaminami, M. Sogabe, H. Kurata, M. Oda, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 3049.
- 7 T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobar, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 1362.
- 8 D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, K. Fukui, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, Vol. 110, No. 5, 1968.
- 9 V.R. Reichert, L.J. Mathias, *Macromolecules*, **1994**, 27, 7015.
- 10 M. Borg: Selbstorganisierte Monolagen auf Goldoberflächen: *Untersuchungen mit optischer Frequenzverdopplung*, Diplomarbeit, Universität Kassel, Institut für Physik, Kassel (2006).
- 11 K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4058.
- 12 P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.-T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7152.
- 13 K. Hinds, D.W. Grainger, *Langmuir*, **1996**, 12, 5083.
- 14 C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103.
- 15 J.-S. Park, A. Nguyen Vo, D. Barriet, Y.-S. Shon, T.R. Lee, *Langmuir*, **2005**, 21, 2902.
- 16 T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton Trans.*, **2006**, 2767.
- 17 C.-J. Zhong, R.C. Brush, J. Anderegg, M.D. Porter, *Langmuir*, **1999**, 15, 518.
- 18 J.L. Trevor, K.R. Lykke, M.J. Pellin, L. Hanley, *Langmuir*, **1998**, 14, 1664.
- 19 M.W. Beulen, B.-H. Huisman, P.A. van der Heijden, F.C.J.M. van Veggel, M.G. Simons, E.M.E.F. Biemond, P.J. de Lange, D.N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1996**, 12, 6170.
- 20 S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2511.
- 21 D. Käfer, G. Witte, P. Cyanik, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1723.

-
- 22 D. Briggs, M. P. Seah: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl. **1994**.
- 23 H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.
- 24 J. Stöhr: NEXAF Spectroscopy, *Springer Series in Surface Science*, Bd. 25, Springer-Verlag New York, **1996**.
- 25 E. Otero, R.G. Wilks, T. Regier, R.I.R. Blyth, A. Moewes, S.G. Urquhart, *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 624.
- 26 L. Bellamy, *The Infrared spectra of complex molecules*, 3. Auflage, Springer-Verlag New York, **1975**.
- 27 K. Cimatu, H.J. Moore, T.R. Lee, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 11751.
- 28 K. Cimatu, H.J. Moore, D. Barriet, P. Chinwangso, T.R. Lee, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 14529.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der aktuellen Forschung spielen Oberflächenmodifizierungen eine immer größere Rolle. In dieser Arbeit wurde auf das Thema der selbstassemblierenden Monolagen eingegangen, die ein intensiv untersuchtes Gebiet in den Naturwissenschaften darstellen. Der Fokus lag auf der SAM-Bildung von schwefelhaltigen Adsorbat-Molekülen auf Goldoberflächen. Die große Variabilität des Systems Schwefel-Gold wurde ebenso angesprochen wie die verschiedenen Arten der S-Au-Bindungen und die Einflüsse der Adsorbat-Moleküle auf die SAM-Bildung.

Das präparative Ziel der Arbeit war, Adsorbat-Moleküle (Liganden) aufzubauen, die sich durch ein starres Grundgerüst (Spacereinheiten) definieren, um sie auf ihr Bindungsverhalten in einer selbstassemblierenden Monolage auf Gold zu untersuchen. Die Liganden sollten sich durch die starren Spacereinheiten stachelartig in rigider Weise vertikal auf Goldoberflächen anordnen können.

