

Selbstassemblierte Monolagen und
magnetisch strukturierte Submonolagen mit dia-
und paramagnetischen Molekülen sowie
Einzelmolekülmagneten auf Phthalocyanin-
und Subphthalocyanin-Basis

Dissertation zur Erlangung
des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
vorgelegt im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Universität Kassel

U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T

von

Dipl. NanoSc. Ulrich Glebe

Oktober 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Oktober 2011 im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Kassel in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Siemeling angefertigt.

Tag der Disputation: 25. November 2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Siemeling
2. Gutachter: Prof. Dr. Arno Ehresmann

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.

Kassel, im Oktober 2011

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit schon in Form eines wissenschaftlichen Artikels publiziert oder auf Postern präsentiert:

Phthalocyaninato complexes with peripheral alkylthio chains: Disk-like adsorbate species for the vertical anchoring of ligands on gold surfaces

U. Siemeling, C. Schirmacher, U. Glebe, C. Bruhn, J. E. Baio, L. Árnadóttir, D. G. Castner, T. Weidner, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 302-312.

Axially substituted metal phthalocyanines and subphthalocyanines for magnetically structured submonolayers

U. Glebe, C. Bruhn, U. Siemeling, *11. JCF-Frühjahrssymposium*, Essen, 11.-14.3.2009.

(Sub-) Phthalocyanin-Derivate für magnetisch strukturierte Submonolagen

U. Glebe, C. Bruhn, U. Siemeling, *Stipendiatentreffen des Fonds der Chemischen Industrie*, Göttingen, 27.11.2009.

(Sub-) Phthalocyanin-Derivate für magnetisch strukturierte Submonolagen

U. Glebe, C. Bruhn, U. Siemeling, *Posterwettbewerb der Universität Kassel*, Kassel, 30.11.-18.12.2009.

Axially substituted (sub-) phthalocyanine derivatives for magnetically structured submonolayers

U. Glebe, C. Bruhn, U. Siemeling, *12. JCF-Frühjahrssymposium*, Göttingen, 17.-20.3.2010.

Axially substituted (sub-) phthalocyanine derivatives for magnetically structured submonolayers

U. Glebe, C. Bruhn, U. Siemeling, *Posterwettbewerb der Universität Kassel*, Kassel, 22.11.-10.12.2010.

Magnetisch strukturierte Submonolagen mit dia- und paramagnetischen Phthalocyaninderivaten sowie Einzelmolekülmagneten

U. Glebe, F. Ahrend, C. Bruhn, T. Weidner, A. Ehresmann, U. Siemeling, *CINsaT-Herbstkolloquium*, Kassel, 20.10.2011.

Danksagung

Prof. Dr. Ulrich Siemeling danke ich für die Bereitstellung der interdisziplinären Aufgabenstellung für meine Promotion sowie die stete Betreuung, aber auch den gewissen Freiraum in meiner Arbeit.

Prof. Dr. Tobias Weidner danke ich für die Ermöglichung und Durchführung der vielfältigen Oberflächencharakterisierungen sowie die Gastfreundschaft in Seattle.

Prof. Dr. Líney Árnadóttir, Joe Baio, Dr. Bonnie Leung, Prof. Dr. Adam Hitchcock, Dr. Chernojaye und Dr. Daniel Fischer danke ich für die Durchführung der Messungen in Amerika.

Prof. Dr. Arno Ehresmann danke ich für die Ermöglichung dieses Kooperationsprojekts.

Florian Ahrend danke ich für die Herstellung der magnetisch strukturierten Substrate, die Diskussionen über die Forschungsthematik und die angenehme Zusammenarbeit.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich Dr. Martin Maurer, Dr. Evgeny Tatarov, Astrid Pilz und Andreas Winzenburg. Dr. Sven Fürmeier und Ute Ramus danke ich für die Messung der Massenspektren. Dr. Clemens Bruhn und Astrid Pilz danke ich für die stets schnelle Bestimmung von Kristallstrukturen. Dr. Michael Leibold danke ich für die Rechnungen zu IR-Spektren, Jörg Ho für die Anfertigung der Elementaranalysen und Uschi Cornelissen für das Messen von FIR- und Ramanspektren.

Prof. Dr. Thorsten Glaser, Dr. Stephan Walleck sowie Prof. Dr. Winfried Plass, Dr. Axel Buchholz und Florian Reinhardt danke ich für die SQUID-Messungen und Diskussionen über die Forschungsthematik.

Thomas Reichert danke ich für die vielen Kooperationsideen und die zahlreichen Fachgespräche in der Uni und bei McFit.

Dr. Christian Färber danke ich für die Hilfe bei allen Synthesefragen, unseren wunderschönen Korsikaurlaub und das ein oder andere Bier, das wir zusammen getrunken haben.

Dr. Clemens Bruhn danke ich für das Erstellen von Computergrafiken und dass du Knöllchen nicht allzu ernst nimmst.

Andreas Winzenburg danke ich für die Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Vorstufen, das gegenseitige Aushelfen mit Chemikalien und für die Idee der Verwendung von $[\text{PdCl}_2(\text{dppp})]$ als Katalysator. Das spätabendliche Bier auf der Brücke wird mir genauso fehlen wie deine Übernachtungen in deiner Kasseler Lieblings-WG, auch wenn das manchmal zu leichten Kopfschmerzen am nächsten Tag geführt hat.

Veronika Degenhardt danke ich für die durchgeführten Synthesen und die vielen Gespräche in der Uni.

Sandra Tripp danke ich für die Zusammenarbeit im Labor und die gemeinsamen Unternehmungen. Die Zeit während deiner Diplomarbeit war die schönste Zeit im Labor.

Meinen Kollegen im Labor, Tim Koppenrath, Johannes Seibel und Benjamin Wurster (vielen Dank auch für den Telefondienst), danke ich für die sehr angenehme Zeit zusammen.

Steffen Koppenrath danke ich für die schöne Zeit im Labor und die vielen gewonnenen Duelle, wer dienstags als Erster in der Uni war.

Michael Ritte danke ich für die vielen Gespräche über Chemie und Motorräder.

Sandra Hitzel danke ich für gemeinsame abendliche Unternehmungen und die schöne Zeit auf Korsika und in Monaco.

Lutz Klapp, Stefan Rittinghaus, Dr. Thorsten Klemann, Tim Schulz, Henry Memczak, Jan Oetzel, Michél Liebscher und allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Metallorganische Chemie danke ich für die angenehme Zeit während und auch nach der Arbeit.

Tina Gschneidner danke ich für den regen fachlichen Austausch, die Einführung in die GPC-Technik und das Mitnehmen zum Uni-Sport sowie das gelegentliche Genießen unseres Sofas.

Jörn-Uwe Holzhauser danke ich für die Hilfe mit dem Computerprogramm EndNote.

Djawed Nauroozi danke ich für die immer lustige Art, die chemischen Fachgespräche und dass du genau dann neben mir standest, als ich Schmelzpunkte bestimmen wollte.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Tim Schulz, Dr. Clemens Bruhn, Thomas Reichert, Florian Ahrend, Dr. Christian Färber, Andreas Winzenburg und Melanie Stein.

Carolin Kopp danke ich für die gelegentlichen Stiefel-Partys.

Martin Schreiber danke ich für die schöne Zeit auf einem Gang im IBC und deinen weiterhin zu Kassel aufrechterhaltenen Kontakt.

Melanie Stein und Johannes Wehner danke ich für die entstandene Freundschaft, die vielen gemeinsamen Unternehmungen und Formel 1 Rennen.

Kai Amrhein danke ich für die gemeinsame Zeit in unserer wunderbar unkomplizierten WG. Ich könnte mir niemand anderen (männlichen) vorstellen, mit dem es so schön gewesen wäre.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für die vielfältige Unterstützung in allen Belangen.

Bei dem Fonds der Chemischen Industrie bedanke ich mich für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Chemiefonds-Stipendium in der Zeit von März 2009 bis Februar 2011.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	4
2.1 Phthalocyanine und Subphthalocyanine	4
2.1.1 Struktur, Eigenschaften und Anwendungen von Phthalocyaninen	4
2.1.2 Synthese von Phthalocyaninen	7
2.1.3 Manganphthalocyanine	11
2.1.4 Subphthalocyanine	11
2.1.5 Diphthalocyaninatolanthanid-Komplexe	14
2.2 Einzelmolekülmagnete	15
2.2.1 Magnetische Anisotropie, Bistabilität, <i>Blocking</i> -Temperatur und Quantentunneln der Magnetisierung	16
2.2.2 Einzelmolekülmagnete auf Diphthalocyaninatolanthanid-Basis	19
2.3 Adsorption von Phthalocyaninderivaten und Einzelmolekülmagneten auf Oberflächen	22
2.3.1 Phthalocyaninatometalle	23
2.3.2 Subphthalocyanine	25
2.3.3 Einzelmolekülmagnete	28
2.4 Selbstassemblierung auf magnetisch strukturierten Substraten	31
2.4.1 Magnetisch strukturierte Schichtsysteme	32
2.4.2 Selbstassemblierte Monolagen (SAMs) und Submonolagen	34
2.5 Oberflächencharakterisierungsmethoden	37
2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	37
2.5.2 Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur- (NEXAFS) Spektroskopie	39
2.5.3 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	40
2.5.4 Röntgenphotoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM)	42

3. Ergebnisse und Diskussion	44
3.1 Synthese von thioethersubstituierten Mangan(III)-phthalocyaninen, Subphthalocyaninen und Diphthalocyaninatoterbium(III)-Komplexen	44
3.1.1 Darstellung von 4,5-Di(<i>n</i> -alkylthio)phthalodinitril	45
3.1.2 Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(<i>n</i> -alkylthio)phthalocyaninato]mangan(III)	47
3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa- (<i>n</i> -alkylthio)phthalocyaninato]mangan(III)	47
3.1.2.2 SQUID-Messungen an Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>n</i> -octylthio)- phthalocyaninato]mangan(III)	52
3.1.3 Subphthalocyanine	53
3.1.3.1 Synthese von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexa(<i>n</i> -alkylthio)subphthalocyaninato]bor(III)	54
3.1.3.2 Synthese von 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol als möglicher axialer Ligand	55
3.1.3.3 Ligandensubstitution am Subphthalocyanin	58
3.1.3.4 Ligandensubstitution zur Anbindung eines organischen Radikals	61
3.1.4 Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(<i>n</i> -alkylthio)phthalocyaninato]terbium(III)	68
3.1.4.1 Synthese und Charakterisierung von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa- (<i>n</i> -alkylthio)phthalocyaninato]terbium(III)	68
3.1.4.2 Kristallstruktur von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>n</i> -octylthio)phthalocyaninato]terbium(III)	69
3.1.4.3 SQUID-Messungen an Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>n</i> -octylthio)phthalocyaninato]terbium(III)	71
3.2 Charakterisierung der selbstassemblierten Monolagen und Submonolagen	74
3.2.1 Selbstassemblierung auf Goldsubstraten und magnetisch strukturierten Substraten	74
3.2.2 Selbstassemblierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(<i>n</i> -alkylthio)phthalocyaninato]mangan(III) auf einem Goldsubstrat	77
3.2.2.1 XPS-, NEXAFS- und ToF-SIMS-Analyse der selbstassemblierten Monolagen	78
3.2.2.2 Abspaltung des axialen Chloridoliganden bei der Adsorption: der Oberflächen- <i>trans</i> -Effekt	83
3.2.3 Selbstassemblierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexa(<i>n</i> -alkylthio)subphthalocyaninato]bor(III) und [2,3,9,10,16,17-Hexa(<i>n</i> -alkylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) auf einem Goldsubstrat	86
3.2.4 Selbstassemblierung von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(<i>n</i> -alkylthio)phthalocyaninato]terbium(III) auf einem Goldsubstrat	91

3.2.5	Selbstassemblierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(<i>n</i> -dodecylthio)-subphthalocyaninato]bor(III) auf magnetisch strukturierten Substraten	94
3.2.5.1	Nachweis magnetisch strukturierter Submonolagen mit ToF-SIMS	96
3.2.5.2	Nachweis magnetisch strukturierter Submonolagen mit X-PEEM	99
3.2.5.3	Nachweis magnetisch strukturierter Submonolagen mit NEXAFS Imaging	101
3.2.5.4	Zusammenfassung der Adsorption diamagnetischer Subphthalocyanine auf magnetisch strukturierten Substraten	104
4.	Experimenteller Teil	105
4.1	Synthese der verwendeten Verbindungen	107
4.1.1	4,5-Dichlorphthalimid (15)	108
4.1.2	4,5-Dichlorphthalodiamid (16) und 4,5-Dichlorphthalodinitril (17)	109
4.1.3	4,5-Bis(<i>n</i> -octylthio)phthalodinitril (18a) und 4,5-Bis(<i>n</i> -dodecylthio)-phthalodinitril (18b)	109
4.1.4	Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>n</i> -octylthio)phthalocyaninato]-mangan(III) (1a)	110
4.1.5	Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(<i>n</i> -dodecylthio)phthalocyaninato]-mangan(III) (1b)	111
4.1.6	Trimethyl- $\{4-[4-(\text{tetrahydropyran-2-yloxy})\text{-phenylethynyl}]\text{-phenylethynyl}\}$ -silan (25)	112
4.1.7	2-[4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (26)	113
4.1.8	2-[4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (28)	114
4.1.9	4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol (29-H)	115
4.1.10	[2,3,9,10,16,17-Hexakis(<i>n</i> -octylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) (30a)	116
4.1.11	[2,3,9,10,16,17-Hexakis(<i>n</i> -dodecylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) (30b)	117
4.1.12	[2,3,9,10,16,17-Hexakis(<i>n</i> -dodecylthio)subphthalocyaninato]-(4-hydroxyphenolato)bor(III) (35b)	118
4.1.13	[2,3,9,10,16,17-Hexakis(<i>n</i> -dodecylthio)subphthalocyaninato]- $\{4-[3-(1\text{-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxycarbonyl})\text{-propionyloxy}]\text{-phenolato}\}$ -bor(III) (37b)	119
4.2	Synthese weiterer, noch nicht literaturbekannter Verbindungen	120
4.2.1	4-(4-Trimethylsilylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (41)	122
4.2.2	4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (42)	123

4.2.3	4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5`-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethyl- ester (43)	124
4.2.4	4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5`-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäure (44)	125
4.2.5	4-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-benzaldehyd (46)	126
4.3	SAM Präparation und Charakterisierung	127
4.3.1	Herstellung nicht magnetisch strukturierter Goldsubstrate	127
4.3.2	Herstellung magnetisch strukturierter Substrate	128
4.3.3	Präparation der selbstassemblierten Monolagen und Submonolagen	128
4.3.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	129
4.3.5	Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur- (NEXAFS) Spektroskopie	129
4.3.6	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)	130
4.3.7	Röntgenphotoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM)	131
5.	Zusammenfassung und Ausblick	132
6.	Literatur	138

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AC	Wechselstrom (<i>alternating current</i>)
AF	Antiferromagnet
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)
AG	Arbeitsgruppe
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflectance</i>)
a. u.	beliebige Einheiten (<i>arbitrary units</i>)
ber.	berechnet
CCD	ladungsgekoppeltes Gerät (<i>charge-coupled device</i>)
CHN(S)	Elementaranalyse
CT	Ladungsübertragung (<i>charge-transfer</i>)
D_s	Nullfeldaufspaltungssparameter
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DIPA	Diisopropylamin
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
ESCA	Elektronenspektroskopie für chemische Analyse (<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>)
ESI	Elektrospray Ionisation (<i>electrospray ionization</i>)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient (für eine bestimmte Wellenlänge λ)

F	Strukturamplitude
F	Ferromagnet
FIR	fernes Infrarot (<i>far infrared</i>)
FT	Fouriertransformation
g	Landé-Faktor
ges.	gesättigte
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h \approx 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
hcp	hexagonal dicht gepackt (<i>hexagonal close-packed</i>)
HOMO	energetisch höchstliegendes, noch besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HOPG	Hochgeordneter, pyrolytischer Graphit (<i>highly oriented pyrolytic graphite</i>)
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
hs	<i>high-spin</i>
I	Kernspin-Quantenzahl
IR	Infrarot
J	H,H-Kopplungskonstante
J	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl
J_z	z-Komponente des Gesamtdrehimpulses
k_B	Boltzmannkonstante ($k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
λ	Wellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
Laser	Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung (<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (<i>low energy electron diffraction</i>)
LMCT	Ligand-Metall Ladungsübertragung (<i>ligand-metal charge-transfer</i>)
Ln^{3+}	dreiwertiges Lanthanidion
LUMO	energetisch niedrigstliegendes, unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
m	mittel
M	Molekülpeak
M_S	Spin-Mikrozustände polynuklearer Einzelmolekülmagnete
μ	magnetisches Moment
MAF	<i>maximum autocorrelation factor</i>

MALDI	Matrix-unterstützte Laser Desorptions Ionisation (<i>matrix-assisted laser desorption ionisation</i>)
Me	Methyl
ML	Monolage
MLCT	Metall-Ligand Ladungsübertragung (<i>metal-ligand charge-transfer</i>)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse durch Ladung
NEXAFS	Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur (<i>near edge X-ray absorption fine structure</i>)
NLO	nichtlinear optisch
NMR	Kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
OFET	organischer Feldeffekt-Transistor (<i>organic field-effect transistor</i>)
OLED	organische Leuchtdiode (<i>organic light emitting diode</i>)
Pc ²⁻	Phthalocyaninato-Dianion
Ph	Phenyl
ppm	Teile pro Million (<i>parts per million</i>)
PTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
QTM	Quantentunneln der Magnetisierung (<i>quantum tunnelling of magnetisation</i>)
R_f	Retentionsfaktor (<i>Retention factor</i>)
ROI	<i>regions of interest</i>
RT	Raumtemperatur
s	stark
S	Gesamtspin
σ	Standardabweichung
SAM	selbstassemblierte Monolage (<i>self-assembled monolayer</i>)
SEM	Raster-elektrochemisches Mikroskop (<i>scanning electrochemical microscope</i>)
SHG	Frequenzverdopplung (<i>second harmonic generation</i>)
SMM	Einzelmolekülmagnet (<i>single molecule magnet</i>)
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>Superconducting QUantum Interference Device</i>)
STM	Rastertunnelmikroskop (<i>scanning tunnelling microscope</i>)
STS	Rastertunnelspektroskopie (<i>scanning tunnelling spectroscopy</i>)
Subpc ²⁻	Subphthalocyaninato-Dianion
T	Temperatur

T_B	Blocking-Temperatur
T_C	CURIE-Temperatur
T_N	NÉEL-Temperatur
τ	Relaxationszeit
θ	Beugungswinkel in Grad
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
THF	Tetrahydrofuran
THG	Frequenzverdreifung (<i>third harmonic generation</i>)
THP	Tetrahydropyranyl
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen (Ethynyltrimethylsilan)
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (<i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i>)
U	Energiebarriere für die Spinumkehr bei Einzelmolekülmagneten
ÜM	Übergangsmetall
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (<i>UV photoelectron spectroscopy</i>)
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar (<i>visible</i>)
w	wenig intensiv
χ	magnetische Suszeptibilität
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität
χ'_m	realer Anteil der molaren magnetischen Suszeptibilität
χ''_m	imaginärer Anteil der molaren magnetischen Suszeptibilität
χ_m^p	paramagnetischer Anteil der molaren magnetischen Suszeptibilität
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XMCD	zirkularer magnetischer Röntgendichroismus (<i>X-ray magnetic circular dichroism</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
X-PEEM	Röntgenphotoemissions-Elektronenmikroskopie (<i>X-ray photoemission electron microscopy</i>)

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1** Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)phthalocyaninato]mangan(III)
[MnClPc(SR)₈]
- 1a** Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]mangan(III)
[MnClPc(*Sn*-C₈H₁₇)₈]
- 1b** Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-dodecylthio)phthalocyaninato]mangan(III)
[MnClPc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₈]
- 2** Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexa(*n*-alkylthio)subphthalocyaninato]bor(III)
[BClSubpc(SR)₆]
- 2a** Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-octylthio)subphthalocyaninato]bor(III)
[BClSubpc(*Sn*-C₈H₁₇)₆]
- 2b** Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]bor(III)
[BClSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆]
- 3** Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)phthalocyaninato]terbium(III)
[Tb{Pc(SR)₈}₂]
- 3a** Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III)
[Tb{Pc(*Sn*-C₈H₁₇)₈}₂]
- 3b** Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-dodecylthio)phthalocyaninato]terbium(III)
[Tb{Pc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₈}₂]
- 4** Porphin
- 5** Phthalocyaninato-Dianion Pc²⁻
- 5-H₂** Phthalocyanin PcH₂
- 5-M** Phthalocyaninatometall [MPc]
- 6** 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)
- 7** 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN)
- 8** Phthalodinitril
- 9** 1-Alkoxy-3-iminoisindol
- 10** Intermediat 1 der Cyclotetramerisierung
- 10'** Intermediat 2 der Cyclotetramerisierung
- 11** Intermediat 3 der Cyclotetramerisierung
- 12** Intermediat der Cyclotrimerisierung
- 13** Chloridosubphthalocyaninatobor(III) [BClSubpc]
- 14** 4,5-Dichlorphthalsäure

- 15 4,5-Dichlorphthalimid
- 16 4,5-Dichlorphthalodiamid
- 17 4,5-Dichlorphthalodinitril
- 18 4,5-Di(*n*-alkylthio)phthalodinitril
- 18a 4,5-Bis(*n*-octylthio)phthalodinitril
- 18b 4,5-Bis(*n*-dodecylthio)phthalodinitril
- 19 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(*n*-dodecylthio)phthalocyaninatocobalt(II)
[CoPc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₈]
- 20 4-Bromphenol
- 21 2-(4-Bromphenoxy)-tetrahydropyran
- 22 Trimethyl-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-silan
- 23 2-(4-Ethynylphenoxy)-tetrahydropyran
- 24 (4-Bromphenylethynyl)-trimethylsilan
- 25 Trimethyl-{4-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-phenylethynyl}-silan
- 26 2-[4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran
- 27 5'-Brom[1,1';3',1'']-terphenyl
- 28 2-[4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydro-
pyran
- 29 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolat
- 29-H 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol
- 29-Li Lithium-4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolat
- 30 [2,3,9,10,16,17-Hexa(*n*-alkylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-
5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) [BSubpc(SR)₆(**29**)]
- 30a [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-octylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-
terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) [BSubpc(*Sn*-C₈H₁₇)₆(**29**)]
- 30b [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-
terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) [BSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆(**29**)]
- 31 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (4-OH-TEMPO)
- 32 Dihydrofuran-2,5-dion (Bernsteinsäureanhydrid)
- 33 Bernsteinsäuremono-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester
- 34 4-Hydroxyphenolat
- 34-H Benzol-1,4-diol (Hydrochinon)
- 35 [2,3,9,10,16,17-Hexa(*n*-alkylthio)subphthalocyaninato]-(4-hydroxyphenolato)-
bor(III) [BSubpc(SR)₆(**34**)]

- 35b** [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-(4-hydroxyphenolato)-bor(III) [BSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆(**34**)]
- 36** 4-[3-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy-carbonyl)-propionyloxy]-phenolat
- 37** [2,3,9,10,16,17-Hexa(*n*-alkylthio)subphthalocyaninato]-{4-[3-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy-carbonyl)-propionyloxy]-phenolato} bor(III)
[BSubpc(SR)₆(**36**)]
- 37b** [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-{4-[3-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy-carbonyl)-propionyloxy]-phenolato} bor(III)
[BSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆(**36**)]
- 38** 4-Brombenzoesäuremethylester
- 39** 4-Trimethylsilylethynylbenzoesäuremethylester
- 40** 4-Ethynylbenzoesäuremethylester
- 41** 4-(4-Trimethylsilylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester
- 42** 4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester
- 43** 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester
- 44** 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäure
- 45** 4-Brombenzaldehyd
- 46** 4-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-benzaldehyd

1. Einleitung

Magnetismus ist ein interessantes und faszinierendes Phänomen in der Natur. Auch im Alltag werden viele magnetische Effekte ausgenutzt – beispielsweise im Kompass oder in Computerbauteilen, wobei die Miniaturisierung ständig fortschreitet. Molekulare magnetische Materialien haben sich deshalb in den letzten Jahren zu einem großen Forschungsgebiet entwickelt. Jedoch ist der Magnetismus – insbesondere auf molekularer Ebene – noch längst nicht vollständig erforscht und verstanden.

Diamagnete in der makroskopischen Welt sind Materialien mit einer negativen magnetischen Suszeptibilität. Magnetische Momente werden in ihnen erst durch ein externes Magnetfeld induziert, und zwar entgegen der Richtung des angelegten Felds. Paramagnete (positive magnetische Suszeptibilität) orientieren ihre Spins in der Richtung eines externen Magnetfelds; ohne äußeres Magnetfeld ist aber ebenfalls keine Magnetisierung zu beobachten. Bei Ferromagneten gibt es dagegen eine interne Wechselwirkung der magnetischen Momente, die dazu führt, dass die Magnetisierung des Materials auch nach Abschalten eines äußeren Magnetfelds erhalten bleibt. Während bei einem Ferromagneten die Spins parallel zueinander angeordnet sind, stehen sie bei Antiferromagneten jeweils entgegengesetzt zueinander, so dass keine Nettomagnetisierung verbleibt. Bei Ferrimagneten sind die antiparallel koppelnden Momente nicht gleich groß, weshalb eine kleine Nettomagnetisierung zu beobachten ist.^[1]

Bei einzelnen Molekülen gibt es gewisse Analogien zu den physikalischen Beschreibungen der Materie. In diamagnetischen Molekülen sind alle Elektronen gepaart, während paramagnetische Moleküle über ungepaarte Elektronen verfügen. 1993 wurden herausragende magnetische Eigenschaften von speziellen Verbindungen entdeckt: Wenn sich ein individuelles Molekül bei sehr niedrigen Temperaturen wie ein Magnet verhält und seine Magnetisierung auch ohne äußeres Magnetfeld beibehält, spricht man von einem Einzelmolekülmagneten.

Der aus der makroskopischen Welt bekannte Effekt, dass Diamagnete aus einem inhomogenen Magnetfeld heraus gedrängt und Paramagnete hineingezogen werden,^[1] ist für einzelne Moleküle noch nicht untersucht. In einem Kooperationsprojekt soll dies im Rahmen dieser Dissertation durch die Selbstassemblierung von dia- und paramagnetischen Molekülen sowie Einzelmolekülmagneten auf magnetisch strukturierten Substraten geschehen, deren Herstellung eine besondere Kompetenz des Arbeitskreises EHRESMANN (Experimentalphysik, Universität Kassel) ist. Durch magnetische Strukturierung treten inhomogene Magnetfeldlinien

1. Einleitung

aus der Goldoberfläche der Substrate heraus. Die Moleküle könnten sich in den magnetischen Streufeldern über einem Substrat so orientieren, dass sie nur in bestimmten Bereichen der Oberfläche binden. In Analogie zu den makroskopischen Effekten wäre zu erwarten, dass diamagnetische Moleküle in Regionen niedriger und paramagnetische Moleküle in Regionen hoher Magnetfeldliniendichte auf der Oberfläche binden (Abbildung 1). Dies ist unsere Arbeitshypothese. Deren Überprüfung ist eine große Herausforderung. Es gibt nämlich keine etablierte oberflächenanalytische Methode, welche die chemische Zusammensetzung einer Substratoberfläche und zugleich die magnetische Struktur des Substrats sondieren kann. Die Charakterisierung der Adsorbate wird daher eine kluge Kombination geeigneter oberflächenanalytischer Methoden erfordern. Das für selbstassemblierte Monolagen (SAMs) bestens bewährte Adsorbatsystem „Schwefel auf Gold“ bietet sich naturgemäß auch für die hier geplante Studie an; es sollen also mit schwefelhaltigen Ankergruppen ausgerüstete Adsorbatsmoleküle auf magnetisch strukturierten Goldoberflächen zu Submonolagen chemisorbieren.

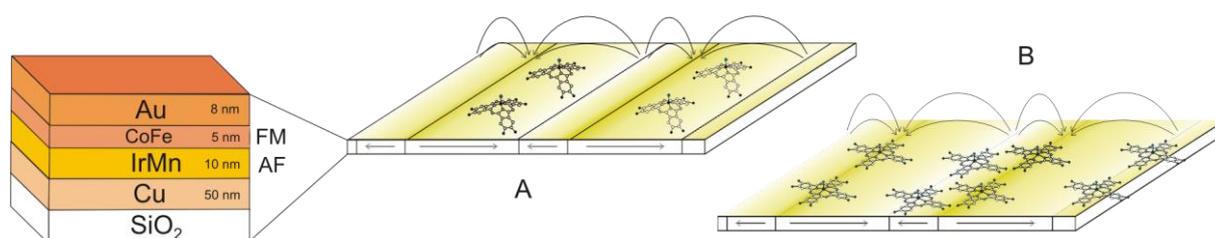


Abbildung 1: Magnetisch strukturiertes Schichtsystem und hypothetisches Ergebnis der Selbstassemblierung in Analogie zu makroskopischen magnetischen Effekten. Diamagnetische Subphthalocyanine könnten in Bereichen niedriger (A) und paramagnetische Phthalocyaninderivate in Bereichen hoher Magnetfeldliniendichte binden (B). Zur Übersichtlichkeit sind die Alkylketten der peripheren Thioethersubstituenten nicht gezeigt. Bei A und B ist nur die Magnetisierung der ferromagnetischen Schicht abgebildet.

Als Adsorbatspezies erscheinen Phthalocyaninderivate besonders attraktiv, von denen drei verschiedene Klassen studiert werden können: Phthalocyaninatometalle, Subphthalocyanine und Diphthalocyaninatolanthanid-Komplexe.¹ Die Substanzklasse der Phthalocyanine eignet sich deshalb ideal, weil sich auf Phthalocyaninbasis sowohl dia- und paramagnetische Moleküle als auch Einzelmolekülmagnete realisieren lassen. Phthalocyanine sind planare, aromatische Makrocyclen hoher Stabilität, und mehr als 70 Elemente eignen sich zur Komplexierung

¹ Mit Phthalocyaninderivaten sind in dieser Arbeit auch Subphthalocyanine gemeint, auch wenn nicht immer explizit darauf hingewiesen wird. Zur einfacheren Lesbarkeit wird im Text neben Phthalocyaninatometall auch der umgangssprachliche Begriff Metallphthalocyanin verwendet.

1. Einleitung

in ihrer zentralen Kavität. Je nach koordiniertem Metall und dessen Oxidationsstufe sind die Phthalocyaninatometalle dia- oder paramagnetisch. Für diese Arbeit stehen ausgeprägt paramagnetische Mangan(III)-phthalocyanine mit axialem Chloridoliganden und vier ungepaarten Elektronen im Vordergrund (Abbildung 2). Subphthalocyanine sind die kleineren Homologen der Phthalocyanine. Sie sind nur mit Bor in der zentralen Kavität darstellbar und kuppelförmig gewölbt, wobei das Zentralatom einen axialen Ligand trägt, der quasi stachelartig von der Kuppel weg zeigt (Abbildung 2). Subphthalocyanine sind intrinsisch diamagnetisch. Es ist aber denkbar, dass sie durch Anbindung eines stabilen Radikals, z. B. als Bestandteil des axialen Liganden, auch paramagnetisch gestaltet werden können. Durch die Verwendung von Lanthanidionen entstehen Diphthalocyaninatolanthanid-Komplexe. Bei diesen sandwichartigen Verbindungen wird ein Lanthanidion von zwei Phthalocyaninatoliganden komplexiert. Im Fall des Terbiumkomplexes handelt es sich um einen Einzelmolekülmagnet (Abbildung 2). Alle für diese Arbeit zu verwendenden Phthalocyaninderivate sollen peripher mehrfach alkylthiosubstituiert sein, also mehrere Gruppen der Art $S-nC_nH_{2n+1}$ tragen. Dies hat zwei Gründe: Die Alkylketten vermitteln die Löslichkeit in vielen organischen Solventien, und die Schwefelatome stellen die Adsorption auf Goldoberflächen sicher. Im Gegensatz zu Thiolaten auf Gold, dem am häufigsten für SAMs verwendeten System, bildet sich hier keine kovalente Au–S-Bindung. Thioether binden nämlich koordinativ – und damit schwächer – auf Gold, wodurch ein höheres Maß an Beweglichkeit ermöglicht wird; das ist eine Voraussetzung dafür, dass sich die Moleküle in den magnetischen Streufeldern orientieren können, bevor sie durch die Ausbildung der maximal möglichen Anzahl von Koordinationsbindungen durch Mehrpunkthaftung fest auf den Substraten adsorbieren.

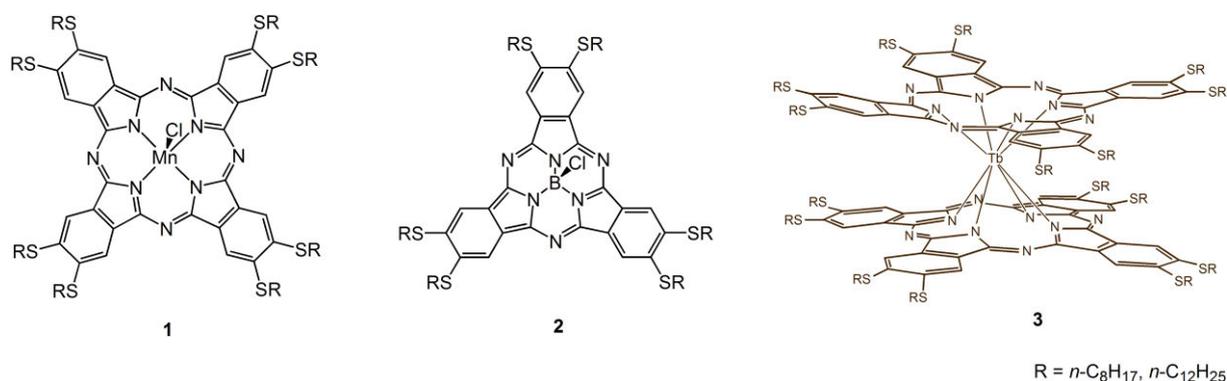


Abbildung 2: Strukturformeln von peripher thioethersubstituiertem Chloridophthalocyaninatomangan(III) **1**, Chloridosubphthalocyaninatobor(III) **2** und Diphthalocyaninatoterbium(III) **3**.

2. Kenntnisstand

2.1 Phthalocyanine und Subphthalocyanine

Phthalocyanine sind rein synthetische Verbindungen, die erstmals durch Zufall dargestellt wurden. BRAUN und TCHERNIAC erhielten 1907 beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von *o*-Cyanobenzamid eine kleine Menge blauen Produktes,^[2] es handelte sich um metallfreies Phthalocyanin. DE DIESBACH und VON DER WEID synthetisierten 1927 mit [CuPc] das erste Metallphthalocyanin, als sie *o*-Dibrombenzol und Kupfercyanid in Pyridin erhitzen.^[3] Nach ihrer industriellen Entdeckung in 1928 führte eine Kooperation zwischen Imperial Chemical Industries (ICI) und dem Imperial College London zu einer Serie von sechs Artikeln in dem *Journal of the Chemical Society*.^[4] Darin wird die Strukturaufklärung durch LINSTEAD und die Synthese einiger Metallderivate beschrieben.^[5] 1933 benutzte LINSTEAD erstmals den Begriff ‚Phthalocyanin‘ als eine Kombination aus *phthal* (ursprünglich *naphtha*, Steinöl) und *cyanine* (Blau).^[4, 6] Mit der Vorsilbe *phthal* soll der Zusammenhang mit den Phthalsäurederivaten als Vorstufen deutlich gemacht werden. Subphthalocyanine wurden erstmals 1972 von MELLER und OSSKO dargestellt und 1974 die Kristallstruktur von KIETAIBL erhalten.^[7]

Nach der Beschreibung grundlegender struktureller und elektronischer Eigenschaften sowie der Synthese von Phthalocyaninen wird in diesem Kapitel speziell auf Manganphthalocyanine, Subphthalocyanine und Diphthalocyaninatolanthanid-Komplexe eingegangen.

2.1.1 Struktur, Eigenschaften und Anwendungen von Phthalocyaninen

Porphyrine leiten sich von dem Grundkörper Porphin (4) durch Substitution von Wasserstoffatomen des Tetrapyrrol-Grundgerüsts durch organische Restgruppen ab. Sie haben ein cyclisch konjugiertes π -Elektronensystem und kommen u. a. als die bekannten Metallkomplexe mit Mg^{2+} (Chlorophyll, Blattfarbstoff der grünen Pflanzen), Fe^{2+} (Häm, Bestandteil von Prote-

2. Kenntnisstand

inen für den Sauerstofftransport der Wirbeltiere) und Co^{3+} (Vitamin B_{12}) in der Natur vor.^[8] Die nicht in der Natur verfügbaren Phthalocyanine lassen sich als Tetrabenzotetraazaporphine bezeichnen (Abbildung 3). Die vier Benzopyrrol-Einheiten sind über Stickstoffbrücken miteinander verbunden. Die planaren Heteroaromaten zeichnen sich durch eine hohe thermische und chemische Stabilität aus. Das Phthalocyaninato-Dianion kann als vierzähliger Ligand für Metallkationen fungieren und extrem stabile Metallkomplexe bilden. Die vier Metall–Stickstoff-Bindungen sind äquivalent und haben im Fall der 3d-Metalle zumindest von Mangan bis Kupfer überwiegend kovalenten Charakter.^[9] Bei drei- oder vierfach positiven Metallionen sind ein oder zwei axiale Liganden an die zentralen Metallatome gebunden. Zur Komplexierung eignen sich über 70 Elemente.^[10]

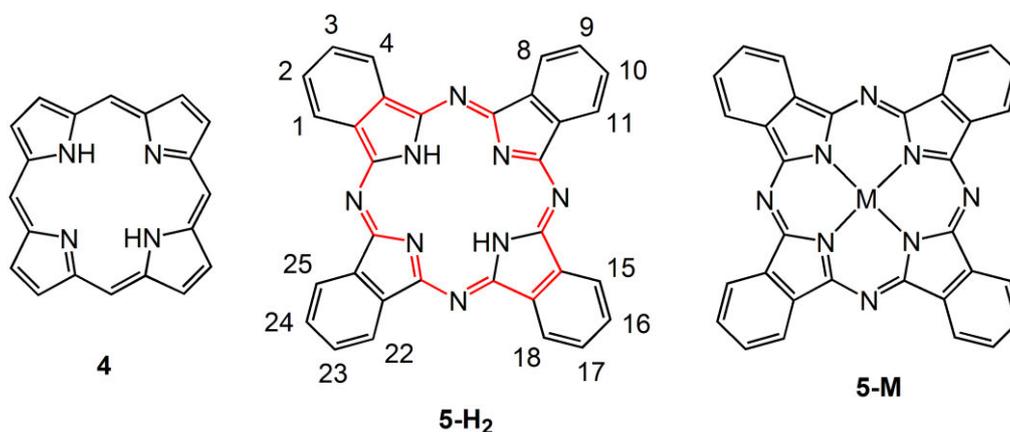


Abbildung 3: Strukturformeln von Porphin (**4**), dem Grundgerüst aller Porphyrine, Phthalocyanin (PcH_2) (**5-H₂**) und Phthalocyaninatometallen [MPc] (**5-M**). Bei **5-H₂** ist das 18 π -System im inneren Ring rot hervorgehoben und die Positionen möglicher Substituenten nach IUPAC-Nomenklatur bezeichnet.

Phthalocyanine haben durch ihr delokalisiertes 18 π -Elektronensystem (bei **5-H₂** in Abbildung 3 eingezeichnet) spezielle elektronische und optische Eigenschaften, die sich weiterhin durch Variation von Metallkation und Substituenten beeinflussen lassen. Zusammen mit ihrer außerordentlichen Stabilität macht dies Phthalocyaninderivate äußerst attraktiv für Forschung und Anwendung als Farbstoffe, Photosensibilisatoren, Katalysatoren, Sensoren, in LANGMUIR-BLODGETT-Filmen, supramolekularen Strukturen, der photodynamischen Krebstherapie und der nichtlinearen Optik. Außerdem werden Phthalocyanine in organischen elektronischen Bauteilen wie OLEDs (organische Leuchtdioden), OFETs (organische Feldeffekttransistoren) und Solarzellen verwendet.^[10a, 10c, 10d, 11] Speziell thioethersubstituierte Derivate wurden auf-

2. Kenntnisstand

grund ihrer langen flexiblen Kohlenwasserstoffketten auf ihre Eignung als Flüssigkristalle untersucht.^[12]

Durch ihr ausgedehntes π -Elektronensystem zeigen Phthalocyanine eine sehr starke Absorption von Licht im sichtbaren Bereich. Der niedrigstenergetische HOMO-LUMO-Übergang ($\pi \rightarrow \pi^*$) wird als Q-Bande bezeichnet und liegt meistens zwischen 620 und 700 nm.^[10d] Der Absorptionskoeffizient liegt in der Regel in der Größenordnung von $10^5 \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ ^[13] wodurch die intensive Farbe der Verbindungen zustande kommt. Metallfreie Phthalocyanine mit D_{2h} -Symmetrie geben zwei intensive Absorptionen um 700 nm, während Metallphthalocyanine (D_{4h} -Symmetrie) nur eine Absorptionsbande aufweisen.^[13] Die energetisch nächst höhere Absorption liegt bei ca. 300 nm und damit außerhalb des sichtbaren Spektralbereiches. Diese sog. B-Bande ($\pi \rightarrow \pi^*$) ist generell weniger intensiv.^[13] Die intensiven elektronischen Übergänge (Q- und B-Banden, Abbildung 4) finden zwischen Ligand-zentrierten Orbitalen statt.^[13] Zusätzlich sind bei den Metallphthalocyaninen Metall-Ligand und Ligand-Metall *charge-transfer* Banden zu beobachten (MLCT, LMCT). Diese überlagern sich meistens nicht mit den Ligand-zentrierten Übergängen.^[13]

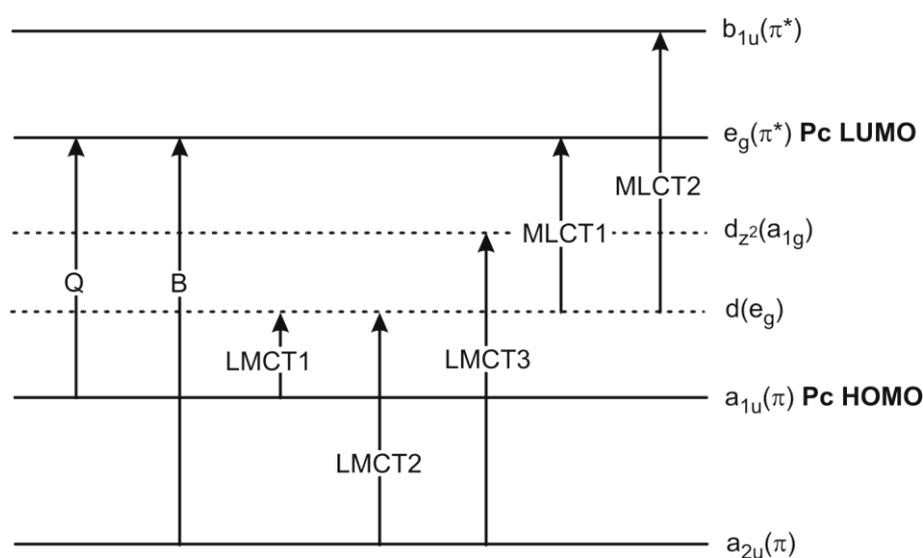


Abbildung 4: Molekülorbitale des Phthalocyaninato-Liganden mit den beiden niedrigstenergetischen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen, den Q- und B-Banden, sowie LMCT- und MLCT-Übergängen in Phthalocyaninatometallen. Nach ^[10b, 14].

Substituenten am Phthalocyanin-Makrocyclus beeinflussen die Energien der Elektronenzustände. Damit verändern sich sowohl die Redox-Eigenschaften als auch die Lage der Absorp-

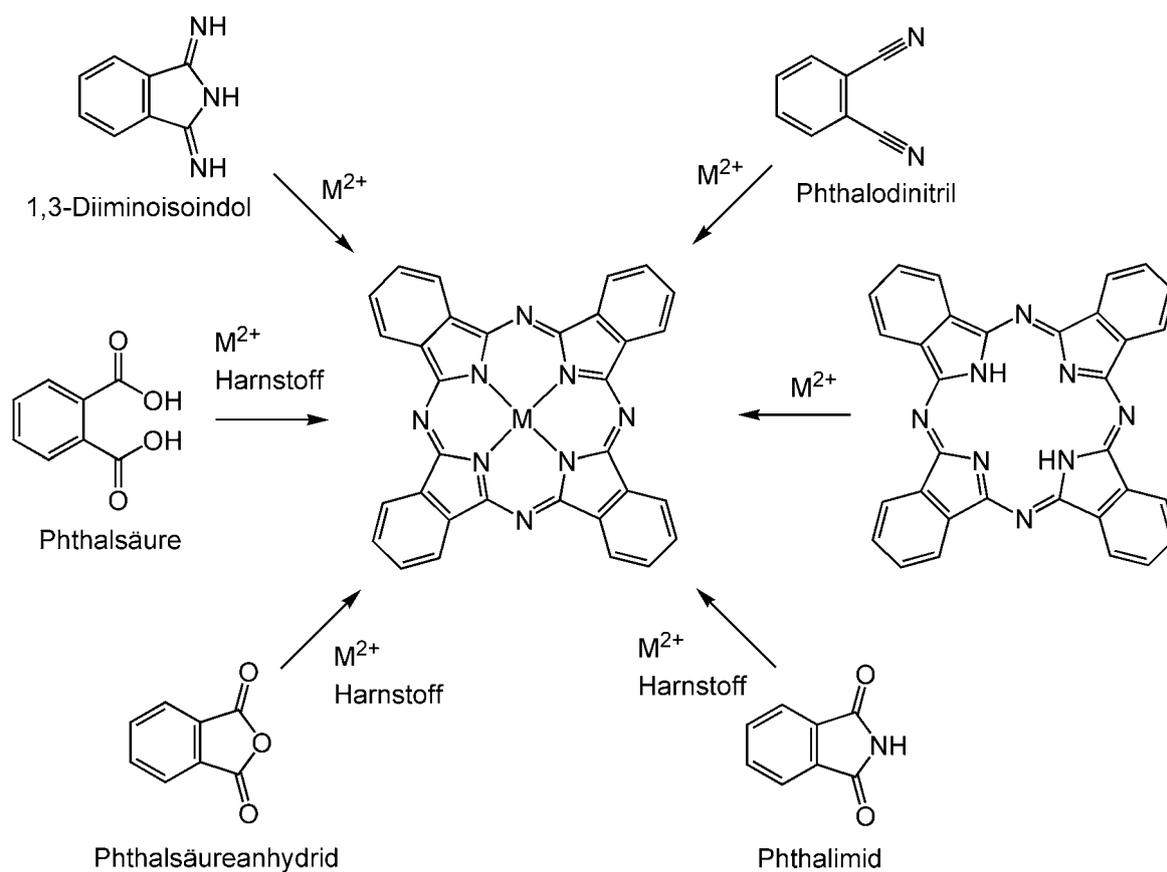
tionsmaxima.^[13] Bei dem Einfluss der Substituenten auf die Lage des Absorptionsmaximums muss zwischen elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen sowie ihrer Anzahl und Position am Phthalocyaninmolekül unterschieden werden. Elektronenschiebende Substituenten – wie beispielsweise Alkoxygruppen – in 2,3,9,10,16,17,23,24-Position (siehe Abbildung 3) des Phthalocyanin-Grundgerüsts führen allgemein zu einer hypsochromen Verschiebung der Q-Bande.^[15] Periphere Alkylthiosubstituenten stellen eine Ausnahme dar: Sie verschieben das Absorptionsmaximum bathochrom.^[15] Als möglicher Grund wird die Wechselwirkung des 3p-Orbitals des Schwefels mit den π -Orbitalen des Phthalocyanins angesehen.^[16] Dadurch vergrößert sich das effektive π -System, die Energielücke zwischen dem HOMO und dem LUMO wird kleiner und die Q-Bande wird zu geringerer Energie (längeren Wellenlängen) verschoben.^[17]

Außerdem kann die Lage der Q-Bande auch von dem komplexierten Metall und seinem Oxidationszustand abhängen.^[10c] So ist die Absorption von Phthalocyaninatomangan(III)-Komplexen ca. 50-100 nm bathochrom verschoben im Vergleich zu anderen dreiwertigen Metallphthalocyaninen.^[18]

2.1.2 Synthese von Phthalocyaninen

Phthalocyanine werden sehr häufig aus Phthalsäurederivaten dargestellt. Als Ausgangsverbindungen eignen sich Anhydride, Imide, Amide, Dinitrile oder die Dicarbonsäure selbst.^[4, 10a, 19] Diese Synthesemethode wird besonders für substituierte Metallphthalocyanine angewendet (Schema 1), weil das alternative Anbinden von Substituenten an den Phthalocyanin-Makrocyclus zu Isomerenmischungen und unterschiedlichen Substitutionsgraden führen kann.^[19b] Die Cyclotetramerisierung des Phthalsäurederivats findet bei hohen Reaktionstemperaturen statt und wird entsprechend in hoch siedenden Lösungsmitteln – z. B. 1-Pentanol, Ethylenglycol, 1-Methylnaphthalin, 1-Chlornaphthalin, Chinolin, Nitrobenzol, *o*-Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol^[4, 19a] – oder in der Harnstoffschmelze durchgeführt. Bei einigen Phthalsäurederivaten ist die Anwesenheit einer Stickstoffquelle wie Harnstoff nötig.^[4, 19-20]

2. Kenntnisstand



Schema 1: Mögliche Edukte zur Darstellung von Phthalocyaninatometallen.^[4, 10a, 19-20]

Eine weit verbreitete Methode ist die Darstellung von substituierten Phthalocyaninen aus Phthalodinitrilen in 1-Pentanol.^[13] Bei dieser Methode wurde ursprünglich ein geeignetes Natrium- oder Kaliumalkoholat zugegeben und der gebildete Phthalocyaninatokomplex anschließend demetalliert.^[5c, 21] Die Verwendung von starken organischen Basen und dem Alkohol anstelle von Metallalkoholaten ermöglicht die Synthese von Phthalocyaninen unter milderer Reaktionsbedingungen und mit höheren Ausbeuten.^[22] 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (**6**) (Abbildung 5) wird bei der Darstellung von Metallphthalocyaninen^[22b] und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) (**7**) (Abbildung 5) bei metallfreien Phthalocyaninen^[22a] angewendet. Schwächere Basen als DBU oder DBN führen zu geringeren Ausbeuten oder verunreinigten Produkten.^[22c] Es wird von der Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen Alkohol und Alkoholat ausgegangen.^[22a] Die erzielte Ausbeute der (Metall-) Phthalocyanine ist geringer bei Verwendung von Alkoholen mit niedrigerem Siedepunkt als 1-Pentanol.^[22c]

2. Kenntnisstand

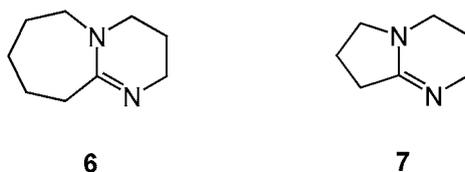


Abbildung 5: Strukturformeln von DBU (**6**) und DBN (**7**).