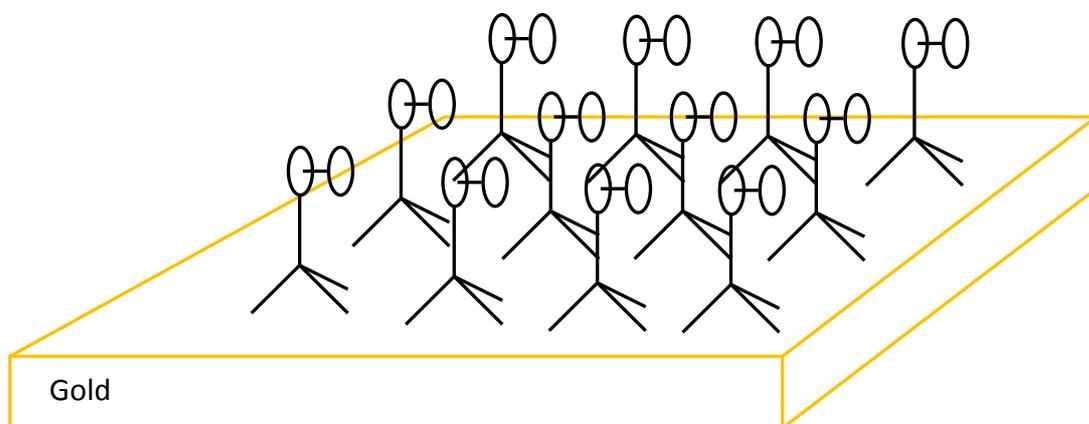


Abb. 4.1: Ziel der Arbeit im Modell eines idealen SAMs

Die neuen Verbindungen sollten drei koordinativ bindende, schwefelhaltige Hafteinheiten enthalten, die durch den Oberflächen-Chelateffekt eine festere Bindung zur Oberfläche ausbilden als monopodale Liganden, dennoch aber eine Diffusion im Ordnungsprozess zulassen. Außerdem sollte durch die tripodale Anordnung der Hafteinheiten erreicht werden, dass die Liganden nicht verkippen (analog zu einem Stativ). Die Liganden sollten langkettige Alkyl-Seitengruppen besitzen, um laterale Wechselwirkungen herbeizuführen,

Anhaltspunkte für ein strukturelles Bild der gebildeten SAMs, das sich wie folgt darstellt. Die Packungsdichte der adsorbierten Liganden (bezogen auf Schwefel vs. Gold) ist vergleichbar mit der von Monolagen aus Decanthiol. Auch Bromadamantantrithiol (**26**) bildet in SAMs eine ähnliche Packungsdichte aus. Daraus lässt sich vermuten, dass die Alkylgruppen nicht auf der Goldoberfläche zum Liegen kommen, sondern mehr oder weniger aufrecht stehen (Abb. 4.1, rechts).

Im XPS-Spektrum (S 2p) traten zwei Signale auf, die als thiolatartig auf der Oberfläche gebundener Schwefel und ungebundener Schwefel bzw. typischer Thioether-Schwefel interpretiert werden können. Der Vergleich der beiden Flächenintegrale zeigte bei beiden Verbindungen 83 % : 17 %, was einen geringeren Anteil von thiolatartig gebundenen Liganden bedeutet. Aus den Ergebnissen lässt sich nicht deuten, ob der aliphatische Rest noch am Thiolat-Schwefel gebunden ist oder nicht. Ebenso lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, ob der Thioether-Schwefel an die Oberfläche gebunden ist. Diese Variabilität der Schwefel-Gold-Bindung kann folgendermaßen erklärt werden. So wäre es möglich, dass unterschiedliche Domänen gleich gebundener Liganden vorliegen oder die Liganden in verschiedenen Adsorptionsgeometrien an der Oberfläche gebunden werden.

Die NEXAFS-Daten der untersuchten Verbindungen nach der SAM-Bildung auf Gold zeigten eine große Ähnlichkeit im Aufbau der Filme. Wegen der vielfältigen Orientierungsmöglichkeiten der aromatischen Gruppen ist es verständlich, dass nur geringer Dichroismus bei winkelabhängigen NEXAFS-Messungen beobachtet wurde. Die aliphatischen Gruppen zeigten sich ebenfalls in den Spektren. Der negative Dichroismus in diesem Bereich kann auf eine Ordnung der Alkylgruppen hindeuten, müsste aber in der Fortsetzung dieser Arbeit noch weiter analysiert werden.

Im Vergleich der SFG-Spektren von Decanthiol zeigten sich deutlich die übereinstimmenden Banden der Alkylgruppen der Verbindungen **78a** und **78c**. Es wurden Banden von CH₃-Streckschwingungen und von CH₂-Einheiten aufgenommen. Die schwächere Ausprägung (kleinere Intensität) der Banden von **78a** und **78c** im Vergleich zu Decanthiol kann durch eine niedrigere Ordnung und/oder durch eine geringere Packungsdichte des Films entstehen. Eine größere Bande ist den CH₂-Anteilen des Adamantylgerüsts zuzuordnen. Im Vergleich

zu Decanthiol sind die Alkylgruppen der Liganden **78a** und **78c** weniger geordnet. Weitere erwartete Signale der Ferrocenyl-Reste könnten durch Symmetrieeffekte entfallen oder aber auch auf einen geringen Orientierungsgrad zurückzuführen sein.

Es zeigt sich nach vorsichtiger Interpretation ein strukturelles Bild von Monolagen aus **78a** und **78c** mit relativ hohem Bedeckungsgrad und im Vergleich zu Decanthiol eine relativ hohe Ordnung bezüglich der Alkyl-Seitengruppen. Ein mögliches Modell, das diesen Ergebnissen gerecht wird, zeigt Abb. 4.2.

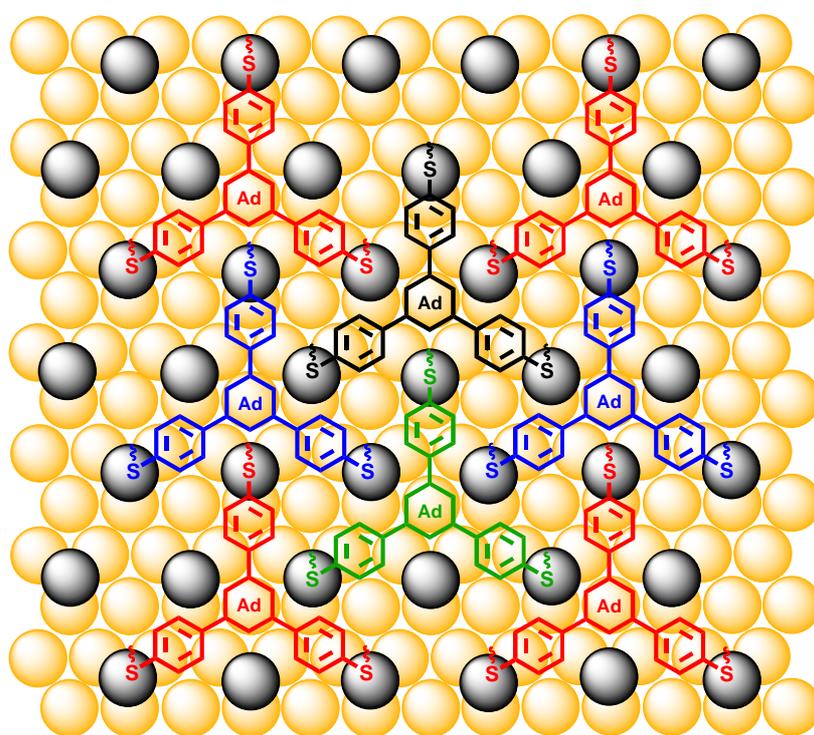


Abb. 4.2: Modellvorstellung einer möglichen Anordnung der Liganden in der Aufsicht

Nach Annahme des strukturellen Aufbaus der oben gezeigten Monolage ließen sich folgende Aspekte erörtern. Der Vergleich der berechneten Dreiecksflächen, die von den Hafteinheiten aufgespannt werden, entsprechen in etwa denen in Abb. 2.22, was durch den ähnlichen Molekülaufbau von **27** und **78a/b** offensichtlich erscheint. Die zu besetzenden Positionen, ausgehend von dem Belegungsmuster adsorbierter Alkanthiole, wären mit den Hafteinheiten durchaus erreichbar. Alle Positionen können durch versetzt adsorbierte Liganden besetzt werden, was die relativ hohe Packungsdichte erklärte. Demzufolge bildeten