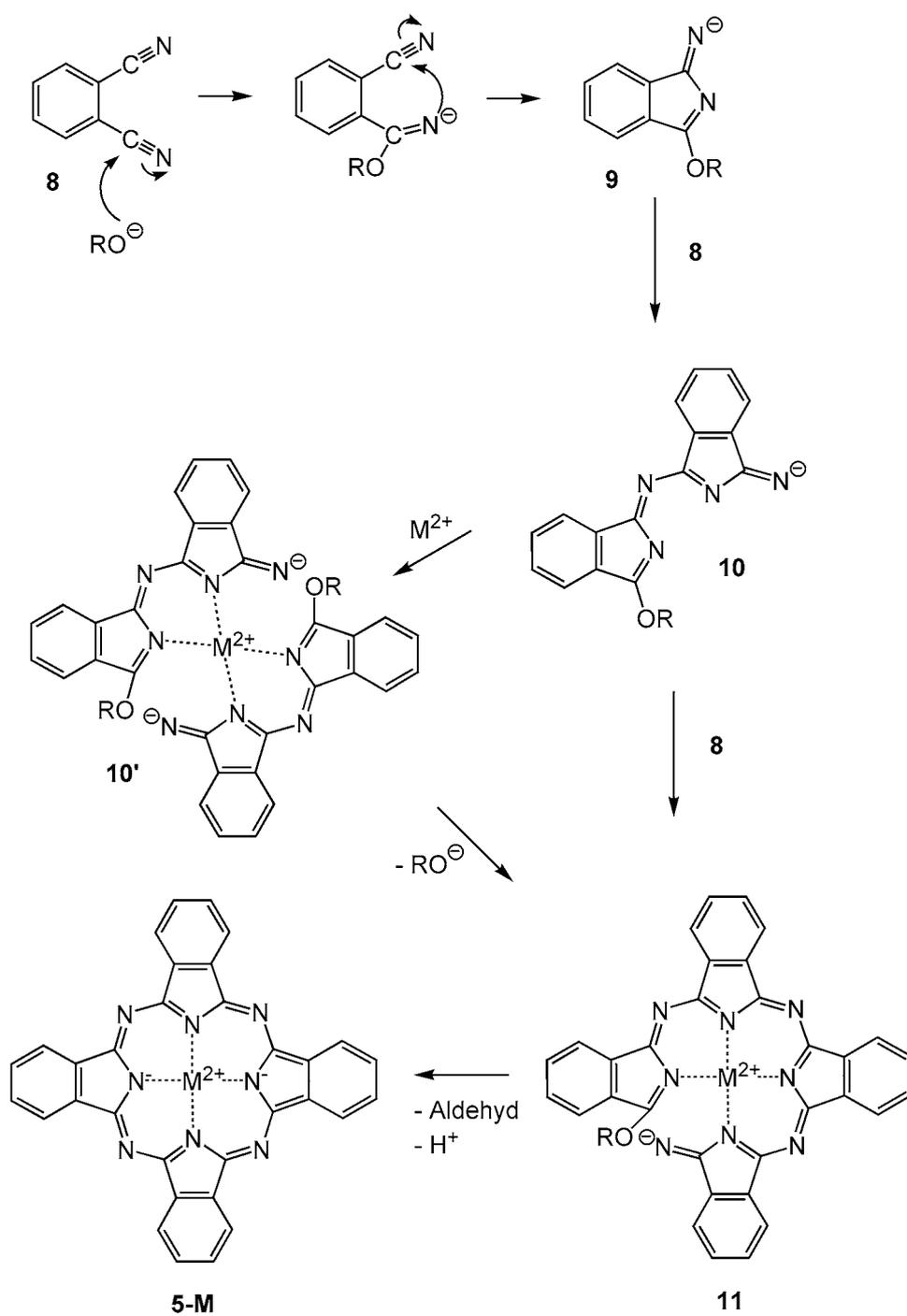
Die Phthalocyanin-Bildung verläuft nicht nach einem einheitlichen Mechanismus, da viele verschiedene Routen zu Phthalocyaninen führen. Die Mechanismen sind nicht vollständig geklärt, weil die Cyclotetramerisierungsreaktion stark exotherm ist und unter drastischen Bedingungen stattfindet, was mechanistische Studien erschwert.^[4] Es wurden allerdings einige Zwischenstufen isoliert und gezielte Experimente durchgeführt.^[23]

Bei der beschriebenen Reaktion in Alkohol dienen Alkoxide als „Katalysatoren“. Sie aktivieren ein Phthalodinitrilmolekül (**8**), indem sie an ein Nitril-Kohlenstoffatom binden. Das daraufhin negativ geladene Stickstoffatom greift das Kohlenstoffatom der vicinalen Nitrilgruppe nucleophil an und bildet so einen Fünfring. **9** ist ein 1-Alkoxy-3-iminoisindolderivat. Als Nächstes greift das negativ geladene Stickstoffatom von **9** ein weiteres Phthalodinitrilmolekül (**8**) an. Analoger Ringschluss zum Isoindol-Grundgerüst ergibt **10**, welches bei nitrosubstituierten Phthalodinitrilen isoliert werden konnte.^[23b] Reaktion mit zwei weiteren Phthalodinitrilen (**8**) führt zu **11**. Ebenso ist vorstellbar, dass zwei Ionen **10** durch Koordination an ein Metall **10'** bilden (Schema 2).^[23b] Die Reaktionsschritte können durch Lewis-Säuren begünstigt werden, wie es für die Bildung von Kupferphthalocyanin gezeigt wurde.^[23d]

Neben der Aktivierung des Phthalodinitrils hat die Alkoxidgruppe auch entscheidende Bedeutung bei dem durch den Templateffekt begünstigten Ringschluss. Die Iminogruppe greift den Arylether nucleophil an. Dabei wird ein Aldehyd und kein Alkoxid abgespalten.^[23b, 24] Es erfolgt eine Zwei-Elektronen-Reduktion des Makrocyclus, woraus Hückel-Aromatizität ($4n + 2$) für das innere konjugierte System folgt. Die bei der Oxidation des Alkoholats zum Aldehyd frei werdenden Protonen werden ebenfalls durch Alkoholationen abgefangen.^[23b]

Alkoxide sind jedoch reaktive Verbindungen und reagieren möglicherweise mit Intermediaten während der Cyclotetramerisierung. Es wurde gezeigt, dass die Ausbeute an Phthalocyanin steigt, wenn die Alkoholationen nach der einleitenden Aktivierung des Phthalodinitrils mit Wasser abgefangen werden.^[23b]

2. Kenntnisstand



Schema 2: Postulierter Mechanismus der Phthalocyaninatometall (**5-M**) Bildung aus Phthalodinitrilen (**8**).^[23b]

2.1.3 Manganphthalocyanine

Mangan(II)-phthalocyanin bildet zwei verschiedene kristalline Phasen, in denen die Stapel der Moleküle in einem unterschiedlichen Winkel zueinander liegen. Bei β -[MnPc] ist die Wechselwirkung der Moleküle ferromagnetisch, während sie bei α -[MnPc] antiferromagnetisch ist.^[25] Neben α -Eisenphthalocyanin^[26] ist β -Manganphthalocyanin das einzige bekannte Metallphthalocyanin,^[26a] das bei tiefen Temperaturen Ferromagnetismus zeigt.^[27] Die CURIE-Temperatur wurde zu ca. 8.5 K bestimmt.^[27a, 27c] Neuere Erkenntnisse zeigen, dass der Magnetismus auf ferromagnetische Ketten ohne dreidimensionale Ordnung beschränkt ist.^[28] Unterschiedliche elektronische Grundzustände und Orbitalanordnungen wurden für Mangan(II)-phthalocyanin vorgeschlagen,^[9a, 25, 29] welches drei ungepaarte Elektronen hat.^[27b, 30] In Lösung bindet [MnPc] bevorzugt zwei axiale Liganden.^[31]

Die stabilste Oxidationsstufe von Mangan in Phthalocyaninen ist +III.^[31a, 32] Fast alle Mangan(II)-Derivate werden an Luft quantitativ zu den dreiwertigen Spezies oxidiert.^[32] Manganphthalocyanine zeigen eine interessante Elektrochemie,^[32-33] weil das Manganion Oxidationsstufen von +I bis +IV in Phthalocyaninen annehmen kann, wie einige Studien und die darin angegebenen Referenzen zeigen.^[33i, 34] Dadurch sind Manganphthalocyanine in der Lage, verschiedene elektrochemische Reaktionen zu katalysieren.^[35]

Substituierte Manganphthalocyanine sind, verglichen mit den 3d-Metallphthalocyaninen von Eisen bis Zink, selten. Thioethersubstituierte Verbindungen sind erst in den letzten Jahren dargestellt und untersucht worden. Speziell die Arbeitsgruppe NYOKONG hat sich mit der Elektrochemie und den SAMs thioethersubstituierter Derivate beschäftigt (siehe 2.3.1). Darüber hinaus haben weitere Arbeitskreise thioethersubstituierte Manganphthalocyanine dargestellt und ihr elektrochemisches Verhalten untersucht.^[33e-g]

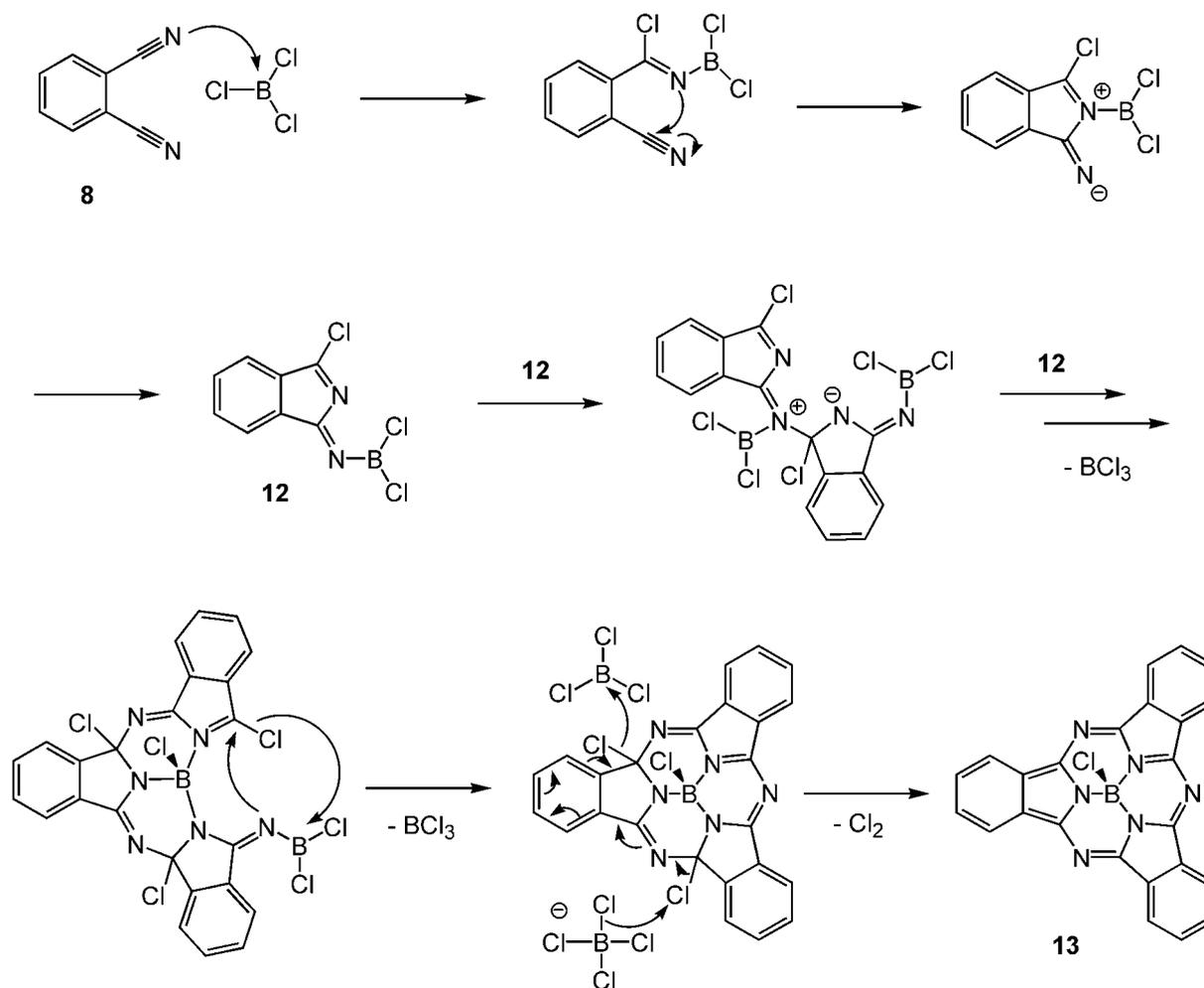
2.1.4 Subphthalocyanine

Über fast 20 Jahre seit ihrer erstmaligen Synthese und Strukturaufklärung^[7] wurde keine weitere Forschung an Subphthalocyaninen publiziert, weil sich ihre Synthese und Reinigung

schwierig gestaltete.^[36] Erst durch ihre Anwendung zur Darstellung unsymmetrischer Phthalocyanine durch eine Ringerweiterungsreaktion eines Subphthalocyanins und der Untersuchung ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften wurden sie wieder interessant.^[37] Subphthalocyanine^[36a, 37-38] sind die kleinsten Homologen der Phthalocyanine und bestehen aus drei Iminoisoleinheiten, die ein dreiwertiges Boratom koordinieren. Subphthalocyanine mit anderen Elementen außer Bor sind nicht bekannt. Subphthalocyanine sind im Gegensatz zu den meisten Phthalocyaninatometallen nicht planar, sondern haben eine kuppelförmige Struktur. Neben sterischen Gründen liegt dies v. a. daran, dass das Borion tetraedrisch koordiniert wird. Mit ihrem delokalisierten 14 π -Elektronensystem sind Subphthalocyanine aromatisch, obwohl sie nicht über eine planare Struktur verfügen.^[37, 39]

An das sp^3 -hybridisierte B^{3+} -Ion muss ein anionischer, axialer Ligand gebunden sein. Subphthalocyanine werden in einer Cyclotrimerisierungsreaktion eines Phthalodinitrils in Gegenwart einer Borverbindung synthetisiert; häufig wird ein Bortrihalogenid BX_3 verwendet.^[38] Entsprechend erhält man ein Subphthalocyanin mit axialem Halogenidoliganden, welcher durch Nucleophile wie Alkohole substituiert werden kann.^[38] Diese Ligandensubstitution eröffnet Wege zur Funktionalisierung von Subphthalocyaninen. Die chemische und thermische Stabilität von Subphthalocyaninen reicht zwar für die chemische Modifizierung ihrer Peripherie aus, es handelt sich aber doch um reaktive Verbindungen, die eine geringere Stabilität als ihre Phthalocyanin-Homologen aufweisen.^[38]

Obwohl die erstmalige Synthese 1972 erfolgte, wurde eine umfassende Untersuchung zur Optimierung der Reaktionsbedingungen erst 2003 veröffentlicht.^[40] Eine mechanistische Studie^[41] der Bildung von Chloridosubphthalocyaninatobor(III) (**13**) zeigte, dass vermutlich zuerst ein Addukt der beiden Edukte Phthalodinitril (**8**) und BCl_3 entsteht, welches eine Umlagerung zu der Zwischenstufe **12** eingeht. Dieses Intermediat **12** cyclotrimerisiert zu der Subphthalocyanin-Grundstruktur. Diese wird anschließend reduziert, indem in einer vermutlich BCl_3 -katalysierten Eliminierung von Chlor zwei Elektronen auf den Makrocyclus übertragen werden (Schema 3).^[41] Alkylaromaten im Reaktionsmedium, z. B. Lösungsmittel wie Xylol und Toluol, können die Bildung von Nebenprodukten wie peripher halogensubstituierten Subphthalocyaninen teilweise verhindern.^[41-42]



Schema 3: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von Chloridosubphthalocyaninatobor(III) (**13**) aus Phthalodinitril (**8**) und Bortrichlorid.^[41]

Die UV/Vis-Spektren von Subphthalocyaninen werden wie bei Phthalocyaninen durch die Q- und B-Banden dominiert. Diese sind durch das kleinere konjugierte Elektronensystem (14 statt 18 π -Elektronen) im Vergleich zu Metallphthalocyaninen hypsochrom verschoben und die Absorptionskoeffizienten sind etwas geringer.^[37-38] Periphere Donor- und Akzeptorsubstituenten führen zu einer Rotverschiebung der Q-Bande, während der Einfluss axialer Liganden vernachlässigbar ist.^[38]

Neben der Synthese unsymmetrischer Phthalocyanine und der Untersuchung nichtlinearer optischer Eigenschaften sind Subphthalocyanine bis heute interessante Objekte für mögliche Anwendungen, u. a. als Flüssigkristalle, in supramolekularen Aggregaten, in Donor-Akzeptor-Kombinationen für photovoltaische Systeme sowie in molekularen Sensoren und OLEDs.^[36b, 38] Besonders die Nichtplanarität eines aromatischen Systems macht sie weiterhin

wissenschaftlich interessant.^[36b, 39] Außerdem sind Subphthalocyanine nicht zentrosymmetrisch; zusammen mit ihrer kuppelförmigen Struktur entsteht dadurch Chiralität bei dem Isomerengemisch einer Synthese mit unsymmetrisch substituierten Dinitrilen.^[36b, 38] Desweiteren wurde die Adsorption auf Oberflächen untersucht und erste SAMs auf Gold für thioether- oder dithiolansubstituierte Subphthalocyanine realisiert (siehe Kapitel 2.3.2).

Die erste Synthese thioethersubstituierter Subphthalocyanine erfolgte 1994.^[43] Thioether sind vergleichsweise häufige Substituenten von Subphthalocyaninen. Entsprechende thioether- oder thioarylsubstituierte Derivate wurden u. a. zur Synthese unsymmetrischer Phthalocyanine,^[43-44] zur Untersuchung flüssigkristalliner,^[45] nichtlinear optischer^[46] sowie elektrochemischer und photochemischer^[46b, 47] Eigenschaften, für LANGMUIR-BLODGETT-Filme,^[48] als lichtemittierende Verbindungen z. B. für OLEDs,^[49] als Subphthalocyanindimere,^[50] für die Oxidation zu sulfoxidsubstituierten Subphthalocyaninen,^[51] für Addukte mit C₆₀^[52] und zur Aggregation mit Pd(II)-Ionen an Grenzflächen^[53] sowie für selbstassemblierende Monolagen auf Gold^[54] dargestellt.

2.1.5 Diphthalocyaninatolanthanid-Komplexe

Obwohl Lanthanidionen zu groß sind, um in der Kavität eines Phthalocyaninato-Makrocyclus zu binden, können entsprechende Komplexverbindungen entstehen. Neben den Verbindungen, bei denen ein Lanthanidion von einem Phthalocyaninatoliganden komplexiert wird, sind auch sandwichartige Komplexe möglich. Es werden drei Gruppen unterschieden: [Ln^{III}Pc²⁻]⁺-, [LnPc₂]- und [Ln₂Pc₃]-Komplexe.^[55] Bei ersteren sind weitere anionische und neutrale Liganden am Lanthanidion koordiniert.^[55] Phthalocyaninatokomplexe sind mit allen Lanthanidionen, die darin häufig die Koordinationszahl acht haben,^[55] und manchen Actinidionen bekannt.^[10b] Da die f-Elektronen der Lanthanide einen geringen Einfluss auf ihre chemischen Eigenschaften haben, ist die bevorzugte Oxidationszahl dieser Elemente +III.^[55]

Diphthalocyaninatolanthanide haben eine sandwichartige Struktur, bei der das Lanthanidion von den acht Isoindol-Stickstoffatomen zweier Phthalocyaninatoliganden koordiniert wird. Es sind sowohl homoleptische als auch heteroleptische Komplexe bekannt, wobei auch eine

Vielzahl an substituierten Verbindungen existiert.^[55] Neben der ursprünglichen Feststoff-Synthesemethode (Erhitzen von Phthalodinitrilderivat und Lanthanidsalz ohne Lösungsmittel) werden heute v. a. die Cyclotetramerisierung in Lösung bei Anwesenheit der starken Base DBU, die Umsetzung von Dialkaliphthalocyaninen mit Lanthanidsalzen oder die Umsetzung von Monophthalocyaninatolanthanid-Komplexen mit Phthalodinitrilen zur Darstellung der Verbindungen angewendet.^[55] Diese existieren in einer blauen und grünen Form. Die grünen Verbindungen sind die neutrale Spezies $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Pc}^{2-})(\text{Pc}^-)]$, während die blaue Form der anionischen Spezies $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Pc}^{2-})_2]^-$ entspricht.^[55] Für die neutralen Verbindungen tritt in UV/Vis-Spektren neben der B- und Q-Bande (im Bereich 300-350 nm bzw. 600-700 nm) eine Absorption durch das π -Radikal im Ligandsystem bei ca. 450-520 nm auf.^[55]

Diphthalocyaninatokomplexe mit Terbium, Dysprosium und Holmium sind Einzelmolekülmagnete. Auf die speziellen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen wird in einem eigenen Kapitel eingegangen (siehe 2.2.2).

Die thioethersubstituierten Terbiumverbindungen $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{SR})_8\}_2]$ ($\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}, n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}, n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$) sind bekannt und ihre flüssigkristallinen Eigenschaften wurden untersucht.^[12d]

2.2 Einzelmolekülmagnete

Einzelmolekülmagnete (*single-molecule magnets*, SMMs)^[56] sind individuelle Moleküle, die sich wie ein Magnet verhalten. Bei niedrigen Temperaturen tritt eine Hysteresekurve auf; die Moleküle können also in einem Magnetfeld magnetisiert werden und verbleiben bei niedrigen Temperaturen auch nach Abschalten des äußeren Magnetfelds magnetisiert. Diese Eigenschaft bleibt auch in gefrorener Lösung oder einer anderen Matrix erhalten und kommt nicht durch eine intermolekulare Wechselwirkung mehrerer Moleküle zustande.^[57] Es handelt sich um magnetische Eigenschaften wie bei konventionellen Bulk-Magneten, nur mit molekularem Ursprung. Neben den herausragenden magnetischen Eigenschaften sind Einzelmolekülmagne-

te auch durch das Auftreten faszinierender quantenmechanischer Effekte ein hochaktuelles Forschungsgebiet.

Das erste Beispiel eines Einzelmolekülmagneten und der Prototyp für einige weitere Derivate ist die 1980 von LIS *et al.*^[58] erstmals dargestellte und von SESSOLI *et al.*^[59] weiter untersuchte Komplexverbindung $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, abgekürzt Mangan-12-acetat oder Mn_{12}OAc . Die zwölf Manganionen werden von Acetato- und Oxido-Liganden verbrückt, welche die magnetische Kopplung zwischen den Metallatomen vermitteln. Der Komplex enthält vier Mn^{4+} -Ionen ($S = \frac{3}{2}$) und acht Mn^{3+} -Ionen ($S = 2$). Durch ferrimagnetische Kopplung ergibt sich ein Gesamtspin von $S = 8 \cdot 2 - 4 \cdot \frac{3}{2} = 10$.

Verschiedene Einzelmolekülmagnete wurden synthetisiert, in denen immer paramagnetische Übergangsmetallionen von Liganden wie O^{2-} , OH^- , CH_3O^- , F^- , Cl^- oder RCOO^- verbrückt wurden. Über diese Brücken findet einerseits die als Superaustausch bezeichnete Kopplung der Spins statt. Andererseits schirmen sie die Cluster nach außen ab, damit keine Austauschwechselwirkung mit anderen Molekülen stattfindet. Sowohl die ersten Lanthanidkomplexe^[60] als auch die ersten mononuklearen Metallkomplexe^[61] mit einzelmolekülmagnetischen Eigenschaften waren die Diphthalocyaninatolanthanid-Komplexe $[\text{LnPc}_2]^-$ mit Terbium und Dysprosium.

In Kapitel 2.2.1 werden zunächst die Voraussetzungen für Einzelmolekülmagnete und die theoretische Behandlung von polynuklearen SMMs vorgestellt, bevor in Kapitel 2.2.2 auf die Besonderheiten von mononuklearen Diphthalocyaninatolanthanid-Einzelmolekülmagneten eingegangen wird.

2.2.1 Magnetische Anisotropie, Bistabilität, *Blocking*-Temperatur und Quantentunneln der Magnetisierung

Es gibt mehrere Voraussetzungen, die Verbindungen für potentielle Einzelmolekülmagnete erfüllen müssen. Das Umklappen der Richtung der magnetischen Spins eines Moleküls muss

über eine Energiebarriere verhindert werden. Dafür ist ein hoher Gesamtspin S (S : Gesamtspin-Quantenzahl) und eine hohe axiale magnetische Anisotropie notwendig. Magnetische Anisotropie bedeutet, dass sich ein magnetisches Material leichter in einer Richtung magnetisieren lässt als in einer anderen. Für Einzelmolekülmagnete ist die Anisotropie einzelner Metallionen entscheidend, die durch Spin-Bahn-Kopplung in einem bestimmten Ligandenfeld zustande kommt. Dadurch gibt es eine Vorzugsrichtung aller individuellen Spins des Metallions entlang einer Achse bei niedrigen Temperaturen.

Die Bistabilität von Einzelmolekülmagneten lässt sich als ein Doppelpotentialtopf darstellen, wobei die beiden Potentialtöpfe für die entgegengesetzte Magnetisierung entlang der Anisotropieachse stehen. Die Energiebarriere

$$U = |D_S| \cdot S^2 \quad (S \text{ ist ganzzahlig})$$

wird durch den axialen, negativen Nullfeldaufspaltungsparameter D_S des Grundzustands und den Gesamtspin S beschrieben.^[56a] Die Ummagnetisierung zwischen *spin-up* und *spin-down* ist thermisch nur über die Energiebarriere U zu erreichen. Die Relaxationszeit τ folgt dem ARRHENIUS-Gesetz

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{U/k_B T} \quad (\text{für } k_B T \ll U, \tau_0 = \text{konst.}).^{[56b, 61b]}$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur wird an folgendem Beispiel deutlich: Nach Magnetisierung von Mn_{12}OAc verbleiben bei 2 K nach zwei Monaten noch ca. 40 % des Sättigungswerts. Bei 1.5 K ist der gleiche Abfall der Magnetisierung erst nach ungefähr 40 Jahren zu beobachten.^[62]

Der Grundzustand des Gesamtspins S spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung in $2S + 1$ Spin-Mikrozustände M_S auf; da diese Aufspaltung auch ohne äußeres Magnetfeld erfolgt, bezeichnet man sie als Nullfeldaufspaltung.^[56a, 63] Die Spin-Mikrozustände sind in den Potentialtöpfen eingezeichnet, ihr energetischer Abstand beträgt Vielfache von D_S . Ohne äußeres Magnetfeld liegen die jeweiligen Zustände bei gleicher Energie (Abbildung 6a). Durch Anlegen eines Magnetfelds verschieben sich die Potentialtöpfe gegeneinander, weil die Zustände mit Spin parallel zum äußeren Feld (M_S negativ) energetisch günstiger sind (ZEEMAN-Effekt, Abbildung 6b). Der energetisch begünstigte Zustand wird verstärkt populiert, und ein Einzelmole-

külmagnet ist magnetisiert. Im Gegensatz zu einem Paramagneten bleibt diese Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen auch nach Ausschalten des externen Magnetfelds erhalten, da eine thermische Relaxation über die Anisotropiebarriere verhindert wird (Abbildung 6c).^[56a, 64]

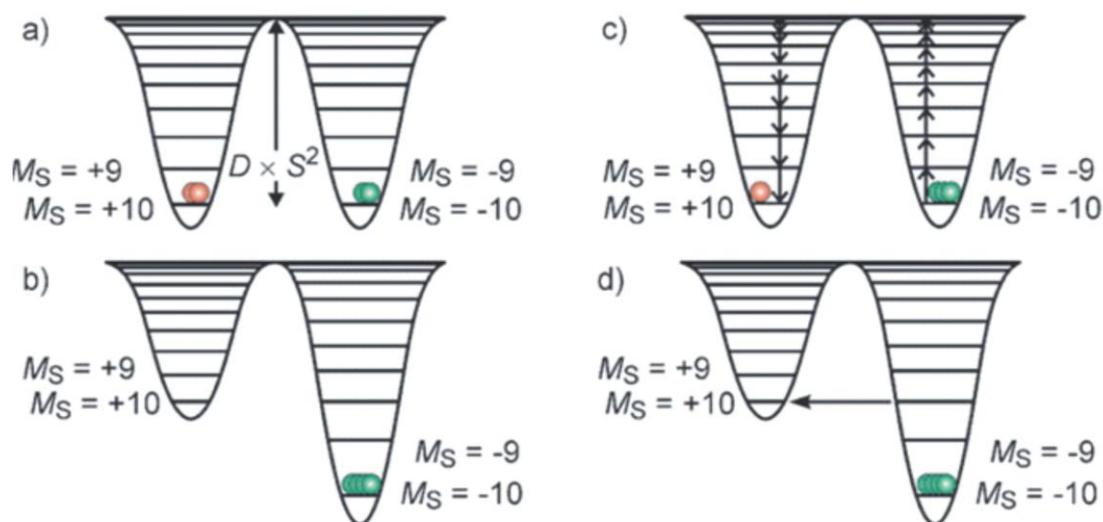


Abbildung 6: Schematische Veranschaulichung der Bistabilität von Einzelmolekülmagneten im Bild des Doppelpotentialtopfes für einen Gesamtspin von $S = 10$ und einen Nullfeldaufspaltungsparameter $D_S < 0$. a) Ohne äußeres Magnetfeld; b) ein äußeres Magnetfeld führt zur Magnetisierung eines Moleküls; c) nach Abschalten des äußeren Magnetfelds verbleibt diese Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen; d) Quantentunneln der Magnetisierung durch die Anisotropiebarriere für ein Magnetfeld, bei dem zwei Spin-Mikrozustände bei gleicher Energie liegen. Übernommen aus ^[56a].

Das Anlegen eines entgegengesetzt zur Spinausrichtung orientierten Magnetfelds führt zu einer schnellen Umkehr der Magnetisierung. Bei einem magnetischen Wechselfeld können die Elektronenspins unterhalb der sog. *Blocking-Temperatur* T_B dem äußeren Wechselfeld nicht mehr instantan folgen. Eine exakte Definition der *Blocking-Temperatur* bezieht sich auf die Untersuchungsmethode: Es ist die Temperatur, bei der die Relaxation der Magnetisierung langsam wird im Vergleich zu der Zeitskala der jeweiligen Untersuchungsmethode. Die *Blocking-Temperatur* ist also keine Konstante, sondern hängt von der Frequenz der Messmethode ab.^[65]

Für Einzelmolekülmagnete wird eine Hystereseurve beobachtet, die hier molekularen Ursprungs ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist für das Umklappen der Spins eine gewisse Koerzitivfeldstärke nötig, die die Höhe der Energiebarriere verringert. Die Breite der Hysterese-

se hängt von der Temperatur und der Änderungsrate des äußeren Magnetfelds ab.^[56c] Neben der thermischen Relaxation über die Energiebarriere gibt es einen weiteren Weg für einen Übergang zwischen verschiedenen Spin-Mikrozuständen – das sog. Quantentunneln der Magnetisierung (*quantum tunnelling of magnetisation*, QTM). Erstmals wurde QTM für einen Einzelmolekülmagneten von FRIEDMAN *et al.* bei Mn_{12}OAc nachgewiesen.^[66] Wird ein angelegtes äußeres Magnetfeld kontinuierlich erhöht, so verschieben sich die Potentialtöpfe gegeneinander. Für alle Magnetfeldstärken, bei denen Spin-Mikrozustände der beiden Potentialtöpfe bei gleicher Energie liegen, tritt das Quantentunneln der Magnetisierung auf (Abbildung 6d).^[56a] In Hysteresekurven von Einzelmolekülmagneten äußert sich dies durch das Auftreten von Stufen (Abbildung 7). Das Tunneln durch die Barriere ist mit einer Spinumkehr verbunden.

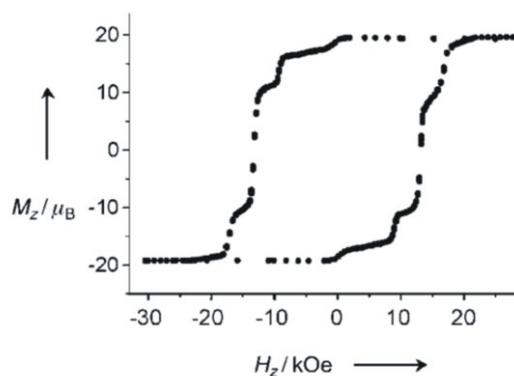


Abbildung 7: Typische Hysteresekurve eines Einzelmolekülmagneten – als Beispiel die magnetische Hysteresekurve eines Mn_{12}OAc Einkristalls bei einem Magnetfeld parallel zur tetragonalen Achse bei 2.1 K. Entnommen aus ^[56b].

2.2.2 Einzelmolekülmagnete auf Diphthalocyaninatolanthanid-Basis

Neben den polynuklearen Einzelmolekülmagneten wurden in den letzten Jahren auch einige Einzelmolekülmagnete synthetisiert, die über nur *ein* Metallatom verfügen. Die ersten mononuklearen Einzelmolekülmagnete waren die Sandwichkomplexe $[\text{LnPc}_2]^-$ mit Terbium- und Dysprosiumionen. ISHIKAWA *et al.* entdeckten 2003, dass die Anionen $[\text{TbPc}_2]^-$ und $[\text{DyPc}_2]^-$

eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen zeigen, dieses Verhalten bei analogen Komplexen mit anderen Lanthanidionen (Er, Tm, Yb) jedoch nicht zu beobachten war.^[61] Auch bei dieser Klasse der Einzelmolekülmagnete handelt es sich um eine intrinsisch molekulare Eigenschaft, wie Messungen in einer diamagnetischen Matrix^[61] sowie in gefrorenen Lösungen^[67] zeigten. Außerdem liegen die *Blocking*-Temperaturen deutlich höher als bei Einzelmolekülmagneten auf Basis polynuklearer Cluster, nämlich bei 40 K (Tb) bzw. 10 K (Dy) für ein magnetisches Wechselfeld der Frequenz 1 kHz. Für polynukleare Übergangsmetallkomplexe wurden keine *Blocking*-Temperaturen über 7 K beobachtet.^[61, 68]

Sowohl 3d-ÜM-Cluster als auch [LnPc₂]-Komplexe zeigen diese speziellen magnetischen Eigenschaften molekularen Ursprungs, jedoch unterscheiden sich die ursächlichen Mechanismen. Bei 3d-Cluster-SMMs entsteht durch die starke Austauschwechselwirkung zwischen *hs*-3d Ionen ein großer Gesamtspin entlang einer leichten Anisotropieachse in einem Molekül. Bei den mononuklearen Lanthanid-SMMs entsteht die sehr große Anisotropie durch ein bestimmtes Ligandenfeld.^[60b, 69] Starke Spin-Bahn-Kopplung führt bei den Lanthanidionen zu einem entarteten Grundzustand des *J* Multipletts (*J*: Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl). Im Ligandenfeld zweier Phthalocyanin-Makrocyclen wird diese Entartung aufgehoben und kann zu einer Situation führen, in der die energieärmsten Zustände den *spin-up* und *spin-down* Fällen entsprechen und energetisch weit von den anderen Mikrozuständen separiert sind. Dies führt dann zu einer Energiebarriere für die Spinumkehr – der Voraussetzung für Einzelmolekülmagnete – und ist genau für [TbPc₂] der Fall.^[61b, 70]

Die Energie von Grund- und angeregten Zuständen von Lanthanidkomplexen wird durch die Spin-Bahn-Kopplung zum Gesamtdrehimpuls *J* bestimmt.^[71] Die Aufspaltung des Grundzustands des Gesamtdrehimpulses *J* der Lanthanidionen im Ligandenfeld der beiden Phthalocyanin-Makrocyclen wurde von ISHIKAWA und Mitarbeitern detaillierter analysiert.^[60b, 61b, 71-72] Im Terbiumkomplex sind die Mikrozustände $J_z = \pm 6$ am energieärmsten, also genau die maximalen und minimalen Werte, die den *spin-up* und *spin-down* Zuständen des *J* = 6 Grundzustands entsprechen (Abbildung 8). Außerdem ist die Energielücke zu dem nächst höher gelegenen Mikrozustand mit ca. 400 cm⁻¹ relativ groß, so dass fast ausschließlich die $J_z = \pm 6$ Zustände besetzt sind.^[71] Die Energielücke zwischen den beiden niedrigsten Mikrozuständen entspricht in etwa der Energiebarriere für die Spinumkehr.^[73] Bei dem Dysprosiumkomplex sind die Mikrozustände $J_z = \pm 13/2$ des *J* = 15/2 Grundzustands am energieärmsten, was auch noch zu einer starken axialen magnetischen Anisotropie führt. Bei dem Erbium- und dem Thuliumkomplex sind die kleinsten $|J_z|$ -Werte am energieärmsten, woraus eine starke planare magnetische Anisotropie resultiert. Bei komplexierten Holmium- und

2. Kenntnisstand

Ytterbium-Ionen sind mittlere $|J_z|$ -Werte am energieärmsten; 2005 zeigten ISHIKAWA *et al.*, dass auch $[\text{HoPc}_2]^-$ ein Einzelmolekülmagnet ist.^[74]

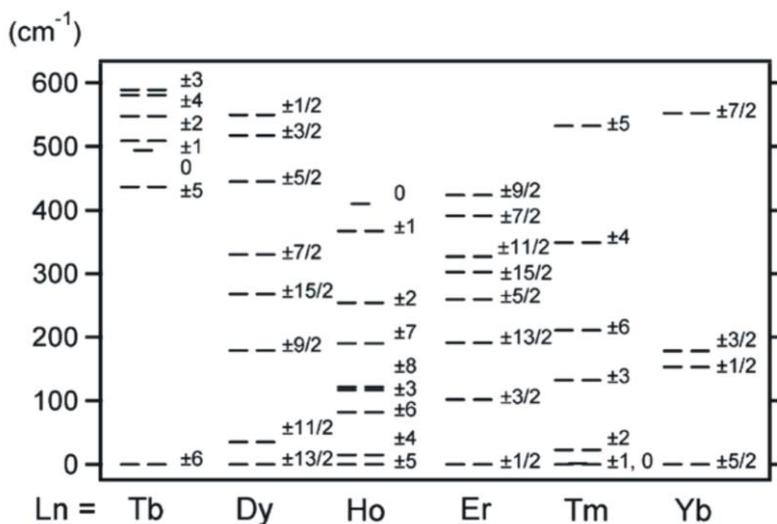


Abbildung 8: Energiediagramm der Grundzustand Multipletts von $[\text{LnPc}_2]^-$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$).
Übernommen aus ^[60b].

Auch bei den Phthalocyaninatolanthanid-Sandwichkomplexen tritt ein Quantentunneln der Magnetisierung im Subkelvin-Bereich auf. Während bei den 3d-ÜM-SMMs die Spin-Mikrozustände der Potentialtöpfe, zwischen denen das Tunneln auftritt, durch ca. $1\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ getrennt sind, ist der Energieunterschied zwischen den Mikrozuständen der $[\text{LnPc}_2]^-$ -Komplexe mit einigen Hundert cm^{-1} wesentlich größer.^[71, 75] Erst ab Magnetfeldstärken von einigen Tesla könnte eine Resonanz auftreten.^[60b] Deshalb müssen die Stufen in den Hysteresekurven bei 0.04 K durch einen anderen Mechanismus zustande kommen: Resonantes Quantentunneln tritt zwischen vermischten Zuständen von Elektronen- und Kernspinsystemen auf. Dies kommt durch eine Wechselwirkung der Kernspinsysteme (Kernspin $I = 3/2$ bei Terbium) mit den 4f-Elektronensystemen ($(4f)^8, J = 6$, 6 ungepaarte Elektronen bei $[\text{TbPc}_2]^-$) zustande.^[75]

Weitere Untersuchungen zeigten, dass eine Oxidation der anionischen Komplexe $[\text{LnPc}_2]^-$ dazu führt, dass höhere *Blocking*-Temperaturen erreicht werden. Für den Terbiumkomplex ergeben sich *Blocking*-Temperaturen von 50 K für $[\text{TbPc}_2]^0$ und 52 K für $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8\}_2]^+$ (wegen zu geringer Löslichkeit nicht für die unsubstituierte Verbindung bestimmt) bei einem magnetischen Wechselfeld von 1 kHz .^[70, 76] Bei dem Oxidationsprozess verbleibt das

Terbiumion in dem Oxidationszustand +III, während die Elektronen aus dem ligandenzentrierten HOMO entfernt werden. Da dieses HOMO antibindenden Charakter hat, führt die Entfernung von ein oder zwei Elektronen zu einer höheren Bindungsstärke und damit auch einem geringeren interplanaren Abstand der Phthalocyaninatoliganden. Die longitudinale Kontraktion der Koordinationssphäre des Terbiumions resultiert in einer stärkeren Aufspaltung des Grundzustands und infolgedessen in einer geringeren Übergangsrate zwischen den *spin-up* und *spin-down* Zuständen.^[70] Analoge Ergebnisse wurden auch für den Dysprosiumkomplex gefunden^[73] und der verringerte interplanare Abstand durch Ligandenoxidation durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.^[77]

Inzwischen wurde auch nachgewiesen, dass Phthalocyaninato *triple-decker* Komplexe Einzelmolekülmagnete sein können, wie es für $[\text{Tb}_2\{\text{Pc}(\text{OC}_4\text{H}_9)_8\}_3]$ gezeigt wurde.^[78]

2.3 Adsorption von Phthalocyaninderivaten und Einzelmolekülmagneten auf Oberflächen

Die Adsorption von Molekülen verändert die Eigenschaften einer Oberfläche. Neben dieser Funktionalisierung eines Substrates kann auch der umgekehrte Fall eintreten, und die Eigenschaften eines adsorbierten Moleküls können sich drastisch ändern. In diesem Unterkapitel wird ein Überblick über die Adsorption von Phthalocyaninatometallen, Subphthalocyaninen und Einzelmolekülmagneten auf verschiedenen Substraten gegeben. Durch die große Fülle an bisherigen Untersuchungen beschränkt sich der Überblick bei Phthalocyaninen auf magnetische Effekte der Adsorption sowie thioethersubstituierte Manganphthalocyanine. Besonders bei Einzelmolekülmagneten ist die Wechselwirkung mit einer Oberfläche sehr interessant im Hinblick auf die Frage, ob ihre charakteristischen Eigenschaften erhalten bleiben.

2.3.1 Phthalocyaninatometalle

Für manche der vielfältigen Anwendungen von Phthalocyaninen ist eine geordnete Assemblierung nötig. Neben der supramolekularen Organisation in Lösung, zu Flüssigkristallen, LANGMUIR-BLODGETT- oder anderen dünnen Filmen,^[11b, 79] ist die Erforschung von Monolagen auf Substraten ein zentrales Forschungsgebiet geworden. Neben der geordneten Assemblierung wurden in den letzten Jahren auch weitergehende Aspekte wie die elektronische Struktur auf Oberflächen und die dadurch veränderte Reaktivität untersucht.^[80]

Durch die Adsorption auf einer Metalloberfläche können sich die magnetischen Eigenschaften eines Moleküls ändern. Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass sich das magnetische Moment von Metallphthalocyaninen durch die Adsorption auf Au(111) leicht verringert. Bei Mangan(II)-phthalocyanin wurde eine Reduktion von $3.17 \mu_B$ auf $2.95 \mu_B$ bei der Adsorption auf Au(111)^[81] bzw. auf $0.99 \mu_B$ bei der Adsorption auf Blei^[82] berechnet. Die Adsorption von [CoPc] auf Au(111) oder Ag(111) führt sogar zu einem vollständigen Auslöschen des magnetischen Moments.^[83] Es wurde für Metallporphyrine und -phthalocyanine gezeigt, dass der Spinzustand und damit die Magnetisierung auf einer Oberfläche durch die Ladung des Moleküls,^[84] die Deformation des Makrocyclus,^[85] Ligandenabsorption^[86] und die Art der Adsorption auf ferromagnetischen Substraten^[87] verändert werden kann. Bei [FePc] auf Au(111) wurde experimentell nachgewiesen, dass die Koordination eines axialen Liganden (NH₃, Pyridin, CO, NO) an das Eisenatom dessen Spinzustand sowie die Stärke der Bindung zur Goldoberfläche beeinflusst. Der Gesamtspin kann Werte von 1 (kein axialer Ligand), $\frac{1}{2}$ (NO) oder 0 (NH₃, Pyridin, CO) annehmen.^[88]

Für die Bildung von SAMs auf Goldsubstraten wird häufig die hohe Affinität von Schwefel zu Gold ausgenutzt, weshalb entsprechend substituierte Phthalocyanine synthetisiert wurden. Schwefelfunktionalisierte Phthalocyanine wurden von COOK und Mitarbeitern zunächst über nur eine Thiolatgruppe auf einem Goldsubstrat gebunden, wodurch verschiedene Geometrien auf der Oberfläche möglich waren.^[89] Um eine Monolage flach liegender Moleküle zu erhalten, wurden acht identische Alkylthiolatsubstituenten verwendet, wobei von einer *octopus*-Anordnung gesprochen wurde.^[90] Jedoch zeigte sich eine schlechte Ordnung in dem monomolekularen Film, weil sich die Schwefelatome am Ende einer sechsatomigen, flexiblen Kette befanden.^[90a] Deshalb wurden die Schwefelatome für die *octopus*-Konfiguration als Thioether direkt an das Phthalocyanin-Grundgerüst gebunden.^[91]

2. Kenntnisstand

Die Arbeitsgruppe NYOKONG hat sich intensiv mit der Selbstassemblierung solcher thioether-substituierter 3d-Metallphthalocyanine auf Goldelektroden befasst.^[90b] Alternativ zur Selbstassemblierung aus Lösung wurden zunächst auch unsubstituierte bzw. carboxylsubstituierte Phthalocyanine axial koordinativ^[92] oder peripher kovalent^[93] an vorgeformte, funktionalisierte Thiolat-SAMs auf Gold gebunden. 2007 wurden erstmals thioethersubstituierte Manganphthalocyanine für SAMs verwendet.^[94] Für die Selbstassemblierung aus Lösung wurden dann vierfach peripher,^[94] vierfach nicht-peripher,^[35a, 95] achtfach peripher^[33h, 96] und achtfach nicht-peripher^[96] substituierte Manganphthalocyanine verwendet.² Dabei handelte es sich um luftstabile Mangan(III)-Verbindungen mit axialen Acetatoliganden; nur in einem Fall verfügte das Manganphthalocyanin über einen axialen Hydroxidoliganden.^[95a] Die Monolagen auf glasartigen Kohlenstoffelektroden und Goldelektroden wurden durch elektrochemische Methoden (Cyclovoltammetrie, Impedanzspektroskopie),^[33h, 35a, 94-96] AFM (*atomic force microscope*),^[33h, 95-96] SEM (*scanning electrochemical microscope*)^[33h] und Ramanspektroskopie^[33h] charakterisiert. Die elektrochemischen Messungen lassen vermuten, dass es sich um dicht gepackte SAMs flach liegender Moleküle handelt. Außerdem wurde die elektrokatalytische Aktivität der Manganphthalocyanine bezüglich der Elektro-Oxidation oder -Reduktion von Herbiziden, Pestiziden, Insektiziden und Biomolekülen untersucht.^[35, 90b, 92-93, 95-97] Neben der Selbstassemblierung zu Monolagen aus Lösung wurde auch die Elektropolymerisation oder Elektrodeposition auf glasartigen Kohlenstoffelektroden zu dickeren Filmen durchgeführt.^[90b, 97b, 97c, 98]

[MnPc]-Monolagen auf Blei wurden darüber hinaus in Bezug auf den KONDO-Effekt untersucht.^[82, 99] Quantenchemische Rechnungen zu unsubstituiertem Phthalocyaninatomangan(II) zeigten außerdem, dass eine starke Wechselwirkung des Manganions mit einer Goldoberfläche stattfindet, sich die elektronische Struktur deutlich verändert und es bevorzugt *top site* auf Gold bindet.^[81a]

² Bei Substituenten in 2,3,9,10,16,17,23,24-Positionen des Phthalocyanin-Makrocyclus wird neben dieser IUPAC-Nomenklatur abkürzend auch von peripheren oder β -Substituenten gesprochen und bei 1,4,8,11,15,18,22,25-Positionen von nicht-peripheren oder α -Substituenten.

2.3.2 Subphthalocyanine

Die Untersuchung der Adsorption von Subphthalocyaninen auf Oberflächen ist ein noch junges Forschungsgebiet. Wurden zunächst dünne Filme mit Blick auf nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften und organische Solarzellen hergestellt, so wurden in den letzten Jahren auch (Sub-) Monolagen in erster Linie mit einem Rastertunnelmikroskop (STM, *scanning tunnelling microscope*) untersucht und erstmals SAMs auf Gold hergestellt.

Dünne Filme substituierter sowie peripher unsubstituierter Subphthalocyanine wurden durch Aufdampfen im Vakuum^[100] oder *spin-coating*^[100b, 100c, 101] sowie die LANGMUIR-BLODGETT-Technik^[48] hergestellt, um nichtlineare optische Eigenschaften zu untersuchen und im Besonderen *second harmonic generation* (SHG) und *third harmonic generation* (THG) Messungen durchzuführen. In den Filmen mit einer Dicke im μm -Bereich sind die Moleküle mit ihrem Übergangsdipolmoment bzw. ihrer Symmetrieachse senkrecht zur Filmebene orientiert.^[100b, 100c]

Dünne Filme substituierter Subphthalocyanine wurden außerdem als Donorkomponente, meistens zusammen mit C_{60} als Akzeptorkomponente, in organischen Solarzellen verwendet.^[102] Die gleiche Donor/Akzeptor-Kombination wurde auch für einen organischen Photodetektor sowie Transistor benutzt.^[103] Analoge Filme mit Chloridosubphthalocyaninobor(III) als Donor und perfluoriertem Kupferphthalocyanin als Akzeptor^[104] sowie eine Doppelschicht aus Kupferphthalocyanin und Subphthalocyanin als Donormaterial^[105] wurden für den Einsatz in Solarzellen untersucht.

Unsubstituierte Subphthalocyanine mit axialem Chloridoliganden adsorbieren in Monolagen auf verschiedenen Substraten in unterschiedlichen Orientierungen - mit dem Chloratom zur (Cl-down) oder von der Oberfläche weg (Cl-up) gerichtet. Auf Si(111)^[106] und Ag(111)^[107] zeigt der Chloridoligand zur Oberfläche und bei Cu(100)^[108] treten beide Konfigurationen auf. Für die Adsorption auf Au(111) gibt es widersprüchliche Aussagen: sowohl Cl-up^[109] als auch Cl-down^[54, 110] Konfiguration wurden vermutet. Zur Untersuchung der Adsorptionsweise wurden (Sub-) Monolagen auf die jeweiligen Substrate aufgedampft und mit STM und teilweise XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) oder LEED (*low energy electron diffraction*) analysiert. Auf Si(111) ist das Subphthalocyanin bei Raumtemperatur nur auf die Weise physisorbiert, dass der Chloridoligand nach unten zur Oberfläche zeigt und die B-Cl-Bindung

senkrecht zur Oberfläche steht. Bei 100 °C tritt zusätzlich eine Chemisorption unter Zersetzung des Subphthalocyanins sowie eine Adsorption mit nach oben zeigendem Chloridoliganden ein.^[106] XPS- und UPS- (*UV photoelectron spectroscopy*) Untersuchungen von Submonolagen auf Ag(111) zeigten, dass auf Silber die Cl-*down* Orientierung vorliegt und die Moleküle intakt auf der Oberfläche binden.^[107] Es bildet sich eine schwache Ag–Cl-Bindung mit partiellem Elektronentransfer vom Silbersubstrat zu dem Chloratom, die die elektronische Struktur des Subphthalocyanin-Makrocyclus jedoch kaum beeinflusst. Für Au(111) gibt es unterschiedliche Meinungen zu der Adsorptionsart des Chloridosubphthalocyanins. LEED- und STM-Messungen zeigten, dass die Subphthalocyanine in Cl-*up* Konfiguration binden.^[109] In einer zweiten Lage legen sich die Moleküle in Cl-*down* Konfiguration auf das Substrat mit dem Chloridoliganden zwischen vier herausragenden Chloratomen der unteren Lage.^[109] In einer weiteren, reinen STM-Analyse wurde vermutet, dass die Moleküle in Cl-*down* Konfiguration auf Au(111) binden und um die B–Cl-Achse rotieren.^[54] Die Adsorption mit Chloridoligand zur Goldoberfläche gerichtet wurde auch in der dritten STM-Studie vermutet.^[110] Ein Ladungstransfer von Gold über Chlor zu dem Subphthalocyanin und eine schwache Au–Cl-Bindung wurden angenommen.^[110] Auf Cu(100) ist die Cl-*down* Adsorptionsgeometrie wahrscheinlich energetisch etwas günstiger,^[108] es stellen sich aber beide Konfigurationen ein. Durch eine starke Annäherung oder sogar Kontakt einer STM-Spitze kann ein Wechsel zwischen den Cl-*down* und Cl-*up* Zuständen ausgelöst werden. Vermutlich ist jedoch nicht ein bestimmter Stromfluss über die STM-Spitze für den Wechsel verantwortlich, wie zunächst vermutet wurde,^[111] sondern nach der starken Annäherung der Spitze und dadurch hervorgerufener Unordnung auf der Oberfläche kann ein stochastischer Wechsel der Zustände erfolgen.^[108]

Die aufgedampften Submonolagen unsubstituierter Subphthalocyanine auf Ag(111) bestehen aus verschiedenen Phasen, abhängig von dem Bedeckungsgrad.^[107, 112] Bei einer Bedeckung unter 0.2 Monolagen (ML) sind bei RT nur mobile Moleküle auf dem Substrat, was als Gasartige Phase bezeichnet wurde. Bei 0.2 bis 0.5 ML liegt eine hexagonale Wabenstruktur vor.^[107, 112b] In deren Inseln bilden sich zwei verschiedene Orientierungen relativ zu Ag(111), die enantiomorph zueinander sind.^[107] Bei 0.5 bis 0.9 ML liegt eine *hexagonal close-packed* (*hcp*) Struktur vor, die eine höhere Packungsdichte als die Wabenstruktur hat.^[107] Es wurden ebenfalls zwei Orientierungen hinsichtlich der Oberfläche beobachtet. Die Inseln gut geordneter Moleküle der Waben- und der *hcp*-Struktur liegen jeweils in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gas-artigen Phase vor.^[107] Diese Gas-artige Phase besteht aus zufällig verteilten Molekülen, die zum Springen auf benachbarte Adsorptionsstellen neigen.^[107, 112a]

Werden das Subphthalocyanin und C₆₀ gleichzeitig auf Ag(111) aufgedampft, so entsteht eine als *self-intermixed monolayer* bezeichnete Phase, deren Anordnung stark von dem Verhältnis der beiden Komponenten beim Aufdampfen abhängt.^[113] Auf Au(111) sind die unsubstituierten Subphthalocyanine bei RT so mobil auf der Oberfläche, dass zunächst keine strukturellen Eigenschaften von Submonolagen mit LEED und STM herausgefunden werden konnten.^[109] Erst bei einer Monolage Bedeckung entsteht eine hohe Ordnung auf dem Substrat. Die Monolage besteht aus zwei Phasen mit unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle im Vergleich zu Au(111).^[109] Eine weitere STM-Studie identifizierte für Submonolagen auf Au(111) vier verschiedene Strukturen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad.^[110] Bei niedriger Bedeckung (0.2 ML) liegt eine wabenförmige Struktur vor, bei mittlerer Bedeckung (0.6 ML) entweder eine Diamant-artige oder eine intermediäre Struktur, welche eine Koexistenz aus wabenförmiger und Diamant-artiger Struktur ist. Erst ab 380 K stellt sich für vollständige Bedeckung (1.0 ML) eine *hcp*-Struktur ein. In allen Fällen liegen Domänen vor, die enantiomorph zueinander sind.^[110] Werden zwei Subphthalocyanine mit unterschiedlichen axialen Liganden (Chlorido- und Phenyl-) auf ein Goldsubstrat aufgedampft, so findet ein Entmischen auf der Oberfläche statt, und jedes Derivat bildet seine eigene Struktur durch unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen.^[114]

Mit einem STM konnten außerdem verschiedene Isomere dreifach peripher substituierter Subphthalocyanine auf Au(111) unterschieden werden.^[115] Die Verwendung einer Sprühstrahltechnik zum Aufbringen von *tert*-Butyl-substituierten Subphthalocyaninen auf Au(111) zeigte im Vergleich zu aufgedampften Proben, dass die verwendete Adsorptionsmethode nur geringe Unterschiede in den sich auf der Oberfläche ausbildenden Strukturen verursacht.^[116]

Selbstassemblierte Monolagen auf Gold wurden mit thioether- und dithiolansubstituierten Subphthalocyaninen hergestellt.^[54, 117] [BClSubpc(*Sn*-C₆H₁₃)₆] und [BClSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆] **2b** wurden aus Lösung auf Au(111) aufgebracht und die lichtemittierenden Eigenschaften ihrer SAMs untersucht.^[54] STM-Bilder zeigten, dass die Subphthalocyanin-Grundkörper auf der Oberfläche liegen und der Chloridoligand sowie die Alkylketten nach oben abstehen. Wahrscheinlich sind die thioethersubstituierten Derivate stärker auf der Oberfläche gebunden als unsubstituierte, physisorbierte Subphthalocyanine.^[54] Axial oder peripher dithiolansubstituierte Subphthalocyanine wurden aus Lösung auf Goldelektroden und -substrate aufgebracht und ihre SAMs mit Cyclovoltammetrie, Impedanz- und Kontaktwinkel-Messungen sowie AFM und XPS untersucht.^[117] Die peripher substituierten Verbindungen bilden die besten

SAMs, vermutlich aufgrund der größeren Anzahl an Schwefelatomen. Aus XPS-Messungen folgte, dass dabei ca. die Hälfte der Schwefelatome auf der Oberfläche binden, die Moleküle also eventuell auf dem Substrat stehen, statt flach liegend zu adsorbieren.^[117]

2.3.3 Einzelmolekülmagnete

Mögliche Anwendungen von Einzelmolekülmagneten sind molekulare spintronische Systeme,^[118] hochverdichtete Informationsspeichersysteme^[119] und Quantencomputer.^[120] In den letzten beiden Fällen würden einzelne Moleküle z. B. als ein magnetisches Bit an Information genutzt werden.^[121] Vor dem anwendungsnahen Einsatz müssen jedoch zunächst die Schwierigkeiten bewältigt werden, Einzelmolekülmagnete geordnet und intakt auf Oberflächen zu adsorbieren, ohne dass ihre herausragenden magnetischen Eigenschaften dadurch verloren gehen. Außerdem muss das Adressieren dieser Eigenschaften individueller Moleküle auf einer Oberfläche gewährleistet werden.^[122] Dazu sind spezielle Oberflächencharakterisierungsverfahren wie ToF-SIMS (*time-of-flight secondary ion mass spectrometry*), XPS, XAS (*X-ray absorption spectroscopy*) oder XMCD (*X-ray magnetic circular dichroism*) notwendig.^[122-123]

Mit der Untersuchung der Adsorption von verschiedenen Einzelmolekülmagneten wie Mangan-12-acetat oder [TbPc₂] auf unterschiedlichen Oberflächen wurde erst in den letzten Jahren begonnen. Der Mangan-12-acetat Komplex bindet auf unfunktionalisierten Oberflächen nicht in einer stabilen Art und Weise, weshalb die Präparation von Filmen mit ähnlichen Einzelmolekülmagneten auf ganz unterschiedliche Weise erfolgte.^[65, 121, 123-124] Dünne Filme wurden zunächst mit der LANGMUIR-BLODGETT-Technik hergestellt. Um Monolagen – teilweise mit kovalenter Anbindung – zu erhalten, wurden funktionalisierte Mn₁₂-Cluster oder funktionalisierte Oberflächen verwendet. Dabei wurden v. a. Carboxylat-, Thiol- und Thioethersubstituenten in der Peripherie polynuklearer Cluster oder Carboxylatgruppen auf verschiedenen Oberflächen verwendet. Ein ganz anderer Ansatz ist *micro- or nanopatterning*: Mit Hilfe von Methoden wie Lithografie oder *micro-contact printing* werden Muster mit Einzelmolekülmagneten auf Oberflächen erzeugt.^[65, 121-122]

Gegenüber den polynuklearen Clustern haben – insbesondere substituierte – Diphthalocyaninatolanthanidkomplexe den Vorteil, dass die Selbstassemblierung zu geordneten zweidimensionalen Strukturen leichter möglich ist und individuelle Moleküle z. B. mit einem STM^[125] beobachtet werden können. Da sich ein Phthalocyaninatoligand flach auf die Oberfläche legt, kann die Vorzugsorientierung des magnetischen Moments relativ zur Oberfläche kontrolliert bzw. vorhergesagt werden.^[121, 126] Zudem liegt die *Blocking*-Temperatur höher als bei polynuklearen Einzelmolekülmagneten.

Die Terbium-Sandwichkomplexe [TbPc₂] wurden auf verschiedene Oberflächen aufgebracht, um Feldeffekt-Transistoren mit dünnen organischen Schichten^[68, 127] oder supramolekulare Spinventile^[128] herzustellen, Informationen über die Anbindung und Wechselwirkung mit der Oberfläche zu erhalten^[68, 126, 129] sowie die elektronische und magnetische Struktur^[129a, 129c, 130] auf einem Substrat zu untersuchen. Substituierte Verbindungen wurden aus Lösung abgeschieden (LANGMUIR-BLODGETT-Verfahren,^[127a] *dropcasting*^[126, 129b, 129c, 130c]), während unsubstituierte Verbindungen aufgedampft werden können.^[129a, 130b, 131] Bei dem Aufdampfprozess kann der Doppeldeckerkomplex zu einem kleinen Anteil in die [TbPc]- und Pc-Fragmente zerfallen, die ebenfalls auf der Oberfläche binden.^[68, 127b] In Monolagen binden die Komplexe mit der Phthalocyaninatoebene parallel zu Gold-, Kupfer- oder Graphitoberflächen.^[125-126, 127b, 129a, 129c, 130] Dass die Terbiumkomplexe größtenteils intakt auf einer Oberfläche vorliegen, zeigen ToF-SIMS-Messungen mit dem Auftreten des Molekülionenpeaks und dem [TbPc]⁺-Fragment.^[129a] Ferner zeigen STM-Messungen, dass die adsorbierten Moleküle S₈ Symmetrie aufweisen, wie es für zwei um 45° gegeneinander verdrehte Phthalocyaninringe zu erwarten ist.^[68, 127b] Mit einer STM Spitze kann der Ligandenspin von auf Au(111) adsorbierten Molekülen manipuliert werden, und dadurch verschwindet oder erscheint reversibel eine KONDO-Resonanz.^[131]

Erste Untersuchungen zeigten, dass die elektronische Struktur, insbesondere die Tb-4f Elektronenzustände, durch die Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche nicht verändert wird.^[130a] Dazu wurde unsubstituiertes [TbPc₂] durch ein Stempelverfahren auf eine Cu(111) Oberfläche aufgebracht und durch STM / STS (*scanning tunnelling spectroscopy*) untersucht sowie quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die zwei Spinsysteme des neutralen Komplexes sind entkoppelt, und eine starke Metall–Molekül-Wechselwirkung kann zu einem Unterdrücken des Ligandenspins führen; das große magnetische Moment des Terbiumions bleibt jedoch auf der Kupferoberfläche erhalten.^[130a] Auch alle weiteren Untersuchungen deuten darauf hin, dass die magnetischen Eigenschaften bei Adsorption auf Oberflächen erhalten bleiben. Jedoch konnte nicht auf allen Oberflächen eine Hystereseurve beobachtet werden.

2. Kenntnisstand

Generell ist die Hysterese bei dünnen Filmen oder (Sub-) Monolagen deutlich schwächer ausgeprägt als bei Proben des entsprechenden Feststoffes und tritt nur bei sehr niedrigen Temperaturen auf. Für einen ca. 200 nm dicken [TbPc₂]-Film auf Aluminium, in dem die Moleküle eine stehende Konfiguration einnehmen, wird bei Temperaturen unter 15 K eine magnetische Hysterese beobachtet.^[129a] Bei auf Cu(100) durch Verdampfen im UHV abgeschiedenem [TbPc₂] wurde bei XMCD-Messungen nur ein paramagnetisches Verhalten beobachtet. Die Messungen erfolgten jedoch nicht unter 8 K, und die magnetischen Eigenschaften des Terbiumions scheinen trotzdem unverändert zu sein, da das magnetische Moment entlang der leichten Anisotropieachse unverändert vorliegt.^[130b]

Substituierte Komplexe binden auf Graphen durch eine schwache, nichtkovalente Wechselwirkung, die die elektronischen Eigenschaften kaum beeinflusst.^[129b] Die Magnetisierung von neutralen, Acetal-geschützten [TbPc₂]-Derivaten auf HOPG unterscheidet sich nicht für Submonolagen und dickere Filme mehrerer Monolagen. Die Unabhängigkeit der Magnetisierung von der Schichtdicke wird als Indiz angesehen, dass die magnetischen Eigenschaften der Moleküle auch auf einer Graphitoberfläche erhalten bleiben.^[130c] Sowohl für die Submonolage als auch den dickeren Film werden bei 7 K Hysteresekurven beobachtet. Diese sind ähnlich der Kurve des Feststoffes, weisen jedoch eine geringere Öffnung v. a. bei der Submonolage auf. Deswegen sind die Remanenzmagnetisierung und die Koerzitivfeldstärke fast null.^[129c] Der gleiche Fall liegt für die Adsorption auf Gold vor: Bei der Monolage von aufgedampften [TbPc₂]-Komplexen wird nur eine wesentlich schwächere Hysterese bei deutlich niedrigerer Temperatur (2 K) beobachtet (Abbildung 9).^[129a]

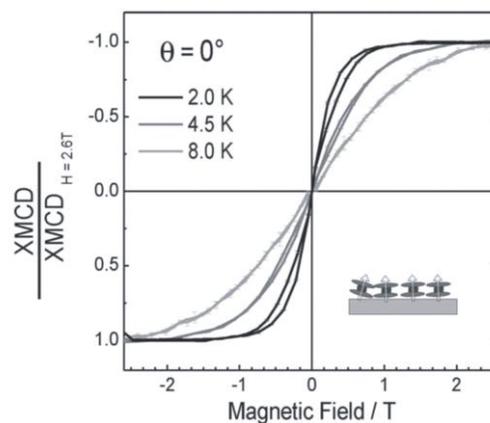


Abbildung 9: Hysteresekurven von Monolagen von [TbPc₂] auf Gold für verschiedene Temperaturen. Die Kurven wurden aus dem XMCD-Signal bei 1237 eV, normalisiert zur Intensität bei B = 2.6 T, erhalten. Unten rechts sind die Orientierungen der Moleküle und ihre leichte Achse der Magnetisierung gezeigt. Übernommen aus ^[129a].

Die geringe Öffnung der Hystereseurve von [TbPc₂]-Monolagen auf Graphit und Gold sowie die sehr niedrigen *Blocking*-Temperaturen verhindern (noch) den anwendungsrelevanten Einsatz z. B. in Datenspeichern. Jedoch hat die Beobachtung, dass überhaupt ein Hystereseverhalten auftritt, gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften auch durch die Adsorption und Wechselwirkung mit einer Oberfläche erhalten bleiben.^[129c] Für die wesentlich schwieriger auf Oberflächen zu adsorbierenden polynuklearen Einzelmolekülmagnete wurde dieses Verhalten bisher nur für eine Klasse beobachtet. Während bei den am meisten untersuchten Mangan-12-acetaten keine Hystereseurve bei 2 K auf Siliciumsubstraten und bei 1.5 K auf Goldsubstraten auftrat,^[132] wurde bei einer Monolage von Fe₄-Clustern auf Gold nachgewiesen, dass die magnetische Bistabilität unterhalb 1 K erhalten bleibt.^[132b, 133] Jedoch sind die Cluster durch lange Alkylthiolatsubstituenten auf dem Substrat kovalent gebunden und damit nicht wie die Lanthanid-Doppeldeckerkomplexe in direktem Kontakt zu der Oberfläche.^[129c, 133]

2.4 Selbstassemblierung auf magnetisch strukturierten Substraten

Es gibt eine Vielzahl an Methoden, um organische Moleküle – manchmal als dünne Filme und in anderen Fällen als Monolagen – auf Substratoberflächen aufzubringen. Jedoch sind nicht alle Methoden für jede Substanzklasse chemischer Verbindungen geeignet. Thioethersubstituierte Phthalocyanine lassen sich beispielsweise nicht unzersetzt im Ultrahochvakuum aufdampfen. Stattdessen werden Varianten der Abscheidung aus Lösung angewendet – das LANGMUIR-BLODGETT-Verfahren, *spin coating* oder die Selbstassemblierung zu Monolagen. Nur mit der letztgenannten Technik lassen sich neben Monolagen auch magnetisch geordnete Submonolagen erzeugen. Deswegen wird die Selbstassemblierung aus Lösung (siehe Kapitel 2.4.2) für die thioethersubstituierten Phthalocyaninderivate auf Goldsubstraten angewendet. Die magnetisch strukturierten Schichtsysteme wurden in einer Kooperation mit der Arbeits-

gruppe von Prof. Dr. EHRESMANN der Universität Kassel von FLORIAN AHREND hergestellt, und der Hintergrund ihrer magnetischen Strukturierung wird in Kapitel 2.4.1 erläutert.

2.4.1 Magnetisch strukturierte Schichtsysteme

Die verwendeten, magnetisch strukturierten Substrate enthalten Domänen, in denen die Magnetisierung in einer Streifengeometrie abwechselnd *head-to-head* und *tail-to-tail* ausgerichtet ist. Daher treten an den Domänengrenzen magnetische Streufelder aus der Probenebene heraus (Abbildung 10). Solch eine magnetische Strukturierung lässt sich mit einem Antiferromagnet/Ferromagnet-Schichtsystem erreichen. Durch eine spezielle Vorgehensweise wird an der Grenzfläche des Schichtsystems ein Austauschverschiebungseffekt – der sog. *exchange bias* – bewirkt. Das Schichtsystem wird in einem homogenen Magnetfeld auf eine Temperatur zwischen der NÉEL- und der CURIE-Temperatur erhitzt.^[134] Dabei ist der Ferromagnet weiterhin parallel zum äußeren Feld ausgerichtet, während der Antiferromagnet durch die Temperaturerhöhung paramagnetisch ist. Beim Abkühlen unter die NÉEL-Temperatur nehmen die Spins der antiferromagnetischen Schicht wieder antiferromagnetische Ordnung ein, wobei die oberste Lage an den Ferromagneten gekoppelt ist (Abbildung 11). Der Ferromagnet hat nun durch die Kopplung der Spins auch ohne äußeres Magnetfeld eine eindeutige Vorzugsrichtung seiner Magnetisierung. Diese magnetische Anisotropie (*exchange bias*) wurde 1956 von MEIKLEJOHN und BEAN entdeckt.^[135] Durch die Kopplung der Spins ist ein größeres Magnetfeld für die Ummagnetisierung der ferromagnetischen Schicht nötig. Deshalb ist die Hysteresekurve entlang der Achse des angelegten Magnetfelds verschoben, weshalb von einem Austauschverschiebungseffekt gesprochen wird.

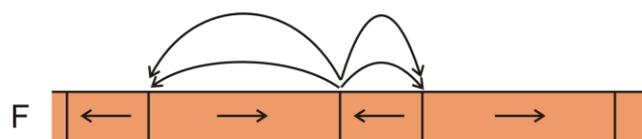


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Magnetisierung eines magnetisch strukturierten Substrats mit angelegtem Magnetfeld F und den durch die Domänengrenzen entstehenden Streufeldlinien.

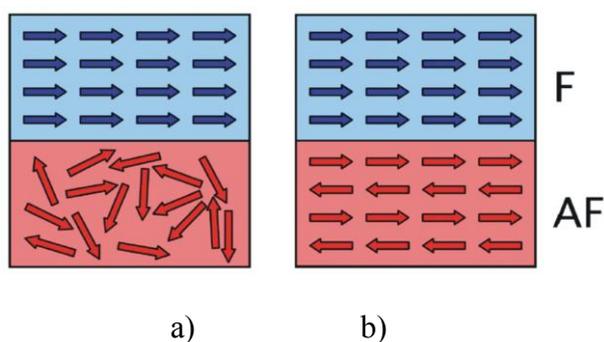


Abbildung 11: Spinausrichtung in ferromagnetischer (F) und antiferromagnetischer (AF) Schicht bei einer Temperatur a) oberhalb von NÉEL- und unterhalb von CURIE-Temperatur ($T_N < T < T_C$) sowie b) unterhalb von NÉEL- und CURIE-Temperatur ($T < T_N < T_C$). Übernommen aus ^[136].

Um das austauschverschobene Schichtsystem weiter magnetisch zu strukturieren, wird es in einem äußeren Magnetfeld in gezielten Bereichen mit Heliumionen beschossen.^[134] Dazu wird zunächst durch eine Lithografiemaske ein Photolack entwickelt. So ist ein ortsaufgelöster Energieeintrag möglich, weil die Heliumionen nur an lackfreien Bereichen in das Substrat eindringen können.^[137] Die energiereichen Heliumionen heben die antiferromagnetische Ordnung auf und der im externen Magnetfeld ausgerichtete Ferromagnet bewirkt die Ausrichtung der obersten Lage der Spins des Antiferromagneten. Mit einer definierten Ionendosis lässt sich das *exchange bias*-Feld in Richtung und Stärke steuern.^[134] Die Magnetisierung des Ferromagneten soll hier an den beschossenen Stellen um 180° gedreht werden, weshalb während des Ionenbeschusses ein Magnetfeld angelegt wird, dass antiparallel zur *exchange bias*-Richtung orientiert ist.

Ein möglicher Aufbau eines solchen Schichtsystems auf einem Siliciumdioxidsubstrat besteht aus einer Kupfer-Zwischenschicht zum Anpassen von Gitterkonstanten, einer antiferromagnetischen Iridium-Mangan-Schicht, einer ferromagnetischen Cobalt-Eisen-Schicht und einer vor Oxidation schützenden Gold-Deckschicht (Abbildung 12). Um die magnetischen Effekte nicht zu stark abzuschwächen, ist eine möglichst dünne obere Goldschicht nötig. Ursprünglich wurde die Modifizierung des *exchange bias*-Felds durch He-Ionenbeschuss an dem prototypischen $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}(\text{AF})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(\text{F})$ Schichtsystem erforscht.^[134, 137-138]

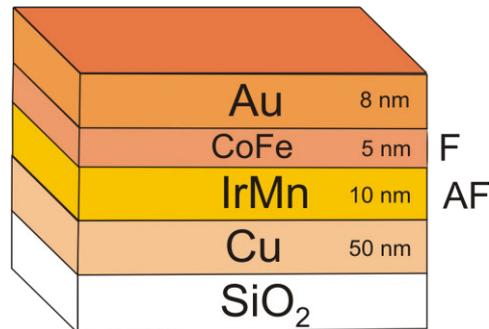


Abbildung 12: Aufbau des für magnetisch strukturierte Substrate verwendeten Schichtsystems; die Schichtdicken sind angegeben.

2.4.2 Selbstassemblierte Monolagen (SAMs) und Submonolagen

Selbstassemblierte Monolagen sind monomolekulare Schichten aus oberflächenaktiven Molekülen, die sich auf einem Substrat geordnet angelagert haben.^[139] Die Abscheidung ist sowohl aus der Gasphase als auch aus Lösung möglich, wobei auf die zweite, häufigere Variante hier detaillierter eingegangen werden soll. Durch SAMs lassen sich Oberflächen gezielt funktionalisieren und ihre Eigenschaften wesentlich beeinflussen. Weit verbreitete und gut untersuchte Systeme sind Silanderivate auf SiO₂ und Thiole auf Gold.^[139-140] Schwefel-basierte Adsorbatmoleküle haben generell eine hohe Affinität zu Gold und bilden meistens stabile SAMs. Die Bindung von Thiolen auf Gold wird formal als oxidative Addition von RSH an Au(0) und anschließende reduktive Eliminierung von H₂ angesehen, wodurch sich eine kovalente S–Au-Bindung ausbildet.^[139a, 139d]

Ein für SAMs geeignetes Adsorbatmolekül besteht in der Regel aus drei Untereinheiten.^[139c, 139d] Über die Haftenheit findet die Bindung auf der Oberfläche statt. Die Spacergruppe trennt Haft- und funktionelle Einheit und bestimmt durch laterale Wechselwirkungen wesentlich die geordnete Assemblierung der Moleküle. Die terminale funktionelle Gruppe legt die Eigenschaften der modifizierten Oberfläche fest. Zur Bildung des SAMs wird das Substrat für einige Stunden in eine Lösung mit dem abzuscheidenden Material gelegt (Abbildung 13). Entscheidend für das Entstehen eines gut geordneten SAMs ist ein Wechselspiel zweier Wechselwirkungen: Die vertikale Wechselwirkung zwischen Substrat und Haftenheit

2. Kenntnisstand

mit Ausbildung der Bindung sowie die laterale Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen (elektrostatische und VAN DER WAALS-Kräfte) für eine hohe Filmordnung.^[139a, 139c, 139d] Die Selbstassemblierung aus Lösung wurde 1995 erstmals für Phthalocyanine angewendet, die über ein Schwefelatom auf eine Goldoberfläche gebunden wurden (siehe Kapitel 2.3.1).

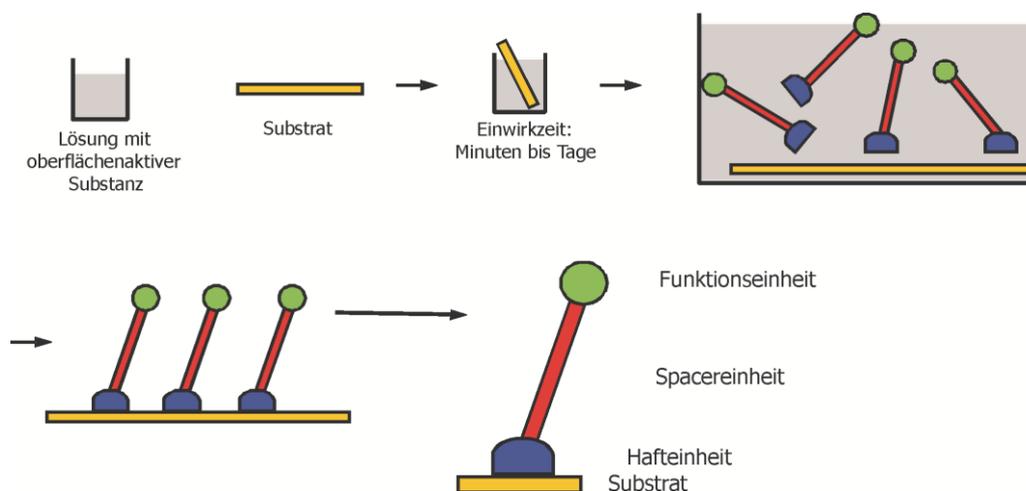


Abbildung 13: Vorgehensweise zur Selbstassemblierung geeigneter Moleküle aus Lösung und allgemeiner Aufbau eines für SAMs geeigneten Moleküls. Übernommen aus ^[141].

Achtfach peripher thioethersubstituierte Phthalocyanine sind ein etwas anderes System für SAMs. Durch ihre planare Grundstruktur liegen sie flach auf einer Oberfläche und verfügen zunächst noch nicht über eine funktionelle Gruppe im eigentlichen Sinn. Teilweise sind jedoch axiale Liganden koordiniert, die funktionalisiert werden können. Subphthalocyanine verfügen in jedem Fall über einen axialen anionischen Liganden, was auch bei manchen Phthalocyaninatometallen der Fall ist. Die Größe des Makrocyclus (Haftenheit) hat den Vorteil, dass durch den großen Abstand möglicher axial koordinierter funktioneller Gruppen deren Funktionalität nicht beeinträchtigt wäre, was erstmals mit tripodalen Haftenheiten verwirklicht wurde.^[142] Ein zu Subphthalocyaninen ähnlicher Ansatz wurde mit Triazatrianguleniumionen auf Oberflächen verfolgt.^[143]

Die Verwendung von Goldsubstraten hat mehrere Vorteile:^[139c] Neben der starken Adsorption von Schwefel enthaltenden Adsorbatmolekülen bildet Gold keine stabilen Oxide. Daher sind die Substrate an Luft handhabbar, leicht zu reinigen und durch die Bindung von Thiolen wird anderes organisches Material von der Oberfläche verdrängt.^[139c] Dieser „Selbstreinigungseffekt“ wurde jedoch für Dialkylsulfide nicht beobachtet^[144] und ist auch für die ver-

gleichbaren thioethersubstituierten Phthalocyaninderivate nicht zu erwarten. Dialkylsulfide bilden darüber hinaus im Vergleich zu Thiolen und Disulfiden SAMs mit schlechterer Ordnung in dem Film und einer geringeren Packungsdichte.^[144] Der Grund dafür liegt in der schwächeren Wechselwirkung mit Gold: Es wird keine thiolartige, sondern nur eine koordinative Bindung ausgebildet.^[139c] Die Unterschiede in den Bindungsstärken werden in den Desorptionsenthalpien deutlich. Für Diethylsulfid und Dibutylsulfid wurden Physisorptionsenthalpien von $68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bzw. $86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt.^[145] Durch die kovalente Bindung auf Gold wurden für Thiole neben den Physisorptionsenthalpien auch Chemisorptionsenthalpien erhalten. Die entsprechenden Werte für die Chemisorption von Alkanthiolen sind unabhängig von der Alkylkettenlänge und betragen ca. $126 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.^[145]

Die Bindungsenergie der substituierten Phthalocyanine ist zwar geringer, durch die große Anzahl an Schwefelatomen in der Peripherie findet aber trotzdem eine stabile Bindung auf der Oberfläche statt. Bei tripodalen Thioether-Hafteinheiten wurde beobachtet, dass nicht alle Haftatome auf Gold koordinativ binden.^[144b, 146] Bei sechs oder acht Schwefelatomen der Phthalocyaninderivate ist dies jedoch nicht erforderlich, um eine flache und stabile Adsorption zu erreichen. Darüber hinaus hat die geringere Bindungsenergie den Vorteil, dass eine größere Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche gegeben ist und eine längere Zeit nötig ist, bis eine feste Adsorption erreicht ist.^[144, 146] Diese Eigenschaften sollen die durch magnetische Streufelder verursachte Anordnung der Moleküle in bestimmten Bereichen von magnetisch strukturierten Substraten ermöglichen. In den magnetischen Streufeldern über der Substratoberfläche könnten sich die dia- oder paramagnetischen Moleküle so orientieren, dass sie nur in einer bestimmten magnetischen Strukturierung auf der Oberfläche binden – entweder in Bereichen hoher oder Bereichen niedriger Magnetfeldliniendichte. Das Ausbilden solcher Submonolagen stellt verschärfte Anforderungen an die Charakterisierung der SAMs. Nicht nur die geordnete Assemblierung, sondern auch die Position der Moleküle auf den Substraten muss mit verschiedenen physikalischen Methoden analysiert werden. Die vornehmlich für diese Arbeit angewendeten Oberflächencharakterisierungsmethoden werden im nächsten Kapitel 2.5 vorgestellt.

2.5 Oberflächencharakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden speziell die Analysemethoden behandelt, die zur Charakterisierung der Monolagen und Submonolagen angewendet wurden. Alle Untersuchungsmethoden haben gemein, dass sie sensitiv auf auch nur geringe Mengen adsorbierter Moleküle sind. Die verwendeten Verfahren geben jeweils andere Informationen über die Art der Bindung auf der Oberfläche und lassen zusammen ein Gesamtbild der Adsorptionscharakteristik entstehen.

In den einzelnen Kapiteln sollen hier die Grundlagen von XPS, NEXAFS-Spektroskopie, ToF-SIMS und X-PEEM erläutert werden, ohne detailliert auf den theoretischen Hintergrund oder apparative Aspekte einzugehen.

2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) und der ursprüngliche Name Elektronenspektroskopie für chemische Analyse (ESCA, *electron spectroscopy for chemical analysis*) sind zwei Bezeichnungen für die gleiche Spektroskopiemethode.^[147] Dabei handelt es sich um eine sehr häufig angewendete Oberflächen-Analyse-methode, weil sie vergleichsweise leicht durchführbar ist und Informationen sowohl über die quantitative Zusammensetzung der Oberfläche als auch chemische Eigenschaften adsorbierter Spezies gewonnen werden können.^[147c] XPS beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem durch Röntgenstrahlen Photoelektronen aus inneren Schalen von Atomen herausgelöst werden (Abbildung 14). Es wird die kinetische Energie der Photoelektronen gemessen, die für jedes Element charakteristisch ist. XPS-Messungen finden im Ultrahochvakuum statt, um Oxidation, Kontamination und Adsorption an der Probenoberfläche sowie Wechselwirkung der Photoelektronen mit anderen Teilchen als Folge eines hohen Restgasdruckes zu vermeiden.^[147a] Die Photoelektronen werden in einem elektrostatischen Energie-Analysator erfasst und mit einer *multi-channel plate* detektiert.

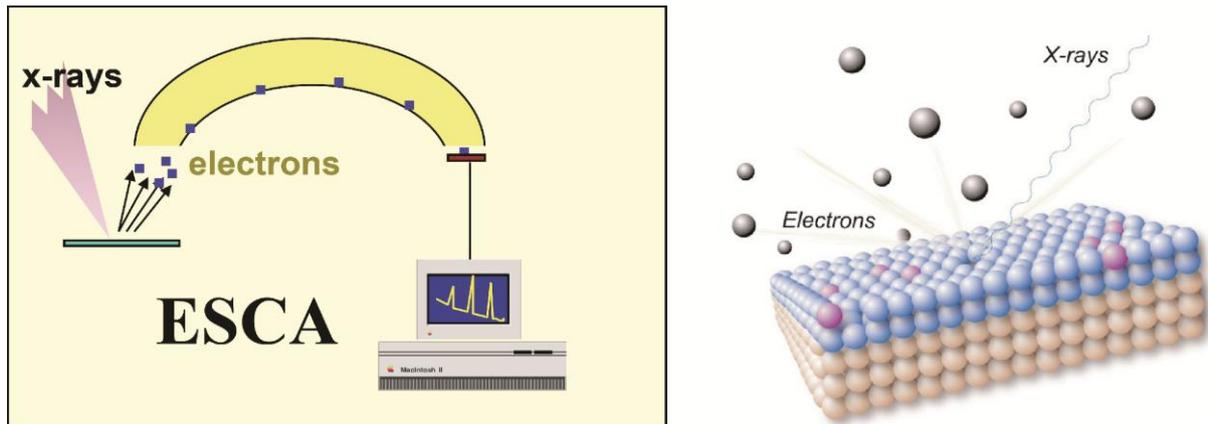


Abbildung 14: Prinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA) (links) und Veranschaulichung des Herauslösens von Photoelektronen aus der Oberfläche mit Röntgenstrahlung (rechts). Übernommen von ^[148].

XPS ist ein nahezu zerstörungsfreies Untersuchungsverfahren ohne Abtrag von der Oberfläche.^[147a] Nur aus der Oberfläche einer Probe (max. 10 nm) können Photoelektronen herausgelöst und detektiert werden, weil Photoelektronen aus tieferen Schichten Energie durch Stöße und Streuung verlieren.^[148] Ab einem bestimmten Schwellenwert der Photonenenergie reicht die Energie aus, um Elektronen aus inneren Schalen eines Atoms herauszulösen. Die Energie des Photons ($h\nu$) wird vollständig auf das Elektron übertragen, dessen kinetische Energie E_{kin} linear von der Frequenz des eingestrahlichten Photons abhängt.^[147b, 148] Die Bindungsenergie des Elektrons in dem Atom kann dann wie folgt beschrieben werden

$$E_B = h\nu - E_{kin}.$$

Die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen wird gemessen und in ihre Bindungsenergie umgerechnet, welche in XP-Spektren dargestellt wird.^[148] Für jeden detektierten Elektronenzustand eines Elements treten scharfe Signale in den Spektren auf. Der Unterschied in der Bindungsenergie der Elektronen bewegt sich zwischen wenigen Zehntel eV bis zu mehreren eV.^[147a] Die Peakpositionen und Austrittswahrscheinlichkeiten sind für jedes Element charakteristisch und in Tabellenwerken zusammengefasst. Über das Verhältnis der Signalintensitäten der jeweiligen Elemente können direkt Rückschlüsse auf deren stöchiometrische Verhältnisse gezogen und so die quantitative Zusammensetzung der Oberfläche ermittelt werden.

2.5.2 Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur- (NEXAFS) Spektroskopie

Die Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS, *near edge X-ray absorption fine structure*)^[149] ist eine weitere oberflächensensitive Spektroskopiemethode, die eine element- und bindungsspezifische Charakterisierung von SAMs ermöglicht. Für NEXAFS-Messungen wird über weite Energiebereiche monochromatisch durchstimmbare, polarisierte Röntgenstrahlung benötigt. Die NEXAFS-Spektroskopie basiert genauso wie XPS auf dem photoelektrischen Effekt. Während bei XPS die kinetische Energie der Photoelektronen bei einer festen Röntgenstrahlung gemessen wird, werden bei NEXAFS die absorbierten Röntgenphotonen in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung gemessen. Außerdem kann bei NEXAFS die Augerelektronenausbeute gemessen werden sowie die Fluoreszenzphotonen, die Elektronen erzeugen, die eine freie Innerschalenvaleenz auffüllen (Abbildung 15).^[148-149] Durch ein einfallendes Röntgenphoton wird ein Innerschalenelektron in ein unbesetztes Orbital nah der Ionisationsschwelle angeregt. Die für die Anregung notwendige Energie ist für jedes Element charakteristisch und hängt weiterhin auch von der Bindungssituation des jeweiligen Atoms ab. Als Beispiel können hier die Resonanzpeaks für ein 1s Elektron eines Kohlenstoffatoms (entsprechend der K-Kante) dienen. Aus deren Energie kann gefolgert werden, ob es sich um ein Kohlenstoffatom in einer C=O, C-H, C-F, C-C, C=C oder C≡C Bindung handelt.^[148-149] Außerdem kann die Länge der jeweiligen Bindung bestimmt werden.^[149]

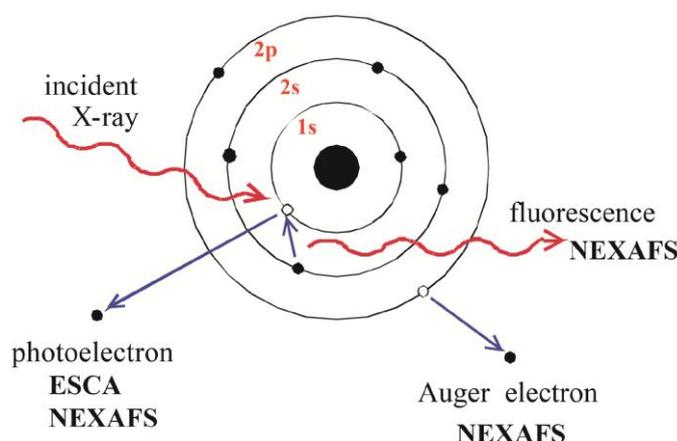


Abbildung 15: Überblick über verschiedene Effekte durch die Absorption eines Röntgenphotons und ihre Erfassung mit NEXAFS und XPS (entspricht ESCA). Übernommen von ^[148].

Ein weiterer wichtiger Aspekt der NEXAFS-Spektroskopie ist, dass die Orientierung eines Molekülfragments auf der Oberfläche oder im Festkörper ermittelt werden kann.^[148-149] Aus der Intensitätsänderung bei Änderung des Winkels zwischen Probe und einfallender Röntgenstrahlung kann der Winkel von einzelnen Molekülfragmenten zur Oberflächennormalen bestimmt werden.

Die für NEXAFS-Spektroskopie nötige, monochromatisch durchstimmbare Röntgenstrahlung wird als Synchrotronstrahlung^[150] bezeichnet und in Elektronenspeicherringen erzeugt. Synchrotronstrahlung ist die elektromagnetische Strahlung, die frei wird, wenn extrem schnelle Elektronen im Magnetfeld abgelenkt werden. In großen Speicherringen werden Elektronen fast auf Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und von speziellen Magneten abgelenkt, wobei die Synchrotronstrahlung als eine Bremsstrahlung entsteht. Werden die nahezu auf relativistische Geschwindigkeit beschleunigten Elektronen auf eine Kurvenbahn gezwungen, so emittieren sie Photonen über ein kontinuierliches Spektrum.^[147c] Die Strahlung ist polarisierbar, kollimiert, gepulst und von hoher Intensität.^[148] Nachteile sind die hohen Kosten und geringe Verfügbarkeit.^[148]

2.5.3 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Bei der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS, *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*) wird eine Festkörperoberfläche mit einem energiereichen Primärionenstrahl beschossen und die herausgelösten Sekundärionen über ein Flugzeit-Massenspektrometer detektiert (Abbildung 16).^[147a, 147c, 151] Durch ein Abrastern der Probe mit dem Primärionenstrahl kann von jedem Punkt (Durchmesser < 1 μm) der Oberfläche ein Massenspektrum aufgenommen werden. Ein auftreffendes Primärionenteilchen gibt seine Energie über Stöße an Teilchen in der Oberfläche der Probe ab.^[151c] Die Eindringtiefe der Primärionen beträgt ca. 1-2 nm.^[148] Durch die Energieübertragung werden Atome, Moleküle und Molekülfragmente aus der Probenoberfläche herausgelöst, von denen über 99 % neutral sind und nicht massenspektrometrisch erfasst werden.^[148] Die geladenen Partikel können sowohl positiv als auch negativ sein, so dass in der Regel auch positive und negative Spektren aufgenommen werden.^[148] Die Sekundärionenausbeute hängt dabei von der Art der verwendeten Primärionen

einerseits und der unterschiedlichen Ionisierungsenergien (für positive Sekundärionen) bzw. Elektronenaffinitäten (für negative Sekundärionen) ab.^[147a] Die Sekundärionen-Massenspektrometrie hat eine hohe Oberflächensensitivität und ein sehr niedriges Detektionslimit (\sim ppm).^[148] Es lassen sich alle Elemente inklusive ihrer Isotopenspezifität nachweisen.^[147a] Jedoch ist es nicht möglich, gleichzeitig sowohl eine hohe Orts- als auch eine hohe Massenauflösung zu erreichen.^[148] Mit ToF-SIMS lässt sich auch ein Tiefenprofil bis zu $1\ \mu\text{m}$ erstellen. Dabei wird mit zwei Strahlen gearbeitet; der Ätzstrahl entfernt die oberen Schichten der Probe durch Sputtern, während der Analysestrahl Fragmente aus den darunterliegenden Proben-schichten ionisiert.^[148] Nachteile von SIMS sind, dass es sich um eine zerstörende Methode handelt und die Quantifizierung der erhaltenen Daten schwierig ist.^[148]

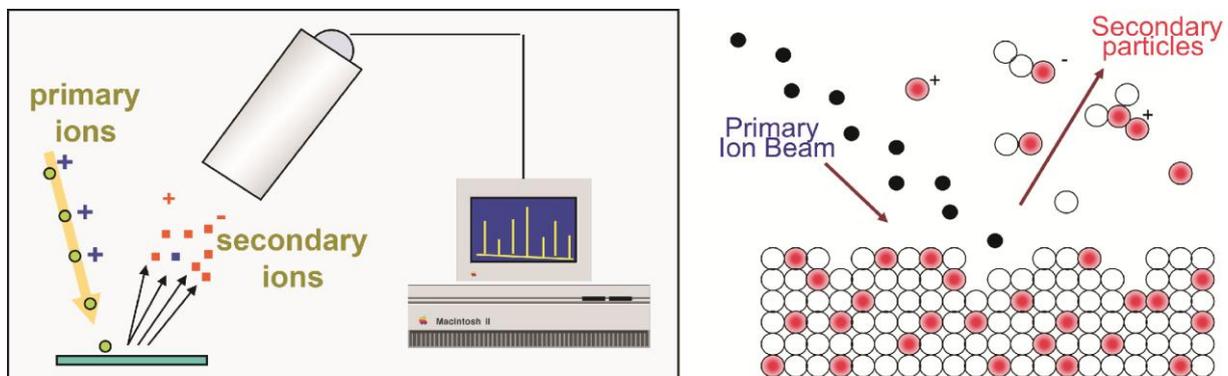


Abbildung 16: Prinzip der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (links) und Veranschaulichung der Erzeugung von Sekundärteilchen mit dem Primärionenstrahl (rechts). Übernommen von ^[148].

ToF-SIMS-Geräte werden im Ultrahochvakuum ($\sim 10^{-10}$ mbar) betrieben, und jede Verunreinigung der Probe wird detektiert. Als Analysator in SIMS-Geräten hat sich ein Flugzeit-Analysator durchgesetzt. Gegenüber Quadrupol- oder magnetischem Analysator weist ein Flugzeit-Analysator eine wesentlich höhere Massenauflösung und Sensitivität auf. Als Detektor dient eine *multi-channel plate*.^[148] Als Primärionen werden Edelgasionen (Ar^+ , Ne^+ , Xe^+), Metallionen (Ga^+ , In^+), Cäsiumionen (Cs^+) oder geladene Cluster (SF_5^+ , Au_n^+ , Bi_n^+ , C_{60}^+) verwendet. Dabei unterscheiden sich die Eigenschaften der verschiedenen Ionen teilweise deutlich. Edelgasionen haben beispielsweise eine hohe Eindringtiefe bei jedoch geringer Sekundärionenausbeute und hoher Probenzerstörung. Bei Metallionen ist ein geringer Primärstrahldurchmesser von ca. 30 nm möglich, und mehratomige Cluster ermöglichen eine hohe Sekundärionenausbeute und hohe Oberflächensensitivität.^[148] Der Beschuss der Oberfläche

mit den Primärionen erfolgt mit einer Energie von bis zu 20 keV.^[147a] Der geladene Teilchenstrahl wird fokussiert und kann gezielt über die Probe abgelenkt werden.^[147a] Das Abrastern der Probe ermöglicht es, orts aufgelöst die Adsorption von Molekülen auf einer Oberfläche zu untersuchen. ToF-SIMS ist also hervorragend als eine Charakterisierungsmethode von Submonolagen geeignet.

2.5.4 Röntgenphotoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM)

Die Röntgenphotoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM, *X-ray photoemission electron microscopy*) ist ein vergleichsweise seltenes Oberflächenuntersuchungsverfahren, das sich aber dadurch auszeichnet, dass gleichzeitig Informationen über die chemische und magnetische Struktur einer Probe gewonnen werden können.^[152] PEEM gehört zu Abbildungsverfahren, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der konventionellen optischen Lichtmikroskopie haben.^[152a] Allgemein wird eine Probe in einem großen Bereich mit Elektronen oder Photonen bestrahlt, während die Oberfläche gleichzeitig mit einem Mikroskop abgebildet wird.^[152a] Im Fall von PEEM erfolgt die Belichtung mit Photonen und es werden Elektronen orts aufgelöst detektiert, die von der Probe emittiert werden.^[152a] Bei der Verwendung von Röntgenstrahlung spricht man von X-PEEM, welches sich erst in den letzten Jahren an Synchrotronanlagen der dritten Generation verbreitet hat.^[152a, 152c] Die Brillanz, Abstimmbarkeit und Polarisierbarkeit von Synchrotronstrahlung ermöglicht die Abbildung von Oberflächen mit hoher chemischer und magnetischer Sensitivität in einer lateralen Auflösung im Nanometer-Bereich.^[152c] Die Absorption der Röntgenstrahlung und damit Emission der Photoelektronen geschieht verstärkt an Absorptionskanten der jeweiligen Elemente.^[153] Die emittierten Elektronen werden in einem elektrostatischen Feld beschleunigt und durch eine Linsenoptik auf eine *multi-channel plate* geführt. Das vergrößerte Abbild der Probe auf der *multi-channel plate* wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen.^[152a, 152c] Dabei werden die emittierten Photoelektronen des ganzen erfassten Probenbereichs mit dem Mikroskop gleichzeitig detektiert. In dem breiten Energiespektrum an Elektronen werden auch sog. Sekundärelektronen erfasst, die durch inelastische Streuprozesse entstehen.^[152a, 152c] Abbildung 17 zeigt den vereinfachten Aufbau eines PEEMs.

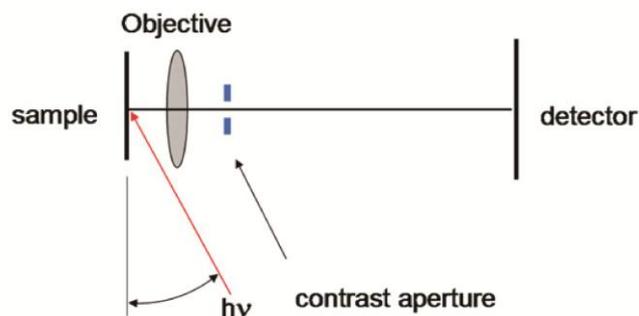


Abbildung 17: Schematisches Diagramm eines Photoemissions-Elektronenmikroskops in dem einfachsten Aufbau. Entnommen aus ^[152c].

Gebiete der Oberfläche, die ein bestimmtes Element enthalten, emittieren mehr Photoelektronen bei der jeweiligen Energie der Absorptionskante und erscheinen heller in dem X-PEEM Bild.^[152a, 153] Der große Vorteil von X-PEEM – besonders für diese Arbeit – ist, dass neben diesem chemischen Kontrast auch die magnetische Struktur der Probe abgebildet werden kann. Dabei wird ausgenutzt, dass polarisiertes Licht je nach Richtung des magnetischen Moments der Probe unterschiedlich stark absorbiert wird. Entsprechend unterscheidet sich die Photoelektronenausbeute und damit die Intensität der detektierten Elektronen für verschiedene Polarisationsrichtungen der verwendeten Strahlung. Zirkular polarisiertes Licht wird zur Untersuchung ferromagnetischer Materialien und linear polarisiertes Licht für antiferromagnetische Materialien verwendet.^[152a, 152c, 153]

3. Ergebnisse und Diskussion

Der Inhalt dieser Dissertation ist Teil eines Kooperationsprojekts mehrerer Arbeitsgruppen: In der AG Metallorganische Chemie der Universität Kassel (Prof. Dr. ULRICH SIEMELING, Dipl. NanoSc. ULRICH GLEBE) wurden die Phthalocyaninderivate synthetisiert. Die magnetisch strukturierten Substrate wurden in der AG Dünne Schichten und Synchrotronstrahlung der Universität Kassel (Prof. Dr. ARNO EHRESMANN, Dipl. NanoSc. FLORIAN AHREND) hergestellt. Die Analyse der Selbstassemblierung mit speziellen Oberflächencharakterisierungsmethoden erfolgte schließlich an der University of Washington in Seattle (Prof. Dr. TOBIAS WEIDNER und Mitarbeiter). Das Ziel ist es, herauszufinden, wie sich dia- und paramagnetische Moleküle sowie Einzelmolekülmagnete in einem inhomogenen Magnetfeld verhalten. Dies geschieht durch die Selbstassemblierung aus Lösung auf einem magnetisch strukturierten Substrat und Analyse der entstehenden Submonolage. Die Fragestellung lautet also: Binden die jeweiligen Moleküle in Regionen hoher Magnetfeldliniendichte auf der Oberfläche oder meiden sie magnetische Streufelder?

In Kapitel 3.1 wird die Synthese der verwendeten Phthalocyaninderivate beschrieben und in 3.2 die Vorgehensweise zur Selbstassemblierung aus Lösung sowie die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierungsmethoden.

3.1 Synthese von thioethersubstituierten Mangan(III)-phthalocyaninen, Subphthalocyaninen und Diphthalocyaninatoterbium(III)-Komplexen

Alle dargestellten Phthalocyaninderivate sind peripher thioethersubstituiert. Die Alkylketten vermitteln die Löslichkeit der Verbindungen in vielen organischen Solventien, und sie haben durch intermolekulare Wechselwirkungen Einfluss auf den Selbstassemblierungsprozess. Die Schwefelatome sorgen für eine stabile Adsorption auf einer Goldoberfläche. Als Substituen-

ten werden in dieser Arbeit *n*-Octyl- und *n*-Dodecylthiogruppen verwendet und mit **a** (*Sn*-C₈H₁₇) bzw. **b** (*Sn*-C₁₂H₂₅) abgekürzt. In Kapitel 3.1.1 wird zunächst die Synthese der substituierten Dinitrile als Edukte aller Phthalocyaninkomplexe vorgestellt. Kapitel 3.1.2 beschreibt die Synthese, Charakterisierung und Bestimmung der Anzahl ungepaarter Elektronen von den Mangan(III)-phthalocyaninen [MnClPc(SR)₈] **1**. Das Kapitel 3.1.3 zu Subphthalocyaninen umfasst nach der Synthese und Charakterisierung von [BClSubpc(SR)₆] **2** die Darstellung eines Phenolderivats für die Verwendung als axialer Ligand und die Ligandensubstitution am Subphthalocyanin. Außerdem wurde ein stabiles organisches Radikal in einen axialen Liganden eingebracht, um ein paramagnetisches Subphthalocyanin zu erhalten. Abschließend werden in 3.1.4 die Diphthalocyaninatoterbium(III)-Komplexe [Tb{Pc(SR)₈}₂] **3** inklusive Kristallstruktur von **3a** und SQUID (*superconducting quantum interference device*) Messungen diskutiert.

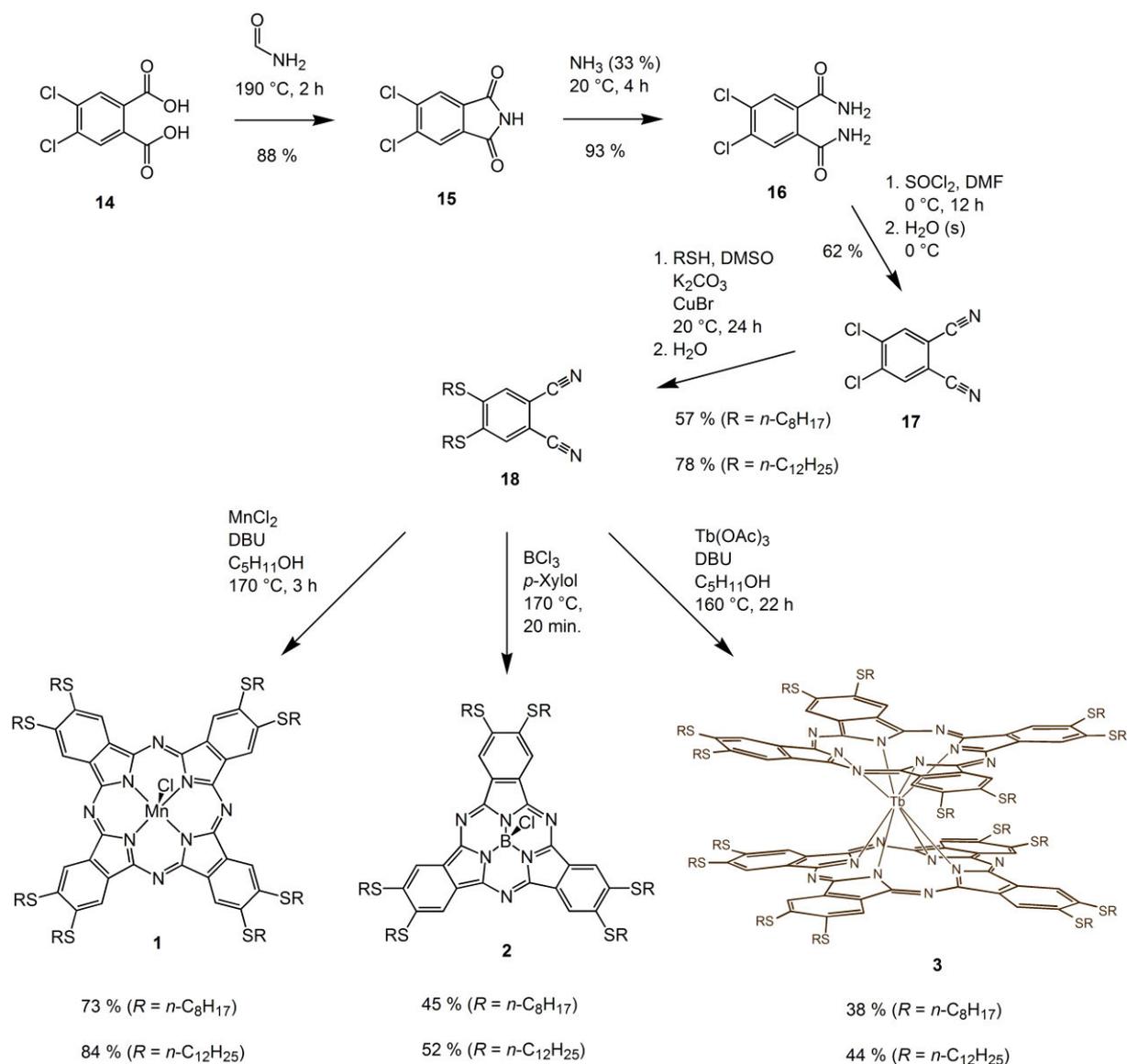
3.1.1 Darstellung von 4,5-Di(*n*-alkylthio)phthalodinitril

Alle synthetisierten Phthalocyaninderivate lassen sich ausgehend von einem Edukt darstellen: 4,5-Di(*n*-alkylthio)phthalodinitril (**18**) (Schema 4). Bei der Syntheseroute handelt es sich um eine weit verbreitete Methode, die von kommerziell preiswert zu erwerbenden Chemikalien ausgeht.^[19b] Beginnend mit 4,5-Dichlorphthalsäure (**14**) wurde über das Imid **15** und das Diamid **16** 4,5-Dichlorphthalodinitril (**17**) dargestellt. Diese Synthesesequenz ist seit 1993 bekannt.^[154] Einzelne Schritte wurden in dieser Arbeit in Anlehnung an ähnliche Synthesevorschriften ausgehend von 4,5-Bis[*m*-(trifluormethyl)phenyl]phthalsäure^[155] abgeändert. Im letzten Schritt werden 4,5-Bis(*n*-octylthio)phthalodinitril (**18a**) bzw. 4,5-Bis(*n*-dodecylthio)phthalodinitril (**18b**) in einer nucleophilen Substitutionsreaktion erhalten.

Phthalimide werden aus Phthalsäuren häufig über das Anhydrid dargestellt.^[19b, 154] Das Phthalimid kann jedoch durch Umsetzung mit Formamid auch direkt aus Phthalsäure erhalten werden.^[19b, 155] **14** wurde in Anlehnung an die Vorschrift von HANACK *et al.*^[155] direkt zu dem Phthalimid **15** umgesetzt. Formamid zersetzt sich ab 190 °C teilweise zu Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak, dient also sowohl als Lösungsmittel als auch als Ammoniak-Quelle.^[19b]

3. Ergebnisse und Diskussion

4,5-Dichlorphthalimid (**15**) wurde anschließend durch Reaktion mit Ammoniak zu 4,5-Dichlorphthalodiamid (**16**) umgesetzt. 4,5-Dichlorphthalodinitril (**17**) wurde aus der folgenden Reaktion mit Thionylchlorid erhalten. Das sich bei Thionylchlorid in DMF intermediär bildende Vilsmeier-Reagenz Dimethylformiminiumchlorid^[19b, 156] ist die wasserentziehende Spezies der Reaktion.



Schema 4: Darstellung von 4,5-Di(*n*-alkylthio)phthalodinitril (**18**) ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure (**14**) sowie allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von thioethersubstituierten Manganphthalocyaninen **1**, Subphthalocyaninen **2** und Diphthalocyaninatoterbium-Komplexen **3**.

Im nächsten Schritt wurden die Thioethersubstituenten an den 4- und 5-Positionen des Phthalodinitrils eingeführt. Verschiedene Reaktionsbedingungen wurden für diese basenkatalysierte nucleophile Substitution am Aromaten ausprobiert.^[12a-d, 33h, 46b, 96, 154, 157] Auch die stöchiometrische Zugabe von Cu₂O wurde angewendet, um die Ausbeute dieser Reaktion zu verbessern.^[158] Für diese Arbeit wurde die Umsetzung bei RT Kupfer(I)-katalysiert durchgeführt. Katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Arylhalogeniden und Thiolen zur Kohlenstoff-Schwefel-Bindungsknüpfung sind mit diversen Übergangsmetallkatalysatoren bekannt.^[159] Bei der Kupfer-katalysierten C-S-Bindungsknüpfung sind Kupfer(I)-Verbindungen am besten geeignet; der Oxidationszustand des Präkatalysators ist entscheidend.^[159b] Um 4,5-Bis(*n*-octylthio)phthalodinitril (**18a**) und 4,5-Bis(*n*-dodecylthio)phthalodinitril (**18b**) darzustellen, wurde entsprechend ein Kupfer(I)-halogenid CuX (X = Cl, I) als Katalysator eingesetzt.

3.1.2 Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)phthalocyaninato]-mangan(III)

Die Darstellung aller Phthalocyaninderivate erfolgte in Druckschlenkrohren. Dabei handelt es sich um ein für moderate Drücke beständiges Glasrohr mit Schraubverschluss und Schlenkanschluss zum Arbeiten unter Inertbedingungen. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches in dem geschlossenen System erzeugt einen geringen Überdruck. Es wurde gezeigt, dass ein Überdruck die Ausbeute der Phthalocyaninsynthese erhöht.^[160]

3.1.2.1 Synthese und Charakterisierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)phthalocyaninato]mangan(III)

Die Synthese von Phthalocyaninen aus substituierten Phthalodinitrilen ist eine weit verbreitete Methode. Dabei wird oft die von TOMODA entwickelte Variante verwendet mit dem Solvens

3. Ergebnisse und Diskussion

1-Pentanol und der starken, nicht nucleophilen Base DBU (**6**) als Präkatalysator für die Bildung von Pentanolat.^[4, 22a, 22b] Phthalodinitrile als Edukte ergeben Phthalocyanine mit besserer Reinheit und höherer Ausbeute im Vergleich zu anderen Phthalsäurederivaten.^[19b] Die Verwendung von 4,5-disubstituierten Dinitrilen führt zu 2,3,9,10,16,17,23,24-identisch substituierten Phthalocyaninen.

Die Synthese der Manganphthalocyanine erfolgte in 1-Pentanol mit der Base DBU (**6**) bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C für 3 h unter Schutzgasatmosphäre. Bei der anschließenden Aufarbeitung an Luft fand eine Oxidation zu Mangan(III) statt, welches dann einen axialen Chloridoliganden aus dem eingesetzten $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bindet. Fast alle Mangan(II)-Phthalocyanine werden bei der Aufarbeitung an Luft oder gelöst in organischen Lösungsmitteln quantitativ zur dreiwertigen Spezies oxidiert.^[32] Durch ein negatives $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ Redoxpotential ist die $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}]$ Spezies sehr luftempfindlich.^[33d] Auch bei der Verwendung eines Mangan(II)-Salzes entsteht bei der Aufarbeitung an Luft also die Mn^{III} -Spezies.

Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]mangan(III) (**1a**) wurde in meiner Diplomarbeit erstmals dargestellt und ausführlich charakterisiert.^[161] Ähnliche Mangan(III)-phthalocyanine mit peripheren *n*-Pentylthio-, *n*-Hexylthio- und *n*-Decylthio-substituenten und axialen Acetatoliganden wurden inzwischen dargestellt,^[33h, 96] wobei es sich im Fall der Verbindung mit *n*-Hexylthiosubstituenten um eine vergleichbare Synthesevorschrift handelt.^[96] Die Mangan(III)-Verbindungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von vergleichbaren Metall(II)-phthalocyaninen. So sind sie rotbraun statt dunkelgrün und zeigen entsprechend andere Absorptionsmaxima in ihren UV/Vis-Spektren. Außerdem unterscheiden sich das Löslichkeitsverhalten in organischen Solventien und die R_f -Werte. Abbildung 18 zeigt die Absorptionsspektren von $[\text{MnClPc}(\text{Sn}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_8]$ **1b** und $[\text{CoPc}(\text{Sn}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_8]$ **19** im Vergleich.³

³ 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(*n*-dodecylthio)phthalocyaninatocobalt(II) **19** ist literaturbekannt^[12b] und wurde analog den Manganphthalocyaninen **1** dargestellt.

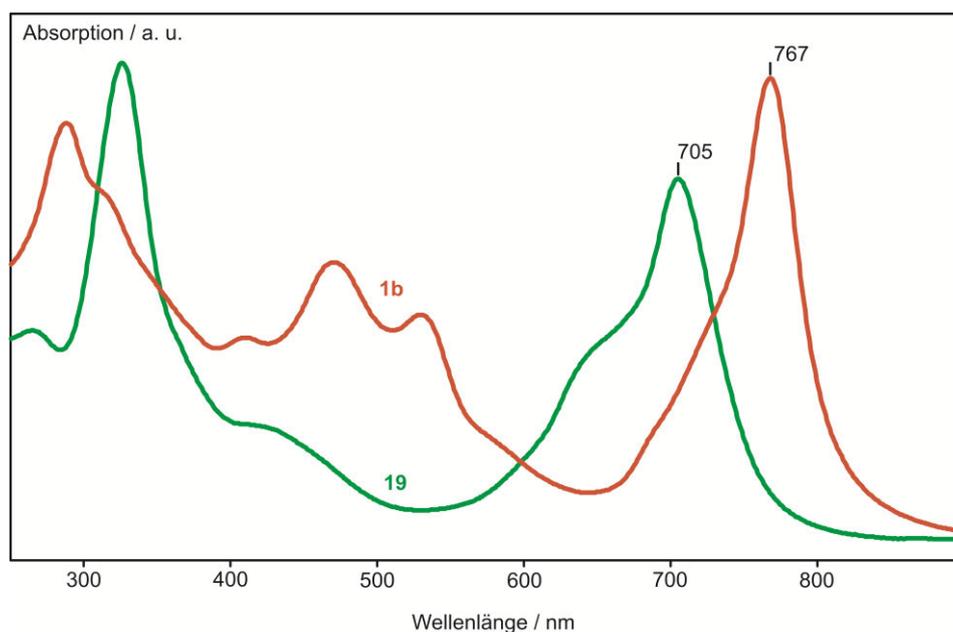


Abbildung 18: UV/Vis-Spektren von $[\text{MnClPc}(\text{Sn-C}_{12}\text{H}_{25})_8]$ **1b** und $[\text{CoPc}(\text{Sn-C}_{12}\text{H}_{25})_8]$ **19** in Dichlormethanlösungen. Deutlich zu erkennen ist die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums der Q-Bande von Mangan(III)-phthalocyaninen im Vergleich zu Metall(II)-phthalocyaninen.

Die Q-Absorptionsbande von Mangan(III)-phthalocyaninen ist im Vergleich zu zweiwertigen oder anderen dreiwertigen Metallphthalocyaninkomplexen bathochrom verschoben.^[14, 18, 32, 33h, 35a, 94] Die Absorptionsmaxima von **1a** und **1b** liegen mit jeweils 767 nm bei typischen Werten, verglichen mit ähnlichen peripher thioethersubstituierten $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{XPc}]$ Komplexen. In Tabelle 1 sind einige Beispiele von vergleichbaren, ebenfalls in 2,3,9,10,16,17,23,24-Positionen thioethersubstituierten Mangan(III)-phthalocyaninen angegeben. Schon die Thioethersubstitution führt zu einer Rotverschiebung der Q-Absorptionsbande im Vergleich zu unsubstituierten Phthalocyaninen (siehe Kapitel 2.1.1). Je höher die Anzahl an Substituenten, desto größer ist die Verschiebung.^[33h] Die Position der Substituenten am Makrocyclus ist ebenfalls entscheidend; so ist die Q-Bande bei nicht-peripheren Thioethersubstituenten (1,4,8,11,15,18,22,25-Positionen) noch weiter bathochrom verschoben.^[33f, 33h, 96]

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1: Q-Banden-Absorptionsmaxima von in 2,3,9,10,16,17,23,24-Positionen thioether-substituierten Mangan(III)-phthalocyaninen.