die Alkylketten untereinander kaum laterale Wechselwirkungen aus, da sie räumlich zu weit voneinander entfernt wären. Wechselwirkungen zwischen Alkylketten und Adamantyl-Gerüst lassen sich aus den erhaltenen Daten weder nachweisen noch widerlegen. Eine dirigierende Wirkung durch laterale Wechselwirkungen in der Absicht zu nutzen, die Abstände zwischen den Liganden zu vergrößern, wäre somit nicht realisiert. Allerdings zeigt sich in diesem Modell trotz Überschneidung der Radien der Hafteinheiten ein Abstand der funktionellen Einheiten von ca. 10 Å (bezogen auf die Oberflächen-orthogonale Bindungsachse, entspricht der C≡C-Bindung).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Ziel der Arbeit erreicht wurde, indem neue Liganden synthetisiert wurden und oberflächenphysikalischen Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Damit sind die Ergebnisse im Bereich der Erforschung von redoxfunktionalisierten Schwefel-Tripodliganden für selbstassemblierende monomolekulare Filme auf Goldoberflächen weitreichender als in bisherigen Publikationen, die oftmals nur die synthetische Arbeit vollzogen oder nur wenige physikalische Aspekte aufzeigten. Die Ergebnisse der oberflächenphysikalischen Untersuchungen dieser Arbeit hingegen beleuchten wesentliche Aspekte der gebildeten Filme, müssen aber in fortführenden Arbeiten noch komplettiert und untermauert werden. Für die zukünftige Erforschung der Thematik stünde noch die hinreichende Charakterisierung der Filmbildungskinetik per SHG (Second Harmonic Generation) und bildgebende Untersuchungen des SAMs per STM (Scanning Tunneling Microscopy) an. In der weiterführenden Zielsetzung wären die Untersuchung des Redox-Verhaltens und die Möglichkeiten der Informationsspeicherung der Liganden auf der Oberfläche auszuloten. Weiterhin besteht noch großes Potential in der Synthese und Charakterisierung von tripodalen Liganden mit anderen schwefelhaltigen Hafteinheiten (z.B. -SAc oder -SH), sowie der Untersuchung deren Bindungsverhaltens in SAMs.

5. Experimenteller Teil

5.1 Gerätedaten

Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian INOVA 500 Spektrometer aufgenommen. ^1H -NMR wurde mit 499.95 MHz und ^{13}C -NMR mit 125.72 MHz gemessen.

MALDI-Massenspektren wurden mit einem BiFlex IV (Bruker Daltonics, Bremen, D) aufgenommen. Es wurde ein N₂-Laser mit 337 nm Wellenlänge und 3 ns Pulsdauer verwendet. Als Matrix wurde DCTB (2-[(2E)-3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt). Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit einem Ultraflex (Bruker Daltonics) unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

XPS-Spektren wurden von Dr. T. Weidner mit einem *Surface Sciences Instruments (SSI) M-Probe*, SFG-Spektren mit einem *EKSPLA Picosecond Vibrational Sum Frequency Generation (SFG) Spectrometer* im *National ESCA and Surface Science Center for Biomedical Problems der University of Washington* angefertigt.

Die NEXAFS-Daten wurden von PD Dr. M. Zharnikov und Dr. N. Ballav (Universität Heidelberg) im BESSY (Berliner Elektronenspeicherring - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.) aufgenommen und graphisch aufgearbeitet.

5.2 Synthesen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert:

1,3,5,7-Tetraphenyladamantan ¹

1,3,5,7-Tetrakis(4-iodphenyl)adamantan ¹

Ethynylferrocen ²

Die Darstellungen der Präparate wurden, da es sich um Reaktionen mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Produkten oder Zwischenprodukten handelt, unter Schlenk-Bedingungen (mit Stickstoff als Schutzgas, Reinheitsgrad 5.0) durchgeführt. Die für diese Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Alle anderen Edukte wurden kommerziell erworben und direkt eingesetzt.

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-iodphenyl)-adamantan (77)

1,3,5,7-Tetrakis(4-iodphenyl)adamantan (2.7 g, $2.86 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 eq.) wird in THF (100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird *i*Pr₂NH (10 ml), Pd(PPh₃)Cl₂ (0.135 g, $2.86 \cdot 10^{-5}$ mol, 10 mol%) und CuI (0.055 mg, $2.86 \cdot 10^{-5}$ mol, 10 mol%) gegeben. Eine Lösung von Ethynylferrocen (0.661 g, $3.146 \cdot 10^{-4}$ mol, 1.1 eq.) in THF (100 ml) wird innerhalb von 1.5 h zugetropft. Das Gemisch wird 24 h bei RT gerührt und anschließend mit Dichlormethan (80 ml) versetzt. Es wird mit verdünnter Salzsäure (2 mol/l, 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 100 ml) ausgeschüttelt, bis die Wasserphase neutral reagiert. Die Wasserphase wird mit Dichlormethan (3 x 100 ml) ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung per Säulenchromatographie (Hexan/Chloroform, 4:1, R_f = 0.20) erhält man einen orange-farbenen Feststoff (0.705 mg, 24 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.67 (d, 6H, *J* = 8.8 Hz), 7.49 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.38 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.2 (d, 6H, *J* = 8.8 Hz), 4.50 (s, 2H), 4.24 (s, 7H), 2.09 (s, 6H), 2.07 (s, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 148.4 (2 arom. C, *ipso*-Stellung zur Adamantylbindung, nicht unterscheidbar), 138.3, 137.6, 126.9 (2 arom. C, *ortho*-Stellung zur Adamantylbindung, nicht unterscheidbar), 121.3, 102.5, 91.7, 81.8, 71.3, 70.0 (7 Ferrocenyl-C, nicht unterscheidbar), 68.7, 46.6 (12 Adamantyl-CH₂, nicht unterscheidbar), 39.1 (12 quartäre Adamantyl-C, nicht unterscheidbar).