Verbindung	Q-Bande / nm	Lösungsmittel	Literatur
[MnClPc(<i>Sn</i> -C ₈ H ₁₇) ₈] 1a	767	DCM	diese Arbeit
[MnClPc(<i>Sn</i> -C ₁₂ H ₂₅) ₈] 1b	767	DCM	diese Arbeit
[MnClPc(<i>Sn</i> -C ₂ H ₄ OH) ₈]	758	DMF	[33e]
[MnClPc(<i>Sn</i> -C ₂ H ₄ Cl) ₈]	756	THF	[33e]
[MnClPc(SC ₆ H ₁₂ OH) ₈]	755	THF	[33g]
[Mn(OAc)Pc(<i>Sn</i> -C ₅ H ₁₁) ₈]	768	CHCl ₃	[33h]
[Mn(OAc)Pc(<i>Sn</i> -C ₆ H ₁₃) ₈]	768	CHCl ₃	[96]
[Mn(OAc)Pc(<i>Sn</i> -C ₁₀ H ₂₁) ₈]	769	CHCl ₃	[33h]
[Mn(OAc)Pc(SC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂) ₈]	750	THF	[97b]
[Mn(OAc)Pc(SCH ₂ Ph) ₈]	770	CHCl ₃	[33h]
[Mn(OAc)Pc(SPh) ₈]	773	CHCl ₃	[33h]

Zwischen B- und Q-Bande treten weitere Absorptionen im Bereich von 400 bis 550 nm auf. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um *charge-transfer* Übergänge sowie eine Absorption unter Beteiligung der Thioethersubstituenten. CT-Banden sind für Manganphthalocyanine bekannt,^[14, 33i, 94, 96] und ein LMCT-Übergang wurde der Absorption bei ca. 500 nm zugeordnet.^[14] Bei der Absorption aufgrund der Thioethersubstitution handelt es sich um einen Übergang eines Elektrons von einem Schwefelatom der Substituenten in das Phthalocyanin-LUMO, wie er für Nickelporphyrine bekannt ist.^[16, 162] Bei diesen Nickeltetraazaporphyrinen tritt zwischen der Q- und der B-Bande ein weiterer Übergang bei Ether- und Thioethersubstituenten in der Peripherie des Makrocyclus auf (ca. 490 nm). Bei dem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang werden nichtbindende Elektronen von Schwefel oder Sauerstoff in den Kern des Porphyrins übertragen. Bei dem starken Elektronendonator Schwefel wurde eine Überlappung der 3p- und 3d-Orbitale mit Ni 3d, N 2p und C 2p Zuständen diskutiert.^[16] Auch bei thioethersubstituierten Subphthalocyaninen wurde eine entsprechende Absorptionsbande beobachtet (ca. 410 nm).^[45b, 46b]

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Mangan(III)-phthalocyanine sind nicht blau oder grün wie die meisten Phthalocyanine, sondern rotbraun. Der Grund hierfür ist die bathochrome Verschiebung der Q-Bande heraus aus dem sichtbaren Spektralbereich.^[18, 33d] Ihre Farbe kommt stattdessen durch die Absorptionen im Bereich 400 bis 550 nm zustande.

Die weitere Charakterisierung der Manganphthalocyanine **1a** und **1b** erbrachte den Nachweis, dass es sich tatsächlich um solche mit einem axialen Chloridoliganden handelt, wie das eingesetzte Mangandichlorid vermuten ließ. So enthalten MALDI-Massenspektren neben dem Basispeak $(M - Cl)^+$ auch den Molekülpeak, der in Masse und Isotopenmuster der Verbindung mit Chloridoliganden entspricht. FIR- und Ramanspektren zeigen das Vorliegen einer Mn–Cl-Bindung mit Schwingungen bei 284 cm^{-1} (Abbildung 19). Die Mn–Cl-Valenzschwingung der peripher unsubstituierten Komplexverbindung liegt bei 269 cm^{-1} .^[163] Eine Mn–O-Schwingung ist dagegen nicht zu erkennen. Die Elementaranalysen sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Trotz vielfältiger Bemühungen konnten keine Kristalle von **1a** oder **1b** erhalten werden, was aber durch die flüssigkristallinen Eigenschaften solcher Verbindungen nicht überraschend ist.^[12a-c, 12e, 12f]

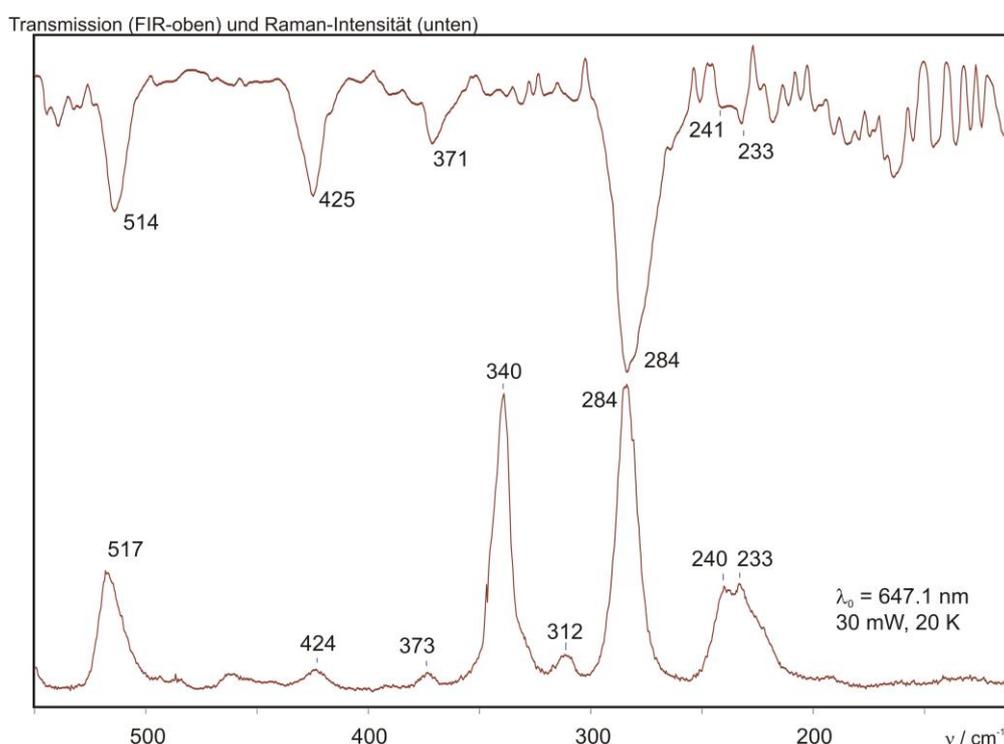


Abbildung 19: FIR- (oben) und Ramanspektrum (unten) von $[MnClPc(Sn-C_8H_{17})_8]$ **1a** im Wellenzahlbereich von 550 bis 110 cm^{-1} . Die Mn–Cl-Schwingung führt zu einer Bande bei 284 cm^{-1} .^[161]

3.1.2.2 SQUID-Messungen an Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)-phthalocyaninato]mangan(III)

Um die Anzahl der ungepaarten Elektronen der Manganphthalocyanine **1** zu bestimmen, wurden SQUID-Messungen an dem *n*-octylthiosubstituierten Derivat **1a** durchgeführt. Diese erfolgten im Temperaturbereich von 300 bis 2 K bei einem konstanten Magnetfeld von 2000 Oe und wurden für den diamagnetischen Anteil der Messkapseln und des Liganden korrigiert.

Nach dem CURIESchen-Gesetz ist die magnetische Suszeptibilität χ antiproportional zur Temperatur T und damit das Produkt $\chi \cdot T$ konstant.^[164] Dieser Zusammenhang gilt für niedrige Temperaturen und hohe Magnetfeldstärken nicht mehr.^[165] In Abbildung 20 ist die Temperaturabhängigkeit des Produkts $\chi_m^p \cdot T$ (χ_m^p : paramagnetischer Anteil der molaren Suszeptibilität) für **1a** gezeigt. Bei niedrigen Temperaturen fällt das Produkt $\chi_m^p \cdot T$ ab. Dies ist eine intrinsische Eigenschaft der Manganionen und nicht auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen. In einer Simulation der $\chi_m^p \cdot T/T$ -Kurve wurden der Landé-Faktor g zu 1.985 und die Nullfeldaufspaltung D zu -3.3 cm^{-1} bestimmt. Die magnetische Messung erlaubt nur die Bestimmung des Betrags von D . Die Wahl des Vorzeichens für die Nullfeldaufspaltung erfolgte in Analogie zu ESR-Untersuchungen (Elektronenspinresonanz) ähnlicher Verbindungen.^[166]

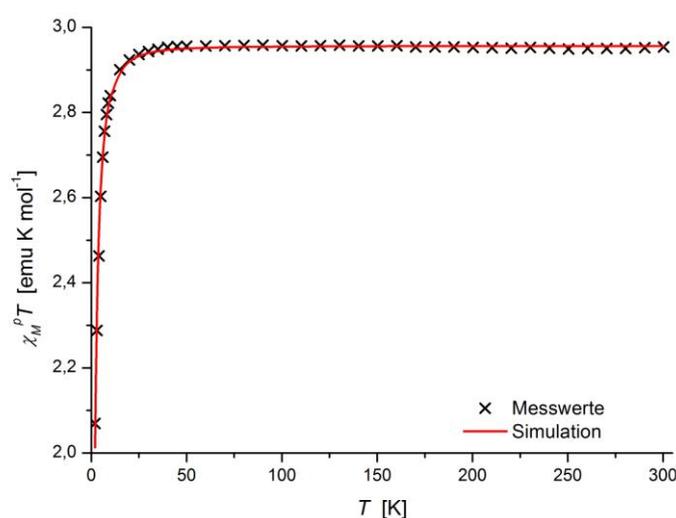


Abbildung 20: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Produkts $\chi_m^p \cdot T$ für $[\text{MnClPc}(\text{Sn-C}_8\text{H}_{17})_8]$ **1a**. Die rote Kurve zeigt die Simulation des Kurvenverlaufs für $g = 1.985$ und $D = -3.3 \text{ cm}^{-1}$.

Aus dem konstanten Kurvenverlauf von $\chi_m^p \cdot T$ gegen T lässt sich über die Definition des magnetischen Moments μ die Anzahl der ungepaarten Elektronen einer paramagnetischen Verbindung bestimmen.^[164] Für das magnetische Moment μ gilt der folgende Zusammenhang mit der magnetischen Suszeptibilität χ

$$\mu = 2.84\sqrt{\chi \cdot T}.^{[164]}$$

Für das magnetische Moment zu dem Gesamtspin S gilt wiederum

$$\mu = 2\sqrt{S(S + 1)}.^{[164]}$$

Kombiniert ergeben diese beiden Gleichungen einen Ausdruck für das Produkt aus magnetischer Suszeptibilität und Temperatur (für $T \gg 0$ K), nämlich

$$\chi \cdot T = \frac{1}{2} S(S + 1).$$

Durch Vergleich mit dem konstanten Wert von $\chi_m^p \cdot T$ folgt für **1a** ein Gesamtspin von $S = 2$ (Abbildung 20). Nur mit diesem Wert des Gesamtspins ergibt sich das Produkt $\chi_m^p \cdot T$ zu 3 emu K mol^{-1} . $\chi_m^p \cdot T$ weicht bei **1a** etwas von 3 emu K mol^{-1} ab, weshalb der in den obigen Gleichungen nicht berücksichtigte Landé-Faktor g unter 2, nämlich bei 1.985, liegt.

Mit einem Gesamtspin von $S = 2$ haben die Phthalocyaninatomangan(III)-Komplexe **1** somit vier ungepaarte Elektronen, wie es bei Mangan(III)-phthalocyaninen häufig auftritt.^[30a]

3.1.3 Subphthalocyanine

Die thioethersubstituierten Subphthalocyanine [BCISubpc(SR)₆] **2** wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt (Kapitel 3.1.2.1). Diese diamagnetischen Verbindungen wurden direkt für SAMs auf Goldsubstraten und magnetisch strukturierten Substraten verwendet

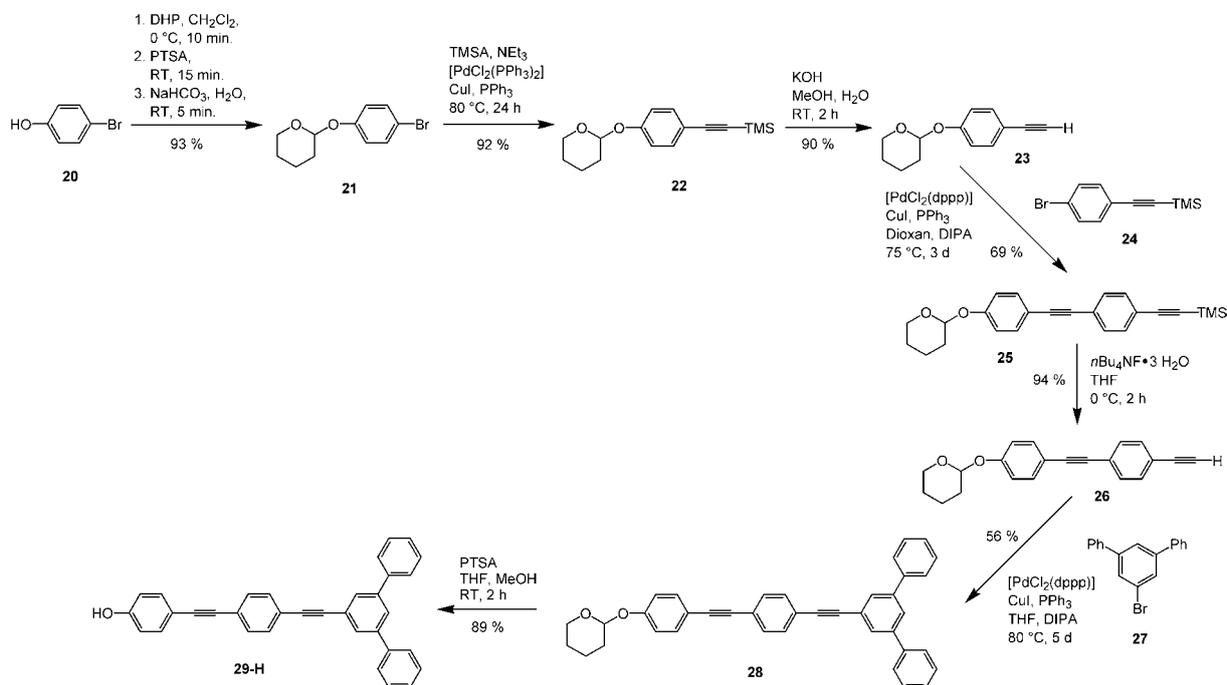
(Kapitel 3.2.3 und 3.2.5). Darüber hinaus kann der axiale Chloridoligand an dem Boratom substituiert werden, um die Subphthalocyanine weiter zu funktionalisieren. In Kapitel 3.1.2.2 wird die Synthese einer stäbchenförmigen Verbindung mit Hydroxyfunktion beschrieben und in Kapitel 3.1.2.3 die Ligandensubstitution am Subphthalocyanin. Die großen, axial abstehenden Liganden mit sterisch anspruchsvoller terminaler Gruppe wurden mit dem Ziel synthetisiert, die Detektion der größtenteils flach auf einer Oberfläche liegenden Moleküle zu erleichtern. Um die Untersuchung der magnetischen Effekte auch mit einem paramagnetischen Subphthalocyanin zu ermöglichen, wird in Kapitel 3.1.2.4 die Anbindung eines organischen Radikals an ein thioethersubstituiertes Subphthalocyanin beschrieben.

3.1.3.1 Synthese von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexa(*n*-alkylthio)subphthalocyaninato]bor(III)

Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-octylthio)subphthalocyaninato]bor(III) (**2a**)^[40, 46b] und das *n*-dodecylthiosubstituierte Derivat **2b**^[45a] sind literaturbekannt. Sie wurden nach der Methode von TORRES *et al.* mit BCl₃ in *p*-Xylol dargestellt.^[40] Dabei wurde das Lösungsmittel direkt nach der Reaktionszeit von 20 Minuten im noch warmen Ölbad vorsichtig im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde noch am selben Tag säulenchromatografisch gereinigt, um überschüssiges, reaktives BCl₃ zu entfernen. Die erhaltenen rotvioletten, flüssigkristallinen Feststoffe stimmten in ihren spektroskopischen Daten mit den Angaben in der Literatur überein.^[45a, 46b] Bei **2a** wurde die Literatúrausbeute mit 45 % fast erreicht, und **2b** wurde erstmals nach der verbesserten Synthesemethode von TORRES *et al.* dargestellt, wobei die Literatúrausbeute mit 52 % wesentlich verbessert werden konnte.

3.1.3.2 Synthese von 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethinyl-phenylethinyl)-phenol als möglicher axialer Ligand

Die Detektion von flach auf einer Oberfläche liegenden Molekülen mit einem AFM kann durch axial abstehende, sperrige Liganden erleichtert werden. Die Verbindung **29-H** erfüllt die Voraussetzungen eines solchen axialen Ligands für ein Subphthalocyanin. Neben ausreichender Stabilität ist ein gewisser sterischer Anspruch durch die Terphenylgruppe gegeben. Die einzelnen C–C-Bindungen sind nicht flexibel, so dass der Ligand von der Oberfläche weg zeigen sollte. Durch die Phenolfunktion sollte die Ligandensubstitution des Chloridoliganden am Subphthalocyanin möglich sein, da Alkoholate verbreitete axiale Liganden von Subphthalocyaninen sind. **29-H** wurde in einer siebenstufigen Synthese ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 4-Bromphenol (**20**) dargestellt (Schema 5). Bei den meisten Schritten handelt es sich um SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen, gefolgt von Protodesilylierungen. Die SONOGASHIRA-Reaktion^[167] zählt zu den Palladium-katalysierten C–C-Kreuzkupplungsreaktionen.



Schema 5: Syntheseroute zur Darstellung des Phenolderivats **29-H** ausgehend von 4-Bromphenol (**20**).

3. Ergebnisse und Diskussion

Das Einführen einer Hydroxy-Schutzgruppe ist nötig, weil die Synthesesequenz andernfalls schon bei den ersten Schritten scheitert. Bei ungeschütztem 4-Bromphenol (**20**) ist die SONOGASHIRA-Reaktion mit Ethinyltrimethylsilan nur mit einem speziellen Palladiumkatalysator möglich.^[168] Mit 4-Iodphenol als Startreagenz ist die Kreuzkupplung beschrieben^[169] und konnte entsprechend nachvollzogen werden.^[169c] Die anschließende Abspaltung der TMS-Schutzgruppe ist zwar auch literaturbeschrieben,^[169a, 169d, 170] führte jedoch zu einer unlöslichen Substanz. Die Bildung eines Polymers statt des gewünschten Produkts ist für diese Protodesilylierung jedoch schon erwähnt.^[171] Aus diesen Gründen wurde die Hydroxyfunktion mit einer Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe (THP) versehen. Eine THP-Schutzgruppe hat den Vorteil, dass sie unter milden Bedingungen säurekatalysiert eingeführt und entfernt werden kann. Gleichzeitig ist sie stabil unter basischen Bedingungen, wie sie bei SONOGASHIRA-Reaktionen vorherrschen.^[172] Die Reaktion von einem 4-Halogenphenol mit 3,4-Dihydro-2H-pyran ist nach verschiedenen Methoden bekannt,^[171, 173] das Produkt 2-(4-Bromphenoxy)-tetrahydropyran (**21**) konnte jedoch nur nach der Vorschrift von TSCHERSKE *et al.* rein und in guter Ausbeute erhalten werden.^[173b] Die folgende SONOGASHIRA-Reaktion zu **22** sowie die Protodesilylierung zu **23** wurden ebenfalls nach der Anleitung von TSCHERSKE *et al.* durchgeführt.^[173b] Von 2-(4-Ethinylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**) konnte die noch nicht bekannte Kristallstruktur bestimmt werden.

Die Verbindungen Trimethyl-{4-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethinyl]-phenylethinyl}-silan (**25**), 2-[4-(4-Ethinyl-phenylethinyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (**26**), 2-[4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethinyl-phenylethinyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (**28**) und 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethinyl-phenylethinyl)-phenol (**29-H**) sind nicht literaturbekannt. Sie wurden erstmals dargestellt und mittels ¹H-, ¹³C-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und ihren Schmelzpunkt charakterisiert. Die spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil (Kapitel 4.1) aufgeführt. Von **26** und **29-H** konnten darüber hinaus Einkristalle erhalten und ihre Kristallstruktur bestimmt werden. Die jeweiligen Messparameter und Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang hinzugefügt.

Die SONOGASHIRA-Reaktionen zu den Produkten **25** und **28** ließen sich nicht mit den standardmäßig eingesetzten Palladiumkatalysatoren^[167] [PdCl₂(PPh₃)₂] und [Pd(PPh₃)₄] erfolgreich durchführen; es wurden die Edukte zurückgewonnen. Die Verwendung des aktiveren Katalysators [PdCl₂(dppp)] und der Base Diisopropylamin führte bei langen Reaktionszeiten von drei bzw. fünf Tagen zur Bildung der Produkte **25** und **28** in 69 % bzw. 56 % Ausbeute. Der Chelatligand 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) führt zu einem elektronenreiche-

ren und damit katalytisch aktiveren Palladiumzentrum. Bei SONOGASHIRA-Reaktionen mit vergleichbaren Substraten wurden die reaktiveren Iod- statt der Bromderivate verwendet,^[174] was auf erschwerte Bedingungen für die Kreuzkupplungsreaktionen hindeutet. Triphenylphosphin wurde hier hinzugegeben, da es den Palladiumkatalysator stabilisieren kann.^[175] Als Halogenaromaten wurden bei den beiden Reaktionen (4-Bromphenylethynyl)-trimethylsilan (**24**) bzw. 5'-Brom[1,1';3',1'']-terphenyl (**27**) verwendet. **24** wurde kommerziell erworben und **27** in einer Suzuki-Reaktion aus 1,3,5-Tribrombenzol und Phenylboronsäure dargestellt.^[176]

Die TMS-Schutzgruppe der Verbindung **25** wurde mit dem Reagenz Tetra-*n*-butylammoniumfluorid Trihydrat unter Ausnutzung der Bildung der stabilen Silicium-Fluor-Bindung abgespalten. Im letzten Schritt der Synthesesequenz wurde die ursprünglich THP-geschützte Hydroxyfunktion wieder hergestellt. Die Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe wurde mit der katalytisch agierenden *para*-Toluolsulfonsäure (PTSA) entfernt. PTSA wurde zur Abspaltung von THP-Schutzgruppen an ähnlichen Substraten eingesetzt.^[174a, 177]

Abbildung 21 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **29-H**. Dieses Phenolderivat ist geeignet, in einer Ligandensubstitution axial an Subphthalocyanine gebunden zu werden. Der Ligandenaustausch wird im nächsten Unterkapitel beschrieben.

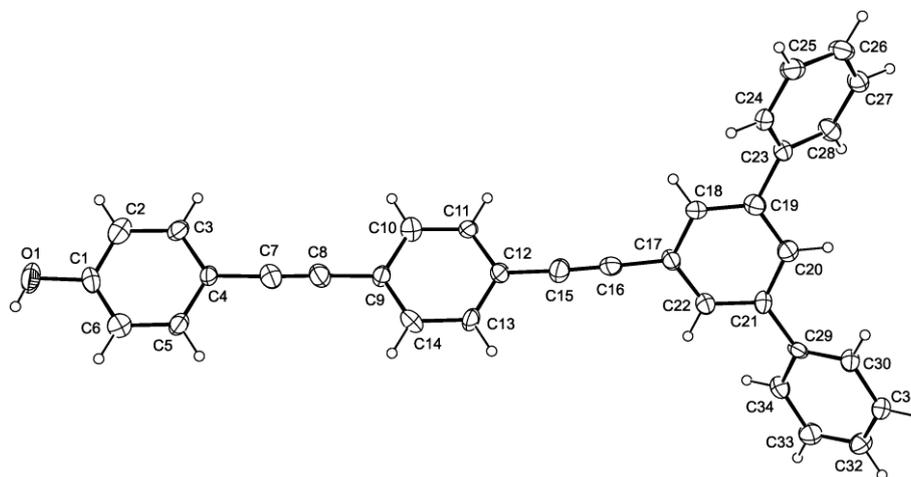


Abbildung 21: Struktur eines von zwei Molekülen von 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol (**29-H**) in der asymmetrischen Einheit.

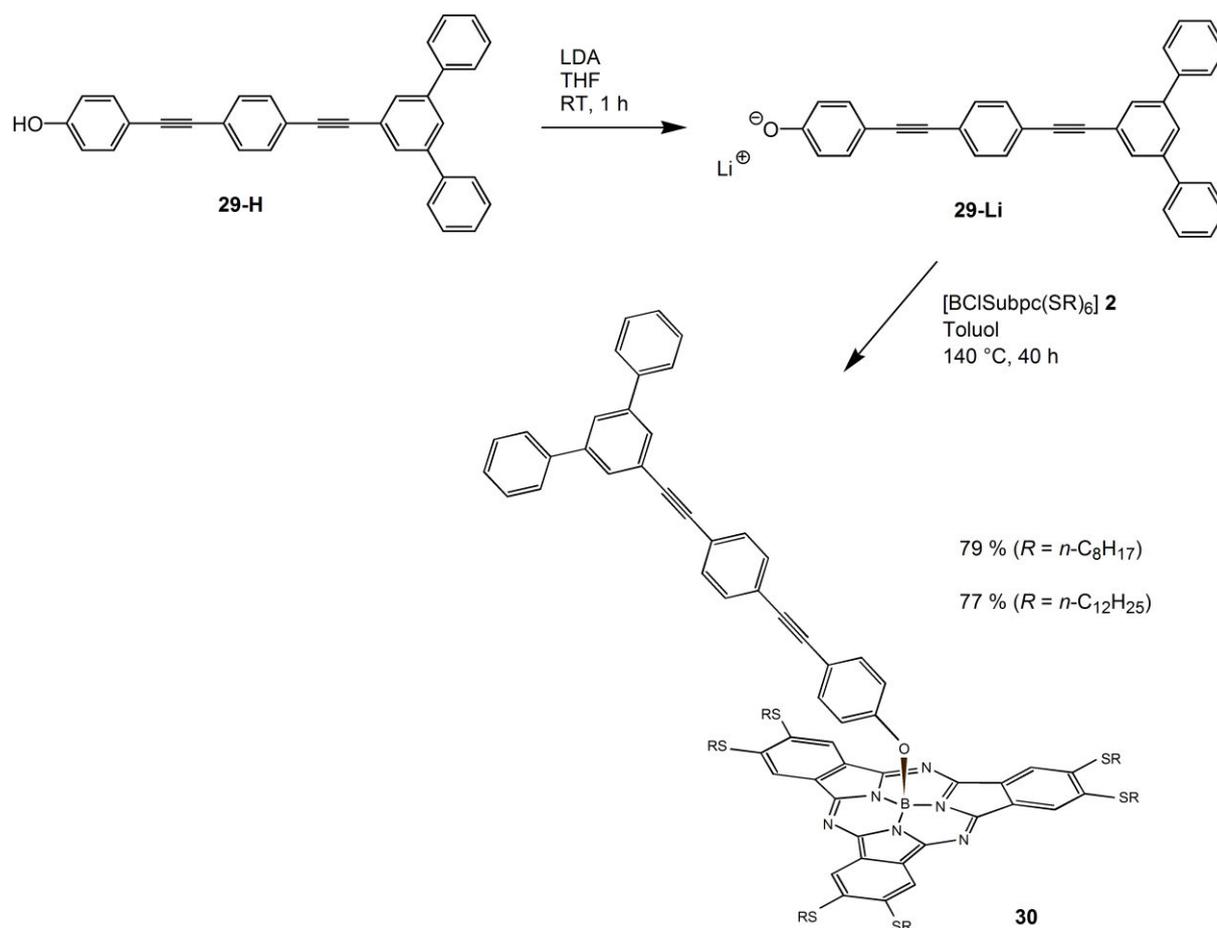
3.1.3.3 Ligandensubstitution am Subphthalocyanin

Neben Halogenidionen sind Alkoholate häufige axiale Liganden in Subphthalocyaninen. Die Reaktionsbedingungen für die Ligandensubstitution wurden von TORRES *et al.* systematisch untersucht.^[40] Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Ligandenaustausch nicht *in situ* nach der Synthese des Subphthalocyanins, sondern mit der isolierten, reinen Verbindung und einem fünffachen Überschuss z. B. eines Phenolderivats erfolgte. Als Lösungsmittel sind eher unpolare, hochsiedende Solventien wie Toluol oder Xylol geeignet, es zeigte sich aber eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Substrat. Die Zugabe stöchiometrischer Mengen einer starken Base wie NaH oder DBU (**6**) führte zu einer schnellen Zersetzung des Subphthalocyanin-Makrocyclus. Außerdem verbessert sich die Ausbeute durch eine möglichst hohe Konzentration der Reaktanden, also einem geringen Lösungsmittelvolumen.

Das Phenolderivat **29-H** wurden mit den Subphthalocyaninen [BClSubpc(SR)₆] **2** umgesetzt. Nach anfänglichen Unklarheiten über die Reaktionsprodukte wurde ein Zwischenschritt eingefügt. Das Phenolderivat **29-H** wurde mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert und das Lithiumphenolat **29-Li** mit den Subphthalocyaninen **2** umgesetzt (Schema 6). Als Solvens bei der Deprotonierung wurde THF wegen der guten Löslichkeit des Alkohols und des Lithiumalkoholats verwendet. Die Substitution an sich wurde in Toluol durchgeführt, wobei wegen der etwas schlechteren Löslichkeit von **29-Li** in Toluol ein größeres Lösungsmittelvolumen nötig war. Nach säulenchromatografischer Reinigung wurden die Subphthalocyanine [2,3,9,10,16,17-Hexa(*n*-alkylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) [BSubpc(SR)₆(**29**)] (**30**) isoliert. Die Ligandensubstitution ist sehr wahrscheinlich auch durch die direkte Reaktion von **29-H** mit den Subphthalocyaninen **2** möglich. Nach der erfolgreichen Isolierung der reinen Produkte **30** unterblieb die Durchführung dieser Reaktionen jedoch.

TORRES *et al.* zeigten kürzlich eine weitere Variante der Ligandensubstitution, die hohe Temperaturen und die zu einem gewissen Anteil dabei eintretende Zersetzung des Makrocyclus umgeht.^[178] Durch Umsetzung eines Chloridosubphthalocyanins mit Silbertriflat oder Trimethylsilyltriflat wird intermediär eine stark aktivierte „SubpcB⁺“ Spezies mit schwach koordiniertem Triflatanion gebildet. Diese kann dann bei RT oder nur leicht höheren Temperaturen mit einer Vielzahl an Nucleophilen umgesetzt werden.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 6: Ligandensubstitution an den Subphthalocyaninen **2**. Das Phenolderivat **29-H** wurde mit LDA deprotoniert und **29-Li** mit **2** zu den Produkten $[\text{BSubpc}(\text{SR})_6(\mathbf{29})]$ **30** umgesetzt.

Die Charakterisierung der Produkte **30** mit NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie zeigte eindeutig, dass die axialen Chloridoliganden von **2** gegen den Liganden **29** substituiert wurden. Abbildung 22 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{BSubpc}(\text{Sn-C}_8\text{H}_{17})_6(\mathbf{29})]$ **30a**. Die sechs Protonen am Subphthalocyanin-Makrocyclus ergeben ein Singulett bei 8.6 ppm und die Alkylketten der peripheren Thioethersubstituenten die Multiplettsignale im Bereich von 0.8 bis 3.3 ppm. Die Signale des axialen Liganden **29** liegen bei 6.9 bis 7.8 ppm, mit Ausnahme der beiden chemisch äquivalenten, arylischen Protonen, die am nächsten an der B–O-Bindung sitzen. Ihr Dublett ist hochfeldverschoben und liegt bei 5.5 ppm. Der Grund für die Hochfeldverschiebung liegt vermutlich in der starken Abschirmung durch das aromatische π -System des Subphthalocyanin-Makrocyclus.

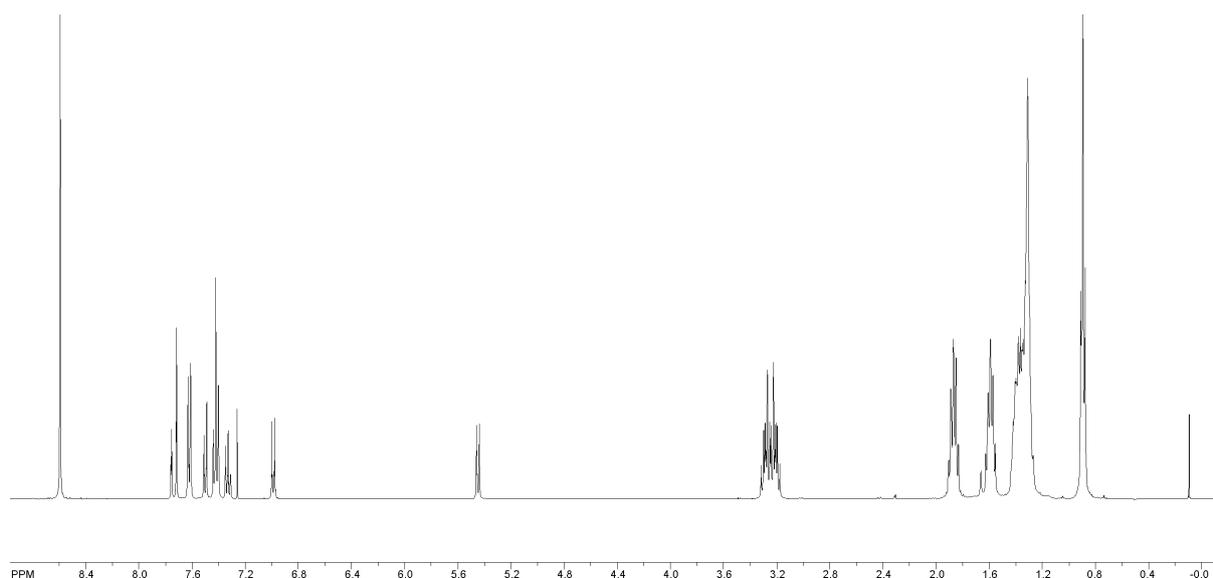


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{BSubpc}(\text{Sn-C}_8\text{H}_{17})_6(\mathbf{29})]$ **30a** im Bereich 0 bis 9 ppm, gemessen in CDCl_3 -Lösung.

In den MALDI-Massenspektren ist nur der Molekülpeak zu sehen, und der axiale Ligand **29** wird bei der Ionisation nicht abgespalten. Die Ligandensubstitution ist weiterhin gut IR-spektroskopisch zu verfolgen. Bei der Substitution eines Chloridoliganden gegen ein Phenolderivat verschwindet die B–Cl-Schwingungsbande bei ca. 950 cm^{-1} ^[179] und eine neue Schwingungsbande bei ca. 1050 cm^{-1} (B–O)^[40, 179b] erscheint. Abbildung 23 zeigt den Vergleich der IR-Spektren von $[\text{BClSubpc}(\text{Sn-C}_8\text{H}_{17})_6]$ **2a** und $[\text{BSubpc}(\text{Sn-C}_8\text{H}_{17})_6(\mathbf{29})]$ **30a**. Die B–Cl-Schwingungsbanden von **2a** und **2b** liegen bei 979 cm^{-1} und sind in den Spektren von **30a** und **30b** nicht mehr zu sehen. Die dafür neu hinzukommenden B–O-Schwingungsbanden liegen bei 1042 cm^{-1} (**30a**) bzw. 1041 cm^{-1} (**30b**). Die UV/Vis-Spektren von **30a** und **30b** sind typisch für thioethersubstituierte Subphthalocyanine^[45, 46b] mit einer Q-Bande bei jeweils 598 nm.

3. Ergebnisse und Diskussion

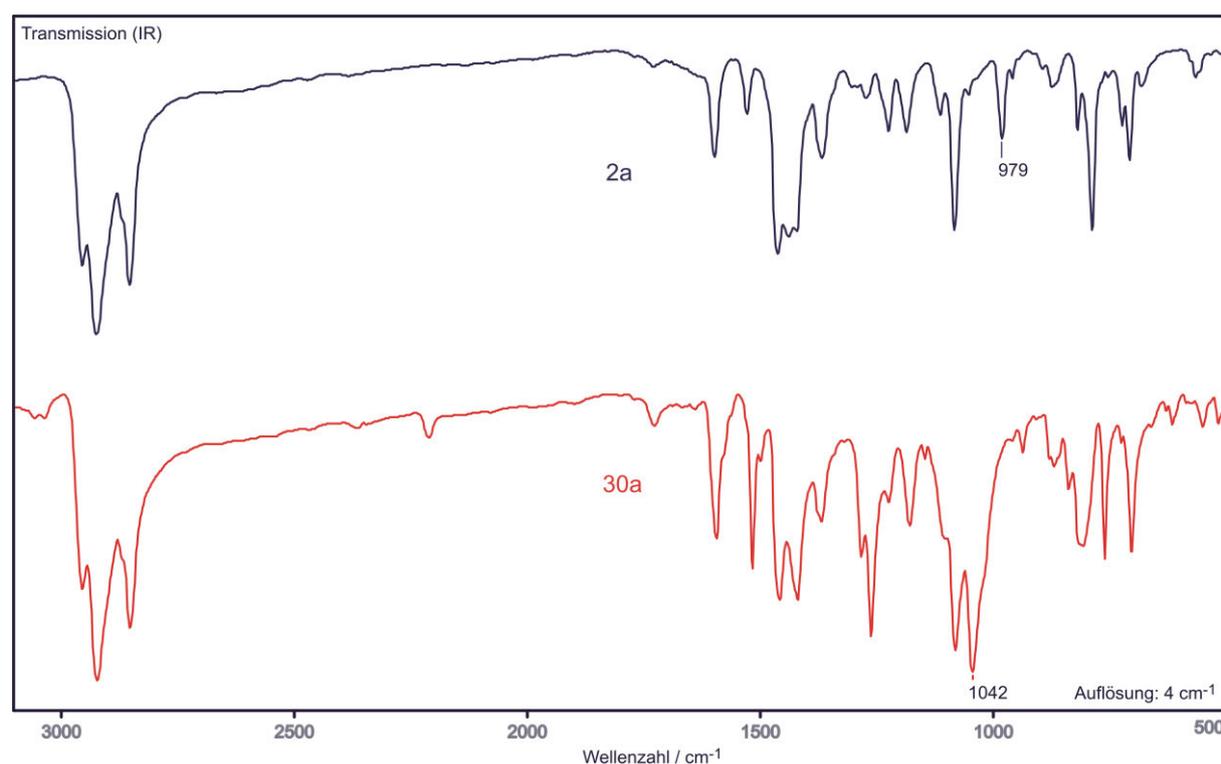


Abbildung 23: IR-Spektren der Subphthalocyanine **2a** und **30a** im Vergleich. Die B–Cl-Schwingungsbande von [BClSubpc(*Sn*-C₈H₁₇)₆] **2a** ist bei 979 cm^{-1} gut zu erkennen (oben) und die B–O-Schwingungsbande von [BSubpc(*Sn*-C₈H₁₇)₆(**29**)] **30a** bei 1042 cm^{-1} (unten).

3.1.3.4 Ligandensubstitution zur Anbindung eines organischen Radikals

Bei der Auswertung der Daten der Adsorption der verschiedenen Phthalocyaninderivate auf magnetisch strukturierten Substraten gelang der sichere Nachweis der jeweiligen Moleküle in den Submonolagen nur für die Subphthalocyanine (siehe Kapitel 3.2.5). Um neben den diamagnetischen Subphthalocyaninen **2** auch die Adsorption von paramagnetischen, auf Subphthalocyaninen basierenden Verbindungen untersuchen zu können, galt es, die Verbindungen **2** entsprechend zu modifizieren. Eine Möglichkeit, ein paramagnetisches Subphthalocyanin zu erhalten, ist das Anbinden eines stabilen organischen Radikals. Dafür bietet sich der axiale Ligand an, bei dem die Substitution mit einer Verbindung geschehen kann, die ein Radikal enthält. Erste Versuche für diese Ligandensubstitution gestalteten sich jedoch schwierig.

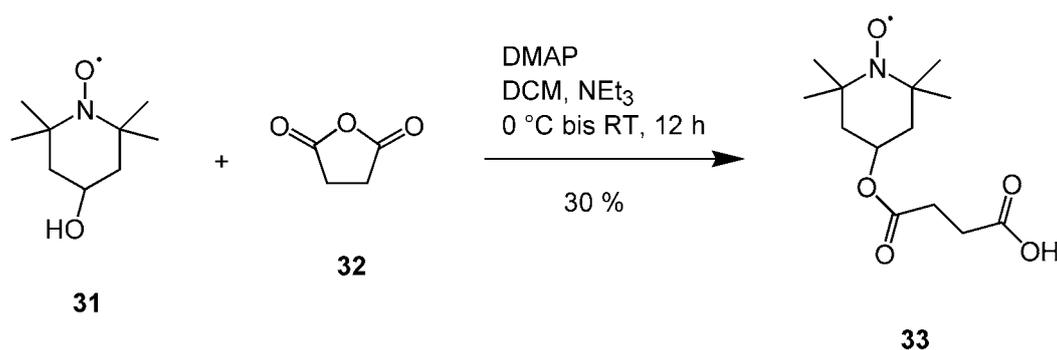
Stabile organische Radikale lassen sich trotz des Vorliegens zumindest eines ungepaarten Elektrons isolieren und handhaben. Die bekannteste Klasse stabiler Radikale sind Nitroxylradikale mit der allgemeinen Formel $R_2NO\cdot$.^[180] Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem $NO \pi^*$ Orbital und ist über die N–O-Bindung delokalisiert.^[180d] Die Stabilität hängt von den Substituenten am Stickstoffatom ab, und in vielen Fällen können zahlreiche Reaktionen mit den Verbindungen durchgeführt werden, ohne die Nitroxylgruppe an sich zu beeinflussen.^[180b-d] Die Stabilität organischer Radikale kommt allgemein durch sterische Abschirmung des Radikalspins und Delokalisierung insbesondere über Heteroatome zustande.^[180d] Dadurch werden Reaktionswege wie Dimerisierung, Abstraktion eines Wasserstoffatoms oder Disproportionierung verhindert.^[180b-d] Ein häufig verwendetes Nitroxylradikal ist 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (TEMPO).

Es gibt eine Reihe an Ansätzen, um organische Radikale an Porphyrine oder Phthalocyanine zu binden, beispielsweise in der Peripherie der Makrocyclen durch Ester-, Amid- oder Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen sowie auch in axialer Position.^[181] Bei Subphthalocyaninen gibt es einige Untersuchungen, um durch Lichtanregung elektronisch angeregte Zustände mit einem Radikal zu erzeugen.^[47a, 52, 182] Kovalent an Subphthalocyanine gebundene stabile organische Radikale sind nach meinem Wissen nicht bekannt.

Verschiedene organische Radikale lassen sich über diverse Methoden darstellen, und einige Verbindungen sind sogar käuflich. Ein kommerziell preiswert zu erwerbendes Radikal ist 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (**31**). Eine Hydroxyfunktion ist prinzipiell geeignet, den Chloridoliganden der Subphthalocyanine **2** analog den in 3.1.3.3 beschriebenen Reaktionen zu substituieren. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, das gewünschte Produkt rein zu isolieren. Die direkte Umsetzung des Subphthalocyanins $[BClSubpc(Sn-C_{12}H_{25})_6]$ **2b** mit **31** brachte genauso wenig den Erfolg wie die Zugabe einer Base wie Pyridin oder der Versuch, **31** analog dem in Schema 6 gezeigten Reaktionsweg zunächst mit LDA zu deprotonieren. Dabei wurden THF und Toluol als Solventien sowie verschiedene Reaktionszeiten und -temperaturen ausprobiert. Es wurden das Edukt **2b**, das Subphthalocyanin mit axialem Hydroxidoliganden sowie Zersetzungsprodukte erhalten. Auch bei der in 3.1.3.3 schon erwähnten Methode des Ligandenaustauschs unter mildereren Bedingungen über intermediär schwach gebundene Triflatliganden^[178] war kein Erfolg zu verzeichnen. Das Produkt konnte massenspektrometrisch zwar nachgewiesen werden, lag aber trotz säulenchromatografischer Reinigung in einem Gemisch vor. Aus Vergleichsreaktionen ließ sich eindeutig folgern, dass sich 4-Hydroxy-TEMPO (**31**) bei der Ligandensubstitution an Subphthalocyaninen anders verhält als verschiedene sekundäre Alkohole ohne Radikal. Eine

mögliche Erklärung für die Schwierigkeiten bei der Ligandensubstitution ist die Ähnlichkeit der Hydroxy- und Oxyfunktionen. Der Unterschied zwischen einer OH- oder O⁻-Gruppe und dem Radikal-Sauerstoffatom ist vermutlich so gering, dass Konkurrenzreaktionen eintreten können, die zur Zersetzung des Radikals und / oder Subphthalocyanins führen könnten. 4-Hydroxy-TEMPO (**31**) wurde zwar schon verwendet, um axial an Siliciumphthalocyanine zu binden, dabei war jedoch zweitägiges Refluxieren in Toluol nötig, um einen oder zwei Hydroxidoliganden zu substituieren.^[183] Eine ähnliche Reaktion zur Substitution der Chloridoliganden der im Vergleich zu Phthalocyaninen weniger stabilen Subphthalocyanine **2** scheint jedoch schwieriger zu sein.

Aus diesem Grund wurde für diese Arbeit ein Weg gewählt, der die direkte Reaktion einer OH-Gruppe mit einem Subphthalocyanin umgeht. Die Alkoholfunktion von 4-Hydroxy-TEMPO (**31**) wurde in einer literaturbekannten Reaktion mit Bernsteinsäureanhydrid (**32**) zu einem Ester umgesetzt, der wiederum eine freie Carbonsäuregruppe enthält (Schema 7).^[184] Diese kann dann ebenfalls in einer Veresterung mit einer Alkoholfunktion im axialen Liganden eines Subphthalocyanins umgesetzt werden. Auf diesem Weg reagiert keine OH-Gruppe aus dem Substrat, welches das Radikal enthält, mit dem Subphthalocyanin. Stattdessen wurde die Anknüpfung der Radikal-Gruppe an den Subphthalocyanin-Liganden auf eine ganz andere chemische Reaktion übertragen, bei der die Anwesenheit einer Oxyfunktionalität nicht stört. Es ist bekannt, dass mit 4-Hydroxy-TEMPO (**31**) Veresterungen problemlos möglich sind.^[180b]

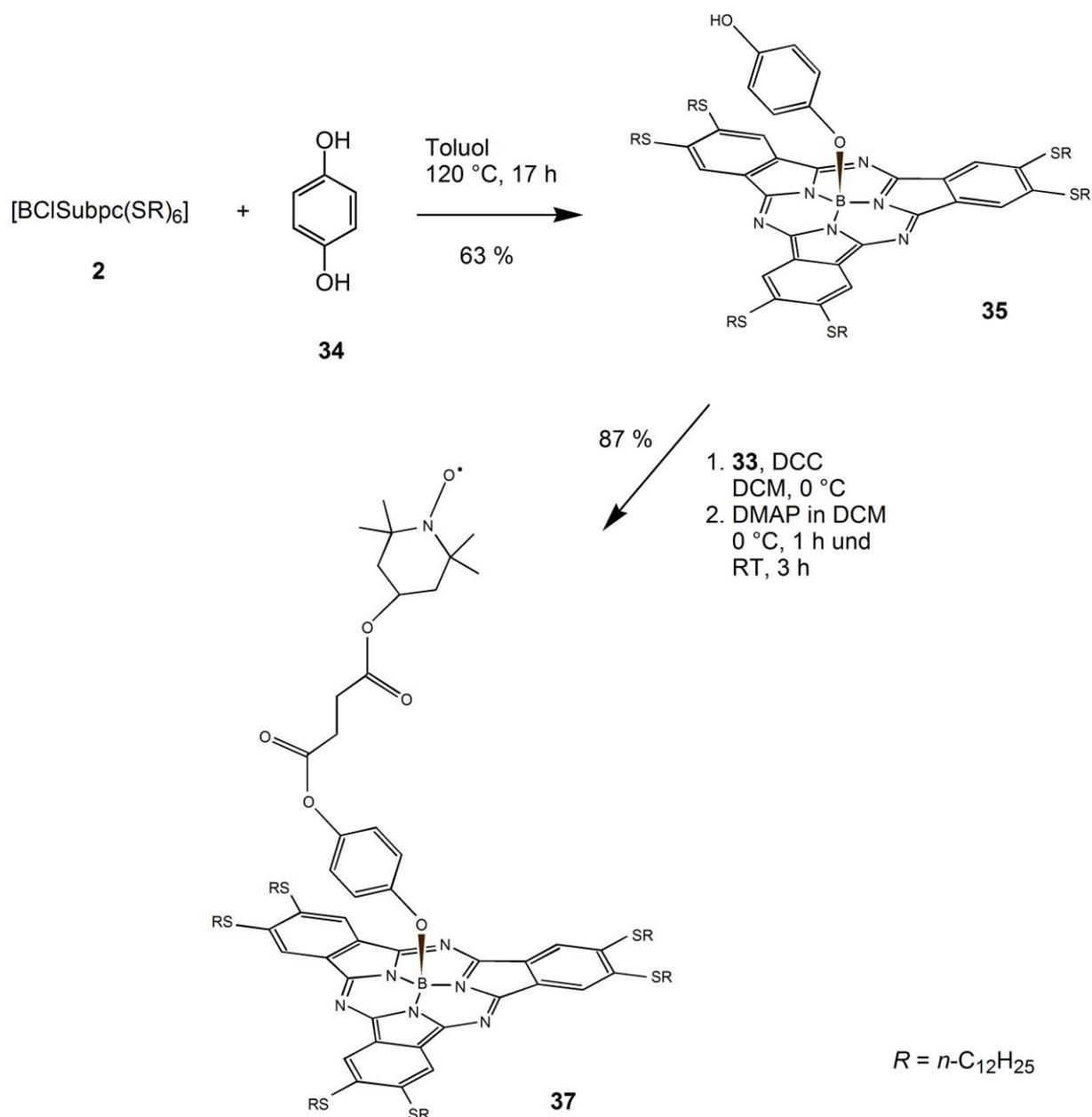


Schema 7: Darstellung von Bernsteinsäuremono-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester (**33**) durch Reaktion von 4-Hydroxy-TEMPO (**31**) mit Bernsteinsäureanhydrid (**32**) nach der Synthesevorschrift ^[184].

Um eine weitere Esterbindung zwischen Bernsteinsäuremono-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester (**33**) und einem axialen Liganden des Subphthalocyanins knüpfen zu können, ist eine freie OH-Gruppe im axialen Liganden notwendig. Dazu wurde die Ligandensubstitution an **2** mit Hydrochinon durchgeführt. Solche Reaktionen mit einem aromatischen Diol sind bekannt, und es trat keine Reaktion an beiden Hydroxygruppen des Diols ein.^[117, 185] Aus Zeitgründen konnte die Ligandensubstitution nur mit dem *n*-dodecylthiosubstituierten Subphthalocyanin **2b** durchgeführt werden. Dies ist auch das Subphthalocyanin mit der Alkylkettenlänge, das vornehmlich für die Untersuchungen der Adsorption auf magnetisch strukturierten Substraten verwendet wurde. **2b** wurde mit einem fünffachen Überschuss an Hydrochinon (**34-H**) für 17 h bei 120 °C in Toluol umgesetzt, um möglichst optimale Bedingungen für die Ligandensubstitution zu erreichen (Schema 8). Dies entspricht der Stöchiometrie, die auch TORRES *et al.* verwendet haben, als sie die gleiche Ligandensubstitution an peripher unsubstituiertem Subphthalocyanin durchgeführt haben.^[117] Das Produkt [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-(4-hydroxyphenolato)bor(III) [BSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆(**34**)] (**35b**) wurde durch Säulenchromatografie in 63 % Ausbeute isoliert. Wie schon in Kapitel 3.1.3.3 beschrieben, belegten NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie auch hier den erfolgreichen Ligandenaustausch.

Die anschließende Veresterung der OH-Gruppe von **35b** mit dem das Radikal enthaltenden Carbonsäurederivat **33** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von TORRES *et al.*^[117] (Schema 8). Dabei wurden die häufig für Acylierungen verwendeten Reagenzien Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) eingesetzt.^[186] Bei der von STEGLICH entwickelten Veresterung dient DMAP als Katalysator für die DCC-aktivierte Reaktion.^[187] Schon bei der Reaktion von **31** mit **32** wurde DMAP als Katalysator eingesetzt, jedoch war aufgrund des reaktiveren Anhydrids **32** die Zugabe von DCC nicht nötig.

3. Ergebnisse und Diskussion



Schema 8: Substitution des axialen Chloridoliganden von dem Subphthalocyanin **2** durch Umsetzung mit Hydrochinon (**35**) und Veresterung von **35** und **33** zur Bildung des Produkts [BSubpc(SR)₆(**36**)] **37**.

[2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-{4-[3-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)carbonyl]-propionyloxy}-phenolato} bor(III)

[BSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆(**36**)] (**37b**) wurde durch Säulenchromatografie isoliert. Dabei war ein polareres Lösungsmittelgemisch als Elutionsmittel nötig als bei den anderen thioethersubstituierten Subphthalocyaninderivaten **2** und **35b**. TEMPO-Radikale sind stabil genug, um eine Säulenchromatografie durchführen zu können, wie es auch schon im Fall der wie beschrieben^[184] durchgeführten Reinigung der Verbindung **33** erfolgt ist. Die problemlose Teilnahme

3. Ergebnisse und Diskussion

des TEMPO-Radikals an einer STEGLICH-Veresterung und einer Säulenchromatografie lässt erwarten, dass das Radikal im Produkt **37b** intakt vorliegen wird. Im MALDI-Massenspektrum zeigt sich mit dem Molekülpeak zunächst das Vorliegen der Zielverbindung (Abbildung 24). Ein hochaufgelöstes Massenspektrum belegt, dass keine Hydroxygruppe statt der Oxyfunktion vorliegen kann. Der experimentell bestimmte Wert von $m/z = 1959.2565$ weicht nur um 3.78 ppm von dem für die intakte Verbindung **37b** erwarteten Wert von $m/z = 1959.2491$ ab.

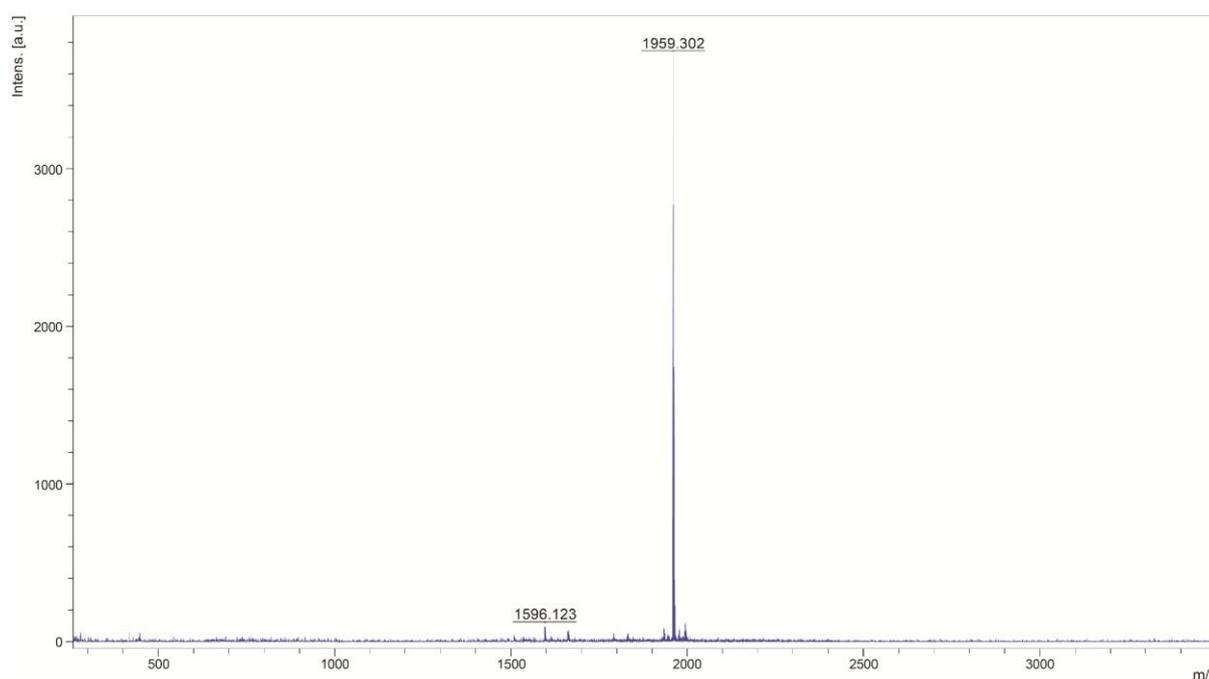


Abbildung 24: MALDI-Massenspektrum von [BSubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆(**36**)] **37b**. $m/z = 1959$ ist der Molekülpeak und $m/z = 1596$ der Subphthalocyanin-Makrocyclus ohne axialen Liganden. Letztere Spezies ist vermutlich bei der Ionisation zu sehr geringem Anteil gebildet worden.

Das IR-Spektrum von **37b** zeigt sowohl Schwingungen, die dem Subphthalocyanin-Makrocyclus zuzuordnen sind als auch solche, die durch die Reaktion mit **33** neu hinzugekommen sind (z. B. C=O). Das UV/Vis-Spektrum ist typisch für Subphthalocyanine, und das Absorptionsmaximum der Q-Bande liegt bei 598 nm. Das ¹H-NMR-Spektrum deutet darauf hin, dass das organische Radikal intakt vorliegt und es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt (Abbildung 25). Es sind die Signale der Thioethersubstituenten, mancher Protonen im axialen Liganden und derjenigen Protonen des Subphthalocyanin-Grundgerüsts zu erkennen. Alle Signale sind jedoch verbreitert und es ist keine Multipllett-Aufspaltung zu erken-

3. Ergebnisse und Diskussion

nen. Es lässt sich ein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten, das auch Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome enthält. Von den Radikalen **31** und **33** lassen sich keine gut auswertbaren NMR-Spektren aufnehmen. Vermutlich ist das Radikalzentrum bei der Verbindung **37b** so weit von dem Subphthalocyanin-Makrocyclus entfernt, dass für dessen Protonen lediglich verbreiterte Signale ohne Auflösung der Multiplizität entstehen. Diese beiden Eigenschaften des NMR-Spektrums deuten also auf das Vorliegen der paramagnetischen Verbindung, wie es für **37b** zu erwarten ist.

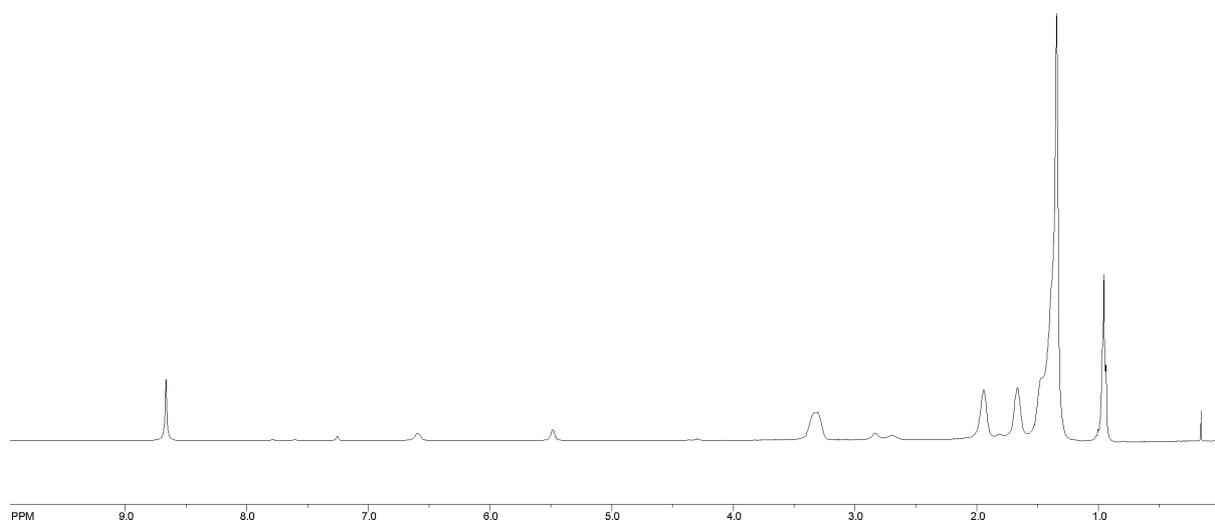


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{BSubpc}(\text{Sn-C}_{12}\text{H}_{25})_6]$ **37b** im Bereich 0 bis 10 ppm, gemessen in CDCl_3 -Lösung.

Der eindeutige Nachweis des Vorliegens eines intakten Radikals in der Verbindung **37b** erfolgte mit einer SQUID-Messung. Aus der Temperaturabhängigkeit des Produkts aus molarer Suszeptibilität und Temperatur ($\chi_m \cdot T$) wurde analog der in Kapitel 3.1.2.2 geschilderten Vorgehensweise eindeutig gefolgert, dass es sich um ein $S = \frac{1}{2}$ System handelt. **37b** ist also ein paramagnetisches Subphthalocyanin und die Verbreiterung der Signale des ^1H -NMR-Spektrums kommt nicht durch eine paramagnetische Verunreinigung zustande.

3.1.4 Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)phthalocyaninato]-terbium(III)

Die Synthese und Charakterisierung der Terbium-Sandwichkomplexe wird in Kapitel 3.1.4.1 geschildert. Von [Tb{Pc(SC₈H₁₇)}₂] **3a** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (Kapitel 3.1.4.2). [TbPc₂]-Komplexe sind Einzelmolekülmagnete. Der Nachweis, dass dies auch bei den thioethersubstituierten Derivaten **3** der Fall ist, erfolgte durch SQUID-Messungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. PLASS in der Friedrich-Schiller-Universität Jena (3.1.4.3).

3.1.4.1 Synthese und Charakterisierung von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)-phthalocyaninato]terbium(III)

Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III) (**3a**) und die *n*-dodecylthiosubstituierte Verbindung **3b** sind literaturbekannt.^[12d] Ihre Darstellung erfolgte nach der beschriebenen Methode mit Terbium(III)-acetat und der Base DBU (**6**) in einem Alkohol. Statt 1-Hexanol wurde 1-Pentanol verwendet und bei der chromatografischen Reinigung erfolgte nur eine Säulenchromatografie und keine Größenausschlusschromatografie. Die erhaltenen Produkte waren nach Massenspektrometrie, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Elementaranalyse rein und stimmten in allen spektroskopischen Daten mit den publizierten Werten überein. Die Ausbeuten lagen mit 38 % (**3a**) bzw. 44 % (**3b**) etwas über den Literaturangaben.

Der Radikalcharakter der Verbindungen **3** lässt sich anhand ihrer IR- und UV/Vis-Spektren belegen. Im IR-Spektrum treten im Allgemeinen diagnostische Schwingungen für das Phthalocyanin- π -Radikal im Bereich 1300 bis 1500 cm⁻¹ auf.^[55] Die IR-Spektren von **3** lassen vermuten, dass diese charakteristischen Schwingungen vorhanden sind, aufgrund des Fehlens solcher Daten für thioethersubstituierte Diphthalocyaninatoterbium(III) Komplexe kann jedoch keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Die UV/Vis-Spektren der neutralen Sandwichkomplexe weisen generell eine charakteristische Bande durch das π -Radikal bei ca. 450 bis 520 nm auf.^[55] Die UV/Vis-Spektren der Komplexe **3** stimmen gut mit den Literatur-

angaben von OHTA, WARMAN und Mitarbeitern überein^[12d] und weisen v. a. eine Absorptionsbande bei jeweils 566 nm auf. Durch die Thioethersubstituenten ist auch diese Bande bathochrom verschoben. Die UV/Vis-Spektren belegen damit eindeutig das Vorliegen der neutralen, radikalischen Verbindungen **3**.

3.1.4.2 Kristallstruktur von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III)

Durch Verdampfen des Lösungsmittels einer Dichlormethanolösung bei RT und unter Normaldruck konnten Einkristalle von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III) (**3a**) erhalten werden. Dies ist umso erstaunlicher, da bei mehreren Kristallisationsansätzen sowohl für die *n*-octylthio- als auch die *n*-dodecylthiosubstituierten Verbindungen nur in einem Fall Kristalle erhalten wurden und alle anderen Versuche amorphe Feststoffe ergaben. Diese Problematik schildern schon GÜREK *et al.*, die sich deswegen für kürzere Alkylketten entschieden und Kristallstrukturen von den *n*-hexylthiosubstituierten Sandwichkomplexen von Samarium, Gadolinium und Dysprosium erhalten haben.^[188] Während GÜREK *et al.* Messungen bei RT durchgeführt haben, wurde die Kristallstruktur von [Tb{Pc(Sn-C₈H₁₇)₈}₂] **3a** bei 100 K gemessen. Für **3a** gibt es schon kristallografische Untersuchungen von OHTA *et al.*^[12d] Aus den veröffentlichten Pulveraufnahmen bei 120 °C haben die Autoren auf eine hexagonale Elementarzelle geschlossen. Das Streuvermögen der dort vermessenen Probe war dürftig und die Zellbestimmung musste daher auf wenigen Signalen mit sehr geringer Intensität, hoher Standardabweichung und kleinen θ -Winkeln beruhen. Die eigenen Untersuchungen an Einkristallen bei 100 K zeigten, dass **3a** unter diesen Bedingungen monoklin ist. Dies könnte entweder das Resultat eines temperaturabhängigen Phasenübergangs sein oder auf die schwache Datenlage der Pulvermessungen zurückzuführen sein. Eine weitere Zellbestimmung an einem Einkristall bei Raumtemperatur zeigte in diesem Temperaturintervall (100 K bis 298 K) keinen Phasenübergang.

3a kristallisiert ebenso wie die *n*-hexylthiosubstituierten Komplexe [Ln{Pc(Sn-C₆H₁₃)₈}₂] (Ln = Sm^{III}, Gd^{III}, Dy^{III}, Lu^{III})^[188-189] in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dabei befindet sich das Tb³⁺ Ion auf spezieller Lage in

(0, y , $\frac{1}{4}$). Für einen der acht Thioalkylsubstituenten sind die äußeren CH₂- und CH₃-Gruppen nicht verfeinerbar, was zu einem vergleichsweise hohen R-Wert von 12.3 % führt. Die Struktur ist – abgesehen von den zusätzlichen CH₂-Gruppen – isotyp mit den *n*-Hexylthioderivaten von GÜREK *et al.* Ein Phthalocyaninring ist durch Symmetrieerzeugung durch eine C₂-Achse entstanden und entsprechend sind die beiden Makrocyclen um 45° gegeneinander verdreht. Die Konformationen der Makrocyclen von [LnPc₂]-Komplexen schwanken von quasi-planar bis tellerförmig deformiert.^[55] Bei **3a** ist keine signifikante Abweichung der Ringsysteme von der Planarität zu erkennen. Durch das Radikal im Ligandsystem ist zumindest einer der beiden Phthalocyaninliganden nicht aromatisch. Makrocyclen, die nicht aromatisch sind, müssen nicht unbedingt planar sein.^[12d] Bei einigen Kristallstrukturen zeigte sich, dass ein Phthalocyaninligand stärker gewölbt ist als der andere. Dies wurde dem Radikal in dem Elektronensystem zugeschrieben.^[189] Bei der Kristallstruktur von **3a** konnten solche Schlussfolgerungen nicht getroffen werden, weil der zweite Phthalocyaninligand symmetrieerzeugt ist. Es liegt also eine gemittelte Struktur beider Makrocyclen vor. Der Koordinationspolyeder um das Terbiumion ist ein leicht verzerrtes, tetragonales Antiprisma. Terbium wird von allen acht Isoindol-Stickstoffatomen koordiniert; die Bindungslängen sind unterschiedlich, jedoch im Rahmen des 3σ-Kriteriums gleich. Mit Bindungslängen von 2.45(2), 2.42(2), 2.37(2) und 2.35(2) Å sind die Unterschiede größer als bei den Sm-, Gd- und Dy-Komplexen mit *n*-Hexylthiosubstituenten, obwohl GÜREK *et al.* von nicht äquivalenten Bindungslängen bei ihren Kristallstrukturen sprechen. Abbildung 26 zeigt die Molekülstruktur von **3a** in zwei verschiedenen Ansichten.

Im Kristall ordnen sich die Flächen aller Moleküle auch intermolekular nahezu parallel an, so dass die kristallografische \vec{a} -Achse in grober Näherung die Flächennormale der Terbiumkomplexe bildet. Unter den zwischenmolekularen Kräften im Kristall ist die VAN DER WAALS-Wechselwirkung der Thioalkylketten von S2 / S6, S4 / S8 und S6 / S6 besonders auffällig. Im Mittel betragen die intermolekularen Abstände der Kohlenstoffatome der Methylengruppen weniger als 4 Å. Die in solche Dispersionskräfte involvierten Ketten sind im Kristall gut geordnet, während solche Ketten, die nicht so deutlich an VAN DER WAALS-Wechselwirkungen beteiligt sind, stark fehlgeordnet sind und nur isotrop, beziehungsweise mit chemisch nicht sinnvollen Bindungslängen und -winkeln verfeinerbar sind.

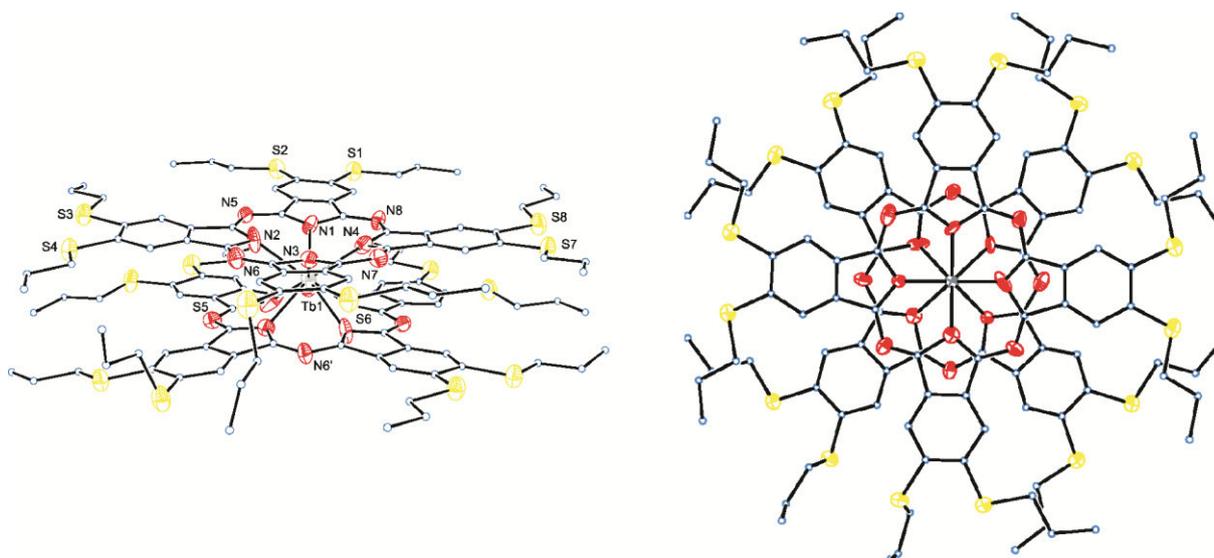


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{Sn}-\text{C}_8\text{H}_{17})_8\}_2]$ **3a** im Kristall mit Nummerierung der Heteroatome. Die Kohlenstoffatome sind als Kugeln willkürlichen Radius abgebildet und die Thioalkylketten aus Gründen der Übersichtlichkeit nach der dritten CH_2 -Gruppe abgeschnitten (links). Die Verdrehung der Phthalocyaninringe um 45° ist in der Aufsicht zu erkennen (rechts).

3.1.4.3 SQUID-Messungen an Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III)

Es ist zu erwarten, dass die thioethersubstituierten Diphthalocyaninatoterbium-Sandwichkomplexe **3** Einzelmolekülmagnete sind. Die Substituenten in der Peripherie der Makrocyclen sollten keinen Einfluss auf die speziellen magnetischen Eigenschaften haben, da diese durch die magnetische Anisotropie der Terbiumionen im Ligandenfeld der beiden Phthalocyanin-Makrocyclen zustande kommen. Die elektronischen Eigenschaften der Lanthanidionen mit ihren kernnahen f-Orbitalen werden durch die Substituenten der Verbindungen praktisch nicht beeinflusst. Schon die Verwendung alkoxy-substituierter Sandwichkomplexe von Dysprosium und Terbium bei Löslichkeitsproblemen zeigte, dass Substituenten in der Peripherie einen vernachlässigbaren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen haben.^[70, 73, 76]

3. Ergebnisse und Diskussion

Der Nachweis der einzelmolekülmagnetischen Eigenschaften erfolgte durch SQUID-Messungen an **3a**. Die AC-Suszeptibilität (*alternating current*) wurde ohne äußeres konstantes Feld im Temperaturbereich von 40 bis 65 K in 1 K-Schritten mit einem oszillierenden Feld der Stärke 3 Oe im Frequenzbereich von 100 bis 1500 Hz bei 27 verschiedenen Frequenzen gemessen.

In Abbildung 27 ist die Temperaturabhängigkeit des Produkts aus dem realen Anteil der molaren Suszeptibilität, χ'_m , und der Temperatur gezeigt. Bei Verringern der Temperatur ist eine Abnahme des Werts von $\chi'_m T$ in einem Temperaturbereich zu beobachten, der von der Frequenz des Wechselfelds abhängt. Dies beschreibt, dass die Antwort des magnetischen Moments des Einzelmolekülmagneten auf das alternierende magnetische Feld langsamer wird.^[61b] Die magnetischen Spins des SMMs, die dem äußeren Wechselfeld in Phase folgen, werden also durch den Realteil der molaren magnetischen Suszeptibilität beschrieben. Je niedriger die Frequenz, desto länger können die Spins bei Verringerung der Temperatur dem äußeren Wechselfeld instantan folgen.

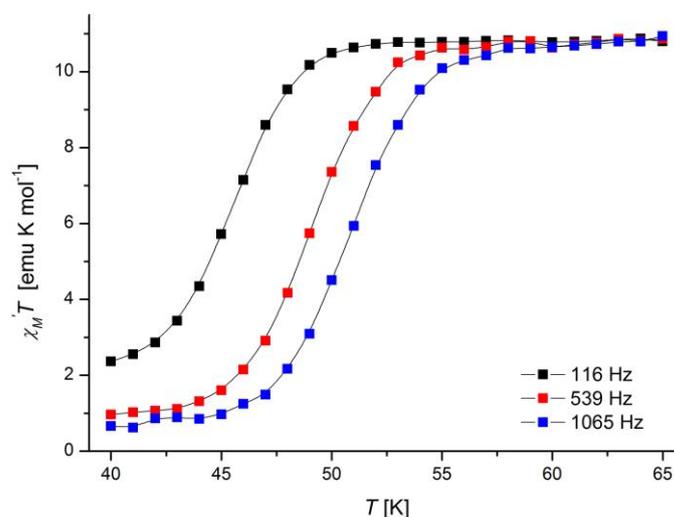


Abbildung 27: Darstellung des Produkts aus dem realen Anteil der molaren Suszeptibilität χ'_m und der Temperatur von [Tb{Pc(SC₈H₁₇)₂}] **3a** in dem Messbereich von 40 bis 65 K bei ausgewählten Frequenzen des oszillierenden magnetischen Felds ohne äußeres statisches Feld.

Der imaginäre Anteil der magnetischen Suszeptibilität, χ''_m , beschreibt für jede Frequenz des magnetischen Wechselfelds die Spins des Einzelmolekülmagneten, die dem äußeren Feld

3. Ergebnisse und Diskussion

nicht mehr instantan folgen können (Abbildung 28). Das Maximum von χ_m'' liegt bei umso höherer Temperatur, je größer die Frequenz des Wechselfelds ist.

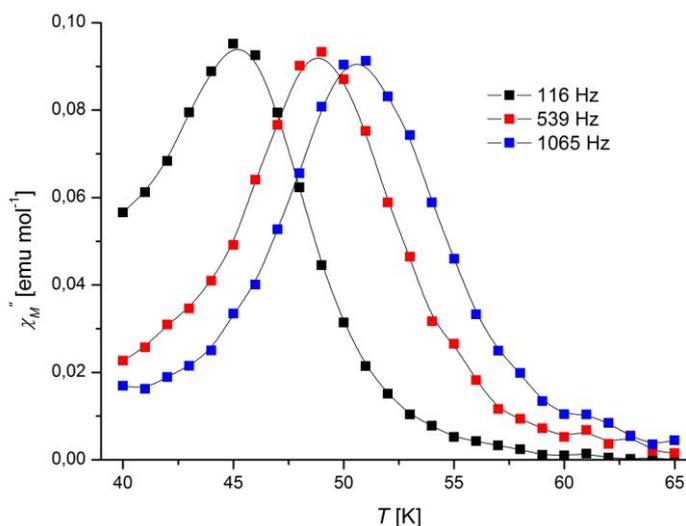


Abbildung 28: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des imaginären Anteils der molaren Suszeptibilität χ_m'' von **3a** bei ausgewählten Frequenzen des oszillierenden magnetischen Felds. Es wurde kein äußeres statisches Feld angelegt.

Die Energiebarriere U des Doppelpotentialtopfs, mit dem Einzelmolekülmagnete beschrieben werden können, wurde für **3a** zu 880 K oder 610 cm^{-1} bestimmt. Damit ist sie etwas größer als die Energiebarriere des unsubstituierten, neutralen $[\text{TbPc}_2]$ -Komplexes und der Acetalgeschützten Verbindung, die mit 410 cm^{-1} bzw. 556 cm^{-1} angegeben wurden.^[76, 129c] Für die Komplexverbindungen **3** wurde damit nachgewiesen, dass auch die thioethersubstituierten Derivate von $[\text{TbPc}_2]$ Einzelmolekülmagnete sind.

3.2 Charakterisierung der selbstassemblierten Monolagen und Submonolagen

In diesem zweiten Abschnitt des Ergebnisteils wird die Charakterisierung der selbstassemblierten Monolagen und Submonolagen beschrieben. Diese wurden von Prof. Dr. TOBIAS WEIDNER, Prof. Dr. LÍNEY ÁRNADÓTTIR und JOE BAIO von der University of Washington in Seattle untersucht. XPS und ToF-SIMS wurden im National ESCA and Surface Analysis Center for Biomedical Problems (NESAC/BIO) gemessen. X-PEEM Spektromikroskopie wurde an der Advanced Light Source (ALS) X-PEEM2 beamline mit Dr. BONNIE LEUNG und Prof. Dr. ADAM HITCHCOCK als zusätzlichen Kooperationspartnern durchgeführt. NEXAFS-Messungen fanden mit zusätzlicher Hilfe von Dr. CHERNO JAVE und Dr. DANIEL FISCHER statt.

In Kapitel 3.2.1 wird die Vorgehensweise bei der Selbstassemblierung aus Lösung geschildert. Dann wird die Charakterisierung der SAMs auf nicht magnetisch strukturierten Goldsubstraten von den Manganphthalocyaninen **1** (3.2.2), den Subphthalocyaninen **2** und **30** (3.2.3) sowie den Diphtalocyaninatoterbium-Sandwichkomplexen **3** (3.2.4) beschrieben. In Kapitel 3.2.5 werden die Ergebnisse der Selbstassemblierung der Subphthalocyanine **2b** auf magnetisch strukturierten Substraten vorgestellt.

3.2.1 Selbstassemblierung auf Goldsubstraten und magnetisch strukturierten Substraten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden SAMs von thioethersubstituierten Manganphthalocyaninen, Subphthalocyaninen und Phthalocyaninato-Sandwichkomplexen auf nicht magnetisch strukturierten Goldsubstraten sowie Submonolagen auf magnetisch strukturierten Substraten hergestellt und untersucht. Die Substanzen wurden aus einer Lösung auf das Substrat aufgebracht, wobei sich als organische Lösungsmittel Dichlormethan, Chloroform, THF, Toluol und Benzol eignen. Alle Beschichtungsexperimente wurden aus Dichlormethanlösungen vorgenom-

men, weil die Löslichkeit aller Verbindungen darin hoch ist und es sich um ein leicht flüchtiges Solvens handelt. So lassen sich Lösungsmittelreste nach dem Selbstassemblierungsprozess im Stickstoffstrom leichter entfernen.

Die Goldsubstrate und die magnetisch strukturierten Substrate gelangten nach ihrem Herstellungsprozess in jedem Fall an Luft. Aus diesem Grund unterblieb der Versuch der Präparation der SAMs unter Inertgasbedingungen, z. B. in einer Glovebox. Das Handhaben der Substrate an Luft bedingt eine höhere Verunreinigung der Oberflächen durch Schmutzpartikel und Gasmoleküle aus der Atmosphäre.^[190] Koordinativ bindende thioethersubstituierte Moleküle können solche Verunreinigungen in der Regel nicht vollständig von Goldoberflächen verdrängen (siehe Kapitel 2.4.2). Deshalb wurden die Substrate vor dem Einlegen in die Lösungen der Adsorbatmoleküle mit reinem Dichlormethan abgespült, um locker anhaftende Verunreinigungen so gut wie möglich zu entfernen. Die Filmordnung der selbstassemblierten Monolagen der thioethersubstituierten Phthalocyaninderivate ist generell gut, und wenn überhaupt sind nur geringe Mengen an Verunreinigungen nach dem Selbstassemblierungsprozess auf den Substraten detektiert worden (Kapitel 3.2.2 bis 3.2.5).

Bei der Beschichtung wurde folgendermaßen verfahren: Alle verwendeten Glasgeräte, Pipetten und Pinzetten wurden vorher in reinem Dichlormethan in einem Ultraschallbad gereinigt und nur mit Nitril-Schutzhandschuhen gehandhabt. Es wurden Lösungen der Adsorbatmoleküle mit einer Konzentration von 10 $\mu\text{mol/l}$ hergestellt, die Substrate nach vorherigem Abspülen mit reinem DCM hinein gelegt und die Glasgefäße verschlossen. Die Substrate verblieben für 12 h in der Lösung, um SAMs herzustellen. Die Selbstassemblierung thioethersubstituierter Derivate kann eine längere Zeit im Vergleich zu Thiolen in Anspruch nehmen, weil die Bindung auf der Oberfläche schwächer ist. Nach 12 h wurden die Substrate aus den Lösungen genommen, mit reinem Dichlormethan abgespült und in einem Ultraschallbad für maximal eine Minute in reinem Dichlormethan behandelt. Anschließend wurden die Substrate erneut mit DCM abgespült, im Stickstoffstrom getrocknet und in Kunststoffgefäßen gelagert. Das gründliche Abspülen der Substrate mit reinem DCM ist besonders wichtig, um Monolagen zu erhalten. Andernfalls resultieren ungewollte Multilagen der Adsorbatspezies. Durch die Behandlung im Ultraschallbad und das sorgfältige Abspülen mit DCM werden die nur locker anhaftenden Moleküle von dem Substrat entfernt, die koordinativ gebundenen Moleküle der Monolage sind jedoch so fest gebunden, dass sie auf diesem Weg nicht entfernt werden können. Die Einwirkung des Ultraschalls sollte eine Minute nicht überschreiten, da sich auf Dauer die dünne Goldschicht der Substrate ablösen kann.

Für achtfach peripher alkylsubstituiertes Zinkphthalocyanin wurde gezeigt, dass die Länge der Alkylketten zwar den Abstand zwischen den Phthalocyanin-Kernen auf einer Oberfläche beeinflusst, die elektronische Struktur der Moleküle auf Gold und ihre Grenzflächen-Eigenschaften aber praktisch nicht verändert werden.^[191] Durch das Fehlen der Schwefelatome sind die Ergebnisse zwar nicht vollständig auf thioethersubstituierte Derivate übertragbar, es lässt sich aber ableiten, dass die Alkylkettenlänge nur die Selbstassemblierung an sich beeinflusst, nicht aber elektronische Eigenschaften der Moleküle auf einer Substratoberfläche.

Die Rolle der Alkylkettenlänge bei dem Selbstassemblierungsprozess zeigte sich schon bei tripodalen Thioether-Haftgruppen auf Adamantan-Basis.^[192] Die Ordnung im Film wird durch VAN DER WAALS-Wechselwirkungen der Alkylketten bestimmt. Laterale Wechselwirkungen sind wichtig für die Bildung dicht gepackter SAMs.^[139a, 139c, 193] Bei den thioethersubstituierten Phthalocyaninderivaten kann diese laterale Wechselwirkung nicht durch eine Spacer-einheit jedes Adsorbatmoleküls zustande kommen. Diese findet stattdessen zwischen den peripheren Alkylgruppen statt. Jede CH₂-Gruppe trägt ca. 4 bis 8 kJ/mol zu der Wechselwirkungsenergie bei.^[139d] *Sn*-C₁₂H₂₅-substituierte Adsorbatmoleküle zeigten eine höhere Packungsdichte und Filmordnung als *Sn*-C₈H₁₇-substituierte.^[192]

Längere Alkylketten sollten also zu dichter gepackten und besser geordneten SAMs führen, wie bei den tripodalen Systemen beobachtet. Bei unseren Untersuchungen an den Haftenheiten auf Phthalocyaninbasis zeigte sich kein solch eindeutiges Ergebnis. Bei den Manganphthalocyaninen **1** und den Subphthalocyaninen **2** und **30** ist kein signifikanter Unterschied in den SAMs mit *n*-C₈H₁₇ bzw. *n*-C₁₂H₂₅ Alkylketten zu erkennen. Bei den Diphthalocyaninatoterbium(III)-Komplexen **3** zeigt sich eine geringfügig bessere Filmordnung mit *n*-octylthiosubstituierten statt *n*-dodecylthiosubstituierten Verbindungen. Bei den thioethersubstituierten Phthalocyaninderivaten handelt es sich generell um ein für SAMs geeignetes System. Durch die Vielzahl an Thioether-Haftenheiten adsorbieren die Verbindungen **1**, **2**, **3** und **30** größtenteils flach auf einer Goldoberfläche mit hoher Packungsdichte und Filmordnung. Die Länge der Alkylketten scheint bei dem Selbstassemblierungsprozess keine entscheidende Rolle zu spielen. Die erhaltenen Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, dass der Selbstassemblierungsprozess aus Lösung bei diesen Systemen nicht in jedem Fall gleich gut gelingt. Dafür spricht auch, dass bei der Adsorption teilweise eine Bindungsspaltung mit kovalenter, thiolatartiger Bindung mancher Schwefelatome auf Gold stattfindet. Bei dieser manchmal auftretenden oxidativen Addition an Gold konnte keine Regelmäßigkeit in Bezug auf die Molekülstruktur festgestellt werden. Das Potential der thioethersubstituierten

Phthalocyaninderivate für SAMs wird dadurch nicht geschmälert, weil trotzdem geordnete selbstassemblierte Monolagen entstehen.

Bei den magnetisch strukturierten Substraten steht der Selbstassemblierungsprozess unter dem Einfluss inhomogener magnetischer Streufelder. Das Ziel ist es, herauszufinden, wie sich die entweder paramagnetischen oder diamagnetischen Verbindungen als Submonolagen anordnen – in einem Bereich hoher Magnetfeldliniendichte oder eben dazwischen. Bei der Vorgehensweise der Beschichtung wurde genauso verfahren wie bei der beschriebenen Herstellung von Monolagen, nur mit einem Unterschied: Die Substrate wurden nur für eine Minute in die Lösungen der Adsorbatmoleküle gelegt und anschließend – ohne Abspülen mit DCM – für 12 h in reines Dichlormethan. Es wurden Lösungen der Konzentration 10 und 1 $\mu\text{mol/l}$ verwendet. Teilweise kann die Einwirkzeit der Adsorbatlösung nur fünf Sekunden betragen.^[129b] Schon nach wenigen Sekunden sind viele Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert – nur in einer ungeordneten Art und Weise. Während der längeren Einlegzeit in reinem DCM findet dann die feste Haftung und Filmordnung auf der Oberfläche statt. Bei den magnetisch strukturierten Substraten können sich die Moleküle in den magnetischen Streufeldern orientieren und Submonolagen bilden. Dazu ist es vorteilhaft, dass durch die schwächere Bindung der Thioether auf Gold im Vergleich zu Thiolen eine gewisse Mobilität auf der Oberfläche gegeben ist. Dies ist besonders zu Beginn der Fall, wenn sich noch nicht alle koordinativen Bindungen ausgebildet haben. Die Ergebnisse der Adsorption auf magnetisch strukturierten Substraten werden in Kapitel 3.2.5 erläutert.

3.2.2 Selbstassemblierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)phthalocyaninato]mangan(III) auf einem Goldsubstrat

Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]mangan(III) (**1a**) wurde genauso wie das *n*-dodecylthiosubstituierte Derivat **1b** aus Dichlormethanlösung auf einem (nicht magnetisch strukturierten) Goldsubstrat aufgebracht. Die Charakterisierung der selbstassemblierten Monolagen mit XPS, NEXAFS und ToF-SIMS ermöglichte es erstmals, detaillierte Erkenntnisse über die Bindung und Ordnung von achtfach thioethersubstituierten

Phthalocyaninen auf Goldoberflächen zu erhalten. NYOKONG *et al.* haben analoge, vier- oder achtfach thioethersubstituierte Phthalocyaninderivate als selbstassemblierte Monolagen aus Lösung auf Goldelektroden aufgebracht (siehe Kapitel 2.3.1). Die Charakterisierung der SAMs erfolgte fast ausschließlich auf elektrochemische Weise. Durch die Verwendung spezieller oberflächenanalytischer Methoden bei der Untersuchung der Manganphthalocyanine **1** auf Gold kann hier die Homogenität des Films und die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche genauer untersucht werden.

3.2.2.1 XPS-, NEXAFS- und ToF-SIMS-Analyse der selbstassemblierten Monolagen

Abbildung 29 zeigt die S 2p, C 1s und N 1s XP-Spektren der SAMs von **1a** und **1b** auf Gold. Die Bindungsenergie von 398.2 eV im N 1s Spektrum gehört zu den N–C Bindungen.^[194]

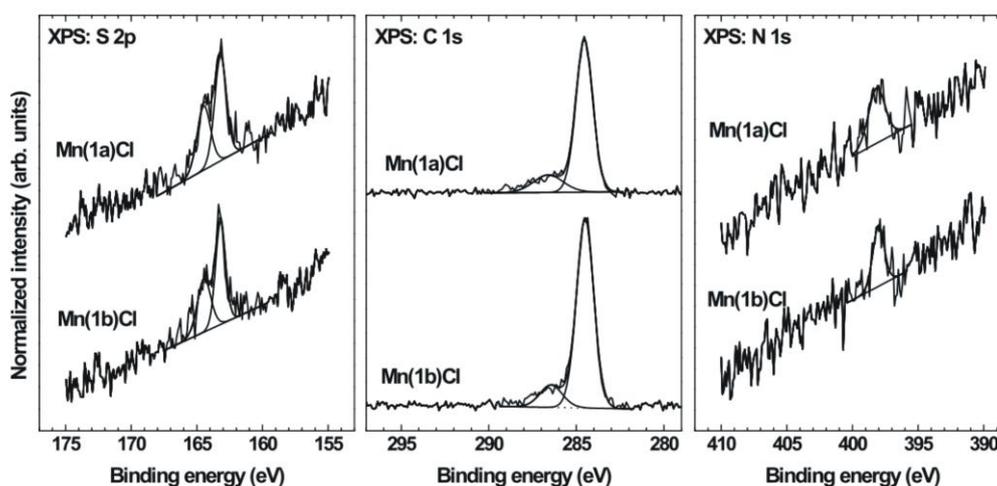


Abbildung 29: S 2p, C 1s und N 1s XP-Spektren der SAMs von $[\text{MnClPc}(\text{Sn}-\text{C}_8\text{H}_{17})_8]$ **1a** (Mn(1a)Cl) und $[\text{MnClPc}(\text{Sn}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_8]$ **1b** (Mn(1b)Cl) auf Gold mit den zugehörigen Fits.^[194]

Das S $2p_{3/2,1/2}$ Dublett im XP-Spektrum mit einer S $2p_{3/2}$ Bindungsenergie von 163.2 eV ist charakteristisch für intakte Thioetherbindungen.^[194] Dies trifft zwar sowohl für auf Gold ko-

ordinierte als auch ungebundene Schwefelatome zu, in Kombination mit der Auswertung der NEXAFS-Spektren (s. u.) lässt sich aber sagen, dass die Mehrheit der Thioether auf der Oberfläche koordiniert sind. Obwohl keine perfekten SAMs vorliegen, liegt der Großteil der Phthalocyanin-Grundkörper flach auf der Oberfläche, da sonst nicht die gefundene starke Wechselwirkung zwischen dem Manganion und der Goldoberfläche möglich wäre. Außerdem tritt kein zweites S 2p Dublett nahe 162 eV im XP-Spektrum auf, welches bei C–S–C-Bindungsspaltung erwartet würde. Darüber hinaus werden keine Spuren oxidierten Schwefels beobachtet. Bei der Adsorption werden die Alkylketten also nicht abgespalten und die Moleküle binden intakt auf der Metalloberfläche. Dies war bei Dioctadecylmonosulfid-SAMs auf Gold bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen nicht immer der Fall.^[195] Schon NYOKONG *et al.* haben darauf hingewiesen, dass bei der Adsorption thioethersubstituierter Phthalocyanine auf Gold vermutlich keine C–S- oder R–S-Bindungsspaltung eintritt.^[91c]

Obwohl das XP-Spektrum zeigt, dass eine homogene und gut geordnete selbstassemblierte Monolage gebildet wird, ist die Oberfläche nicht ganz frei von Verunreinigungen. Darauf deuten die C 1s XP-Spektren hin. Neben dem Signal bei 284.5 eV für die Kohlenstoffatome der Alkylketten und aromatischen Ringe wird eine Schulter bei 286.8 eV für die C–N Kohlenstoffatome beobachtet.^[194] Diese vergleichsweise breite Schulter kommt wahrscheinlich auch durch geringe Verunreinigungen von C–O auf dem Substrat zustande. Ein Selbstreinigungsprozess, der für die Selbstassemblierung von Thiolen auf einer Goldoberfläche stattfindet, ist bei den schwächer gebundenen, thioethersubstituierten Phthalocyaninen weniger stark ausgeprägt (siehe Kapitel 2.4.2). Bei Substraten, die vor der Beschichtung an Luft gelangen – wie es sich bei der verwendeten Selbstassemblierung aus Lösung nicht vermeiden lässt – ist eine gewisse Verunreinigung der Oberfläche in jedem Fall vorhanden. Diese wird von den koordinativ gebundenen Molekülen nicht vollständig verdrängt.

Mit XPS wurde auch die elementare Zusammensetzung der SAMs bestimmt. Dabei ist der Anteil an Stickstoff und Schwefel jeweils kleiner als theoretisch erwartet und der Anteil an Mangan wesentlich größer.^[194] Dies lässt sich teilweise durch inelastische Streuung an den Alkylketten erklären, die die Stickstoff- und Schwefelatome überdecken, jedoch vermutlich nicht die Manganionen im Zentrum der Makrocyclen. Im Gegensatz zu den Phthalocyanin-Grundkörpern liegen die Alkylketten nicht flach auf dem Goldsubstrat und können so bestimmte Bereiche benachbarter Moleküle überdecken. Trotzdem ist der Wert für Mangan deutlich höher als erwartet und kann nicht alleine durch die nicht vorhandene Abschwächung durch Alkylketten verursacht werden. Außerdem wurde ein geringer Sauerstoffanteil detek-

tiert, der durch Verunreinigungen auf dem Substrat hervorgerufen wird. Dass im XP-Spektrum kein Chlor detektiert wurde, wird in Kapitel 3.3.1.2 erklärt.

Aus den XP-Spektren wurden die Filmdicken der SAMs bestimmt. Mit 9.5 bzw. 12.6 Å liegen diese unter den Längen der Octyl- bzw. Decylketten (12.0 bzw. 17.0 Å).^[194] Dies lässt sich durch die geringe Dichte der von der Oberfläche wegzeigenden Alkylsubstituenten von thioethersubstituierten Phthalocyaninen erklären. Die Alkylketten stehen weder senkrecht von der Oberfläche weg noch zeigen sie besonders geordnet in den Raum.

Die NEXAFS Kohlenstoff *K*-Kanten Spektren der SAMs von **1a** und **1b** zeigt Abbildung 30. Die Spektren zeigen π^* Resonanzen der aromatischen Phthalocyanineinheiten nahe 285.2 eV, schwache Rydbergresonanzen R^* der Alkylketten bei ca. 287.1 eV und breite σ^* Resonanzen von C–C Bindungen bei höheren Photonenenergien.^[194] Es sind keine chemischen Verunreinigungen der Oberfläche in den Spektren zu sehen. Die 70°-20° Differenzspektren zeigen einen linearen Dichroismus – ein Hinweis auf eine geordnete Assemblierung der Moleküle. Die negativen Vorzeichen bei den Differenzpeaks der π^* Resonanzen sprechen für eine flache Orientierung der Phthalocyanin-Grundkörper. Für die R^* Resonanzen der Alkylketten ist kein ausgeprägter linearer Dichroismus vorhanden. Zusammen mit der geringen Dichte der Alkylketten über der Oberfläche (siehe obige XPS Ergebnisse) deutet dies darauf hin, dass die Alkylsubstituenten ungeordnet von der Oberfläche wegzeigen. Bei der Filmordnung ist kein Unterschied zwischen *Sn*-C₈H₁₇- und *Sn*-C₁₂H₂₅-substituierten Adsorbatmolekülen zu erkennen.

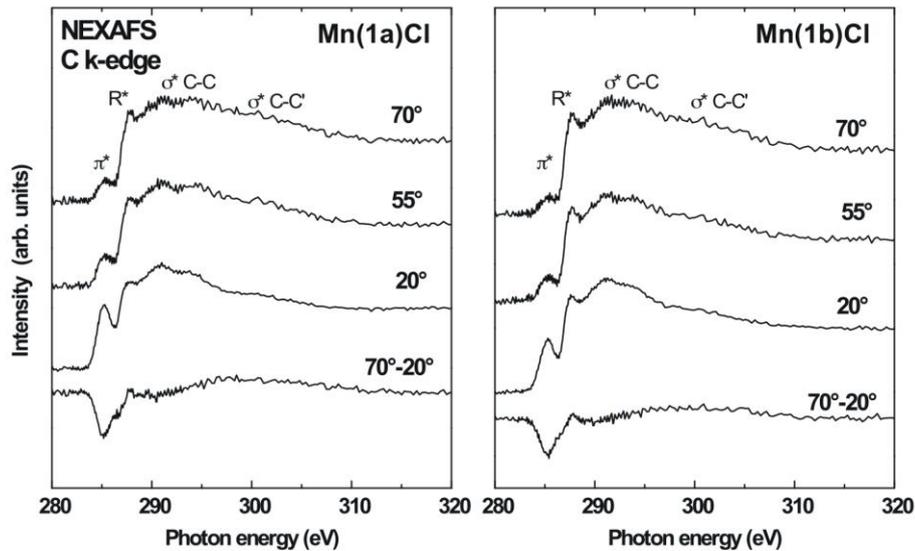


Abbildung 30: Kohlenstoff *K*-Kanten NEXAFS-Spektren der SAMs von **1a** (Mn(1a)Cl) und **1b** (Mn(1b)Cl) bei Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung von 70°, 55° und 20° sowie die 70°-20° Differenzspektren.^[194]

Abbildung 31 zeigt das Mangan *L*-Kanten Spektrum von **1a** auf Gold. Ein solches Spektrum lässt Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des Metallions zu. Sowohl die Mn *L*₃- und *L*₂-Kanten bei Energien von 638.9 und 650.2 eV als auch das *L*₃/*L*₂ Verhältnis von 0.8 sind charakteristisch für Mangan(II).^[194] Dieser Befund wird in Kapitel 3.3.1.2 genauer diskutiert.

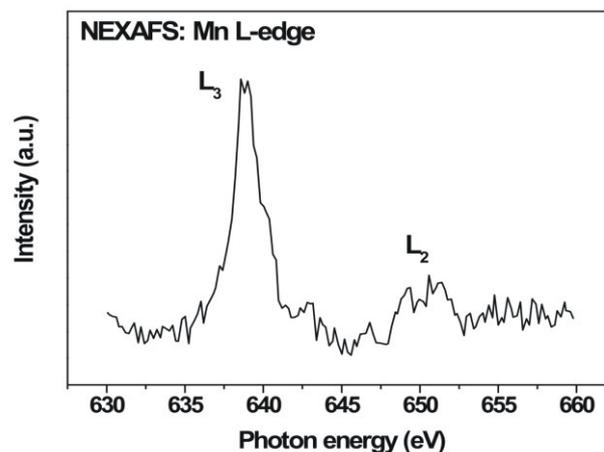


Abbildung 31: Mn *L*-Kanten NEXAFS-Spektrum des SAMs von [MnClPc(Sn-C₈H₁₇)₈] **1a** bei einem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung von 55°.^[194]

Die NEXAFS-Spektren wurden auch auf den Neigungswinkel der aromatischen Ringe untersucht. Die Winkel zur Oberflächennormalen betragen ungefähr $61^\circ \pm 5^\circ$ (**1a**) bzw. $64^\circ \pm 5^\circ$ (**1b**).^[194] Dass diese Winkel relativ stark von 90° abweichen, deutet darauf hin, dass sich keine perfekten SAMs mit ausschließlich flach liegenden Molekülen gebildet haben. Die Mn *L*-Kanten Spektren zeigen, dass eine starke Wechselwirkung des Manganions mit dem Substrat stattfindet. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass nicht alle Thioether auf der Goldoberfläche binden, wodurch die Phthalocyanine nicht flach auf der Oberfläche liegen würden. Eine starke Wechselwirkung zwischen Goldoberfläche und Manganion kann zwar zu einem Verlagern von Mn aus der Ebene des Makrocyclus hin zur Oberfläche führen, dadurch entstand in Rechnungen zu unsubstituiertem Mangan(II)-porphin auf Au(111) jedoch keine nichtplanare Deformation des Makrocyclus.^[196] Allerdings kann die koordinative Bindung der Thioether den Abstand und die Wechselwirkung mit der Goldoberfläche verändern. Vermutlich binden die Moleküle größtenteils flach auf der Oberfläche, durch eine gewisse Unordnung im Film entsteht jedoch ein geringerer Neigungswinkel. Diese Unordnung kann sowohl durch das Überlappen von Molekülfragmenten auf der Oberfläche als auch die Bindung an Defektstellen der Oberfläche zustande kommen.

Mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) lassen sich auch Fragmente detektieren, die unterhalb des Detektionslimits von XPS liegen. Die intensivsten Peaks in den Spektren sind kleine Kohlenwasserstoff- und verschiedene $C_xH_yO_z$ -Fragmente sowie vermutete Verunreinigungen des Goldsubstrats wie Na^+ und Cu^+ . Fragmente der SAM Struktur wurden sowohl in den positiven als auch negativen Spektren gefunden. Charakteristische Peaks sind dabei solche, die Mangan enthalten ($MnCN^+$, MnN_3^+ , $MnN_3C_2H_2^+$) sowie Kohlenwasserstoffe, teilweise Stickstoff enthaltend, ($C_2H_3N_3^+$, $C_5H_{12}N^+$, $C_6H_7^+$) und Schwefel beinhaltende Fragmente ($C_2H_3S^+$, $C_5H_6S^+$).^[194] Mit dieser Vielzahl an Fragmenten des SAMs deuten damit auch die ToF-SIMS Spektren darauf hin, dass die Makrocyclen intakt auf der Goldoberfläche adsorbieren. Dass auch $AuSC_xH_y$ Sekundärionen detektiert wurden ($AuSC_3H_6^-$, $AuSC_6H_6^-$ u. a.), zeigt eine substantielle Wechselwirkung zwischen den Thioethern und der Goldoberfläche.

Die negativen Sekundärionenspektren zeigen einen substantiellen Anteil an Chlor enthaltenden Fragmenten. Da das Ionisationspotential für Chlor Sekundärionen extrem hoch ist, kann der Chloranteil in Wirklichkeit sehr klein sein. Neben nur einem geringen Anteil $MnCl^+$ wur-

den AuCl^- und Au_2Cl^- beobachtet.^[194] Dies lässt vermuten, dass die Hauptquelle für Chlorid eine Verunreinigung des Substrates damit ist.

3.2.2.2 Abspaltung des axialen Chloridoliganden bei der Adsorption: der Oberflächen-*trans*-Effekt

Die XPS- und NEXAFS-Messungen der Monolagen der Manganphthalocyanine **1** auf Gold haben jeweils einen sehr auffälligen Befund hervorgebracht. Im XP-Spektrum wurde kein Chlor detektiert. Durch NEXAFS-Messungen wurde der Oxidationszustand des Manganions zu +II bestimmt, während es sich bei dem Feststoff oder dem Komplex in Lösung um Mangan(III) handelt. Diese beiden Erkenntnisse lassen sich im Rahmen des sog. Oberflächen-*trans*-Effektes verstehen.

Durch die Adsorption auf Gold entsteht durch die als stark anzunehmende Wechselwirkung zwischen Mn und Au^[81a, 196] eine Konkurrenz zwischen zwei axialen Koordinationsbindungen – den Mn–(Au)_n und Mn–Cl Bindungen. In Analogie zu dem aus der molekularen Komplexchemie bekannten *trans*-Effekt bezeichnet man dies als Oberflächen-*trans*-Effekt.^[80] Dabei wird die Metalloberfläche als ein unkonventioneller axialer Ligand angesehen. Der *trans*-Effekt beschreibt die Ligandensubstitution bei quadratisch-planaren Komplexen: Bei mehreren schwach gebundenen Liganden wird derjenige substituiert, der dem Liganden mit dem größten *trans*-Effekt gegenüber liegt.^[197] Ein großer *trans*-Effekt liegt bei guten σ -Donor- und π -Akzeptor-Liganden vor.^[197] Ein Chloridoligand hat einen schwachen *trans*-Effekt und „verliert“ die Konkurrenz um die Elektronendichte des Manganzentrums. Durch die starke Wechselwirkung zwischen Manganion und Goldoberfläche steht nicht mehr genügend Elektronendichte für die Bindung des Chloridoliganden zur Verfügung, welcher daraufhin abgespalten wird.

Der gegenteilige Effekt ist schon bekannt: Die Koordination eines axialen NO-Liganden an ein Cobaltporphyrin auf Ag(111) verringert die Wechselwirkung zwischen Cobalt und Silber. Untersuchungen an substituierten Cobaltporphyrinen zeigten zunächst, dass eine Wechselwirkung mit dem Silbersubstrat stattfindet, die zu einer Verschiebung von Elektronendichte von der Silberoberfläche zu dem Cobaltion und damit einer partiellen Reduktion des Cobaltions

führt.^[198] Die Koordination eines NO-Liganden in der sechsten Koordinationsstelle des Cobalts führt nun zu einer deutlichen Schwächung der Co–Ag Wechselwirkung.^[199] NO bindet an dasselbe Co d-Orbital, welches auch mit der Silberoberfläche wechselwirkt und übt einen stärkeren *trans*-Effekt als die Ag(111) Oberfläche aus.^[198-199] Der umgekehrte Fall – dass eine Oberfläche mit einem stärkeren *trans*-Effekt die Bindung zu dem axialen molekularen Liganden schwächt – wurde nach GOTTFRIED und MARBACH experimentell noch nicht beobachtet.^[80] Dies ist jedoch genau für die Adsorption des Mangan(III)-phthalocyanins auf Gold unter Verlust des axialen Chloridoliganden der Fall. Damit hat die Goldoberfläche einen stärkeren *trans*-Effekt als ein Chloridoligand. Jedoch sind noch weitere Ergebnisse dieser Art nötig, bis Metalloberflächen sinnvoll in die *trans*-Effekt-Reihe eingeordnet werden können.

Im Gegensatz zu der gefundenen Abspaltung des axialen Chloridoliganden des Manganphthalocyanins auf Gold wird der axiale Chloridoligand eines Mangan(III)-porphyrins bei der Adsorption auf Ag(100) bei RT nicht abgespalten.^[200] Jedoch lassen sich Manganphthalocyanine und -porphyrine nur bedingt vergleichen, da sie sich trotz ihrer Ähnlichkeit in einigen essentiellen Eigenschaften wie dem Spinzustand oder der Koordinationszahl des Manganions unterscheiden.^[29c, 31c]

Elektronische Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen und der Substratoberfläche sind ein sehr aktuelles Forschungsgebiet der letzten Jahre. Bei organischen Molekülen^[201] und Komplexverbindungen^[81, 83, 196, 199, 202] kann sich auf Substratoberflächen die elektronische Struktur ändern. Sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen wurde nachgewiesen, dass eine elektronische Wechselwirkung zwischen einer Metalloberfläche und einem in einem Makrocyclus komplexierten Metallion auftreten kann. Im Fall von Mangan handelt es sich um eine starke Wechselwirkung, wie auch die Mn *L*-Kanten Spektren hier experimentell zeigen. In bestimmten Fällen wird außerdem eine formale Reduktion oder Oxidation des Metallions beobachtet. Einen Überblick über STM- und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen sowie Rechnungen zur elektronischen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Komplexverbindungen und Metalloberflächen geben GOTTFRIED und MARBACH,^[80] einige besonders interessante Studien sollen hier kurz vorgestellt werden.

Bei auf Au(110) aufgebrachten Metallphthalocyaninen wurde eine Wechselwirkung zwischen den Makrocyclen und dem metallischen Substrat festgestellt, bei der im Fall von [FePc] und [CoPc] – im Gegensatz zu [NiPc], [CuPc]^[203] und [ZnPc] – eine direkte Wechselwirkung mit dem komplexierten Metall stattfindet.^[202e]

Die Bindung der Metallphthalocyanine mit $M = \text{Sn}, \text{Pb}$ und Co auf einer $\text{Ag}(111)$ Oberfläche wurde experimentell und theoretisch untersucht.^[83b] Alle drei Makrocyclen binden über das Metallatom auf Silber und donieren Elektronendichte zur Silberoberfläche. Im Fall von $[\text{CoPc}]$ findet zusätzlich eine Rückbindung statt, die zu einer formalen Reduktion zu Co(I) und einem Auslösen des magnetischen Moments führt. Bindet Bleiphthalocyanin in der *Pb-down* Konfiguration, so bildet sich bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ sogar eine Pb/Ag Oberflächenlegierung mit Reduktion des Bleiions zu Pb(0) .

Experimentelle Untersuchungen zu auf Goldsubstraten adsorbiertem Cobaltphthalocyanin zeigen eine deutlich veränderte elektronische Struktur und Umverteilung der Elektronendichte durch die Abscheidung auf der Oberfläche.^[83c, 202c] Die Elektronenwolke der Goldoberfläche verändert sich dadurch ebenfalls. Alle experimentellen Beobachtungen sprechen für eine Wechselwirkung zwischen dem Cobaltion und der Goldoberfläche.^[83c, 202a, 202c] Es wird eine Ladungsverschiebung von der Metalloberfläche zu dem Cobaltion angenommen. Das XP-Spektrum einer Monolage deutet hier sogar auf die Reduktion zu Co(0) hin.^[83c]

Quantenchemische Rechnungen zu den in vielen Eigenschaften mit Phthalocyaninen vergleichbaren Porphinen zeigen eine starke Wechselwirkung mit einer Goldoberfläche für Mangan.^[196] Während bei Palladiumporphin auf $\text{Au}(111)$ keine kovalente Bindung und kein Ladungstransfer beobachtet wurden, ist dies bei Manganporphin deutlich anders. Das Manganion bindet selektiv auf einem *top site* Goldatom und ragt mehr als 0.2 \AA aus der Porphinebene hin zur Goldoberfläche heraus. Die starke anziehende Wechselwirkung kommt hauptsächlich durch das Manganion zustande, und die Bindung lässt sich am besten als kovalent oder metallisch beschreiben. Es wird Elektronendichte (ungefähr 0.2 Elektronen) von einem adsorbierten Molekül zum Substrat verlagert. Dies entspricht einer formalen, partiellen Oxidation des Manganions.^[196]

Auch für die Adsorption von Metallphthalocyaninen auf $\text{Au}(111)$ wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^[81a] Dabei treten deutliche Unterschiede bei Variation von komplexiertem Metallion und verwendetem Substrat auf.^[81b] Der Vergleich von $[\text{MnPc}]$, $[\text{FePc}]$, $[\text{NiPc}]$ und $[\text{CuPc}]$ zeigt, dass Manganphthalocyanin bevorzugt *top site* auf Gold bindet und die anderen drei MPcs *hcp site*. Die Wechselwirkung mit dem Goldsubstrat ist bei Mangan und Eisen als Zentralmetallionen stärker als bei Nickel und Kupfer. Dies zeigt sich an kürzeren Metall–Gold-Abständen (2.81 \AA bei $[\text{MnPc}]$) und einer stärkeren Umverteilung der Elektronendichte. Die Ladungsübertragung von dem Metallion auf das Substrat wurde bei dem Manganphthalocyanin zu 0.68 Elektronen berechnet.^[81a]

Die Rechnungen zu der Wechselwirkung von Mangan(II)-porphin und -phthalocyanin mit der Goldoberfläche lassen sich nur bedingt auf die Adsorption der Mangan(III)-phthalocyanine **1** auf Gold übertragen. Einerseits kann die koordinative Bindung der Thioether die Wechselwirkung mit der Goldoberfläche beeinflussen, und andererseits ergibt sich durch die unterschiedliche Oxidationszahl eine andere elektronische Konfigurationen des Manganatoms. Im Fall von unsubstituiertem Manganporphin und -phthalocyanin wurde eine Verschiebung von Elektronendichte zur Metalloberfläche beobachtet^[81a, 196] – was einer partiellen Oxidation der Manganionen entspricht. Für den hier untersuchten Fall lässt sich nur ableiten, dass die Wechselwirkung zwischen einer Goldoberfläche und einem komplexierten Manganion stark ist, was in Übereinstimmung mit den hier erhaltenen NEXAFS-Spektren ist. Mit der Abspaltung des axialen Chloridoliganden bedingt durch den Oberflächen-*trans*-Effekt erfolgt für **1a** und **1b** eine formale Reduktion des Manganions. Dies deutet darauf hin, dass Elektronendichte von der Goldoberfläche zu den Manganzentren verschoben wird.

3.2.3 Selbstassemblierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexa(*n*-alkylthio)-subphthalocyaninato]bor(III) und [2,3,9,10,16,17-Hexa(*n*-alkylthio)-subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl)-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) auf einem Goldsubstrat

Neben den Manganphthalocyaninen **1** wurden auch die Subphthalocyanine [BClSubpc(SR)₆] **2** und [BSubpc(SR)₆(**29**)] **30** sowie die Terbium-Sandwichkomplexe [Tb{Pc(SR)₈}₂] **3** (siehe Kapitel 3.2.4) auf nicht magnetisch strukturierten Goldsubstraten aus Lösung aufgebracht und die selbstassemblierten Monolagen mit XPS und NEXAFS-Spektroskopie untersucht.

SAMs von Subphthalocyaninen auf Gold wurden schon von dithiolansubstituierten Verbindungen^[117] und den Derivaten von **2** mit *n*-Hexylthio- und *n*-Dodecylthiosubstituenten^[54] untersucht, jedoch erfolgte noch keine Analyse mit NEXAFS-Spektroskopie. Solche Disulfid-Bindungseinheiten wie bei den dithiolansubstituierten Verbindungen können in einer oxidativen Addition kovalent auf Gold binden,^[139d] während für thioethersubstituierte Verbindungen eine koordinative Bindung erwartet wird.^[139c] Peripher unsubstituierte Subphthalocyanine können generell mit *Cl-up* und *Cl-down* Konfiguration auf Substraten

binden – für die Adsorption auf Au(111) ist noch nicht eindeutig geklärt, welche Geometrie eintritt (siehe Kapitel 2.3.2).^[54, 109-110] Thioethersubstituierte Subphthalocyanine müssen in *Cl-up* Weise auf Gold binden, damit die Schwefelatome in der Peripherie der kuppelförmig gewölbten Makrocyclen auf der Oberfläche koordinativ binden können.