MS/MALDI (+): *m/z* 1026 ([M]), 900 ([M] - [I]), 494 ([M] - 2x[C₆H₄-I] - [I]), berechnet: 1026 (korrektes Isotopenmuster).

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-octylsulfanyl-phenyl)-adamantan (78a)

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-iodo-phenyl)-adamantan (0.236 g, $2.3 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 eq.) wird in DME (5 ml) gelöst und unter Rühren Octylthiol (0.140 g, $8.05 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.5 eq.), sowie Kalium-tert-butylat (0.085 g, $2.53 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.3 eq.) zugegeben. Zu dieser Suspension wird der Katalysatorkomplex aus Palladiumacetat (0.008 g, $3.45 \cdot 10^{-5}$ mol) und Josiphos SL-J009-1 (0.02 g, $3.61 \cdot 10^{-5}$ mol) in DME (3.6 ml) zugetropft. Das Gemisch wird in einem Schlenk-Druckgefäß 96 h bei 110°C gerührt und nach dem Abkühlen mit Dichlormethan (100 ml) versetzt. Es wird mit verdünnter Salzsäure (2 mol/l, 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 100 ml) ausgeschüttelt, bis die Wasserphase neutral reagiert. Die Wasserphase wird mit Dichlormethan (3 x 100 ml) ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung per Säulenchromatographie (Hexan/Chloroform, 4:1, $R_f = 0.15$) erhält man eine orangefarbene, hochviskose Substanz (0.260 g, 90 %). Zusätzlich wurde das Produkt in Lösung (Dichlormethan) über Ag-Pulver filtriert, um Reste von Thiolen zu entfernen.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.46 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.41 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.38 (d, 6H, $J = 8.5$ Hz), 7.31 (d, 6H, $J = 8.5$ Hz), 4.51 (s, 2H), 4.25 (br s, 7H), 2.90 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 2.11 (br s, 12H), 1.63 (q, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.41 (m, 6H), 1.26 (br m, 24H), 0.87 (t, 9H, $J = 7.5$ Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 146.8, 146.6, 134.6, 131.4, 129.1, 125.5, 125.0, 118.5, 92.0, 88.1, 72.0, 70.0, 68.0, 47.0, 39.0, 33.8, 31.9, 29.7, 29.3, 28.8, 22.7, 14.1.

MS/MALDI (+): m/z 1081 ([M]), 937 ([M]-[S-Octyl]), berechnet: 1081 (korrektes Isotopenmuster). Die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) ergab für den Molekülmassenpeak eine Abweichung von 1.48 ppm (theor. 1080.5394, exp. 1080.5410).

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-decylsulfanyl-phenyl)-adamantan (78b)

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-iodo-phenyl)-adamantan (0.061 g, $6.0 \cdot 10^{-5}$ mol, 1 eq.) wird in DME (5 ml) gelöst und unter Rühren Decylthiol (0.036 g, $2.08 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.5 eq.), sowie Kalium-tert-butylat (0.007 g, $6.60 \cdot 10^{-5}$ mol, 3.3 eq.) zugegeben. Zu dieser Suspension wird der Katalysatorkomplex aus Palladiumacetat (0.01 g, $4.31 \cdot 10^{-5}$ mol) und Josiphos SL-J009-1 (0.025 g, $4.51 \cdot 10^{-5}$ mol) in DME (4 ml) zugetropft. Das Gemisch wird in einem Schlenk-Druckgefäß 96 h bei 110°C gerührt und nach dem Abkühlen mit Dichlormethan (100 ml) versetzt. Es wird mit verdünnter Salzsäure (2 mol/l, 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 100 ml) ausgeschüttelt, bis die Wasserphase neutral reagiert. Die Wasserphase wird mit Dichlormethan (3 x 100 ml) ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung per Säulenchromatographie (Hexan/Chloroform, 4:1, $R_f = 0.15$) erhält man eine orangefarbene, hochviskose Substanz (0.062 g, 90 %). Zusätzlich wurde das Produkt in Lösung (Dichlormethan) über Ag-Pulver filtriert, um Reste von Thiolen zu entfernen.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.46 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.41 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.38 (d, 6H, $J = 8.5$ Hz), 7.31 (d, 6H, $J = 8.5$ Hz), 4.51 (s, 2H), 4.25 (br s, 7H), 2.90 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 2.11 (br s, 12H), 1.63 (q, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.41 (m, 6H), 1.26 (br m, 36H), 0.87 (t, 9H, $J = 7.5$ Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 146.8, 146.6, 134.6, 131.4, 129.1, 125.5, 125.0, 118.5, 92.0, 88.1, 72.0, 70.0, 68.0, 47.0, 39.0, 33.8, 31.9, 29.7, 29.3, 28.8, 22.7, 14.1.