Abbildung 32 zeigt die XP S 2p Spektren der SAMs von **2a**, **2b**, **30a** und **30b**. Die Auswertung der XP-Spektren erbrachte das unerwartete Ergebnis, dass nur in einem Fall – nämlich bei dem SAM von **2a** – eine rein koordinative Bindung auf der Goldoberfläche entsteht. In den anderen drei Fällen binden nur manche Schwefelatome der sechs Thioethersubstituenten koordinativ auf Gold, während andere eine kovalente, thiolartige Bindung eingehen. Der Anteil des kovalent gebundenen Thiolat-Schwefels scheint nicht auf die Molekülstruktur zurückzuführen zu sein (Alkylkettenlänge der Substituenten, axiale Liganden), sondern offenbar zufällig zu sein. Es lässt sich aber eindeutig festhalten, dass die thioethersubstituierten Subphthalocyanine **2** und **30** – im Gegensatz zu den entsprechenden Manganphthalocyaninen **1** – bei der Adsorption auf Goldsubstraten zu einem bestimmten Anteil eine oxidative Additionsreaktion eingehen. Im Zuge der thiolartigen Bindung werden die jeweiligen Alkylketten abgespalten. Inzwischen zeigten SAMs vergleichbarer *n*-dodecylthiosubstituierter Subphthalocyanine aus dem eigenen Arbeitskreis ebenfalls eine Koexistenz von koordinativ und kovalent auf Gold gebundenen Schwefelatomen, deren Verhältnis sich bei verschiedenen axialen Liganden auch unterschied.^[185] Bei den dithiolansubstituierten Subphthalocyaninen wurde mit XPS festgestellt, dass nur ca. die Hälfte der Schwefelatome in einer oxidativen Addition kovalent auf Gold gebunden haben,^[117] obwohl diese Bindungsart für Disulfide erwartet würde. Daraus wurde vermutet, dass die Moleküle auf der Oberfläche stehen könnten statt flach zu adsorbieren.^[117] Bei den thioethersubstituierten Subphthalocyaninen **2** und **30** ist es jedoch wahrscheinlicher, dass sie flach auf der Goldoberfläche adsorbieren (siehe Analyse der NEXAFS-Spektren).

Ein Signal für koordinativ gebundenen oder ungebundenen Schwefel tritt in den Spektren der SAMs von **2** und **30** bei einer S 2p_{3/2} Bindungsenergie von ca. 163 eV auf und liegt für kovalent gebundenen Schwefel bei ungefähr 162 eV. In Tabelle 2 sind die Bindungsenergien für koordinativ und kovalent gebundenen Schwefel sowie ihr jeweiliger Anteil in den vier SAMs zusammengefasst.

3. Ergebnisse und Diskussion

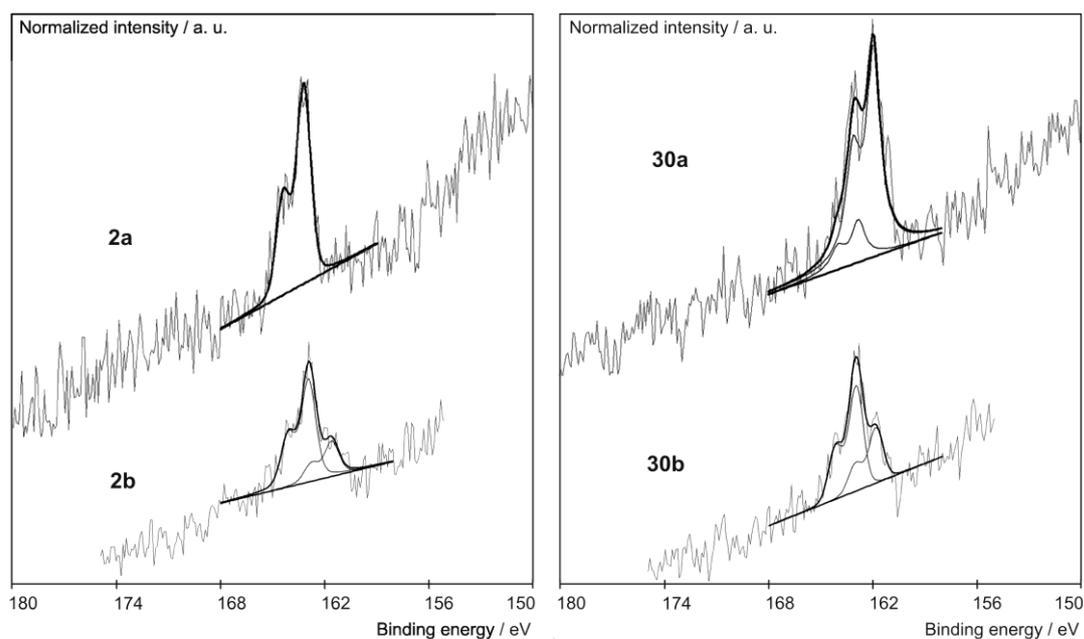


Abbildung 32: XP S 2p Spektren der SAMs von **2a** (links oben), **2b** (links unten), **30a** (rechts oben) und **30b** (rechts unten) auf Gold mit den dazugehörigen Fits.

Tabelle 2: Bindungsenergie von koordinativ und kovalent gebundenem Schwefel in den XP S 2p Spektren der SAMs von **2a**, **2b**, **30a** und **30b** auf Goldsubstraten sowie ihr jeweiliger Anteil. Außerdem ist die mit XPS bestimmte Filmdicke der SAMs sowie der mit NEXAFS-Spektroskopie bestimmte Neigungswinkel der aromatischen Ringe zur Oberflächennormalen angegeben.

SAM von	XPS			NEXAFS	
	koordinativ ^a	kovalent ^b	Verhältnis ^c	Filmdicke	Neigungswinkel ^d
2a	163.2 eV	-	100 % / 0 %	10.6 Å	43°
2b	162.9 eV	161.5 eV	65 % / 35 %	10.6 Å	45°
30a	162.8 eV	161.9 eV	11 % / 89 %	9.7 Å	47°
30b	162.9 eV	161.8 eV	65 % / 35 %	12.3 Å	41°

a: Bindungsenergie koordinativ gebundenen Schwefels; b: Bindungsenergie kovalent gebundenen Schwefels; c: Verhältnis koordinativ zu kovalent gebundenem Schwefel; d: Fehlergrenzen $\pm 5^\circ$.

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 33 zeigt die NEXAFS Kohlenstoff K -Kanten Spektren der SAMs von **2a**, **2b**, **30a** und **30b**.

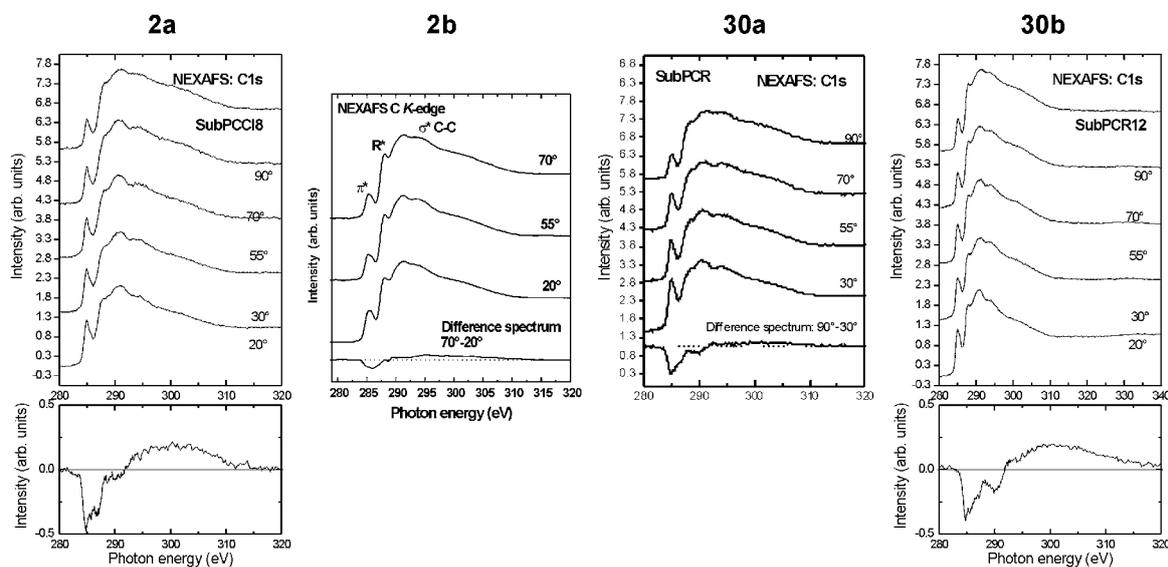


Abbildung 33: Kohlenstoff K -Kanten NEXAFS-Spektren der SAMs von **2a**, **2b**, **30a** und **30b** bei Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung von 90° , 70° , 55° und 20° sowie die 70° - 20° Differenzspektren (bei **30a** handelt es sich um das 90° - 30° Differenzspektrum).

Die Spektren zeigen die π^* Resonanzen der aromatischen Subphthalocyanineinheiten nahe 285 eV, schwache Rydbergresonanzen R^* der Alkylketten bei ca. 287 eV und breite σ^* Resonanzen von C–C-Bindungen bei höheren Photonenenergien. Generell haben die Subphthalocyanine dicht gepackte SAMs ohne Verunreinigungen gebildet. Die 70° - 20° Differenzspektren zeigen einen negativen linearen Dichroismus für die π^* Resonanzen, der auch für die Rydbergresonanzen R^* in etwas schwächerer Form vorhanden ist. Ein negativer Dichroismus bedeutet, dass die Molekülfragmente parallel zur Oberfläche orientiert sind, statt senkrecht auf der Oberfläche zu stehen. Bei den Subphthalocyaninen sind nicht nur die Makrocyclen in paralleler Orientierung zur Oberfläche, sondern auch die Alkylsubstituenten scheinen größtenteils auf der Oberfläche zu liegen, statt ungeordnet wegzuzeigen. Die gewölbte Subphthalocyanin-Grundstruktur könnte ausschlaggebend dafür sein, dass die Substituenten größtenteils parallel zur Oberfläche liegen. Dieses Verhalten wurde auch bei neuesten NEXAFS-Messungen an den SAMs ebenfalls thioethersubstituierter Subphthalocyanine unseres Arbeitskreises beobachtet.^[185] Der negative lineare Dichroismus für die Rydbergresonanzen R^* der Alkylketten ist bei den SAMs von **2a** am stärksten ausgeprägt. Der Grund dafür liegt ver-

mutlich in der höheren Anzahl noch vorhandener Alkylketten, da bei **2a** keine oxidative Addition stattgefunden hat. Auch die mit XPS bestimmte Filmdicke deutet darauf hin, dass die Substituenten nicht deutlich von der Oberfläche wegzeigen, da sie unterhalb der Länge der Alkylketten liegt. Bei dem SAM von **30a** konnte nur das 90° - 30° Differenzspektrum bestimmt werden und dieses ist nicht direkt vergleichbar mit den 70° - 20° Differenzspektren der anderen drei SAMs. Der negative lineare Dichroismus von den π^* und R^* Resonanzen lässt aber vermuten, dass kein wesentlicher Unterschied besteht. Der Neigungswinkel der aromatischen Molekülfragmente zur Oberflächennormalen wurde in allen Fällen zu ungefähr $45^\circ \pm 5^\circ$ bestimmt (Tabelle 2). Dieser wird wahrscheinlich durch die kuppelförmige Struktur der Subphthalocyanine wesentlich mitbestimmt. Neben einer Unordnung im gebildeten Film kann der Neigungswinkel auch durch die nicht planare Molekülstruktur beeinflusst werden. Aus Kristallstrukturen lässt sich ableiten, dass der Winkel in der kegelförmigen Struktur ca. 130° beträgt. Bei einer flachen Adsorption läge der Winkel zur Oberflächennormalen damit bei ungefähr 65° (Abbildung 34). Der mit NEXAFS-Spektroskopie bestimmte Neigungswinkel muss also bei einer flachen Adsorption von den idealen 90° abweichen. Der Neigungswinkel von ca. 45° ist daher im Einklang mit der aus dem negativen linearen Dichroismus abgeleiteten geordneten Assemblierung der Moleküle mit größtenteils flacher Adsorption auf der Oberfläche.

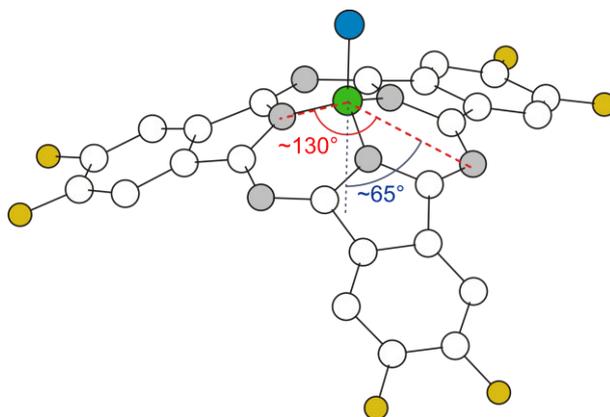


Abbildung 34: Der Winkel in der kegelförmigen Struktur von Subphthalocyaninen liegt bei Molekülstrukturen im Kristall bei ungefähr 130° . Damit bilden die Molekülfragmente bei flacher Adsorption auf einer Oberfläche einen Winkel von ca. 65° zur Normalen.

XPS- und NEXAFS-Messungen an Monolagen von Dithienylcyclopenten-funktionalisierten Subphthalocyaninen mit peripheren *n*-Dodecylthiosubstituenten zeigten kürzlich, dass die

axialen Liganden einen wesentlichen Einfluss auf die Selbstassemblierung haben können.^[185] Ein sterisch anspruchsvoller Ligand, der nicht von dem Subphthalocyanin-Grundkörper weg zeigt, kann die Bindung der Kopfgruppe zur Oberfläche beeinflussen und eine schlechtere Ordnung in dem Film hervorrufen. Der axiale Chloridoligand von **2** sowie der von der Oberfläche weg zeigende Ligand **29** der Komplexe **30** sollten aber keinen Einfluss auf die Selbstassemblierung haben. Bei den Subphthalocyaninen **30** tritt dafür das Problem auf, dass durch die axialen Liganden auch aromatische Einheiten von der Oberfläche abstehen sollten, statt wie bei der Grundstruktur der Makrocyclen flach auf der Oberfläche zu liegen. Der lineare Dichroismus der Spektren deutet aber trotzdem darauf hin, dass die getroffenen Aussagen auch auf die SAMs der Verbindungen **30** zutreffen. Ein signifikanter Unterschied bei der Adsorption durch die peripheren *n*-Octylthio- bzw. *n*-Dodecylthiosubstituenten wurde nicht beobachtet.

3.2.4 Selbstassemblierung von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-alkylthio)-phthalocyaninato]terbium(III) auf einem Goldsubstrat

Thioethersubstituierte Terbiumphthalocyaninato-Sandwichkomplexe wurden bisher noch nicht für SAMs verwendet und Monolagen unsubstituierter oder anders substituierter Komplexe wurden nicht mit XPS oder NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Beim Aufdampfen der unsubstituierten Sandwichkomplexe auf Gold wurde zu einem geringen Anteil ein Zerfall in die [TbPc]- und Pc-Fragmente beobachtet,^[68, 127b] ist für die Selbstassemblierung aus Lösung jedoch nicht zu erwarten. Bei der Untersuchung mit XPS wurden die Schwefel 2p Spektren der SAMs von [Tb{Pc(*Sn*-C₈H₁₇)₈}₂] **3a** und [Tb{Pc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₈}₂] **3b** detailliert analysiert und sind in Abbildung 35 gezeigt. Die Dubletts bei einer S 2p_{3/2} Bindungsenergie von 163.1 eV (**3a**) bzw. 163.2 eV (**3b**) entsprechen koordinierten oder ungebundenen Schwefelatomen. Durch die zwei Phthalocyaninliganden der Sandwichkomplexe können die Schwefelatome des einen, zur Goldoberfläche gerichteten Makrocyclus koordinativ binden und die Schwefelatome des „oberen“ Liganden sind nicht auf Gold gebunden. Zwischen diesen Bindungssituationen kann mit XPS nicht unterschieden werden. Daher ist davon auszugehen, dass die Komplexe **3a** koordinativ auf Gold binden und nur ein Signal im XP S 2p Spektrum

3. Ergebnisse und Diskussion

auftritt. Bei den SAMs von **3b** tritt ein weiteres Dublett bei einer S 2p_{3/2} Bindungsenergie von 161.7 eV auf, welches zu kovalent auf Gold gebundenen Schwefelatomen gehört. Hier findet also teilweise eine thiolartige Bindung mit Abspaltung der Alkylketten statt. Der Anteil an gebundenem Schwefel liegt bei 32 %. Unter der Annahme, dass die Sandwichkomplexe nicht auf der Oberfläche stehen, sondern größtenteils flach liegen (siehe NEXAFS-Ergebnisse weiter unten), bedeutet dies, dass die acht Schwefelatome der von der Oberfläche weg zeigenden Makrocyclen ungebunden sind und bei den anderen Makrocyclen theoretisch 64 % kovalent gebunden und 36 % koordinativ gebunden oder ungebunden sind. Die Mehrzahl der Thioether der unteren Makrocyclen scheint also in einer oxidativen Additionsreaktion auf Gold zu adsorbieren. Wieso dies nur bei **3b** und nicht bei **3a** beobachtet wird, ist nicht klar. Anscheinend tritt die thiolartige Bindung wie bei den Subphthalocyaninen in einem nicht vorhersagbaren Anteil auf und korreliert nicht mit der Molekülstruktur. Äußere Einflüsse könnten einen größeren Einfluss auf das Verhältnis von koordinativ zu kovalent gebundenem Schwefel haben als die Unterschiede in den Strukturen der Moleküle. Die mit XPS bestimmten Schichtdicken der SAMs von **3a** und **3b** liegen bei 10.3 bzw. 12.2 Å und damit unterhalb der Längen der *n*-Octyl- bzw. *n*-Dodecylketten (12.0 bzw. 17.0 Å). Dies ist im Einklang mit der Analyse der NEXAFS-Spektren (s. u.) und deutet darauf hin, dass die Alkylketten nicht wesentlich von der Oberfläche wegzeigen.

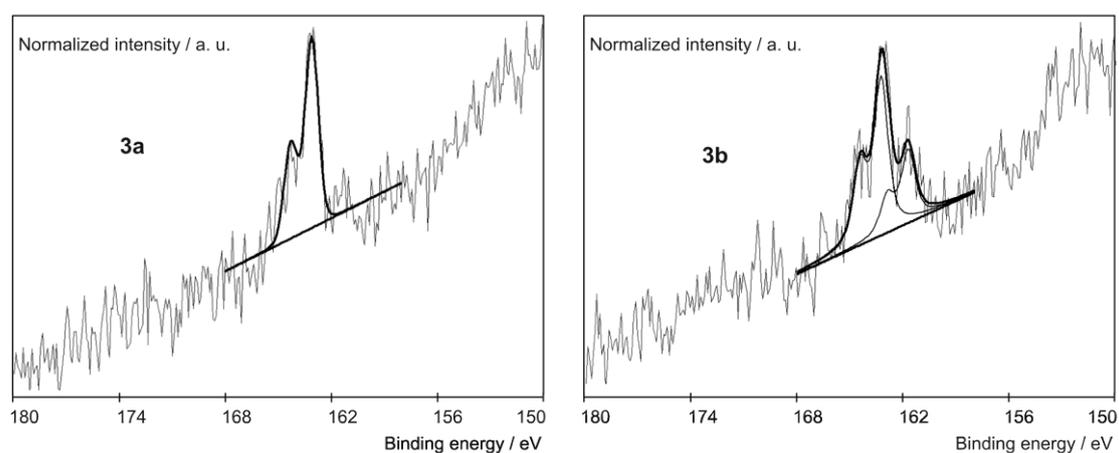


Abbildung 35: S 2p XP-Spektren der SAMs von [Tb{Pc(S*n*-C₈H₁₇)₈}₂] **3a** (links) und [Tb{Pc(S*n*-C₁₂H₂₅)₈}₂] **3b** (rechts) auf Gold mit den dazugehörigen Fits.

Abbildung 36 zeigt die Kohlenstoff *K*-Kanten NEXAFS-Spektren der SAMs von [Tb{Pc(Sn-C₈H₁₇)₈}₂] **3a** und [Tb{Pc(Sn-C₁₂H₂₅)₈}₂] **3b**. Die Spektren von **3a** und **3b** sind ähnlich und zeigen jeweils die Resonanzen der aromatischen Ringe (π^* , ca. 185 eV), der C–H-Bindungen der Alkylketten (R^* , ca. 286.5 eV) und der C–C-Bindungen der Alkylketten (σ^* , ca. 295 eV). Bei den π^* Resonanzen sind Schultern bei ungefähr 285.6 eV für die C=C-Bindungen in Nachbarschaft von Stickstoffatomen zu erkennen. Für die π^* und R^* Resonanzen tritt ein starker negativer Dichroismus auf. Dies deutet auf eine flache Orientierung von sowohl den Ringen als auch den Alkylketten auf der Oberfläche hin. Außerdem zeigt dies eine hohe Ordnung in den gebildeten Filmen, welche bei **3a** noch größer ist als bei **3b**. Dass die Ordnung in den Monolagen doch nicht ganz perfekt ist, zeigen die Neigungswinkel zur Oberflächennormalen der äußeren Ringe der Makrocyclen. Diese weichen mit $50^\circ \pm 5^\circ$ (**3a**) bzw. $51^\circ \pm 5^\circ$ (**3b**) von den idealen 90° ab. Neben einer geringen Unordnung in den Filmen kann die Abweichung auch durch eine gewisse Nichtplanarität der Phthalocyanin-Makrocyclen von Sandwichkomplexen zustande kommen. Bei Phthalocyanin-Doppeldeckerkomplexen ist eine Abweichung von der Planarität aus Kristallstrukturen bekannt,^[55, 188-189, 204] die auch durch den nicht aromatischen Charakter aufgrund des delokalisierten π -Radikals begünstigt werden kann.^[12d] Bei der Molekülstruktur von **3a** im Kristall wird nur eine sehr geringe Deformation der Makrocyclen beobachtet (siehe Kapitel 3.1.4.2). Ob dies auch für die koordinativ oder kovalent auf einer Goldoberfläche gebundenen Moleküle gilt, lässt sich jedoch nicht ableiten. Trotzdem scheint die Abweichung des Neigungswinkels von 90° eher durch eine nicht perfekte Filmordnung zustande zu kommen.

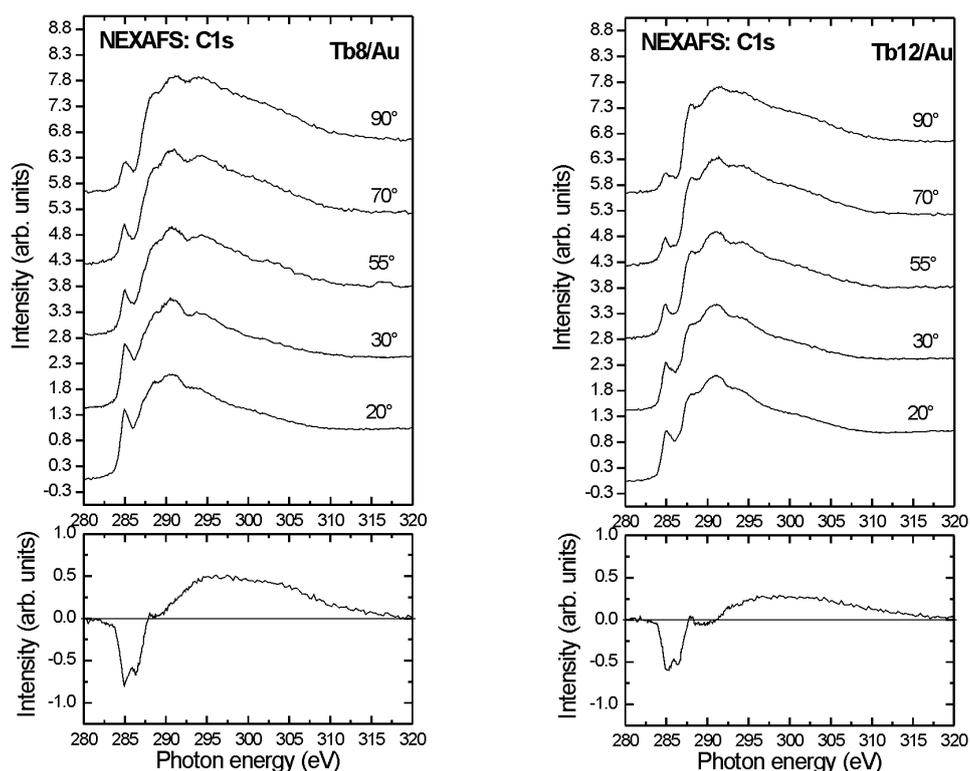


Abbildung 36: Kohlenstoff *K*-Kanten NEXAFS-Spektren der SAMs von **3a** (Tb8/Au) und **3b** (Tb12/Au) bei Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung von 90°, 70°, 55°, 30° und 20° (oben) sowie die 70°-20° Differenzspektren (unten).

3.2.5 Selbstassemblierung von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]bor(III) auf magnetisch strukturierten Substraten

Nachdem sich die thioethersubstituierten Phthalocyaninderivate als geeignete Systeme für SAMs herausgestellt haben (siehe Kapitel 3.2.2 bis 3.2.4), sollen sie im nächsten Schritt auf magnetisch strukturierte Substrate aufgebracht werden. Es gilt herauszufinden, ob eine Anordnung der dia- oder paramagnetischen Moleküle in nur bestimmten Bereichen der Proben durch magnetische Streufelder möglich ist.

Die Subphthalocyanine [BCISubpc(*Sn*-C₁₂H₂₅)₆] **2b** wurden als Adsorbatspezies für alle Untersuchungen eingesetzt, weil sie bei dem Auswerten der erhaltenen Daten eindeutig nachgewiesen werden konnten. Um den mit den hier beschriebenen diamagnetischen Subphthalocyaninen **2b** erfolgten Nachweis auch mit paramagnetischen Verbindungen der exakt gleichen Molekülklasse durchzuführen, wurde auch ein Subphthalocyanin mit einem organischen Radikal in dem axialen Liganden dargestellt (siehe Kapitel 3.1.3.4). Jedoch konnten die Messungen mit diesem paramagnetischen Subphthalocyanin **37b** bisher noch nicht durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, dass die paramagnetischen Subphthalocyanine das genau gegenteilige Verhalten der diamagnetischen zeigen.

Der Nachweis von Submonolagen von **2b** war schwierig und gelang schließlich durch eine Kombination von ToF-SIMS, NEXAFS Imaging und X-PEEM. Mit X-PEEM Spektromikroskopie war es auch möglich, die Molekülverteilung relativ zur magnetischen Struktur zu bestimmen. Nachdem der Nachweis von Submonolagen von **2b** mit den genannten Oberflächencharakterisierungsmethoden gelang, wurden die Verbindungen **30** mit axial abstehendem, stäbchenförmigen Ligand **29** nicht für eine AFM-Untersuchung herangezogen.

Die angewendeten Oberflächencharakterisierungsmethoden haben ein unterschiedlich gutes Auflösungsvermögen, das bei ToF-SIMS und X-PEEM deutlich unter 1 μm und bei NEXAFS Imaging bei ca. 50 μm liegt. Entsprechend wurden Substrate mit unterschiedlich großen magnetischen Domänen verwendet, nämlich mit einer Breite von ca. 5 oder 400 μm . In Kapitel 3.2.5.1 wird zunächst die Analyse mit ToF-SIMS beschrieben, die eindeutig gezeigt hat, dass sich tatsächlich Submonolagen der Subphthalocyanine auf den magnetisch strukturierten Substraten gebildet haben. Anschließend wird in Kapitel 3.2.5.2 erläutert, wie mit X-PEEM die Zuordnung von chemischer Struktur zu der darunterliegenden magnetischen Struktur erfolgte. In Kapitel 3.2.5.3 wird schließlich der Einsatz von NEXAFS Imaging zur Abbildung von Submonolagen auf Substraten mit größeren magnetischen Domänen beschrieben.

Die magnetisch strukturierten Substrate wurden von FLORIAN AHREND hergestellt (siehe Kapitel 2.4.1). In allen Fällen handelt es sich um Streifenmuster, bei denen die Magnetisierungsrichtung in ca. 5 μm Abständen (ToF-SIMS, X-PEEM) bzw. 400 μm Abständen (NEXAFS Imaging) *head-to-head* / *tail-to-tail* periodisch wechselt. Bei ersten Messungen zeigte sich, dass der für die magnetische Strukturierung verwendete Photoresist nicht vollständig von der Oberfläche abgelöst werden konnte. Die ToF-SIMS-Messungen erfolgten deshalb auf Substraten, auf die nach dem erfolgten Strukturierungsprozess durch Sputterdeposition eine weitere, 5 nm dicke Goldschicht aufgebracht wurde. Dadurch ist gewährleistet, dass die

Subphthalocyanine in jedem Fall auf Gold binden und der Photoresist keinen Einfluss auf den Selbstassemblierungsprozess haben kann. Die magnetischen Streufelder werden durch die weitere Goldschicht zwar abgeschwächt, die Ergebnisse zeigen aber, dass sie noch stark genug sind, um die Anordnung der Moleküle in nur bestimmten Bereichen zu bewirken. Auf den für X-PEEM- und NEXAFS Imaging-Messungen verwendeten Substraten befand sich keine zusätzliche Gold-Deckschicht. Hier kann ein Einfluss von möglichen Photoresistresten auf die Selbstassemblierung nicht ausgeschlossen werden. Deswegen gelang es mit keiner der drei Methoden, zweifelsfrei nachzuweisen, in welchen Bereichen der magnetischen Struktur sich die diamagnetischen Subphthalocyanine **2b** vermehrt anlagern. Die Analyse von Submonolagen mit orts aufgelöstem Nachweis ihrer Bindung auf der Oberfläche stellt eine große Herausforderung dar. Diese Arbeit präsentiert erste Ergebnisse und die drei Charakterisierungsmethoden lassen zusammengenommen eine starke Vermutung entstehen, wie sich diamagnetische Moleküle in einem inhomogenen Magnetfeld über einer Substratoberfläche verhalten.

3.2.5.1 Nachweis magnetisch strukturierter Submonolagen mit ToF-SIMS

Durch das Abrastern der Oberfläche lässt sich mit ToF-SIMS orts aufgelöst nachweisen, welche Molekülfragmente auf der Oberfläche vorliegen. Die Zusammensetzung der noch dazu tief liegenden magnetischen Schichten in der ganzen Probe ist jedoch gleich, weshalb mit ToF-SIMS nicht auf die magnetische Struktur der Substrate geschlossen werden kann. Für die ToF-SIMS-Analyse wurden Substrate mit ungleich großen magnetischen Domänen verwendet. Die mit Heliumionen beschossenen Domänen sind $6.5 \mu\text{m}$ breit, und die dazwischenliegenden Domänen haben eine Breite von $3.5 \mu\text{m}$.

Bei den ToF-SIMS-Messungen wurden verschiedene Primärionenquellen ausprobiert. Mit den zweifach geladenen Bi_3^{2+} -Clustern wurden die schärfsten Bilder erhalten. Besonders gut aufgelöste Streifenmuster kamen zustande, wenn die Substrate bei dem Selbstassemblierungsprozess für eine Minute in Dichlormethanolösungen der Adsorbatmoleküle einer Konzentration von $1 \mu\text{mol/l}$ gelegt wurden. Es wurden ToF-SIMS-Bilder der Größe $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ erhalten mit 256×256 Pixeln. Jeder Pixel entspricht einem Massenspektrum mit etwa 400 Peaks. Um

3. Ergebnisse und Diskussion

die große Datenmenge zu verarbeiten, wurde eine MAF-Analyse (*maximum autocorrelation factor*) durchgeführt.^[205] Dabei wird u. a. die Datenmenge reduziert, Zusammenhänge zwischen Pixeln gesucht und der Bildkontrast erhöht. Im konkreten Fall wurden mit MAF v. a. die Stickstoff enthaltenden Peaks, die von Molekülfragmenten der Subphthalocyanine **2b** stammen, größtenteils von Peaks von Metallionen (Au, Cu) und kleineren Kohlenwasserstoffen getrennt. Abbildung 37 zeigt die erhaltenen ToF-SIMS-Bilder, bei denen die Verteilungen bestimmter Massenpeaks auf der Oberfläche verdeutlicht sind.

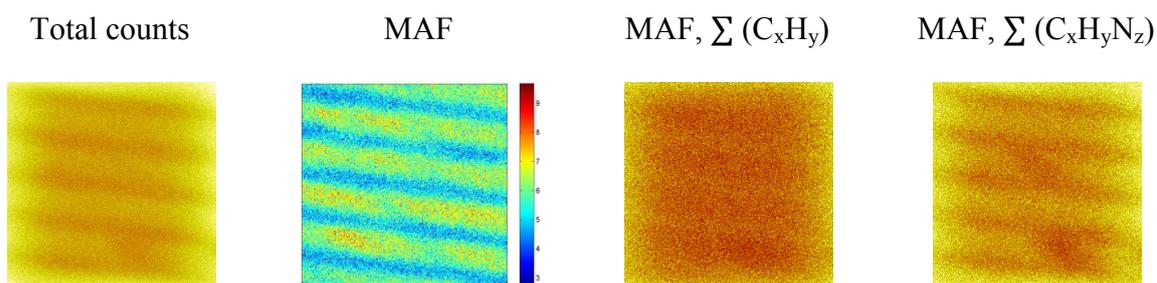


Abbildung 37: ToF-SIMS-Bilder von Submonolagen der diamagnetischen Subphthalocyanine **2b** auf magnetisch strukturierten Substraten mit entgegengesetzt magnetisierten Domänen der Größe 6.5 bzw. 3.5 μm . Die Bilder zeigen Ausschnitte von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ mit 256×256 Pixeln und wurden mit Bi_3^{2+} -Primärionen erhalten. In hellerem Kontrast sind die Orte dargestellt, die eine höhere Konzentration des jeweils detektierten Fragments enthalten. Gezeigt sind die Summe aller detektierten Ionen (Total counts), der mit MAF verstärkte Bildkontrast der Verteilung der Moleküle **2b** sowie der Anteil an C_xH_y - bzw. $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ -Fragmenten daran. Bei der MAF-Analyse sind die separierten Peaks bei vermindertem Auftreten auf der Oberfläche in blauem Kontrast und bei verstärktem Auftreten in gelb / rot / braunem Kontrast dargestellt. In allen Fällen handelt es sich um positive Ionen, die massenspektrometrisch detektiert wurden.

Schon die Summe aller massenspektrometrisch erfassten Ionen zeigt Streifen. Mit der MAF-Analyse zeigen sich eindeutig Streifen, die von den Subphthalocyaninen stammen. Die dafür separierten Peaks sind in dem Bild bei verstärktem Auftreten auf der Oberfläche in Gelb oder Rot dargestellt und die 15 Peaks, die am stärksten zu dieser Kontrastbildung beitragen, sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Peakzuordnung zu den Molekülen wurde mit Referenzproben, die entweder gar keine Moleküle oder Monolagen der Subphthalocyanine enthielten, überprüft. Mit blauem Kontrast sind in dem MAF-Bild bei erhöhtem Auftreten die anderen separierten Peaks, die v. a. von kleinen Kohlenwasserstoffen und Metallionen stammen, dargestellt. Sowohl Bilder für positive als auch negative Ionen zeigen ein Streifenmuster. Es wurden auch Streifen bei der Detektion von Verunreinigungen wie Salzen (z. B. detektierte Mn^+ , Na^+ - und

3. Ergebnisse und Diskussion

Ca²⁺-Ionen) festgestellt. Das Auftreten dieser Streifen ist nicht klar, kann aber auch eine Folge des Helium-Ionenbeschusses sein. Mögliche Verunreinigungen oder Atome aus den magnetischen Schichten könnten an die Oberfläche gelangt und in beschossenen und unbeschossenen Bereichen eine andere Verteilung oder Bindungssituation und damit Ionisierungswahrscheinlichkeit haben.

Tabelle 3: Liste der 15 wichtigsten zu der MAF-Analyse beitragenden Peaks mit detektierter Masse (in g/mol). Alle Ionen sind einfach positiv geladen.

Ion	Masse	Ion	Masse	Ion	Masse
K ⁺	38.9657	C ₂ H ₄ N ⁺	42.03635	SiC ₃ H ₉ ⁺	73.06805
Na ⁺	22.99175	C ₃ H ₆ N ⁺	56.05974	C ₆ H ₁₅ N ⁺	101.117
Mn ⁺	54.94236	C ₂ H ₃ O ⁺	43.02105	C ₇ H ₁₁ N ⁺	109.0869
C ₈ H ₁₅ N ⁺	125.1219	C ₈ H ₁₃ N ⁺	123.1093	C ₈ H ₁₇ N ⁺	127.138
C ₃ H ₈ N ⁺	58.07146	C ₈ H ₁₄ N ⁺	124.1159	SiC ₆ H ₁₅ O ₂ ⁺	147.0867

Dieses Ergebnis zeigt erstmals, dass sich die diamagnetischen Moleküle durch das inhomogene magnetische Streufeld über der Oberfläche nur in bestimmten Bereichen der Probe anordnen. Dabei ist es nicht so, dass die Subphthalocyanine **2b** ausschließlich in bestimmten Regionen binden und in anderen gar nicht. Vielmehr zeigen die Bilder eine Modulation der Verteilung der Moleküle. In bestimmten Bereichen binden mehr Moleküle als in anderen. Die Bilder in Abbildung 37 zeigen Ausschnitte von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ Größe. In Anbetracht der Größe der Domänen befinden sich innerhalb von $50 \mu\text{m}$ zehn magnetische Domänen und auch zehn Domänengrenzen. Würden sich die Subphthalocyanine vermehrt an den Domänengrenzen anlagern, so sollten zehn statt nur fünf Streifen der Moleküle zu sehen sein. Daraus lässt sich vermuten, dass die diamagnetischen Moleküle aus dem inhomogenen Magnetfeld heraus gedrängt werden und in Bereichen geringer Magnetfeldliniendichte binden. Da nicht zehn Streifen zu sehen sind, können die Moleküle auch nicht in jeder Domäne gebunden haben, sondern nur in jeder zweiten. Die fünf Linien mit Subphthalocyaninen sind breit verglichen mit den Streifen des Substrats, die mit weniger Molekülen bedeckt sind. Vermutlich sammeln sich mehr Moleküle in den größeren magnetischen Domänen. Hier sind die Streufelder am geringsten, was die Adsorption diamagnetischer Moleküle begünstigt. Das Auftreten von fünf

Streifen mit erhöhter Dichte an Subphthalocyaninen kann im Prinzip auch durch eine Bindung an Domänengrenzen erklärt werden, wenn die Moleküle über zwei Domänengrenzen – über die schmalere Domäne hinweg – binden und von den größeren Domänen voneinander separiert sind. Diese Möglichkeit ist aufgrund der diamagnetischen Eigenschaften jedoch sehr unwahrscheinlich. Einen weiteren Hinweis auf eine bevorzugte Bindung in den breiteren Domänen liefern auch die weiter unten diskutierten X-PEEM-Messungen.

Die ToF-SIMS-Messungen zeigen, dass sich die diamagnetischen Subphthalocyanine tatsächlich in Streifen auf entsprechend magnetisch strukturierten Substraten anlagern lassen und von einem inhomogenen Magnetfeld bei ihrem Selbstassemblierungsprozess beeinflusst werden. Mit Substraten der gleichen Domänenbreite wurden die im folgenden Kapitel beschriebenen X-PEEM-Messungen durchgeführt.

3.2.5.2 Nachweis magnetisch strukturierter Submonolagen mit X-PEEM

Der große Vorteil von X-PEEM für diese Arbeit ist, dass neben der chemischen auch die magnetische Struktur der Probe abgebildet und diese beiden Informationen direkt übereinander gelegt werden können. Es wurde wie bei den ToF-SIMS-Messungen ein Substrat mit Domänen entgegengesetzter Magnetisierung im Abstand von ca. 5 μm verwendet. Die magnetischen Domänen waren wieder ungleich groß mit ca. 6.5 und 3.5 μm . Um eine Submonolage herzustellen, wurde das Substrat für 1 Minute in eine 10 μM Lösung von **2b** gelegt und anschließend für 12 h in reines DCM. Die Moleküle sind tatsächlich nicht homogen auf der Oberfläche verteilt, und in Abbildung 38 ist zu sehen, dass die Moleküle in Streifen auf dem Substrat binden. In dem oberen Bild ist die Elektronenausbeute der π^* Emission (284.6 bis 285.5 eV) der Kohlenstoff *K*-Kante orts aufgelöst dargestellt.

Die unterliegende Magnetisierung wird durch die Photoemission mit rechts bzw. links zirkular polarisiertem Licht an der Eisen *L*-Kante deutlich. Dazu wird die Magnetisierung von Eisenatomen der ferromagnetischen Schicht des Substrats ausgenutzt. Zunächst wird die Photoelektronenausbeute bei dieser Resonanz mit links zirkular polarisiertem Licht bestimmt und ist in Abbildung 38 in der Mitte veranschaulicht. Um den magnetischen Ursprung zu beweisen, kann die Helizität der Röntgenstrahlen umgedreht werden.^[152b] Rechts zirkular polarisier-

3. Ergebnisse und Diskussion

tes Licht erzeugt Photoelektronen unterschiedlicher Intensität bei ferromagnetischen Materialien im Vergleich zu links zirkular polarisiertem Licht. Da der topografische Kontrast nicht von der Helizität abhängt, sind die Unterschiede in den beiden Spektren rein magnetischen Ursprungs.^[152b]

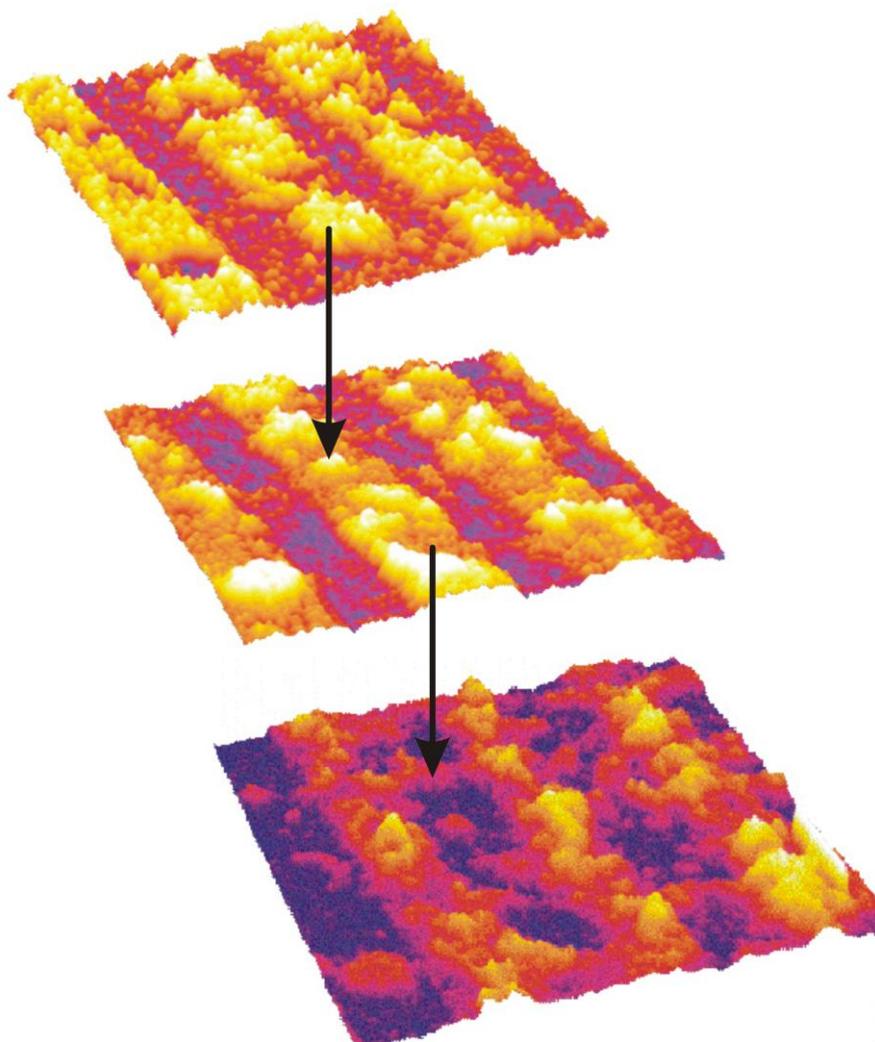


Abbildung 38: Die unterschiedliche Elektronenausbeute der π^* Emission der Kohlenstoff K -Kante zeigt die verstärkte Adsorption der Subphthalocyanine **2b** in den mit hellerem Kontrast dargestellten Streifen (oben). Mit links (Mitte) bzw. rechts (unten) zirkular polarisiertem Licht werden je nach Magnetisierungsrichtung an der Eisen L -Kante jeweils entgegengesetzt starke Elektronenausbeuten erzielt, wodurch die unterliegende ferromagnetische Struktur gezeigt und der chemischen Struktur direkt zugeordnet werden kann. Es sind Ausschnitte der Probe von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ gezeigt. Die Pfeile zeigen die Regionen exakt gleicher Position der Probe.

Die X-PEEM-Analyse zeigt eindeutig, dass sich die Subphthalocyanine **2b** nicht an den Domänengrenzen, sondern in den Domänen ansammeln. Jedoch binden sie nicht in jeder magnetischen Domäne, sondern nur verstärkt in den größeren Domänen. In dem 30 μm Abschnitt des Substrats befinden sich sechs magnetische Domänen. Es sind aber nur drei Streifen erhöhter Subphthalocyanindichte vorhanden. In den größeren Domänen sind die magnetischen Streufelder kleiner und die diamagnetischen Verbindungen könnten bevorzugt in den Regionen der geringsten Magnetfeldliniendichte binden. Die Argumentation ist hier die gleiche wie bei der ToF-SIMS-Analyse. Beide Messungen zeigen, dass die Moleküle bevorzugt in den Regionen der geringsten magnetischen Streufeldgradienten und damit in den größeren Domänen binden.

Mit NEXAFS Imaging werden größere magnetische Domänen untersucht und der Unterschied in der Breite der Domänen ist vernachlässigbar. Diese Untersuchungsmethode kann also weiteren Aufschluss über die ortsaufgelöste Ansammlung der diamagnetischen Moleküle geben und die Analyse wird im nächsten Kapitel beschrieben.

3.2.5.3 Nachweis magnetisch strukturierter Submonolagen mit NEXAFS Imaging

NEXAFS Imaging ist eine aktuelle Variante der NEXAFS-Spektroskopie, bei der – analog der Vorgehensweise bei ToF-SIMS – eine Probenoberfläche abgebildet wird und jeder Bildpixel ein NEXAFS-Spektrum enthält. Für jede Energie kann dann ein Bild erstellt werden, das ortsaufgelöst die Intensität der jeweiligen Resonanz angibt.

Die Auflösung bei diesem Verfahren ist gegenwärtig $\sim 50 \mu\text{m}$, daher wurden Substrate mit größeren magnetischen Domänen verwendet. Die magnetische Struktur besteht ebenfalls aus Streifen, deren Domänen entgegengesetzter Magnetisierung in vier verschiedenen Bereichen des Substrats eine Breite von 400, 200 und 100 μm haben. Bei diesen größeren magnetischen Strukturen sind die Unterschiede in der Breite der entgegengesetzt magnetisierten Bereiche vernachlässigbar. Nachdem das Einlegen der Substrate für 1 Minute in eine 1 μM Lösung von **2b** die besten Ergebnisse bei den ToF-SIMS-Messungen erbracht hat, wurden diese Bedingungen auch bei der Präparation der Submonolage für NEXAFS Imaging verwendet. Abbil-

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 39 zeigt das NEXAFS Kohlenstoff K -Kanten Spektrum, das über die gesamte Probe gemittelt wurde und Abbildung 40 das NEXAFS-Bild der π^* Resonanz.

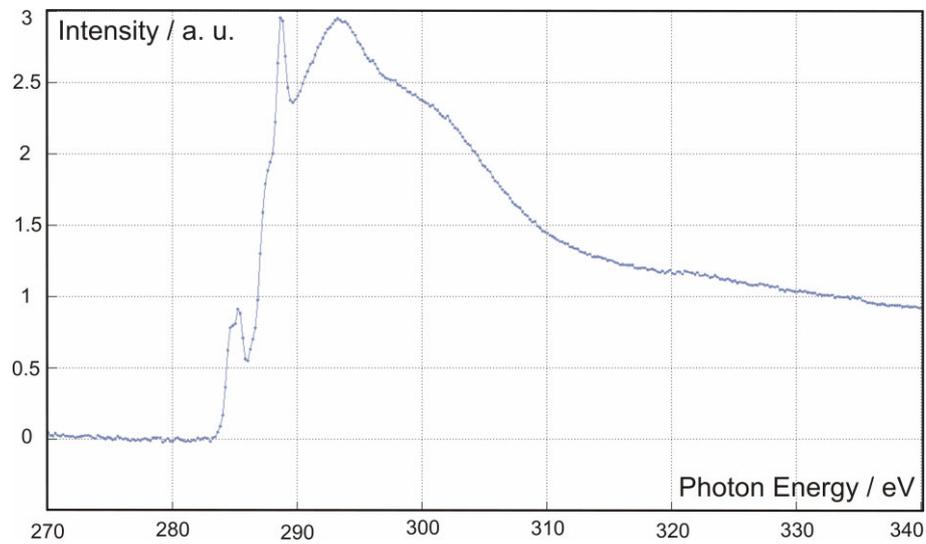


Abbildung 39: NEXAFS Kohlenstoff K -Kanten Spektrum, gemittelt über die gesamte Probe.

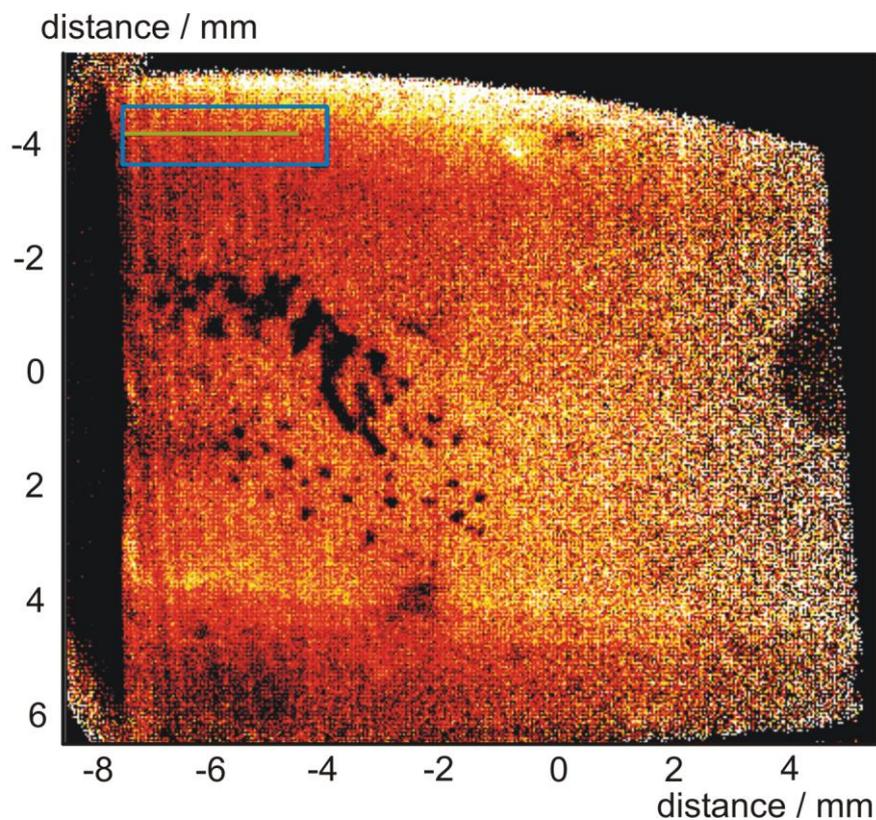


Abbildung 40: NEXAFS-Bild der π^* Resonanz eines Ausschnitts der Probe von ca. $13 \times 11 \text{ mm}^2$. Eine erhöhte Intensität der π^* Resonanz ist mit hellerem Kontrast dargestellt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Das über die gesamte Probe gemittelte Spektrum zeigt alle für die Adsorbatmoleküle **2b** erwarteten Signale, nämlich die π^* , R^* und σ^* Resonanzen bei ca. 285, 287 bzw. 295 eV. Im NEXAFS-Bild der π^* Resonanz sind Streifen zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass auch hier die Subphthalocyanine **2b** nicht überall gleich auf der Oberfläche verteilt sind. Links sind in dem Bild breite Streifen zu sehen und rechts schmalere, die nicht mehr gut aufgelöst sind. Dies ist vermutlich der unterschiedlichen Breite der magnetischen Domänen von 400, 200 und 100 μm zuzuschreiben. Die Linien in den Bereichen der 400 μm breiten Domänen sind gut auszumachen. Das NEXAFS-Signal kann senkrecht zu den Streifen für verschiedene Resonanzenergien ermittelt werden. Diese Werte entlang der in Abbildung 40 eingezeichneten Linie sind in Abbildung 41 für eine Photonenenergie von 285 eV über die Distanz aufgetragen. Mit der π^* Resonanzenergie gibt das gezeigte NEXAFS-Signal damit die Verteilung der Subphthalocyanine auf der Oberfläche wieder.

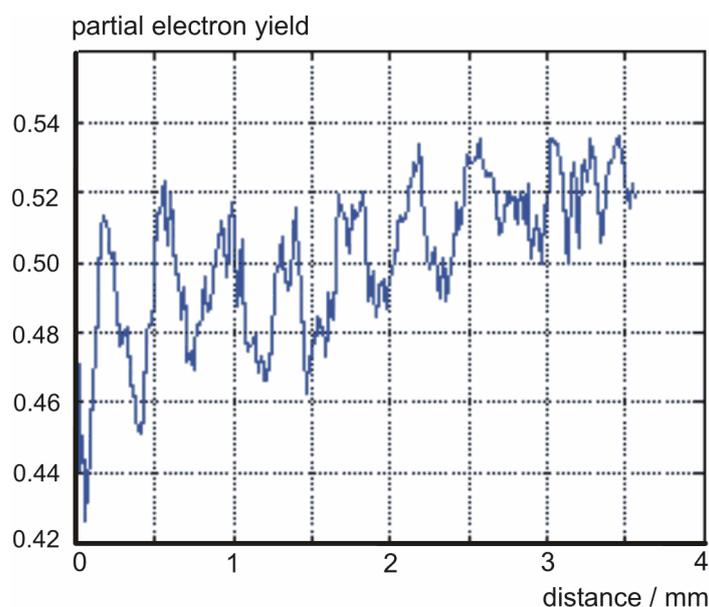


Abbildung 41: Partielle Elektronenausbeute bei 285 eV entlang einer Linie senkrecht zu den detektierten Streifen. Es wurden nur Elektronen mit einer kinetischen Energie über 150 eV gemessen und dadurch das Hintergrundsignal unterdrückt.

Innerhalb von 2 mm des Substrats befinden sich bei den 400 μm Streifen fünf magnetische Domänen und fünf Domänengrenzen. Die partielle Elektronenausbeute zeigt innerhalb von 2 mm auch jeweils fünf Bereiche, in denen mehr Moleküle gebunden haben als in den Zwischenbereichen. Dies lässt darauf schließen, dass die Subphthalocyanine entweder innerhalb

der Domänen oder an den Domänengrenzen bevorzugt adsorbiert haben. Mit NEXAFS Imaging oder NEXAFS-Spektroskopie ist kein Vergleich dieser Regionen mit der unterliegenden magnetischen Struktur möglich. Zusammen mit der Analyse mit X-PEEM, die zeigt, dass die Subphthalocyanine **2b** nicht an den Domänengrenzen, sondern in den Domänen binden, lässt sich also vermuten, dass die diamagnetischen Moleküle hier innerhalb der Domänen bevorzugt adsorbieren.

3.2.5.4 Zusammenfassung der Adsorption diamagnetischer Subphthalocyanine auf magnetisch strukturierten Substraten

Die Analyse der gebildeten Submonolagen mit ToF-SIMS, NEXAFS Imaging und X-PEEM deutet mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass die diamagnetischen Subphthalocyanine **2b** bei der Selbstassemblierung aus einem inhomogenen Magnetfeld heraus gedrängt werden und vermehrt in den Bereichen der kleinsten magnetischen Streufeldgradienten binden. Noch besser lässt sich die Anordnung der Moleküle vermutlich interpretieren, wenn die Ergebnisse der Untersuchung der Adsorption der paramagnetischen Subphthalocyanine **37b** auf magnetisch strukturierten Substraten vorliegen. Die Erwartung dabei ist, dass die paramagnetischen Moleküle das entgegengesetzte Verhalten zeigen und dann bevorzugt an den Domänengrenzen adsorbieren. Es ist erstmals gelungen, zu zeigen, dass Moleküle bei der Adsorption auf Oberflächen von einem inhomogenen Magnetfeld überhaupt beeinflusst werden können und bevorzugt in Bereichen bestimmter Magnetfeldliniendichte binden. Diamagnetische Moleküle binden sehr wahrscheinlich in Bereichen geringer Magnetfeldliniendichte und verhalten sich damit genauso wie makroskopische Diamagnete in einem inhomogenen Magnetfeld.

Bei 400 μm breiten Domänen binden die Subphthalocyanine **2b** in allen magnetischen Domänen und bei abwechselnd 6.5 und 3.5 μm breiten Domänen nur in den größeren Domänen mit den geringeren Streufeldgradienten. Diese Charakteristik könnte von der Konzentration der Lösung der Adsorbatmoleküle und der Einlegzeit des Substrats bei dem Selbstassemblierungsprozess abhängen. Weiterhin ließe sich untersuchen, wie weit man die Domänen vergrößern oder angleichen müsste, bis die diamagnetischen Moleküle in allen Domänen binden.

4. Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von kommerziellen Anbietern erworben und wie erhalten eingesetzt. Falls entsprechend angegeben, wurden die für diese Arbeit verwendeten Lösungsmittel vor ihrer Verwendung absolutiert. Dies geschah im Falle von THF, Dichlormethan, Diethylether sowie Toluol mittels Destillation über Natrium bzw. Natrium/Kalium-Legierungen oder Calciumhydrid. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre bis zur Verwendung gelagert.

Die Arbeiten wurden mit Standard-Schlenktechniken und mit Stickstoff-Schutzgas der Güte 5.0 durchgeführt. Besonders sensible Arbeiten wurden in einer Glove-Box UniLab 2000 mit integrierter Gasreinigung der Firma M. Braun unter Argon-Atmosphäre (Argon 5.0) durchgeführt.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Aluminium-DC-Platten (60 F₂₅₄ Kieselgel) von Merck durchgeführt. Zur Detektion wurde UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm verwendet. Für die Säulenchromatografie wurde Kieselgel der Korngröße 0.04 bis 0.063 mm verwendet.

Die Kernresonanzspektren wurden in CDCl₃- bzw. THF-d₈-Lösungen mit Varian Unity INOVA 400 und 500 MHz-Spektrometern aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als interner Standard wurden die Signale der im deuterierten Lösungsmittel vorhandenen, nicht vollständig deuterierten Moleküle verwendet. Alle Spektren wurden auf die jeweiligen Lösungsmittelsignale relativ zu Tetramethylsilan = 0 ppm referenziert.

Die MALDI-Massenspektren wurden mit einem BiFlex IV der Firma Bruker Daltonics aufgenommen. Die Ionisation erfolgte mit einem 337 nm Stickstoff-Laser bei 3 ns Pulsdauer. Als Matrix wurde DCTB (2-[(2*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt). ESI-Massenspektren wurden auf einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer Finnigan LCQ Deca der Firma ThermoQuest aufgenommen. ESI- und APCI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan LCQ Deca Spektrometer der Firma ThermoQuest gemessen. Die Datenerfassung und Steuerung wurde anhand eines Personalcomputers unter Windows 2000 (Microsoft Corp., USA) mit der Steuerungs- und Datenanalysesoftware Xcalibur (Version 1.3, ThermoQuest) durchgeführt. ESI-Exakte Massenbestimmungen wur-

den auf dem Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltonics unter Verwendung einer ApolloTM "Ion Funnel" ESI-Ionenquelle vorgenommen. Die Massenkali-
brierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Natriumformiat-Clustern oder mittels
ESI-Tune-Mix-Standard (Agilent, Waldbronn, D). Datenaufnahme und -auswertung erfolgten
anhand eines Personalcomputers unter Windows XP (Microsoft Corp., USA) mit der Steue-
rungssoftware Compass (Version 1.1). LC-ESI-Massenspektren wurden auf dem Triple-
Quadrupol Massenspektrometer mit linearer Ionenfalle Q-Trap 4000 von Applied Biosystems,
MDS SCIEX unter Verwendung einer On-line Nano-ESI-Quelle aufgenommen. Zur Proben-
auftrennung wurde der Nanosprayeinlass mit einer Nano-LC UltiMate 2000 von LC Packings,
Dionex gekoppelt. Datenaufnahme und -auswertung wurden anhand eines Personalcomputers
unter Windows XP (Microsoft Corp., USA) mit der Steuerungssoftware Analyst (Version
1.4.1) sowie Chromeleon (Version 6.6) durchgeführt.

Die UV/Vis-Spektren wurden in Dichlormethanlösungen mit einem Lambda 40 UV/Vis-
Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Bei der Auswertesoftware handelte es
sich um UV win lab 3.0 und Grams32 von Galactic Software.

Die IR-Spektren der Feststoffe wurden entweder mit einem Bio-RAD FTS-40A Spektrometer
in Totalreflexion (ATR) oder mit einem Bruker Alpha T Spektrometer mit KBr-Presslingen
erhalten. Als Auswertesoftware wurde Opus 6.5 verwendet. Die FIR-Spektren wurden mit ei-
nem FT-Spektrometer IFS-66 der Firma Bruker registriert. Der Messbereich lag bei 80 bis
550 cm^{-1} , die Auflösung bei 0.7 cm^{-1} und die Wellenzahlgenauigkeit bei 0.01 cm^{-1} . Zur Pro-
benaufbereitung wurde die feste Probe in Apiezonfett verrieben und in Transmission auf
Polyethylenfolie vermessen.

Die Ramanspektren wurden auf einem XY-Vielkanal-Ramanspektrometer mit Dreifachmono-
chromator und Diodenarray-Detektor der Firma Dilor aufgenommen. Die Anregungswellen-
länge betrug 647.1 nm, der Messbereich lag bei 0 bis 7500 cm^{-1} , die Auflösung bei 1 cm^{-1} und
die Wellenzahlgenauigkeit bei 1 cm^{-1} . Alternativ wurden die Ramanspektren auch mit einem
NIR-FT-Spektrometer IFS-66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker registriert. Die An-
regungswellenlänge betrug 1064 nm, der Messbereich lag bei 100 bis 3000 cm^{-1} , die Auflö-
sung bei 2 cm^{-1} und die Wellenzahlgenauigkeit bei 0.1 cm^{-1} .

Für die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurde jeweils ein Kristall auf einen Glasfaden ge-
klebt und alle Intensitätsmessungen wurden jeweils an dieser einen Probe durchgeführt. Für
die Datensammlung mit Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) wurde ein Stoe IPDS2 Diffrakto-
meter mit einem 2-Kreis-Goniometer und einem Flächendetektor verwendet. An allen Daten-

sätzen wurde eine Absorptionskorrektur (Integration) sowie eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt.^[206] Das Startmodell wurde über direkte Methoden ermittelt und anschließend nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[207] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourieranalysen lokalisiert und mit anisotropen Auslenkungsparametern in das Modell aufgenommen. Lediglich bei **3a** waren aufgrund des geringen Daten/Parameter-Verhältnisses einige der Kohlenstoffatome der Thioethersubstituenten nur isotrop verfeinerbar. Wasserstoffatome wurden in ihren berechneten Positionen mit den 1.2fachen isotropen Auslenkungsparametern ihrer Bindungspartner in das Modell integriert. Alle Abbildungen wurden mit ORTEP-3 win angefertigt und zeigen, so nicht anders angegeben, die Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, außer den Wasserstoffatomen, die als Kugeln von willkürlicher Größe gezeigt sind.^[208]

Die Elementaranalysen wurden im Institut für thermisches Energiemanagement der Universität Kassel durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur M-565 von Büchi ermittelt.

SQUID-Messungen erfolgten an einem MPMS5-SQUID-Magnetometer von Quantum Design bei Magnetfeldern von 1000 bis 5000 Oe.

4.1 Synthese der verwendeten Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden analog den literaturbekannten Vorschriften dargestellt und die spektroskopischen Daten waren in Übereinstimmung mit den publizierten Werten:

Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-octylthio)subphthalocyaninato]bor(III) **(2a)**,^[40]

Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III) **(3a)**,^[12d]

Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-dodecylthio)phthalocyaninato]terbium(III) **(3b)**,^[12d] 2-(4-Bromphenoxy)-tetrahydropyran **(21)**,^[173b] Trimethyl-[4-(tetrahydropyran-2-yloxy)-phenyl-

ethinyl]-silan (**22**),^[173b] 2-(4-Ethinylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**),^[173b] 5'-Brom[1,1';3',1'']-terphenyl (**27**)^[176] und Bernsteinsäuremono-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester (**33**).^[184]

Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]bor(III) (**2b**) wurde erstmals nach der verbesserten Synthesemethode von TORRES *et al.*^[40] in 52 % Ausbeute dargestellt und die spektroskopischen Daten entsprachen den publizierten Werten.^[45a]

Bei **28**, **29-H**, **30a**, **30b** und **44** stimmen die Elementaranalysen nicht gut mit den berechneten Werten überein. Durch die Säulenchromatografie mit nicht absolutierten Lösungsmitteln sind die erhaltenen Produkte nicht ganz wasserfrei und die Elementaranalysen von **30a**, **30b** und **44** wurden entsprechend korrigiert. Bei **44** ist das enthaltene Wasser im NMR-Spektrum zu erkennen, kann bei **30a** und **30b** durch die Signale der Thioalkylsubstituenten jedoch nicht eindeutig belegt werden.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels von Dichlormethanlösungen konnten Einkristalle erhalten und die Kristallstrukturen von Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]terbium(III) (**3a**), 2-(4-Ethinylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**), 2-[4-(4-Ethinyl-phenylethinyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (**26**), 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethinyl-phenylethinyl)-phenol (**29-H**) bestimmt werden. Die jeweiligen Messparameter und Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang hinzugefügt.

4.1.1 4,5-Dichlorphthalimid (**15**)

Die Darstellung von 4,5-Dichlorphthalimid (**15**) erfolgte in Anlehnung an die Synthesevorschrift für 4,5-Bis[*m*-(trifluormethyl)phenyl]phthalimid.^[155]

4.793 g (20.39 mmol) 4,5-Dichlorphthalsäure (**14**) wurden in 30 ml Formamid 2 h bei einer Ölbadtemperatur von 200 °C gerührt. Beim Abkühlen fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde in 30 ml dest. Wasser 1 h gerührt und abfiltriert. Nach Trocknen im Vakuum wurden 3.880 g (17.96 mmol, 88 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

4.1.2 4,5-Dichlorphthalodiamid (**16**) und 4,5-Dichlorphthalodinitril (**17**)

4.000 g (18.52 mmol) 4,5-Dichlorphthalimid (**15**) wurden mit 100 ml wässriger NH₃-Lösung (33 %) versetzt und 4 h bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum wurde das Zwischenprodukt in 50 ml DMF gelöst und bei 0 °C wurden unter Schutzgasatmosphäre 20 ml Thionylchlorid zugetropft. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt, vorsichtig zu ca. 300 g Eis gegeben und 1 h gerührt. Nach Abfiltrieren wurde der ausgefallene Feststoff im Vakuum getrocknet und mit einer Extraktionssäule (SiO₂, CHCl₃) gereinigt. Zur Erhöhung der Reinheit kann aus Methanol umkristallisiert werden. Es wurden 2.120 g (10.76 mmol, 58 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

4.1.3 4,5-Bis(*n*-octylthio)phthalodinitril (**18a**) und 4,5-Bis(*n*-dodecylthio)-phthalodinitril (**18b**)

1.598 g (8.11 mmol) 4,5-Dichlorphthalodinitril (**17**) wurden in 30 ml DMSO gelöst und mit 2.95 ml (16.98 mmol) 1-Octanthiol, 7 g Kaliumcarbonat und 16 mg (0.16 mmol, 1 mol%) Kupfer(I)-chlorid versetzt. Der Reaktionsansatz wurde 18 h bei RT gerührt und anschließend zu 200 ml Eis-Wasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 200 ml dest. Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 3:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurden 1.931 g (4.63 mmol, 57 %) 4,5-Bis(*n*-octylthio)phthalodinitril (**18a**) erhalten.

In der gleichen Art und Weise wurden mit 4.281 g (21.73 mmol) 4,5-Dichlorphthalodinitril (**17**), 11.0 ml (45.87 mmol) 1-Dodecanthiol, 15 g Kaliumcarbonat und 45 mg (0.46 mmol, 1 mol%) Kupfer(I)-chlorid 8.911 g (16.85 mmol, 78 %) 4,5-Bis(*n*-dodecylthio)phthalodinitril (**18b**) erhalten.

Die spektroskopischen Daten der Produkte waren in Übereinstimmung mit den publizierten Werten für 4,5-Bis(*n*-octylthio)phthalodinitril (**18a**)^[12a, 12c, 46b, 157d, 157f] und 4,5-Bis(*n*-dodecylthio)phthalodinitril (**18b**).^[12d, 157a]

4.1.4 Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]-mangan(III) (1a)

0.822 g (1.97 mmol) 4,5-Bis(octylthio)phthalodinitril (**18a**) und 0.135 g (0.68 mmol) Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und unter Schutzgasatmosphäre mit 15 ml 1-Pentanol und 0.35 ml (2.34 mmol) DBU (**6**) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C gerührt, mit 30 ml Dichlormethan in einen Rundkolben überführt und mit 30 ml Methanol versetzt. Um das Dichlormethan vollständig destillativ zu entfernen, wurde der Druck bei 50 °C kontinuierlich bis auf 400 mbar abgesenkt. Nach Abfiltrieren und Waschen des Filterkuchens mit 50 ml Methanol wurde das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit Chloroform / Methanol 20:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel wurden 0.636 g (0.36 mmol, 73 %) eines rotbraunen, flüssigkristallinen Feststoffes erhalten.

MS / MALDI (+): 1721 (26) [M - Cl]⁺, 1757 (100) [M]⁺

HRMS/MALDI (+): $m/z = 1719.8655$ [M - Cl]⁺, berechnet für [C₉₆H₁₄₄MnN₈S₈] 1719.8660

IR [(KBr) ν_{\max} / cm⁻¹]: 2954 (s, C-H), 2924 (s, C-H), 2853 (s, C-H), 1591 (m), 1459 (m), 1415 (s), 1377 (s), 1326 (s), 1072 (s), 959 (m), 780 (m), 742 (m).

FIR [ν_{\max} /cm⁻¹]: 514, 425, 371, 284 (Mn-Cl).

Raman [ν_{\max} /cm⁻¹]: 1563, 1522, 1440, 1315, 1173, 1080, 1050, 979, 866, 821, 751, 517, 340, 284, 240, 233.

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ})]: 286 (5.1), 470 (4.9), 529 (4.9), 767 (5.2).

R_f -Wert: 0.99 (CHCl₃ / CH₃OH 20:1)

CHNS: C 65.81 % (ber. 65.62 %), H 8.11 % (ber. 8.26 %), N 6.34 % (ber. 6.38 %), S 14.53 % (ber. 14.60 %)

4.1.5 Chlorido[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-dodecylthio)phthalocyaninato]mangan(III) (1b)

0.987 g (1.87 mmol) 4,5-Bis(dodecylthio)phthalodinitril (**18b**) und 0.103 g (0.52 mmol) Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und unter Schutzgasatmosphäre mit 15 ml 1-Pentanol und 0.35 ml (2.34 mmol) DBU (**6**) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C gerührt, mit 30 ml Dichlormethan in einen Rundkolben überführt und mit 30 ml Methanol versetzt. Um das Dichlormethan vollständig destillativ zu entfernen, wurde der Druck bei 50 °C kontinuierlich bis auf 400 mbar abgesenkt. Nach Abfiltrieren und Waschen des Filterkuchens mit 50 ml Methanol wurde das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit Chloroform / Methanol 20:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel wurden 0.869 g (0.39 mmol, 84 %) eines rotbraunen, flüssigkristallinen Feststoffes erhalten.

MS / MALDI (+): 2170 (71) [M - Cl]⁺, 2205 (100) [M]⁺

HRMS/MALDI (+): $m/z = 2203.3310$ [M]⁺, berechnet für [C₁₂₈H₂₀₈ClMnN₈S₈] 2203.3351

IR [(KBr) ν_{\max} / cm⁻¹]: 2922 (s, C-H), 2851 (s, C-H), 1589 (m), 1465 (m), 1415 (s), 1377 (s), 1327 (s), 1072 (s), 959 (m), 781 (m), 742 (m).

FIR [ν_{\max} /cm⁻¹]: 515, 426, 371, 281 (Mn-Cl).

Raman [ν_{\max} /cm⁻¹]: 1521, 1291, 1186, 1171, 1155, 556, 512, 284, 230, 215.

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ})]: 287 (5.0), 470 (4.9), 530 (4.8), 767 (5.1).

R_f -Wert: 0.99 (CHCl₃ / CH₃OH 20:1)

CHN: C 69.88 % (ber. 69.69 %), H 9.59 % (ber. 9.50 %), N 5.00 % (ber. 5.08 %).

4.1.6 Trimethyl- $\{4-[4-(\text{tetrahydropyran-2-yloxy})\text{-phenylethynyl}]\text{-phenylethynyl}\}$ -silan (**25**)

0.203 g (1.00 mmol) 2-(4-Ethynylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**), 0.252 g (0.10 mmol) (4-Bromphenylethynyl)-trimethylsilan (**24**), 32 mg (0.05 mmol, 5.4 mol%) Dichlorido-1,3-bis(diphenylphosphino)propan-palladium(II), 9 mg (0.03 mmol, 5.4 mol%) Triphenylphosphin und 13 mg (0.07 mmol, 3.4 mol%) Kupfer(I)-iodid wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und mit 10 ml abs. Dioxan sowie 5 ml abs. Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 65 h bei einer Ölbadtemperatur von 75 °C gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.258 g (0.69 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.25 (s, 9H, TMS), 1.58 - 2.05 (m, 6H, THP), 3.62 (m, 1H, THP), 3.88 (m, 1H, THP), 5.45 (t, 1H, OCHO, J = 3.1 Hz), 7.02 (d, 2H, Ar-H, J = 8.7 Hz), 7.44 (m, 6H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.08, 18.80, 25.27, 30.38, 62.21, 87.99, 91.57, 96.16, 96.37, 104.88, 116.02, 116.57, 122.64, 123.85, 131.37, 132.01, 133.14, 157.43.

MS / APCI (+): 303 (96) [M - TMS + H]⁺, 335 (100) [M - TMS + CH₃OH + H]⁺, 375 (80) [M + H]⁺

HRMS / ESI (+): m/z = 397.1594 [M + Na]⁺, berechnet für [C₂₄H₂₆NaO₂Si] 397.1600

IR [(KBr) ν_{max} / cm⁻¹]: 2952 (m, C-H), 2898 (w, C-H), 2876 (w, C-H), 2852 (w, C-H), 2212 (w, C≡C), 2152 (m, C≡CTMS), 1595 (m, C=C), 1512 (s), 1238 (s, C-O), 962 (s), 833 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{max} / nm (log ϵ_{λ}): 312 (4.9), 331 (4.9).

R_F-Wert: 0.54 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

Schmelzpunkt: 132 °C

CHN: C 77.24 % (ber. 76.96 %), H 7.10 % (ber. 7.00 %)

4.1.7 2-[4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (26)

1.332 g (3.56 mmol) Trimethyl- $\{4-[4-(\text{tetrahydropyran-2-yloxy})\text{-phenylethynyl}]\text{-phenylethynyl}\}$ -silan (**25**) wurden in 35 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. 1.417 g (4.49 mmol, 1.3 Äquiv.) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid Trihydrat in 25 ml THF wurden zu der Lösung gegeben und 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 ml dest. Wasser versetzt und die wässrige Phase 3-mal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3-mal mit je 40 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 1.007 g (3.33 mmol, 94 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 1.58 - 2.06 (m, 6H, THP), 3.16 (s, 1H, CCH), 3.62 (m, 1H, THP), 3.89 (m, 1H, THP), 5.45 (t, 1H, OCHO, $J = 3.2$ Hz), 7.03 (d, 2H, Ar-H, $J = 8.7$ Hz), 7.45 (m, 6H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 18.79, 25.27, 30.37, 62.20, 78.87, 83.51, 87.81, 91.67, 96.36, 115.95, 116.57, 121.60, 124.28, 131.45, 132.17, 133.16, 157.47.

MS / APCI (+): 303 (100) [M + H]⁺

HRMS / ESI (+): $m/z = 325.1199$ [M + Na]⁺, berechnet für [C₂₁H₁₈NaO₂] 325.1205

IR [(KBr) $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$]: 3279 (m, CC-H), 2938 (m, C-H), 2875 (w, C-H), 2849 (w, C-H), 2208 (m, C≡C), 2102 (w, C≡CH), 1595 (m, C=C), 1516 (s), 1242 (s, C-O), 956 (s), 830 (s).

UV/Vis [DCM, $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ (log ϵ_{λ}): 308 (4.8), 325 (4.8).

R_f -Wert: 0.48 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

Schmelzpunkt: 93 °C

CHN: C 83.44 % (ber. 83.42 %), H 6.26 % (ber. 6.00 %)

4.1.8 2-[4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (28)

0.513 g (1.70 mmol) 2-[4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (**26**), 0.495 g (1.60 mmol) 5'-Brom[1,1';3',1'']-terphenyl (**27**), 51 mg (0.09 mmol, 5.4 mol%) Dichlorido-1,3-bis(diphenylphosphino)propan-palladium(II), 37 mg (0.14 mmol, 8.8 mol%) Triphenylphosphin und 28 mg (0.15 mmol, 9.2 mol%) Kupfer(I)-iodid wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und mit 35 ml abs. THF sowie 10 ml abs. Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 116 h bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.473 g (0.89 mmol, 56 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 1.59 - 2.10 (m, 6H, THP), 3.64 (m, 1H, THP), 3.92 (m, 1H, THP), 5.47 (t, 1H, OCHO, J = 3.1 Hz), 7.07 (d, 2H, Ar-H, J = 8.9 Hz), 7.39 - 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.47 - 7.58 (m, 10H, Ar-H), 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.78 (d, 2H, Ar-H, J = 1.7 Hz), 7.80 (m, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 18.80, 25.28, 30.39, 62.21, 88.09, 89.57, 91.19, 91.64, 96.41, 116.09, 116.61, 122.73, 123.79, 124.14, 126.44, 127.38, 127.91, 129.03, 129.30, 131.57, 131.72, 133.16, 140.48, 142.19, 157.46.

MS / APCI (+): 531 (100) [M + H]⁺

HRMS / ESI (+): m/z = 531.2319 [M]⁺, berechnet für [C₃₉H₃₀O₂] 531.2324

IR [(Diamant - ATR) ν_{\max} / cm⁻¹]: 3061 (w, Ar-H), 3036 (w, Ar-H), 2945 (m, C-H), 2930 (m, C-H), 2852 (w, C-H), 2212 (w, C≡C), 1592 (m, C=C), 1513 (s), 1238 (s, C-O), 959 (s), 833 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ}): 262 (4.9), 269 (4.9), 329 (5.0).

R_F-Wert: 0.48 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

Schmelzpunkt: 161 °C

CHN: C 87.09 % (ber. 88.27 %), H 5.78 % (ber. 5.70 %)

4.1.9 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethinyl-phenylethinyl)-phenol (29-H)

0.372 g (0.70 mmol) 2-[4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethinyl-phenylethinyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (**28**) wurden in 32 ml THF und 25 ml Methanol gelöst und mit 0.105 g (0.55 mmol, 0.8 Äquiv.) *para*-Toluolsulfonsäure Hydrat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und 35 ml dest. Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde 3-mal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3-mal mit je 25 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 4:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.278 g (0.62 mmol, 89 %) eines ockerfarbenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 5.06 (s, 1H, OH), 6.83 (d, 2H, Ar-H, J = 8.8 Hz), 7.39 - 7.57 (m, 12H, Ar-H), 7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.76 (m, 2H, Ar-H), 7.79 (m, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 88.01, 89.54, 91.22, 91.41, 115.52, 115.71, 122.75, 123.67, 124.10, 126.46, 127.38, 127.92, 129.04, 129.30, 131.56, 131.74, 133.49, 140.45, 142.17, 155.98.

MS / APCI (-): 446 (100) [M - H]⁻

HRMS / ESI (-): *m/z* = 445.1587 [M - H]⁻, berechnet für [C₃₄H₂₁O] 445.1592

IR [(Diamant - ATR) *v*_{max} / cm⁻¹]: 3578 (w, O-H), 3534 (m, O-H), 3032 (w, Ar-H), 2955 (w, C-H), 2922 (m, C-H), 2852 (m, C-H), 2217 (w, C≡C), 1587 (m, C=C), 1517 (s), 1265 (m, O-H), 1173 (m, C-O), 834 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{max} / nm (log ε_λ): 262 (5.0), 269 (5.0), 328 (5.1).

*R*_F-Wert: 0.32 (Hexan / Ethylacetat 4:1)

Schmelzpunkt: 176 °C

CHN: C 90.00 % (ber. 91.45 %), H 5.47 % (ber. 4.97 %)

4.1.10 [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-octylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) (30a)

0.170 g (0.38 mmol) 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol (**29-H**) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit 0.0405 g (0.38 mmol) Lithiumdiisopropylamid und 10 ml abs. THF versetzt (Glove Box) und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde in 40 ml abs. Toluol gelöst und zu 0.124 g (0.01 mmol) Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-octylthio)subphthalocyaninato]bor(III) (**2a**) in einem Druckschlenkrohr gegeben. Die Reaktionslösung wurde 42 h bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C gerührt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulenchromato-grafisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.130 g (0.08 mmol, 79 %) eines rotvioletten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.89 (t, 18H, CH₃, J = 6.9 Hz), 1.26 - 1.44 (m, 48H, CH₂), 1.59 (m, 12H, SCCCH₂), 1.87 (m, 12H, SCCH₂), 3.25 (m, 12H, SCH₂), 5.45 (d, 2H, Ar-H, J = 8.7 Hz), 6.99 (d, 2H, Ar-H, J = 8.7 Hz), 7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 6H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (m, 1H, Ar-H), 8.59 (s, 6H, Subpc).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 14.23, 22.79, 28.60, 29.26, 29.32, 29.37, 31.96, 33.81, 88.17, 89.53, 91.16, 91.45, 116.06, 119.44, 119.69, 122.69, 123.67, 124.09, 126.35, 127.28, 127.79, 128.45, 128.92, 129.22, 131.45, 131.65, 132.75, 140.37, 140.71, 142.10, 150.74, 153.40.

MS / MALDI (+): 1705 (100) [M]⁺

HRMS / MALDI (+): *m/z* = 1704.8645 [M]⁺, berechnet für [C₁₀₆H₁₂₉BN₆OS₆] 1704.8600

IR [(KBr) ν_{max} / cm⁻¹]: 3058 (w, Ar-H), 3036 (w, Ar-H), 2955 (m, C-H), 2924 (s, C-H), 2852 (s, C-H), 2211 (w, C≡C), 1593 (m, C=C), 1515 (m), 1457 (m), 1418 (m), 1260 (s, C-O), 1079 (s), 1042 (s, B-O).

UV/Vis [DCM, λ_{max} / nm (log ε_λ)]: 263 (5.0), 269 (5.0), 307 (5.1), 385 (4.5), 408 (4.5), 598 (5.0).

R_F-Wert: 0.63 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

CHN (M · 4 H₂O): C 71.50 % (ber. 71.59 %), H 8.67 % (ber. 7.76 %), N 3.69 % (ber. 4.73 %)

4.1.11 [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-[4-(4-[1,1';3',1'']-terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenolato]bor(III) (30b)

0.137 g (0.31 mmol) 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol (**29-H**) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit 0.0336 g (0.31 mmol) Lithiumdiisopropylamid und 15 ml abs. THF versetzt (Glove Box) und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde in 30 ml abs. Toluol gelöst und zu 0.120 g (0.07 mmol) Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-dodecylthio)-sub-phthalocyaninato]bor(III) (**2b**) in einem Druckschlenkrohr gegeben. Die Reaktionslösung wurde 40 h bei einer Ölbadtemperatur von 140 °C gerührt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulen-chromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.115 g (0.06 mmol, 77 %) eines rotvioletten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.89 (t, 18H, CH₃, J = 6.9 Hz), 1.22 - 1.45 (m, 96H, CH₂), 1.60 (m, 12H, SCCCH₂), 1.88 (m, 12H, SCCH₂), 3.25 (m, 12H, SCH₂), 5.45 (d, 2H, Ar-H, J = 8.6 Hz), 6.99 (d, 2H, Ar-H, J = 8.6 Hz), 7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 6H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (m, 1H, Ar-H), 8.57 (s, 6H, Subpc).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 14.26, 22.84, 28.63, 29.31, 29.47, 29.51, 29.72, 29.80, 29.85, 32.07, 33.83, 88.18, 89.54, 91.17, 91.46, 116.07, 119.45, 119.64, 122.71, 123.68, 124.12, 126.36, 127.30, 127.81, 128.45, 128.94, 129.24, 131.46, 131.66, 132.76, 140.40, 140.73, 142.13, 150.72, 153.41.

MS / MALDI (+): 2042 (100) [M]⁺

HRMS / MALDI (+): m/z = 2041.2449 [M]⁺, berechnet für [C₁₃₀H₁₇₇BN₆OS₆] 2041.2401

IR [(KBr) ν_{\max} / cm⁻¹]: 3060 (w, Ar-H), 3037 (w, Ar-H), 2959 (m, C-H), 2923 (s, C-H), 2852 (s, C-H), 2211 (w, C≡C), 1594 (m, C=C), 1459 (m), 1418 (m), 1261 (m, C-O), 1081 (s), 1041 (s, B-O), 802 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ}): 262 (4.9), 269 (4.9), 293 (4.9), 598 (4.8).

R_f -Wert: 0.69 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

CHN (M · 3 H₂O): C 74.12 % (ber. 74.46 %), H 9.16 % (ber. 8.80 %), N 3.57 % (ber. 4.01 %)

4.1.12 [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-[4-hydroxyphenolato]bor(III) (35b)

0.135 g (0.08 mmol) Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-dodecylthio)-subphthalocyaninato]-bor(III) (**2b**) und 0.046 g (0.42 mmol, 5 Äquiv.) Hydrochinon (**34-H**) wurden in einem ausgeheizten Druckschlenkrohr mit 5 ml abs. Toluol versetzt und 17 h bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C gerührt. Nach Abkühlen und destillativer Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Mit Hexan / Ethylacetat 20:1 wurde die vorlaufende Bande eluiert und mit Hexan / Ethylacetat 9:1 schließlich das Produkt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.089 g (0.05 mmol, 63 %) eines rotvioletten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.88 (t, 18H, CH₃, J = 6.9 Hz), 1.20 - 1.39 (m, 96H, CH₂), 1.52 (m, 12H, SCCCH₂), 1.80 (m, 12H, SCCH₂), 3.15 (m, 12H, SCH₂), 5.38 (d, 2H, Ar-H, J = 8.8 Hz), 6.65 (d, 2H, Ar-H, J = 8.9 Hz), 8.53 (s, 6H, Subpc).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 14.26, 22.83, 28.53, 29.24, 29.42, 29.51, 29.68, 29.77, 29.79, 29.83, 32.06, 33.64, 115.66, 119.35, 119.60, 128.10, 140.81, 146.01, 150.83, 151.35.

MS / MALDI (+): 1705 (100) [M]⁺

HRMS / MALDI (+): m/z = 1705.1043 [M]⁺, berechnet für [C₁₀₂H₁₆₁BN₆O₂S₆] 1705.1098

IR [(KBr) ν_{\max} / cm⁻¹]: 3176 (w, OH), 2954 (m, C-H), 2923 (s, C-H), 2852 (s, C-H), 1597 (m, C=C), 1510 (m), 1463 (m), 1423 (m), 1264 (m), 1220 (m), 1082 (m), 1062 (s, B-O).

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ})]: 293 (5.0), 377 (4.6), 597 (4.9).

R_f -Wert: 0.38 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

4.1.13 [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-{4-[3-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)carbonyl]-propionyl-oxy]-phenolato}bor(III) (37b)

0.089 g (0.05 mmol) [2,3,9,10,16,17-Hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]-(4-hydroxyphenolato)bor(III) (**35b**), 0.017 g (0.06 mmol, 1.2 Äquiv.) Bernsteinsäuremono-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester (**33**) und 0.016 g (0.08 mmol, 1.5 Äquiv.) DCC wurden mit 5 ml abs. Dichlormethan versetzt und 0.003 g (0.03 mmol, 0.5 Äquiv.) DMAP in 1 ml abs. Dichlormethan bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei 0 °C und 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 10 ml dest. Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 4:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.088 g (0.05 mmol, 87 %) eines rotvioletten Feststoffes erhalten.

MS / MALDI (+): 1959 (100) [M]⁺

HRMS / MALDI (+): $m/z = 1959.2565$ [M]⁺, berechnet für [C₁₁₅H₁₈₁BN₇O₆S₆] 1959.2491

IR [(KBr) ν_{\max} / cm⁻¹]: 2924 (s, C–H), 2853 (s, C–H), 1740 (w, C=O), 1598 (m, C=C), 1461 (m), 1420 (m), 1180 (m), 1139 (m), 1081 (m), 1052 (s, B–O).

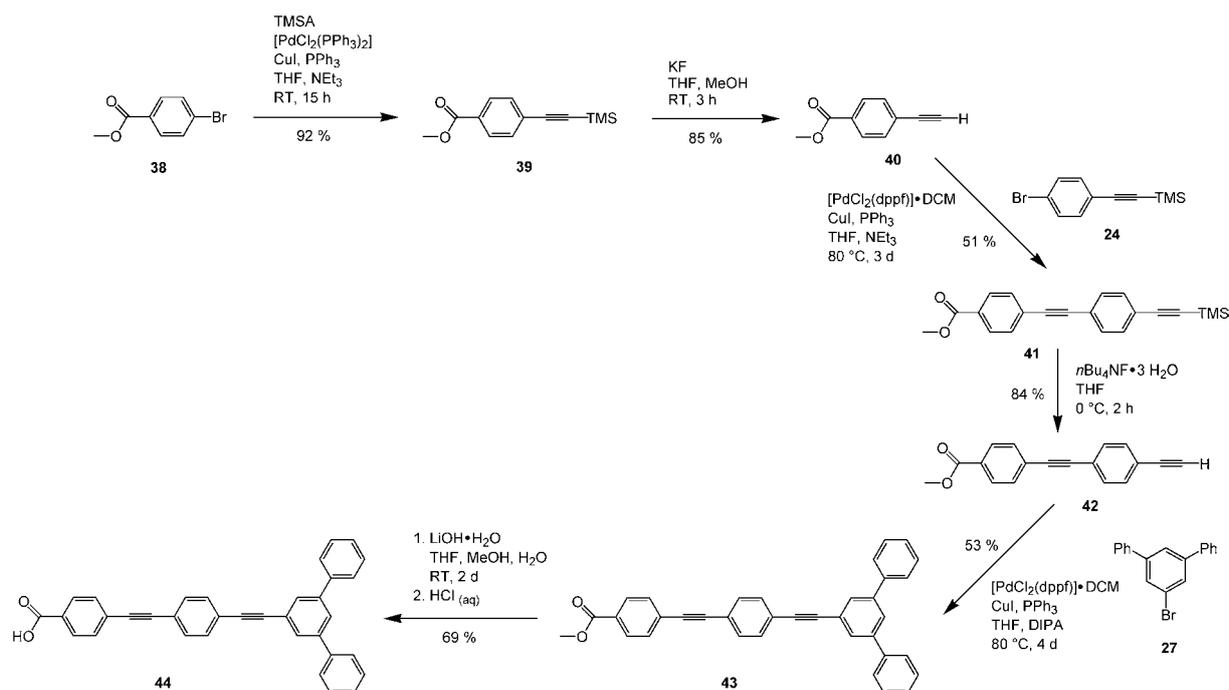
UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ}): 301 (4.8), 386 (4.6), 408 (4.6), 598 (5.1).

R_f -Wert: 0.64 (Hexan / Ethylacetat 4:1)

4.2 Synthese weiterer, noch nicht literaturbekannter Verbindungen

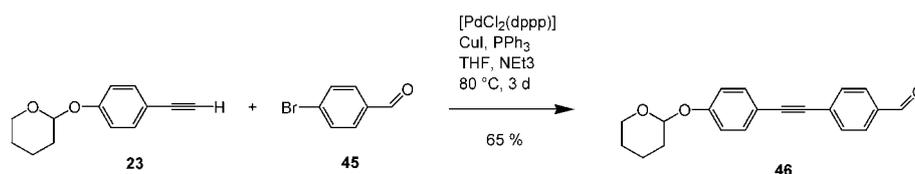
Analog zu dem Phenolderivat **29-H** wurde das Benzoessäurederivat **44** synthetisiert. Ziel war ursprünglich die axiale Bindung an die Manganphthalocyanine **1**, um die Detektion der paramagnetischen Moleküle auf Oberflächen zu erleichtern. Nachdem der gleichzeitige Nachweis von Phthalocyaninderivaten und unterliegender magnetischer Struktur mit anderen Techniken gelang, war der Nachweis der Moleküle z. B. mit einem AFM nicht mehr erforderlich. Die Synthese und Charakterisierung der noch nicht literaturbekannten Verbindungen **41** bis **44** soll hier trotzdem beschrieben werden. Schema 9 zeigt die Synthesesequenz ausgehend von dem kommerziell erworbenen 4-Brombenzoessäuremethylester (**38**). Der Methylester wurde von Beginn an als geschützte Form der Carbonsäuregruppe verwendet und im letzten Schritt in einer Verseifung gespalten. 4-Trimethylsilylethynylbenzoessäuremethylester (**39**) wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt und seine spektroskopischen Daten waren in Einklang mit den Literaturangaben.^[175] Die Protodesilylierung zu 4-Ethynylbenzoessäuremethylester (**40**) wurde mit Kaliumfluorid statt dem häufig verwendeten Kaliumcarbonat oder Tetra-*n*-butylammoniumfluorid durchgeführt, was besser reproduzierbare Ausbeuten ergab. Die spektroskopischen Werte von **40** waren in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.^[209] Wie schon in Kapitel 3.1.3.2 beschrieben, waren auch hier die SONOGASHIRA-Reaktionen zu **41** und **43** nicht mit standardmäßig verwendeten Palladiumkatalysatoren erfolgreich, sondern erforderten die aktiveren Katalysatoren [PdCl₂(dppp)] bzw. [PdCl₂(dppf)] (dppf: 1,1'-(Diphenylphosphino)ferrocen). Höhere Ausbeuten wurden mit [PdCl₂(dppf)] erzielt. Das Benzoessäurederivat **44** zeigte eine gute Löslichkeit ausschließlich in THF.

4. Experimenteller Teil



Schema 9: Synthese von 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäure (**44**) ausgehend von 4-Brombenzoesäuremethylester (**38**).

Weiterhin wurde die neue Verbindung 4-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-benzaldehyd (**46**) dargestellt und charakterisiert (Schema 10, 4.2.5).



Schema 10: Darstellung von **46** aus 2-(4-Ethynylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**) und 4-Brombenzaldehyd (**45**).

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels von Dichlormethanolösungen konnten Einkristalle erhalten und die Kristallstrukturen von 4-Trimethylsilylethynylphenol, 4-(4-Trimethylsilylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (**41**), 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (**43**), 4-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-benzaldehyd (**46**) bestimmt werden. Die jeweiligen Messparameter und Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang aufgeführt.

4.2.1 4-(4-Trimethylsilylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (41)

0.628 g (3.92 mmol) 4-Ethynylbenzoesäuremethylester (**40**), 0.976 g (3.86 mmol) (4-Bromphenylethynyl)-trimethylsilan (**24**), 159 mg (0.20 mmol, 5.1 mol%) Dichlorido-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladium(II) Dichlormethanaddukt, 43 mg (0.16 mmol, 4.3 mol%) Triphenylphosphin und 36 mg (0.19 mmol, 4.9 mol%) Kupfer(I)-iodid wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und mit 30 ml abs. THF sowie 5 ml abs. Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 62 h bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 50 ml dest. Wasser versetzt und die wässrige Phase 3-mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 50 ml Salzsäure (2M), ges. Ammoniumchlorid- und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.652 g (1.96 mmol, 51 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.26 (s, 9H, TMS), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.58 (d, 2H, Ar-H, J = 8.5 Hz), 8.02 (d, 2H, Ar-H, J = 8.6 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 0.05, 52.42, 90.59, 92.06, 96.81, 104.61, 122.84, 123.60, 127.84, 129.70, 129.80, 131.67, 132.11, 166.67.

MS / EI (+): 317 (100) [M - CH₃]⁺, 332 (44) [M]⁺

HRMS / ESI (+): *m/z* = 333.1305 [M]⁺, berechnet für [C₂₁H₂₁O₂Si] 333.1311

IR [(Diamant - ATR) *v*_{max} / cm⁻¹]: 2953 (w, C-H), 2901 (w, C-H), 2216 (w, C≡C), 2156 (m, C≡CTMS), 1716 (s, C=O), 1606 (m, C=C), 1275 (s, C-O), 836 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{max} / nm (log ε_λ)]: 315 (5.0), 336 (5.0).

*R*_f-Wert: 0.51 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

Schmelzpunkt: 170 °C

CHN: C 75.77 % (ber. 75.86 %), H 6.04 % (ber. 6.06 %)

4.2.2 4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (42)

0.570 g (1.71 mmol) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (**41**) wurden in 30 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. 0.762 g (2.42 mmol, 1.4 Äquiv.) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid Trihydrat in 20 ml THF wurden zu der Lösung gegeben und 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 ml dest. Wasser versetzt und die wässrige Phase 3-mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3-mal mit je 40 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Dichlormethan säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.377 g (1.45 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 3.19 (s, 1H, CCH), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.59 (d, 2H, Ar-H, J = 8.2 Hz), 8.03 (d, 2H, Ar-H, J = 8.2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 52.42, 79.36, 83.27, 90.64, 91.82, 122.55, 123.28, 127.75, 129.70, 129.84, 131.68, 131.74, 132.28, 166.65.

MS / EI (+): 200 (85) [M - CO₂CH₃]⁺, 229 (62) [M - OCH₃]⁺, 260 (100) [M]⁺

HRMS / ESI (+): *m/z* = 283.0730 [M + Na]⁺, berechnet für [C₁₈H₁₂NaO₂] 283.0735

IR [(KBr) ν_{max} / cm⁻¹]: 3244 (s, CC-H), 2950 (m, C-H), 2925 (m, C-H), 2854 (m, C-H), 2213 (w, C≡C), 2102 (w, C≡CH), 1708 (s, C=O), 1605 (m, C=C), 1279 (s, C-O), 1107 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{max} / nm (log ε_λ)]: 309 (4.9), 330 (4.8).

R_F-Wert: 0.80 (CH₂Cl₂)

Schmelzpunkt: 184 °C

CHN: C 82.75 % (ber. 83.06 %), H 4.69 % (ber. 4.65%)

4.2.3 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (43)

0.385 g (1.48 mmol) 4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (**42**), 0.444 g (1.44 mmol) 5'-Brom[1,1';3',1'']-terphenyl (**27**), 73 mg (0.09 mmol, 6.2 mol%) Dichlorido-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladium(II) Dichlormethanaddukt, 11 mg (0.04 mmol, 2.9 mol%) Triphenylphosphin und 18 mg (0.10 mmol, 6.6 mol%) Kupfer(I)-iodid wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und mit 35 ml abs. THF sowie 5 ml abs. Diisopropylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 95 h bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 50 ml dest. Wasser versetzt und die wässrige Phase 3-mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 50 ml Salzsäure (2M), ges. Ammoniumchlorid- und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit Hexan / Ethylacetat 9:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurden 0.374 g (0.77 mmol, 53 %) eines hellgelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 3.94 (s, 3H, OCH₃), 7.39 - 7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.47 - 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.53 - 7.62 (m, 6H, Ar-H), 7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.80 (m, 1H, Ar-H), 8.05 (d, 2H, Ar-H, J = 8.6 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 52.36, 89.35, 90.65, 91.72, 92.16, 122.75, 123.71, 124.00, 126.54, 127.36, 127.87, 127.93, 129.03, 129.31, 129.70, 129.82, 131.67, 131.82, 131.85, 140.43, 142.21, 166.63.

MS / APCI (+): 489 (100) [M]⁺

HRMS / ESI (+): m/z = 595.0822 [M + Ag]⁺, berechnet für [C₃₆H₂₄AgO₂] 595.0827

IR [(Diamant - ATR) ν_{\max} / cm⁻¹]: 3035 (w, Ar-H), 2954 (m, C-H), 2923 (m, C-H), 2852 (m, C-H), 2214 (w, C≡C), 1716 (s, C=O), 1592 (m, C=C), 1273 (s, C-O), 1099 (s), 837 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm (log ϵ_{λ}): 263 (5.0), 269 (5.0), 331 (5.0).

R_F-Wert: 0.39 (Hexan / Ethylacetat 9:1)

Schmelzpunkt: 167 °C

CHN: C 87.56 % (ber. 88.50 %), H 4.92 % (ber. 4.95 %)

4.2.4 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäure (44)

550 mg (1.13 mmol) 4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (43) wurden in 40 ml THF gelöst und mit 40 ml Methanol, 20 ml dest. Wasser sowie 240 mg (5.72 mmol) Lithiumhydroxid Hydrat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 48 h bei RT gerührt (Reaktionsfortschritt über DC kontrollieren, SiO₂, Hexan / Ethylacetat 4:1) und anschließend im Vakuum eingeeengt (Entfernen von THF und Methanol). Die wässrige Phase wurde auf 50 ml vergrößert, mit Salzsäure (2 M) bis pH 2 angesäuert und 4-mal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff mit DCM / Methanol / Triethylamin 100:10:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurde der erhaltene Feststoff in 50 ml DCM aufgenommen und mit Salzsäure (2 M) gewaschen. Die wässrige Phase wurde 3-mal mit 40 ml DCM extrahiert. Die milchig-trüben, vereinigten organischen Phasen wurden bei Zugabe von 20 ml THF klar, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurden 370 mg (0.78 mmol, 69 %) eines hell-ockerfarbenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (THF-d₈, ppm): δ = 7.34 - 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.43 - 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.56 - 7.63 (m, 6H, Ar-H), 7.74 (m, 4H, Ar-H), 7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.91 (m, 1H, Ar-H), 8.04 (d, 2H, Ar-H, J = 7.8 Hz).

¹³C-NMR (THF-d₈, ppm): δ = 89.79, 91.37, 92.19, 92.35, 123.76, 124.59, 124.91, 127.01, 127.95, 128.12, 128.60, 129.67, 129.73, 130.58, 131.74, 132.21, 132.50, 132.59, 141.10, 143.11, 166.98.

MS / ESI (-): 473 (100) [M - H]⁻

HRMS / ESI (-): m/z = 473.1550 [M - H]⁻, berechnet für [C₃₅H₂₁O₂] 473.1536

4. Experimenteller Teil

IR [(KBr) ν_{\max} / cm^{-1}]: 3034 (m, Ar-H), 2958 (m, C-H), 2666 (m, O-H), 2545 (m, O-H), 2215 (w, C \equiv C), 1688 (s, C=O), 1605 (s, C=C), 1421 (s), 1315 (s, C-O), 837 (m).

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm ($\log \epsilon_{\lambda}$): 262 (4.9), 269 (4.9), 332 (5.0).

R_f -Wert: 0.39 (DCM / Methanol / Triethylamin 100:10:1)

Schmelzpunkt: 256 °C

CHN (M · H₂O): C 85.82 % (ber. 85.34 %), H 4.87 % (ber. 4.91 %)

4.2.5 4-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-benzaldehyd (46)

2.005 g (9.91 mmol) 2-(4-Ethynylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**), 1.812 g (9.79 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**45**), 287 mg (0.49 mmol, 5.0 mol%) Dichlorido-1,3-bis(diphenylphosphino)propan-palladium(II), 73 mg (0.28 mmol, 2.8 mol%) Triphenylphosphin und 93 mg (0.49 mmol, 5.0 mol%) Kupfer(I)-iodid wurden in einem Druckschlenkrohr evakuiert und mit 50 ml abs. THF sowie 10 ml abs. Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 65 h bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C gerührt und die Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hexan / Ethylacetat 3:1 säulenchromatografisch gereinigt (SiO₂). Nach destillativer Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wurden 1.948 g (6.36 mmol, 65 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 1.57 - 2.06 (m, 6H, THP), 3.62 (m, 1H, THP), 3.89 (m, 1H, THP), 5.46 (t, 1H, OCHO, J = 3.2 Hz), 7.05 (d, 2H, Ar-H, J = 8.8 Hz), 7.48 (d, 2H, Ar-H, J = 8.7 Hz), 7.65 (d, 2H, Ar-H, J = 8.2 Hz), 7.85 (d, 2H, Ar-H, J = 8.3 Hz), 10.00 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 18.76, 25.25, 30.36, 62.21, 87.67, 93.96, 96.39, 115.48, 116.66, 129.72, 130.20, 132.05, 133.38, 135.27, 157.84, 191.59.

MS / APCI (+): 223 (100) [M - THP]⁺, 307 (13) [M]⁺

HRMS / ESI (+): m/z = 329.1148 [M + Na]⁺, berechnet für [C₂₀H₁₈NaO₃] 329.1154

IR [(KBr) ν_{\max} / cm^{-1}]: 2947 (m, C–H), 2875 (m, C–H), 2738 (w, OC–H), 2213 (m, C \equiv C), 1699 (s, C=O), 1595 (s, C=C), 1513 (s), 1240 (s, C–O), 1206 (s), 1117 (s), 958 (s), 919 (s), 832 (s).

UV/Vis [DCM, λ_{\max} / nm ($\log \epsilon_{\lambda}$): 258 (4.2), 333 (4.6).

R_f -Wert: 0.64 (Hexan / Ethylacetat 3:1)

Schmelzpunkt: 121 °C

CHN: C 78.30 % (ber. 78.41 %), H 5.99 % (ber. 5.92 %)

4.3 SAM Präparation und Charakterisierung

4.3.1 Herstellung nicht magnetisch strukturierter Goldsubstrate

Nicht magnetisch strukturierte Goldsubstrate wurden durch thermisches Verdampfen von Gold (99.99 % Reinheit) auf einkristalline (111) Siliciumwafer von Silicon Sense mit einer 5 nm Titanschicht als Haftvermittler hergestellt. Die entstehenden Filme waren polykristallin mit einer Feinkörnigkeit von 20-50 nm und wiesen überwiegend (111) Orientierung auf.^[210]

4.3.2 Herstellung magnetisch strukturierter Substrate

Auf Silicium-Substrate wurde ein austauschverschobenes Schichtsystem der Struktur Si/Cu(50nm)/IrMn(10nm)/CoFe(5nm)/Au(8nm) gesputtert. Dafür wurde eine Sputteranlage des Herstellers Leybold-Heraeus, Typ Z400 verwendet, welche auf dem HF-Sputterverfahren basiert. Der Austauschverschiebungseffekt (*exchange-bias* Effekt) wurde durch einen Feldkühlungsprozess in einem externen Magnetfeld der Stärke 900 Oe bei einem Unterdruck von $< 5 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Plateautemperatur von 300 °C induziert. Anschließend wurde eine UV-Lithografie durchgeführt, bei der ein etwa 800 nm dicker Photolack (AZ1505 von *MicroChemicals*) durch Verwendung einer optischen Hartmaske in 5 µm oder 400 µm breiten Streifen auf die Probenoberfläche gebracht wurde. Durch den Photolack wurden die bedeckten Bereiche bei dem folgenden Heliumionenbeschuss geschützt, sodass an diesen Bereichen keine Modifizierung der magnetischen Eigenschaften stattfand. Lediglich die freien Bereiche wurden von den 10 keV Heliumionen beeinflusst und drehten ihre Magnetisierungsrichtung entlang der während des Beschusses angelegten externen Magnetfeldrichtung (hier antiparallel zur vorherigen Feldkühlungsrichtung). Nach nasschemischer Entfernung des restlichen Photolacks in dreiprozentiger KOH-Lösung wurden topographisch flache Proben mit einer *in-plane head-to-head / tail-to-tail* Magnetisierung erhalten. Für eine detailliertere Beschreibung des Prozesses der Probenherstellung siehe ^[136].

4.3.3 Präparation der selbstassemblierten Monolagen und Submonolagen

Zur Herstellung von Monolagen auf nicht magnetisch strukturierten Goldsubstraten wurden die $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Substrate in 10 µM Dichlormethanlösungen der jeweiligen Verbindung für 12 h bei RT gelegt. Nach Herausnehmen wurden die Substrate in reinem Dichlormethan für maximal eine Minute in ein Ultraschallbad gehalten und anschließend mit reichlich reinem Dichlormethan abgespült. Nach Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Substrate in Kunststoffgefäßen unter Stickstoffatmosphäre bis zu der Durchführung der Charakterisierungsmethoden aufbewahrt.

Die Präparation von Submonolagen auf magnetisch strukturierten Substraten erfolgte in analoger Weise. Die Substrate wurden dabei nur für eine Minute in 10 μM oder 1 μM DCM-Lösungen von Chlorido[2,3,9,10,16,17-hexakis(*n*-dodecylthio)subphthalocyaninato]bor(III) (**3b**) gelegt und anschließend für 12 h in reines DCM.

4.3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden an einem Kratos AXIS Ultra DLD Gerät (Kratos, Manchester, England) in einem Hybridmodus mit einer monochromatischen Al- K_{α} Röntgenquelle (Photonenenergie 1486.6 eV) und normaler Emissionsgeometrie durchgeführt. Die Energieskala wurde auf die Au 4f_{7/2} Emission (84.0 eV) des Goldsubstrats kalibriert. Die mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der Oberflächenstruktur wurde als Mittelung von drei Punkten der Oberfläche in einer Doppelbestimmung ermittelt. Atomare Zusammensetzungen wurden aus 0-1100 eV *survey scans* (C 1s, Au 4f) und ausgewählten *Detail-scans* bei einer Analysator-Energie von 80 eV berechnet. Molekulare Umgebungen wurden durch hochauflösende Spektren der N 1s, C 1s und S 2p Regionen untersucht (Analysator-Energie 20 eV). Bei allen Quantifizierungen wurde ein linearer Hintergrund abgezogen. Die Flächen der Peaks wurden mit Sensitivitätsfaktoren des Herstellers normiert, und die Konzentrationen auf der Oberfläche wurden mit Casa XPS Software berechnet. S 2p_{3/2} Doublets wurden mit einer Peakaufspaltung von 1.2 eV angepasst.

4.3.5 Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur- (NEXAFS) Spektroskopie

NEXAFS-Spektren wurden an der National Synchrotron Light Source (NSLS) U7A beamline an dem Brookhaven National Laboratory mit elliptisch polarisiertem Strahl und ca. 85 % p-

Polarisation gemessen. Der Monochromator mit einem 600 1/mm Gitter hatte eine *full-width at half-maximum* (FWHM) Auflösung von ~ 0.15 eV an der Kohlenstoff *K*-Kante (285 eV). Der Monochromator wurde mit dem 285.35 eV C $1s \rightarrow \pi^*$ Übergang eines Graphit Transmissionsgitters normiert. Kohlenstoff *K*-Kanten Spektren wurden mit dem Spektrum einer reinen Goldoberfläche normiert. Sowohl Referenz als auch Signal wurden durch das NEXAFS-Signal eines Gold-beschichteten Gitters dividiert, um Intensitätsschwankungen der Strahlung auszuschließen.^[149] Partielle Elektronenausbeuten wurden mit einem Channeltron Detektor bei -150 V für die C *K*-Kante und -360 V für die Mn *L*-Kante erfasst. Die Proben wurden so positioniert, dass eine Drehung um die vertikale Achse möglich ist, um den Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallender Röntgenstrahlung zu ändern. Der NEXAFS-Winkel ist definiert als der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche.

4.3.6 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

ToF-SIMS Daten wurden mit einem ION-TOF 5-100 Gerät mit Bi_3^+ Primärionenquelle erfasst. Positive und negative Spektren wurden von fünf $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ Bereichen mit einem gepulsten Primärionenstrahl (25 keV, 0.3 pA) im Starkstrom-Modus unter statischen Bedingungen (Primärionendosis $< 10^{11}$ Ionen cm^{-2}) erhalten. Die Massenauflösung ($m/\Delta m$) war typischerweise ca. 5000 für den $m/z = 25$ Peak der negativen Sekundärionenspektren und ca. 6000 für den $m/z = 27$ Peak der positiven Spektren. Positive Sekundärionenspektren wurden mit den CH_2^+ , C_2H_2^+ , C_3H_4^+ , C_4H_6^+ und $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ Peaks Massen-kalibriert und die negativen Spektren mit den CH^- , OH^- , C_3H^- und C_4H^- Peaks. Die Peaks wurden anhand der natürlichen Isotopenaufspaltung der Elemente nachgewiesen, sofern möglich.

4.3.7 Röntgenphotoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM)

X-PEEM-Messungen wurden an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley an der bend magnet beamline 7.3.1 durchgeführt. Ausführliche Informationen zu Aufbau und Optik sind in Referenz ^[153] zu finden. Alle durch Röntgenstrahlen herausgelösten Elektronen (Photoelektronen und Sekundärelektronen) werden in eine bildgebende elektrostatische Kolonne beschleunigt, in der die Verteilung der Elektronen durch eine CCD-Kamera detektiert wird. X-PEEM ist sensitiv auf Sekundärionen mit niedriger kinetischer Energie. Die Oberflächensensitivität bezieht sich auf eine Probtiefe von ungefähr 5 nm. Ein 100 nm Titanfilter wurde zur Eliminierung von Licht zweiter Ordnung bei C 1s Spektren verwendet. Für die Aufnahme von Fe XMCD-Spektren wurde der Filter entfernt. Die Polarisation des Röntgenstrahls wurde durch eine Maske im Strahlengang eingestellt. Licht in der Ebene des Speicherrings ist linear polarisiert, und Licht über oder unter der Ebene ist rechts bzw. links zirkular polarisiert. Eine Klappe mit 0.1 s Ansprechzeit wurde für die Zeit verwendet, in der die Bilder von der CCD-Kamera zum Computer übertragen wurden sowie für eine Energieminderung, um eine geringere Zerstörung durch die Strahlung hervorzurufen.