MS/MALDI (+): m/z 1165 ([M]), 992 ([M]-[S-Octyl]), berechnet: 1165 (korrektes Isotopenmuster). Die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) ergab für den Molekülmassenpeak eine Abweichung von 0.10 ppm (theor. 1164.6334, exp. 1164.6333).

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-dodecylsulfanyl-phenyl)-adamantan (78c)

1-(4-Ferrocenylethynyl-phenyl)-3,5,7-tris-(4-iodo-phenyl)-adamantan (0.236 g, $2.3 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 eq.) wird in DME (5 ml) gelöst und unter Rühren Dodecylthiol (0.164 g, $8.05 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.5 eq.), sowie Kalium-tert-butylat (0.085 g, $2.53 \cdot 10^{-4}$ mol, 3.3 eq.) zugegeben. Zu dieser Suspension wird der Katalysatorkomplex aus Palladiumacetat (0.008 g, $3.45 \cdot 10^{-5}$ mol) und Josiphos SL-J009-1 (0.02 g, $3.61 \cdot 10^{-5}$ mol) in DME (3.6 ml) zugetropft. Das Gemisch wird in einem Schlenk-Druckgefäß 96 h bei 110°C gerührt und nach dem Abkühlen mit Dichlormethan (100 ml) versetzt. Es wird mit verdünnter Salzsäure (2 mol/l, 100 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2 x 100 ml) ausgeschüttelt, bis die Wasserphase neutral reagiert. Die Wasserphase wird mit Dichlormethan (3 x 100 ml) ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufreinigung per Säulenchromatographie (Hexan/Chloroform, 4:1, $R_f = 0.15$) erhält man eine orangefarbene, hochviskose Substanz (0.260 g, 90 %). Zusätzlich wurde das Produkt in Lösung (Dichlormethan) über Ag-Pulver filtriert, um Reste von Thiolen zu entfernen.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.45 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.41 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.38 (d, 6H, $J = 9.0$ Hz), 7.31 (d, 6H, $J = 9.0$ Hz), 4.55 (s, 2H), 4.28 (br s, 7H), 2.90 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 2.11 (br s, 12H), 1.63 (q, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.41 (q, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.25 (br m, 48H), 0.88 (t, 9H, $J = 7.5$ Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 146.8, 146.6, 134.6, 131.4, 129.1, 125.5, 125.0, 118.5, 92.0, 88.1, 72.0, 70.0, 68.0, 47.0, 39.0, 33.8, 31.9, 29.7, 29.3, 28.8, 22.7, 14.1.

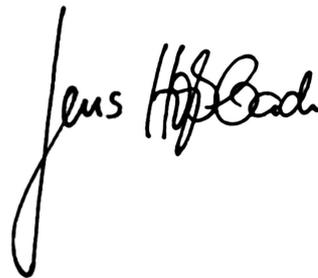
MS/MALDI (+): m/z 1250 ([M]), 1049 ([M]-[S-Dodecyl]), berechnet: 1250 (korrektes Isotopenmuster). Die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) ergab für den Molekülmassenpeak eine Abweichung von 0.72 ppm (theor. 1248.7273, exp. 1248.7282).

5.3 Literatur

- 1 V. R. Reichert, L. J. Mathias, *Macromolecules*, **1994**, 27, 7015-7023.
- 2 J. Polin, H. Schottenberger, *Organic Syntheses*, **1996**, 73, 262-269.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

A handwritten signature in black ink, reading "Jens Hoffmann". The signature is written in a cursive style with a large, looping initial 'J'.