Die X-PEEM-Datenanalyse wurde mit dem für nicht-kommerzielle Zwecke frei erhältlichen Softwarepaket aXis2000 durchgeführt (<http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>). Die Datensätze aus rechts zirkularer Polarisation (RCP) und links zirkularer Polarisation (LCP) wurden in individuellen Datensätzen kombiniert und wurden nicht angeglichen, falls der Abgleich der beiden Datensätze keine Bildverschiebung zeigte. Die durchschnittlichen NEXAFS-Spektren aus RCP und LCP wurden überlagert. Außerdem wurde das Differenzspektrum zwischen RCP und LCP erhalten. RC Polarisation wurde für C 1s Datensätze verwendet und der Vergleich mit LCP zeigte keinen Unterschied. Drei *regions of interest* (ROI) mit gleichen Dimensionen wurden an der Grenzfläche erhalten und enthielten weiße und dunkle Streifen. Die Spektren von diesen ROI wurden extrahiert und derart normiert, dass die *pre-edge* und *post-edge* NEXAFS-Spektren überlappen. Die C 1s Spektren wurden extern an einer Polystyrol Probe mit dem C 1s $\rightarrow \pi^*$ Übergang bei 285.15 eV kalibriert.

5. Zusammenfassung und Ausblick

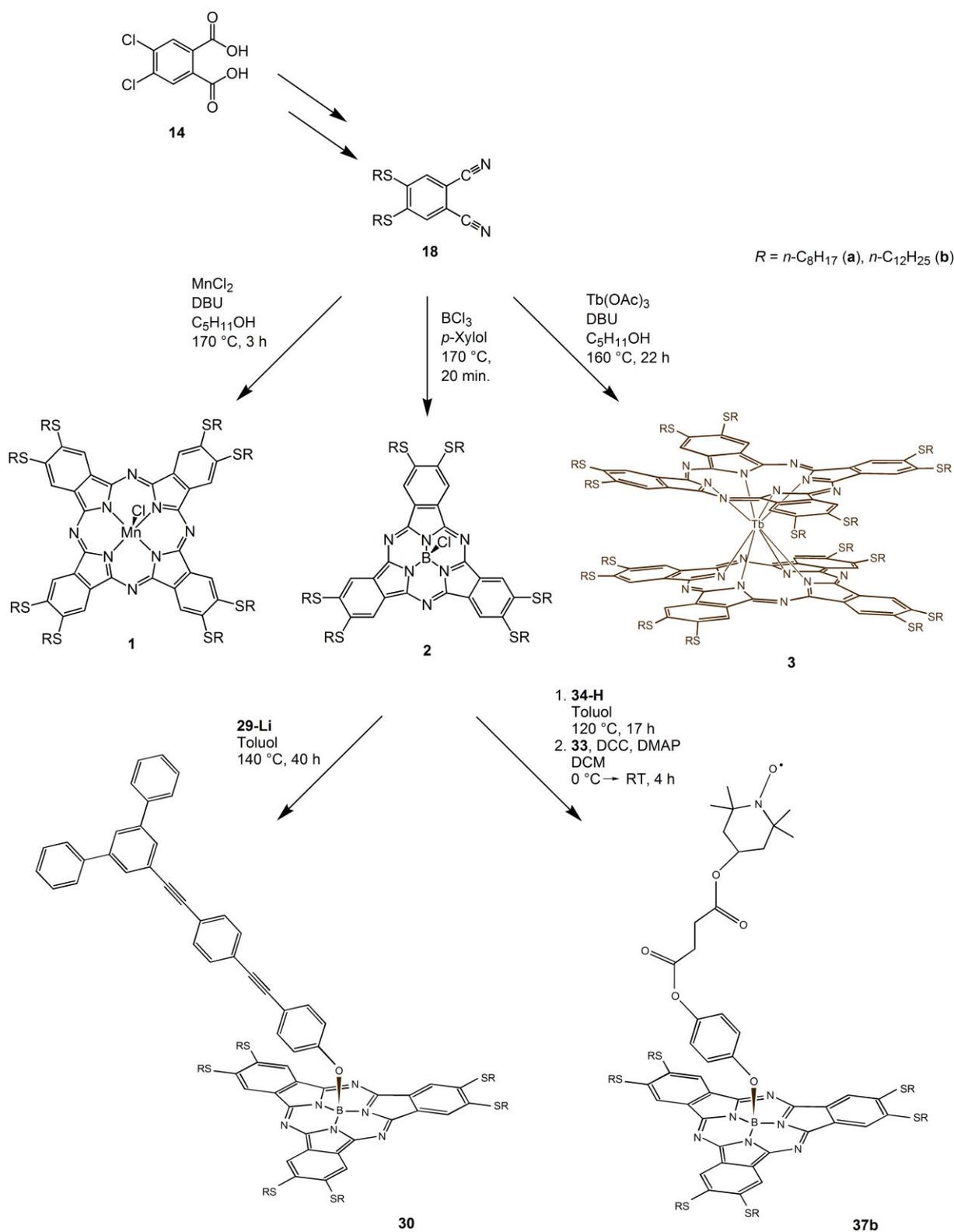
Mit dieser Arbeit wurde die Selbstassemblierung von dia- und paramagnetischen Molekülen sowie Einzelmolekülmagneten auf Goldsubstraten und magnetisch strukturierten Substraten untersucht. Dazu wurden drei verschiedene Klassen an Phthalocyaninderivaten verwendet: Diamagnetische Subphthalocyanine, paramagnetische Phthalocyaninatometalle und Diphtalocyaninatolanthanid-Komplexe. Letztere sind im Fall der Terbiumverbindungen Einzelmolekülmagnete, bei denen sich die individuellen Moleküle bei tiefen Temperaturen wie ein Magnet verhalten und ihre Magnetisierung nach Abschalten eines äußeren Magnetfeldes beibehalten. Alle synthetisierten Phthalocyaninderivate sind peripher thioethersubstituiert. Die Thioalkylketten vermitteln die Löslichkeit in vielen organischen Solventien und sorgen für eine geordnete Assemblierung auf einer Oberfläche, wobei die Bindung auf Gold über die Schwefelatome stattfindet. Bei dem Selbstassemblierungsprozess wird erwartet, dass die Thioether koordinativ auf Gold binden. Diese im Vergleich zu Thiolaten schwächere Bindung ermöglicht eine gewisse Mobilität auf der Oberfläche, welche für die Ausbildung von Submonolagen unter dem Einfluss der magnetischen Streufelder vorteilhaft ist. Die aus Lösung abgeschiedenen selbstassemblierten Monolagen wurden mit XPS, NEXAFS-Spektroskopie und ToF-SIMS untersucht. Bei der Selbstassemblierung auf magnetisch strukturierten Substraten stehen die Moleküle unter dem Einfluss magnetischer Streufelder und binden nur in bestimmten Bereichen der Oberfläche. Die gebildeten Submonolagen wurden zusätzlich mit X-PEEM untersucht.

Ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure (**14**) wurde 4,5-Di(*n*-alkylthio)phthalodinitril (**18**) in einer Abwandlung einer literaturbekannten Syntheseroute dargestellt und diente als Ausgangsverbindung für die Synthese aller Phthalocyaninderivate (Schema 11).

Die Manganphthalocyanine $[\text{MnClPc}(\text{SR})_8]$ **1** wurden nach der Methode von TOMODA mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und der starken, nicht nucleophilen Base DBU (**6**) in 1-Pentanol erstmals dargestellt. Bei der Aufarbeitung an Luft fand eine Oxidation zu Mangan(III) statt, weil +III die stabilste Oxidationsstufe von Mangan in Phthalocyaninen ist. Der Nachweis des axialen Chloridoliganden erfolgte mit Massenspektrometrie und FIR- sowie Raman-Spektroskopie. Die Verbindungen **1** zeigen für Mangan(III)-phthalocyanine typische UV/Vis-Spektren mit einer bathochrom zu 767 nm verschobenen Q-Bande. Da diese außerhalb des sichtbaren Spek-

5. Zusammenfassung

ralbereichs liegt, sind **1a** und **1b** rotbraun. SQUID-Messungen haben gezeigt, dass die Komplexe **1** vier ungepaarte Elektronen haben.



Schema 11: Darstellung der thioethersubstituierten Mangan(III)-phthalocyanine **1**, der Subphthalocyanine **2**, **30** und **37b** sowie der Diphthalocyaninatoterbium(III)-Komplexe **3**.

Die Subphthalocyanine [BClSubpc(SR)₆] **2** wurden nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt. Um ihre Detektion auf Oberflächen zu erleichtern, wurde das stäbchenförmige Phenolderivat **29-H** durch SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktionen mit dem Katalysator [PdCl₂(dppp)] und Abspaltung der verwendeten Schutzgruppen synthetisiert. Die erfolgreiche Ligandensubstitution der Chloridoliganden von **2** mit **29-H** wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie belegt. Weiterhin wurde erstmals ein Subphthalocyanin mit einem stabilen TEMPO-Radikal im axialen Liganden dargestellt. Die direkte Ligandensubstitution des Chloridoliganden von **2** mit 4-Hydroxy-TEMPO (**31**) gestaltete sich schwierig und führte nicht zur Isolierung des reinen Produkts. Deswegen wurde das Radikal mit Hilfe einer Veresterung an das Subphthalocyanin gebunden. Diese Variante umgeht die direkte Reaktion einer Hydroxygruppe mit dem Subphthalocyanin, welche eventuell eine zu große Ähnlichkeit zu der Oxyfunktionalität hat. **31** wurde mit Bernsteinsäureanhydrid (**32**) zunächst zu dem Carbonsäurederivat **33** umgesetzt. Mit Hydrochinon (**34-H**) wurde der axiale Chloridoligand von **2b** substituiert und die verbleibende Hydroxyfunktionalität für die Veresterung mit **33** genutzt. Das Produkt **37b** wurde nach Säulenchromatografie rein isoliert und das intakte Vorliegen des Radikals mit einer SQUID-Messung nachgewiesen.

Die Synthese der Terbiumkomplexe [Tb{Pc(SR)₈}₂] **3** und ihre flüssigkristallinen Eigenschaften sind bereits publiziert. Die Verbindungen **3** wurden entsprechend dargestellt und der Radikalcharakter der neutralen Verbindungen spektroskopisch nachgewiesen. Von **3a** konnten trotz der langen Alkylthiosubstituenten Einkristalle erhalten und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Mit SQUID-Messungen wurde nachgewiesen, dass es sich auch bei den thioethersubstituierten Diphthalocyaninatoterbium(III)-Komplexen um Einzelmolekülmagnete handelt, die eine Energiebarriere U des Doppelpotentialtopfs von 880 K oder 610 cm⁻¹ bei **3a** haben.

Zunächst wurde die Selbstassemblierung der Komplexverbindungen **1**, **2**, **30** und **3** auf nicht magnetisch strukturierten Goldsubstraten untersucht. Die Manganphthalocyanine **1** bilden geordnete SAMs mit größtenteils flach liegenden Molekülen, wie die XPS-, NEXAFS- und ToF-SIMS-Analyse zeigte. Die Mehrzahl der Thioether ist auf Gold koordiniert und die Alkylketten zeigen ungeordnet von der Oberfläche weg. Ein erstaunlicher Befund war, dass im XP-Spektrum kein Chlor detektiert und ein Oxidationszustand von +II des Manganions mit NEXAFS-Spektroskopie bestimmt wurde. Dies ist auf eine starke Mn–Au-Wechselwirkung zurückzuführen und die Reduktion des Manganions deutet auf eine Verschiebung von Elekt-

ronendichte von Gold zu dem Manganatom hin. Es entsteht eine Konkurrenz zwischen den zwei axialen Koordinationsbindungen von Mangan zu der Goldoberfläche einerseits und dem Chloridoliganden andererseits. In Analogie zu dem *trans*-Effekt aus der molekularen Komplexchemie bezeichnet man dies als Oberflächen-*trans*-Effekt. Die Goldoberfläche übt einen stärkeren *trans*-Effekt aus als der Chloridoligand, der daraufhin abgespalten wird. Der vorliegende Fall, dass eine Metalloberfläche einen stärkeren *trans*-Effekt als der axiale Ligand ausübt, wurde experimentell bisher noch nicht beobachtet.

Die thioethersubstituierten Subphthalocyanine **2** und **30** sowie die Diphthalocyaninat-terbium-Komplexe **3** sind ebenfalls für SAMs geeignet. Ihre Monolagen wurden mit XPS und NEXAFS-Spektroskopie untersucht, und trotz einer gewissen Unordnung in den Filmen liegen die Moleküle jeweils flach auf der Goldoberfläche. Vermutlich sind bei diesen Systemen auch die Alkylketten größtenteils parallel zur Oberfläche orientiert. Im Gegensatz zu den Manganphthalocyaninen **1** tritt bei **2b**, **30a**, **30b** und **3b** neben der koordinativen Bindung der Schwefelatome auf Gold auch eine für Thioether nicht erwartete kovalente Au–S-Bindung unter Abspaltung der Alkylketten ein. Der Anteil, zu dem diese oxidative Addition stattfindet, scheint nicht mit der Molekülstruktur zu korrelieren und könnte von dem unterschiedlich guten Gelingen des Selbstassemblierungsprozesses abhängen, dessen Erfolg bekanntlich multifaktoriell bedingt ist.

Mit dem Nachweis der SAMs sind die Phthalocyaninderivate geeignet, für die Untersuchung der spannenden Frage des Verhaltens einzelner Moleküle bei der Selbstassemblierung unter dem Einfluss eines inhomogenen Magnetfelds eingesetzt zu werden. Selbstassemblierte Submonolagen auf magnetisch strukturierten Substraten wurden mit dem diamagnetischen Subphthalocyanin **2b** hergestellt. Der Nachweis der Submonolagen war schwierig und gelang schließlich durch eine Kombination von ToF-SIMS, NEXAFS Imaging und X-PEEM. Die Analyse der ToF-SIMS-Daten zeigte, dass tatsächlich eine Modulation der Verteilung der Moleküle auf einem unterwärts magnetisch strukturierten Substrat eintritt. Mit X-PEEM konnte die magnetische Struktur der ferromagnetischen Schicht des Substrats direkt der Verteilung der adsorbierten Moleküle zugeordnet werden. Die Subphthalocyanine **2b** adsorbieren nicht an den Domänengrenzen, sondern vermehrt dazwischen. Keine der drei Untersuchungsmethoden ließ einen zweifelsfreien Nachweis der Bereiche der bevorzugten Adsorption der Moleküle aufgrund eines ausschließlich magnetischen Effekts zu. Zusammengekommen lassen die Ergebnisse mit hoher Wahrscheinlichkeit den Schluss zu, dass die

Subphthalocyanine **2b** auf Substraten mit abwechselnd 6.5 und 3.5 μm breiten magnetischen Domänen in den Bereichen geringster magnetischer Streufeldgradienten, also den größeren Domänen, bevorzugt binden. Solche Substrate wurden für die ToF-SIMS- und X-PEEM-Messungen verwendet. Bei größeren magnetischen Strukturen mit ca. 400 μm breiten Domänen, wie sie aufgrund der geringeren Ortsauflösung dieser Methode für NEXAFS Imaging eingesetzt wurden, binden die Moleküle dann in allen Domänen. Die diamagnetischen Moleküle werden nach dieser Interpretation aus dem inhomogenen Magnetfeld über der Probenoberfläche heraus gedrängt und verhalten sich analog makroskopischer Diamagnete.

Mit dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass sich einzelne Moleküle während des Selbstassemblierungsprozesses von magnetischen Streufeldern beeinflussen lassen und magnetisch strukturierte Submonolagen hergestellt werden können. Die eindeutige Detektion der Moleküle auf den magnetisch strukturierten Substraten konnte bisher nur für die diamagnetischen Subphthalocyanine **2b** erfolgen. Um die Interpretation ihres Verhaltens bei der Selbstassemblierung in einem inhomogenen Magnetfeld weiter voranzutreiben, wurde das Subphthalocyanin **37b** dargestellt, welches ein stabiles organisches Radikal in seinem axialen Liganden enthält. Das paramagnetische Subphthalocyanin **37b** sollte auf den magnetisch strukturierten Substraten in Regionen starker magnetischer Streufelder binden und damit das entgegengesetzte Verhalten zu den diamagnetischen Subphthalocyaninen **2b** zeigen. Aus Zeitgründen konnte dieser Nachweis im Rahmen dieser Arbeit noch nicht erbracht werden, und das Verhalten der paramagnetischen Moleküle **37b** auf magnetisch strukturierten Substraten wird demnächst untersucht.

Falls es gelingt, auch Phthalocyaninatometalle auf magnetisch strukturierten Substraten nachzuweisen, ist die Adsorption von Phthalocyaninatocobalt(II) ein weiterer interessanter Aspekt. [CoPc] ist paramagnetisch mit einem ungepaarten Elektron. Es wurde aber gezeigt, dass die Adsorption auf Au(111) oder Ag(111) zu einem vollständigen Auslöschen des magnetischen Moments führt – die Wechselwirkung mit der Oberfläche also dazu führt, dass es keine ungepaarten Elektronen mehr hat. Welches Verhalten es bei der Adsorption unter dem Einfluss magnetischer Streufelder zeigt, ist nicht klar. Bindet [CoPc] wie ein paramagnetisches Molekül in Lösung oder so wie eine diamagnetische Verbindung auf der Goldoberfläche?

Bei Einzelmolekülmagneten ist der Nachweis, dass ihre magnetischen Eigenschaften auch nach Adsorption auf einem Substrat erhalten bleiben, ein hochaktuelles Forschungsgebiet. Mit den Verbindungen **3** könnte gezeigt werden, dass sie sich auf geeigneten Substraten magnetisch strukturiert anordnen lassen. Die Untersuchung, ob eine Hysteresekurve auch unter dem

Einfluss der magnetischen Streufelder nachweisbar ist, ist mit großem apparativem Aufwand verbunden.

6. Literatur

- [1] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 23., überarbeitete ed., Springer-Verlag, Berlin, **2006**.
- [2] A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2709-2714.
- [3] H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta* **1927**, 10, 886-888.
- [4] N. B. McKeown, in *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis, Vol. 15, Kapitel 98*, 1. ed. (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier, San Diego, **2003**.
- [5] a) R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016-1017; b) G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017-1022; c) R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1022-1027; d) C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1027-1031; e) R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1031-1033; f) C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1033-1039.
- [6] K. Kasuga, M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 67-95.
- [7] a) A. Meller, A. Ossko, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 150-155; b) H. Kietz, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 405-418.
- [8] a) C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, 8. ed., Thieme, Stuttgart, **2003**; b) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. ed., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [9] a) P. A. Reynolds, B. N. Figgis, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2294-2300; b) A. Rosa, E. J. Baerends, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 584-595.
- [10] a) Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry, Vol. E9d*, 4. ed., Thieme, Stuttgart, **1998**; b) D. Dini, M. Hanack, in *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Properties and Materials, Vol. 17, Kapitel 107*, 1. ed. (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier, San Diego, **2003**; c) C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Chem. Rec.* **2008**, 8, 75-97; d) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000-2015.
- [11] a) *Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 1-4*, 1. ed., Wiley-VCH, New York, **1989**, **1993**, **1993**, **1996**; b) *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Properties and Materials, Vol. 17*, 1. ed., Elsevier, San Diego, **2003**; c) *The Porphyrin Handbook, Applications of Phthalocyanines, Vol. 19*, 1. ed., Elsevier, San Diego, **2003**.
- [12] a) H. Eichhorn, D. Wöhrle, D. Pressner, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 643-653; b) A. Lux, G. G. Rozenberg, K. Petritsch, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.*

- 1999, *102*, 1527-1528; c) K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1083-1090; d) K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, A. M. van de Craats, J. M. Warman, I. Yamamoto, H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 321-331; e) T. V. Basova, A. G. Gürek, V. Ahsen, *Mater. Sci. Eng., C* **2002**, *22*, 99-104; f) T. Basova, E. Kol'tsov, A. K. Ray, A. K. Hassan, A. G. Gürek, V. Ahsen, *Sens. Actuators, B* **2006**, *113*, 127-134.
- [13] *Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 1*, 1. ed., Wiley-VCH, New York, **1989**.
- [14] A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licoccia, B. S. Ramaswamy, K. Magnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6800-6806.
- [15] N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, E. A. Luk'yanets, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5123-5134.
- [16] L. Guo, D. E. Ellis, B. M. Hoffman, Y. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5304-5312.
- [17] *Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 4*, 1. ed., Wiley-VCH, New York, **1996**.
- [18] S. Knecht, K. Dürr, G. Schmid, L. R. Subramanian, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 292-298.
- [19] a) B. I. Kharisov, U. Ortiz Méndez, J. L. Almaraz Garza, J. R. Almaguer Rodríguez, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 686-692; b) W. M. Sharman, J. E. V. Lier, in *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis, Vol. 15, Kapitel 97*, 1. ed. (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier, San Diego, **2003**.
- [20] M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 819-833.
- [21] P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1719-1736.
- [22] a) H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1277-1280; b) H. Tomoda, S. Saito, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 313-316; c) D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Knothe, *Dyes Pigm.* **1992**, *18*, 91-102.
- [23] a) F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 133-150; b) S. W. Oliver, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1579-1582; c) S. Gaspard, P. Maillard, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1083-1090; d) R. M. Christie, D. D. Deans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 193-198.
- [24] T. J. Hurley, M. A. Robinson, S. I. Trotz, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 389-392.
- [25] W. Wu, A. Kerridge, A. H. Harker, A. J. Fisher, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 184403.
- [26] a) M. Evangelisti, J. Bartolomé, L. J. de Jongh, G. Filoti, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 144410; b) G. Filoti, M. D. Kuz'min, J. Bartolomé, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 134420.

- [27] a) S. Mitra, A. K. Gregson, W. E. Hatfield, R. R. Weller, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1729-1732; b) C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1638-1642; c) H. Miyoshi, H. Ohya-Nishiguchi, Y. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2724-2728.
- [28] Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides, Y. Iwasa, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 1229-1230.
- [29] a) A. M. Schaffer, M. Gouterman, E. R. Davidson, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *30*, 9-30; b) T. Suzuki, M. Kurahashi, X. Ju, Y. Yamauchi, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11553-11556; c) M.-S. Liao, J. D. Watts, M.-J. Huang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1941-1949; d) A. Calzolari, A. Ferretti, M. B. Nardelli, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 424013; e) R. Kraus, M. Grobosch, M. Knupfer, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 121-124; f) N. Marom, L. Kronik, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2009**, *95*, 165-172.
- [30] a) A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1821-1829; b) H. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 561-565.
- [31] a) G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2517-2531; b) A. Yamamoto, L. K. Phillips, M. Calvin, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 847-852; c) L. J. Boucher, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *7*, 289-329.
- [32] O. V. Dolotova, N. I. Bundina, O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 355-366.
- [33] a) A. B. P. Lever, P. C. Minor, *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes* **1980**, *18*, 115-126; b) A. B. P. Lever, P. C. Minor, J. P. Wilshire, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2550-2553; c) S. Sievertsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 682-690; d) C. C. Leznoff, L. S. Black, A. Hiebert, P. W. Causey, D. Christendat, A. B. P. Lever, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2690-2699; e) B. Akkurt, A. Koca, E. Hamuryudan, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2248-2254; f) M. Kandaz, A. Koca, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2933-2942; g) A. T. Bilgiçli, M. N. Yarasir, M. Kandaz, A. Riza Özkaya, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2498-2510; h) M. Coates, E. Antunes, T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 568-581; i) A. Erdogmus, I. A. Akinbulu, T. Nyokong, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2352-2363.
- [34] a) G. Mbambisa, P. Tau, E. Antunes, T. Nyokong, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5355-5364; b) A. I. Adebayo, T. Nyokong, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2831-2838; c) I. A. Akinbulu, T. Nyokong, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3229-3237.

- [35] a) F. Matemadombo, S. Griveau, F. Bedioui, T. Nyokong, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 1863-1872; b) J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2755-2791; c) T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, *12*, 1005-1021.
- [36] a) N. Kobayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 453-467; b) A. Medina, C. G. Claessens, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 446-454.
- [37] M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre, T. Torres, *Synthesis* **1996**, *1996*, 1139-1151.
- [38] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 835-854.
- [39] T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2834-2837.
- [40] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, B. del Rey, T. Torres, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, J. G. MacDonald, R. S. Nohr, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2547-2551.
- [41] C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, C. M. McCallum, R. S. Nohr, H.-P. Schuchmann, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 181-188.
- [42] a) N. Kobayashi, T. Ishizaki, K. Ishii, H. Konami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9096-9110; b) J. R. Stork, R. J. Potucek, W. S. Durfee, B. C. Noll, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8055-8058.
- [43] S. Dabak, A. Gül, Ö. Bekaroğlu, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2009-2012.
- [44] a) A. G. Gürek, Ö. Bekaroğlu, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 67-76; b) A. G. Gürek, Ö. Bekaroğlu, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 227-237; c) C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2168-2172.
- [45] a) S. Ho Kang, Y.-S. Kang, W.-C. Zin, G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, K. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 1661-1662; b) B. del Rey, M. V. Martínez-Díaz, J. Barberá, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 569-573.
- [46] a) G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, S. Ho Kang, K. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 173-175; b) B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Martí, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12808-12817; c) G. Olbrechts, K. Clays, K. Wostyn, A. Persoons, *Synth. Met.* **2000**, *115*, 207-211.
- [47] a) D. González-Rodríguez, C. G. Claessens, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, N. Vila, S. Nonell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3881-3893; b) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, *Materials* **2009**, *2*, 1127-1179.

- [48] M. V. Martínez-Díaz, B. del Rey, T. Torres, B. Agricole, C. Mingotaud, N. Cuvillier, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1521-1526.
- [49] D. D. Díaz, H. J. Bolink, L. Cappelli, C. G. Claessens, E. Coronado, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4657-4660.
- [50] R. S. Iglesias, C. G. Claessens, T. Torres, M. Á. Herranz, V. R. Ferro, J. M. García de la Vega, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2967-2977.
- [51] D. González-Rodríguez, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 860-862.
- [52] D. González-Rodríguez, E. Carbonell, D. M. Guldi, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8032-8036.
- [53] a) K. Adachi, K. Chayama, H. Watarai, *Soft Matter* **2005**, *1*, 292-302; b) K. Adachi, H. Watarai, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 343-348.
- [54] H. Yanagi, H. Mukai, M. Nair, *Thin Solid Films* **2006**, *499*, 123-128.
- [55] R. Weiss, J. Fischer, in *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization, Vol. 16, Kapitel 105*, 1. ed. (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Elsevier, San Diego, **2003**.
- [56] a) T. Glaser, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116-130; b) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268-297; c) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66-71.
- [57] R. Sessoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *274*, 145-157.
- [58] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *36*, 2042-2046.
- [59] a) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804-1816; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
- [60] a) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328-2341; b) N. Ishikawa, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2147-2153.
- [61] a) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694-8695; b) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11265-11271.
- [62] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725-732.
- [63] a) S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746-7754; b) D. Ruiz-Molina, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *343*, 17-27.
- [64] D. Ruiz, Z. Sun, B. Albelá, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 300-302.

- [65] M. Cavallini, M. Facchini, C. Albonetti, F. Biscarini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 784-793.
- [66] a) R. F. Jonathan, M. P. Sarachik, J. Tejada, J. Maciejewski, R. Ziolo, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 6031-6033; b) J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
- [67] M. Gonidec, E. S. Davies, J. McMaster, D. B. Amabilino, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1756-1757.
- [68] K. Katoh, T. Komeda, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4708-4723.
- [69] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092-3104.
- [70] S. Takamatsu, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7250-7252.
- [71] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2440-2446.
- [72] N. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5831-5835.
- [73] N. Ishikawa, Y. Mizuno, S. Takamatsu, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10217-10219.
- [74] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3650-3651.
- [75] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931-2935.
- [76] N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498-5500.
- [77] S. Takamatsu, N. Ishikawa, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1859-1862.
- [78] K. Katoh, T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, N. Ishikawa, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 117-122.
- [79] a) J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251-1266; b) G. B. M. V. Martínez-Díaz, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 471-480; c) H. Peisert, I. Biswas, M. Knupfer, T. Chassé, *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 1529-1545.
- [80] M. Gottfried, H. Marbach, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **2009**, *223*, 53-74.
- [81] a) Z. Hu, B. Li, A. Zhao, J. Yang, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13650-13655; b) Z. Li, B. Li, J. Yang, J. G. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 954-962.
- [82] Y.-S. Fu, S.-H. Ji, X. Chen, X.-C. Ma, R. Wu, C.-C. Wang, W.-H. Duan, X.-H. Qiu, B. Sun, P. Zhang, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 256601.
- [83] a) A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *Science* **2005**, *309*, 1542-1544; b) J. D. Baran, J. A. Larsson, R. A. J.

- Woolley, Y. Cong, P. J. Moriarty, A. A. Cafolla, K. Schulte, V. R. Dhanak, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 075413; c) F. Petraki, H. Peisert, . Biswas, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17638-17643.
- [84] Y.-S. Fu, T. Zhang, S.-H. Ji, X. Chen, X.-C. Ma, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 257202.
- [85] R.-J. Cheng, P.-Y. Chen, P.-R. Gau, C.-C. Chen, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2563-2569.
- [86] a) T. Kawai, M. Soma, Y. Matsumoto, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 378-382; b) A. Abdurahman, T. Renger, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9202-9206; c) C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacovita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 61.
- [87] M. E. Ali, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14381-14383.
- [88] C. Isvoranu, B. Wang, K. Schulte, E. Ataman, J. Knudsen, J. N. Andersen, M. L. Bocquet, J. Schnadt, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 472002.
- [89] a) T. R. E. Simpson, D. A. Russell, I. Chambrier, M. J. Cook, A. B. Horn, S. C. Thorpe, *Sens. Actuators, B* **1995**, *29*, 353-357; b) T. R. E. Simpson, M. J. Cook, M. C. Petty, S. C. Thorpe, D. A. Russell, *Analyst* **1996**, *121*, 1501-1505; c) T. R. E. Simpson, D. J. Revell, M. J. Cook, D. A. Russell, *Langmuir* **1997**, *13*, 460-464; d) M. J. Cook, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2145-2151; e) D. J. Revell, I. Chambrier, M. J. Cook, D. A. Russell, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 31-37.
- [90] a) Z. Li, M. Lieberman, W. Hill, *Langmuir* **2001**, *17*, 4887-4894; b) T. Nyokong, F. Bedioui, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 1101-1115.
- [91] a) K. Ozoemena, P. Westbroek, T. Nyokong, *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 529-534; b) K. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4035-4043; c) K. I. Ozoemena, T. Nyokong, P. Westbroek, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1762-1770.
- [92] K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2669-2677.
- [93] a) P. N. Mashazi, P. Westbroek, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1858-1869; b) B. O. Agboola, K. I. Ozoemena, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 1696-1707; c) P. N. Mashazi, K. I. Ozoemena, D. M. Maree, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3489-3494; d) P. N. Mashazi, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 177-186.
- [94] B. Agboola, K. I. Ozoemena, P. Westbroek, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2520-2526.

- [95] a) F. Matemadombo, M. Durmus, C. Togo, J. Limson, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5557-5565; b) I. A. Akinbulu, S. Khene, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7085-7093.
- [96] P. Mashazi, E. Antunes, T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 932-947.
- [97] a) B. Agboola, T. Nyokong, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *587*, 116-123; b) I. A. Akinbulu, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 37-45; c) I. A. Akinbulu, S. Khene, T. Nyokong, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 911-918.
- [98] T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, *12*, 1005-1021.
- [99] a) U. Schwingenschlögl, I. A. Shelykh, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 033101; b) S.-H. Ji, Y.-S. Fu, T. Zhang, X. Chen, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, X.-C. Ma, *Chin. Phys. Lett.* **2010**, *27*, 087202.
- [100] a) M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, A. Sastre, T. Torres, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14988-14991; b) G. Rojo, A. Hierro, M. A. Díaz-Garcia, F. Agulló-Lopez, B. d. Rey, A. Sastre, T. Torres, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1802-1804; c) G. Rojo, F. Agulló-López, B. d. Rey, T. Torres, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6507-6512.
- [101] Y. Gu, Y. Wang, F. Gan, *Mater. Lett.* **2002**, *52*, 404-407.
- [102] a) K. L. Mutolo, E. I. Mayo, B. P. Rand, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108-8109; b) H. H. P. Gommans, D. Cheyns, T. Aernouts, C. Giroto, J. Poortmans, P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2653-2658; c) H. Gommans, B. Verreet, B. P. Rand, R. Muller, J. Poortmans, P. Heremans, J. Genoe, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3686-3691; d) H. Gommans, S. Schols, A. Kadashchuk, P. Heremans, S. C. J. Meskers, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2974-2979; e) C. E. Mauldin, C. Piliago, D. Poulsen, D. A. n ruh, C. Woo, B. Ma, J. . Mynar, J. M. J. Fréchet, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2833-2838; f) X. Liang, T. Chen, Y.-S. Jung, Y. Miyamoto, G. Han, S. Cabrini, B. Ma, D. L. Olynick, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2627-2634; g) N. Beaumont, I. Hancox, P. Sullivan, R. A. Hatton, T. S. Jones, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1708-1711.
- [103] C. K. Renshaw, X. Xu, S. R. Forrest, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 175-178.
- [104] D. Klaus, R. Knecht, A. Dragässer, C. Keil, D. Schlettwein, *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 2723-2730.
- [105] G. Park, Iisu-Heo, I. Ryu, S. Yim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 943-946.
- [106] H. Yanagi, D. Schlettwein, H. Nakayama, T. Nishino, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 1959.

- [107] S. Berner, M. de Wild, L. Ramoino, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, H. Suzuki, D. Schlettwein, T. A. Jung, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 115410.
- [108] H. Yanagi, K. Ikuta, *Surf. Sci.* **2005**, *581*, 9-16.
- [109] S. Mannsfeld, H. Reichhard, T. Fritz, *Surf. Sci.* **2003**, *525*, 215-221.
- [110] N. Jiang, Y. Wang, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Deng, K.-H. Ernst, H.-J. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1318-1322.
- [111] H. Yanagi, K. Ikuta, H. Mukai, T. Shibusaki, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 951-955.
- [112] a) S. Berner, M. Brunner, L. Ramoino, H. Suzuki, H.-J. Güntherodt, T. A. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 175-181; b) H. Suzuki, S. Berner, M. Brunner, H. Yanagi, D. Schlettwein, T. A. Jung, H.-J. Güntherodt, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 325-328.
- [113] M. de Wild, S. Berner, H. Suzuki, H. Yanagi, D. Schlettwein, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, T. A. Jung, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 881-885.
- [114] H. Suzuki, H. Miki, S. Yokoyama, S. Mashiko, *Thin Solid Films* **2003**, *438-439*, 97-100.
- [115] H. Suzuki, H. Miki, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3659-3662.
- [116] a) T. Yamada, H. Suzuki, H. Miki, G. Maofa, S. Mashiko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3183-3188; b) H. Suzuki, T. Yamada, H. Miki, S. Mashiko, *Thin Solid Films* **2006**, *499*, 143-146.
- [117] D. González-Rodríguez, M. V. Martínez-Díaz, J. Abel, A. Perl, J. Huskens, L. Echegoyen, T. Torres, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2970-2973.
- [118] a) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179-186; b) S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336-3355.
- [119] a) M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731-1737; b) F. Troiani, M. Affronte, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3119-3129.
- [120] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789-793.
- [121] J. Gomez-Segura, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.* **2007**, 3699-3707.
- [122] D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3408-3419.
- [123] A. Cornia, M. Mannini, P. Sainctavit, R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3076-3091.
- [124] S. Voss, M. Burgert, M. Fonin, U. Groth, U. Rüdiger, *Dalton Trans.* **2008**, 499-505.
- [125] J. Otsuki, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 169-182.

- [126] J. Gomez-Segura, I. Diez-Perez, N. Ishikawa, M. Nakano, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.* **2006**, 2866-2868.
- [127] a) W. Su, J. Jiang, K. Xiao, Y. Chen, Q. Zhao, G. Yu, Y. Liu, *Langmuir* **2005**, *21*, 6527-6531; b) K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, J. Takeya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9967-9976.
- [128] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502-506.
- [129] a) L. Margheriti, D. Chiappe, M. Mannini, P. E. Car, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, F. B. de Mongeot, J. C. Cezar, F. M. Piras, A. Magnani, E. Otero, A. Caneschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5488-5493; b) M. Lopes, A. Candini, M. Urdampilleta, A. Reserbat-Plantey, V. Bellini, S. Klyatskaya, L. Marty, M. Ruben, M. Affronte, W. Wernsdorfer, N. Bendiab, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7531-7537; c) M. Gonidec, R. Biagi, V. Corradini, F. Moro, V. De Renzi, U. del Pennino, D. Summa, L. Muccioli, C. Zannoni, D. B. Amabilino, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6603-6612.
- [130] a) L. Vitali, S. Fabris, A. M. Conte, S. Brink, M. Ruben, S. Baroni, K. Kern, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3364-3368; b) S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T.-C. Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11900-11901; c) R. Biagi, J. Fernandez-Rodriguez, M. Gonidec, A. Mirone, V. Corradini, F. Moro, V. De Renzi, U. del Pennino, J. C. Cezar, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 224406.
- [131] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 217.
- [132] a) L. Bogani, L. Cavigli, M. Gurioli, R. L. Novak, M. Mannini, A. Caneschi, F. Pineider, R. Sessoli, M. Clemente-León, E. Coronado, A. Cornia, D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3906-3911; b) M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, L. Joly, A. Fraile-Rodríguez, M.-A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, W. Wernsdorfer, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 167-171; c) N. Grumbach, A. Barla, L. Joly, B. Donnio, G. Rogez, E. Terazzi, J. P. Kappler, J. L. Gallani, *Eur. Phys. J. B* **2010**, *73*, 103-108.
- [133] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194-197.

- [134] A. Ehresmann, *Recent Res. Devel. Applied Phys.* **2004**, 7, 401-421.
- [135] a) W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **1956**, 102, 1413; b) W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **1957**, 105, 904.
- [136] F. Ahrend, Diplomarbeit, Universität Kassel **2009**.
- [137] A. Mougin, S. Poppe, J. Fassbender, B. Hillebrands, G. Faini, U. Ebels, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 6606-6608.
- [138] a) T. Mewes, R. Lopusnik, J. Fassbender, B. Hillebrands, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1057-1059; b) A. Mougin, T. Mewes, R. Lopusnik, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, J. Fassbender, B. Hillebrands, *IEEE Transactions on Magnetics* **2000**, 36, 2647-2649; c) A. Mougin, T. Mewes, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, J. Fassbender, B. Hillebrands, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 060409.
- [139] a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554; b) F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151-257; c) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1170; d) C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1805-1834.
- [140] a) S. Frank, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, R881; b) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6282-6304.
- [141] F. Bretthauer, Dissertation, Universität Kassel **2007**.
- [142] J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Science* **1993**, 261, 73-76.
- [143] a) B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 131, 442-443; b) S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4481-4487; c) J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 5041-5055; d) U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tucek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, 27, 5899-5908.
- [144] a) C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, 14, 1103-1107; b) T. Weidner, N. Ballav, U. Siemeling, D. Troegel, T. Walter, R. Tacke, D. G. Castner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 19609-19617.
- [145] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3456-3465.
- [146] T. Weidner, A. Kramer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton Trans.* **2006**, 2767-2777.

- [147] a) M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel, *Angewandte Oberflächenanalyse*, 1. ed., Springer-Verlag, Berlin, **1985**; b) D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2. ed., John Wiley & Sons, Chichester, **1990**; c) H. Bubert, H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis*, 1. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [148] *NESAC/BIO Workshop on Surface Characterization of Biomaterials*, University of Washington, Seattle, **9.-11.8.2010**.
- [149] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, 1. ed., Springer-Verlag, Berlin, **1992**.
- [150] H. Wiedeman, *Synchrotron Radiation*, 1. ed., Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [151] a) A. Benninghoven, F. G. Rüdener, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, 1. ed., John Wiley & Sons, New York, **1987**; b) J. C. Vickerman, A. Brown, N. M. Reed, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, 1. ed., Oxford University Press, Oxford, **1989**; c) H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie - SIMS -*, 1. ed., Teubner-Studienbücher, Stuttgart, **1999**.
- [152] a) C. M. Schneider, in *Neutron and X-ray Spectroscopy, Kapitel 8*, 1. ed. (Eds.: F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, J.-R. Regnard), Springer, Dordrecht, **2006**; b) E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer, J.-P. Kappler, *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*, 1. ed., Springer-Verlag, Berlin, **2006**; c) A. Locatelli, E. Bauer, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 093002.
- [153] S. Anders, H. A. Padmore, R. M. Duarte, T. Renner, T. Stammer, A. Scholl, M. R. Scheinfein, J. Stöhr, L. Séve, B. Sinkovic, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3973-3981.
- [154] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, *Synthesis* **1993**, 194-196.
- [155] S. Vagin, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 600-606.
- [156] S. V. Vinogradova, V. A. Pankratov, *Russ. Chem. Bull.* **1971**, *20*, 1205-1208.
- [157] a) A. G. Gürek, Ö. Bekaroğlu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1419-1423; b) K. Ozoemena, T. Nyokong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1806-1811; c) K. Adachi, H. Watarai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 2011-2020; d) P.-C. Lo, D. Y. Y. Cheng, D. K. P. Ng, *Synthesis* **2005**, 1141-1147; e) T. B. Ogunbayo, A. Ogunsipe, T. Nyokong, *Dyes Pigm.* **2009**, *82*, 422-426; f) M. Mayukh, C. M. Sema, J. M. Roberts, D. V. McGrath, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7893-7896; g) V. Novakova, P. Zimcik, M. Miletin, K. Kopecky, J. Ivinová, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1016-1018.
- [158] a) M. T. M. Choi, P. P. S. Li, D. K. P. Ng, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3881-3887; b) M. Kostka, P. Zimcik, M. Miletin, P. Klemra, K. Kopecky, Z. Musil, *J. Photochem.*

- Photobiol.*, **A** **2006**, *178*, 16-25; c) P. Zimcik, M. Miletin, V. Novakova, K. Kopecky, M. Nejedla, V. Stara, K. Sedlackova, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 425-433.
- [159] a) M. A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7782-7796; b) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400-5449; c) T. Kondo, T.-a. Mitsudo, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205-3220.
- [160] S. J. Edmondson, J. S. Hill, N. S. Isaacs, P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1115-1118.
- [161] U. Glebe, Diplomarbeit, Universität Kassel **2008**.
- [162] J. W. Sibert, S. J. Lange, C. L. Stern, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2020-2022.
- [163] G. Ostendorp, P. Bartels, H. Grunewald, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 629-633.
- [164] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Grundlagen der Anorganischen Chemie*, 1. ed., VCH, Weinheim, **1990**.
- [165] W. Plass, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*, 323-333.
- [166] D. P. Goldberg, J. Telser, J. Krzystek, A. G. Montalban, L.-C. Brunel, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722-8723.
- [167] J. A. Marsden, M. M. Haley, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Vol. 1, Kapitel 6*, 2. ed. (Eds.: A. d. Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [168] C. Torborg, A. Zapf, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 91-96.
- [169] a) E. Yashima, S. Huang, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4184-4193; b) C. Gottardo, A. Aguirre, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7091-7094; c) M. S. Mohamed Ahmed, A. Mori, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9977-9982; d) T. Piralì, S. Gatti, R. Di Brisco, S. Tacchi, R. Zaninetti, E. Brunelli, A. Massarotti, G. Sorba, P. L. Canonico, L. Moro, A. A. Genazzani, G. C. Tron, R. A. Billington, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 437-440.
- [170] a) Y. P. Xu, R. H. Hu, M. Z. Cai, *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 783-787; b) R. Abdelhamid, J. Luo, L. VandeVrede, I. Kundu, B. Michalsen, V. A. Litosh, I. T. Schiefer, T. Gherezghiher, P. Yao, Z. Qin, G. R. J. Thatcher, *ACS Chem. Neurosci.* **2011**, *2*, 256-268.
- [171] H. Takalo, J. Kankare, E. Hänninen, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42 B*, 448-454.
- [172] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, 3. ed., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [173] a) A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7471-7474; b) D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 661-672; c) C. V. Yelamaggad, U. S.

- Hiremath, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, *Chem. Commun.* **2000**, 57-58; d) K. Sunnerheim, K. Bratt, *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 5869-5872.
- [174] a) A. Godt, C. Franzen, S. Veit, V. Enkelmann, M. Pannier, G. Jeschke, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7575-7582; b) K.-Y. Pu, X.-Y. Qi, Y.-L. Yang, X.-M. Lu, T.-C. Li, Q.-L. Fan, C. Wang, B. Liu, H. S. O. Chan, W. Huang, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1205-1215.
- [175] S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551-8553.
- [176] K. Matsumoto, K. Hatano, N. Umezawa, T. Higuchi, *Synthesis* **2004**, 2181-2185.
- [177] C. V. Yelamaggad, G. Shanker, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3760-3771.
- [178] J. Guilleme, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3506-3509.
- [179] a) N. Kobayashi, in *Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 2, Kapitel 3* (Eds.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), Wiley-VCH, New York, **1993**; b) R. Potz, M. Göldner, H. Hückstädt, U. Cornelissen, A. Tutaß, H. Homborg, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2000**, *626*, 588-596.
- [180] a) E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis* **1971**, 190-202; b) E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis* **1971**, 401-414; c) J. F. W. Keana, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37-64; d) R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321-1338.
- [181] a) K. Ishii, N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 231-250; b) K. Ishii, K. Kubo, T. Sakurada, K. Komori, Y. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4932-4934; c) G.-P. Yan, K. E. Fairfull-Smith, C. D. Smith, G. R. Hanson, S. E. Bottle, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 230-239.
- [182] a) R. A. Kipp, J. A. Simon, M. Beggs, H. E. Ensley, R. H. Schmehl, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5659-5664; b) D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. Á. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6301-6313; c) D. González-Rodríguez, T. Torres, M. M. Olmstead, J. Rivera, M. Á. Herranz, L. Echegoyen, C. A. Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10680-10681; d) M. E. El-Khouly, S. H. Shim, Y. Araki, O. Ito, K.-Y. Kay, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3910-3917; e) M. E. El-Khouly, J. B. Ryu, K.-Y. Kay, O. Ito, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15444-15453; f) G. M. A. Rahman, D. Lüders, M. S. Rodríguez-Morgade, E. Caballero, T. Torres, D. M. Guldi, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 330-335; g) D. González-Rodríguez, E. Carbonell, G. d. M. Rojas, C. A. Castellanos, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Amer. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16488-16500; h) M. E. El-Khouly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12746-12752; i) M. E. El-Khouly, D. K. Ju, K.-Y. Kay, F. D'Souza, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6193-6202; j) M. E.

- El-Khouly, S. Fukuzumi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 111-117; k) L. J. Berliner, H. Görner, H.-P. Schuchmann, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 118-121.
- [183] a) K. Ishii, Y. Hirose, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10551-10552; b) K. Ishii, Y. Hirose, N. Kobayashi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 439-443.
- [184] C. Tansakul, E. Lilie, E. D. Walter, F. Rivera, A. Wolcott, J. Z. Zhang, G. L. Millhauser, R. Braslau, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7793-7805.
- [185] T. Weidner, J. E. Baio, J. Seibel, U. Siemeling, *Dalton Trans.*, DOI: 10.1039/C1DT11644D.
- [186] a) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602-615; b) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569-583; c) E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 129-161; d) U. Ragnarsson, L. Grehn, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 494-501.
- [187] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522-524.
- [188] A. G. Gürek, T. Basova, D. Luneau, C. Lebrun, E. Kol'tsov, A. K. Hassan, V. Ahsen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1667-1676.
- [189] A. G. Gürek, V. Ahsen, D. Luneau, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4793-4797.
- [190] M. Grobosch, M. Knupfer, *The Open And Applied Physics Journal* **2011**, *4*, 8-18.
- [191] S. Dick, H. Peisert, D. Dini, M. Hanack, M. J. Cook, I. Chambrier, T. Chassé, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 073715.
- [192] T. Weidner, M. Zharnikov, J. Hoßbach, D. G. Castner, U. Siemeling, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14975-14982.
- [193] a) A. Cossaro, R. Mazzarello, R. Rousseau, L. Casalis, A. Verdini, A. Kohlmeyer, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, M. L. Klein, G. Scoles, *Science* **2008**, *321*, 943-946; b) J. G. S. Canchaya, Y. Wang, M. Alcamí, F. Martín, H. F. Busnengo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7555-7565.
- [194] U. Siemeling, C. Schirmacher, U. Glebe, C. Bruhn, J. E. Baio, L. Árnadóttir, D. G. Castner, T. Weidner, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 302-312.
- [195] H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir* **1999**, *16*, 1703-1710.
- [196] K. Leung, S. B. Rempe, P. A. Schultz, E. M. Sproviero, V. S. Batista, M. E. Chandross, C. J. Medforth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3659-3668.
- [197] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

- [198] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3090-3098.
- [199] K. Flechtner, A. Kretschmann, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12110-12111.
- [200] M. Turner, O. P. H. Vaughan, G. Kyriakou, D. J. Watson, L. J. Scherer, G. J. E. Davidson, J. K. M. Sanders, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1910-1914.
- [201] A. Ferretti, C. Baldacchini, A. Calzolari, R. Di Felice, A. Ruini, E. Molinari, M. G. Betti, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 046802.
- [202] a) T. S. Ellis, K. T. Park, M. D. Ulrich, S. L. Hulbert, J. E. Rowe, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 093515; b) M. Grobosch, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, C. Schmidt, B. P. Doyle, S. Nannarone, M. Knupfer, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13219-13222; c) F. Petraki, H. Peisert, . Biswas, . Aygöl, F. atteyer, A. Vollmer, T. Chassé, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3380-3384; d) M. G. Betti, P. Gargiani, R. Frisenda, R. Biagi, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, C. Mariani, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21638-21644; e) P. Gargiani, M. Angelucci, C. Mariani, M. G. Betti, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 085412; f) X. Chen, M. Alouani, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 094443.
- [203] F. Evangelista, A. Ruocco, R. Gotter, A. Cossaro, L. Floreano, A. Morgante, F. Crispoldi, M. G. Betti, C. Mariani, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174710.
- [204] A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3162-3167.
- [205] B. J. Tyler, G. Rayal, D. G. Castner, *Biomaterials* **2007**, *28*, 2412-2423.
- [206] Stoe und Cie, X-red Ver. 1.31, *Programm für numerische Absorptionskorrektur*, Darmstadt, **2004**.
- [207] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [208] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [209] a) W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280-2286; b) Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4862-4869.
- [210] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4058-4061.

Anhang

Im Folgenden sind die Messparameter und Tabellen der Atomkoordinaten der bestimmten, noch nicht bekannten Kristallstrukturen aufgeführt. Ausführliche Informationen und die Tabellen der Bindungslängen und -winkel können bei Dr. CLEMENS BRUHN, Universität Kassel, erhalten werden.

In dieser Arbeit wurde die Molekülstruktur von **3a** im Kristall ausführlich beschrieben. Alle weiteren unten angegebenen Kristallstrukturen wurden nicht näher diskutiert, da keine unerwarteten Ergebnisse gefunden wurden und es sich nicht um eine strukturelle Arbeit handelt. Gleichwohl haben sie die erfolgreiche Synthese der jeweiligen Verbindung belegt.

Bis[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(*n*-octylthio)phthalocyaninato]-terbium(III) (**3a**)

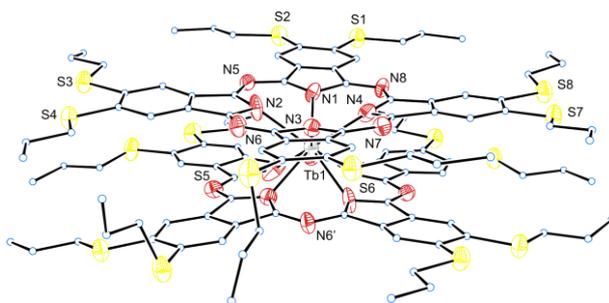


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0883.

Identification code	i0883
Empirical formula	C192 H288 N16 S16 Tb
Formula weight	3492.26
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 31.547(6) A alpha = 90 deg. b = 36.004(4) A beta = 121.287(11) deg. c = 20.287(3) A gamma = 90 deg.
Volume	19691(5) A ³
Z	4
Density (calculated)	1.178 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.581 mm ⁻¹
F(000)	7492
Crystal size	0.53 x 0.07 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.51 to 22.50 deg.
Index ranges	-33<=h<=33, -36<=k<=38, -21<=l<=21
Reflections collected	44752
Independent reflections	12891 [R(int) = 0.3509]
Reflections observed	3216
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9871 and 0.9034
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12891 / 1 / 920
Goodness-of-fit on F ²	0.868
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1225, wR2 = 0.2164
R indices (all data)	R1 = 0.3021, wR2 = 0.2969
Largest diff. peak and hole	0.797 and -0.820 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i0883. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	10084(8)	62(5)	3831(14)	60(6)
C(2)	10090(8)	-366(6)	3939(15)	75(7)
C(3)	10361(6)	-583(6)	4607(12)	63(6)
C(4)	10294(7)	-976(6)	4482(12)	62(6)
C(5)	10003(7)	-1128(5)	3764(13)	61(6)
C(6)	9691(8)	-901(5)	3080(14)	73(7)
C(7)	9783(8)	-512(5)	3226(13)	64(6)
C(8)	9570(8)	-179(5)	2672(12)	59(6)
C(9)	10156(8)	1225(8)	3894(12)	76(7)
C(10)	10507(7)	1277(5)	4747(11)	56(5)
C(11)	10763(7)	1572(5)	5232(13)	64(6)
C(12)	11098(7)	1505(5)	6023(10)	52(5)
C(13)	11202(7)	1142(6)	6311(11)	63(6)
C(14)	10942(8)	837(5)	5801(12)	70(6)
C(15)	10634(7)	921(5)	5046(12)	62(6)
C(16)	10337(6)	665(6)	4352(14)	71(6)
C(17)	9071(7)	1262(5)	1528(12)	57(6)
C(18)	8981(7)	1662(5)	1465(12)	66(6)
C(19)	8651(8)	1897(6)	844(11)	69(6)
C(20)	8696(7)	2282(5)	985(13)	67(6)
C(21)	9062(8)	2434(5)	1707(13)	67(6)
C(22)	9365(7)	2190(5)	2302(12)	68(6)
C(23)	9332(6)	1810(5)	2188(11)	52(5)
C(24)	9622(6)	1484(5)	2694(13)	64(6)
C(25)	9039(7)	109(7)	1469(11)	73(7)
C(26)	8654(7)	46(5)	658(12)	59(6)
C(27)	8421(7)	-267(5)	182(12)	56(5)
C(28)	8057(8)	-229(6)	-588(12)	65(6)
C(29)	7899(6)	140(6)	-900(11)	56(5)
C(30)	8143(7)	447(6)	-413(13)	66(6)
C(31)	8496(7)	390(5)	348(11)	53(5)
C(32)	8822(7)	668(7)	1015(11)	60(5)
C(33)	9479(9)	-1709(6)	2659(14)	91(8)
C(34)	9432(9)	-2127(5)	2540(13)	92(8)
C(35)	9048(12)	-2207(8)	1633(14)	137(12)
C(36)	9169(18)	-2664(13)	1530(30)	214(19)
C(37)	8962(15)	-2880(12)	1790(30)	185(16)
C(38)	9050(12)	-3305(9)	1560(20)	146(12)
C(39)	8768(16)	-3575(12)	1730(30)	202(18)
C(40)	8879(17)	-4021(13)	1610(30)	230(20)
C(41)	10988(8)	-994(6)	6100(12)	68(6)
C(42)	11348(9)	-1248(6)	6811(12)	87(8)
C(43)	11688(8)	-1010(6)	7537(13)	80(7)
C(44)	12017(9)	-1288(6)	8219(14)	94(8)
C(45)	12338(9)	-1060(8)	8966(16)	113(10)
C(46)	12650(12)	-1328(12)	9671(19)	176(17)
C(47)	12925(18)	-1137(15)	10360(20)	260(30)
C(48)	13141(18)	-1330(11)	11030(30)	210(20)
C(49)	11654(7)	575(6)	7491(12)	74(6)
C(50)	12022(9)	515(7)	8327(13)	97(8)
C(51)	12185(10)	98(8)	8522(17)	116(11)
C(52)	12549(9)	-3(7)	9342(15)	97(8)
C(53)	13017(9)	223(7)	9691(15)	110(9)
C(54)	13453(13)	35(13)	10420(20)	210(20)

C (55)	13363 (16)	7 (12)	11000 (30)	184 (16)
C (56)	13757 (17)	-190 (14)	11810 (30)	240 (20)
C (57)	11180 (8)	2293 (5)	6113 (13)	74 (7)
C (58)	11463 (9)	2633 (6)	6646 (14)	92 (8)
C (59)	11280 (8)	3003 (6)	6232 (14)	85 (7)
C (60)	11614 (9)	3321 (5)	6710 (13)	91 (8)
C (61)	11417 (9)	3703 (6)	6327 (14)	103 (9)
C (62)	11733 (11)	4037 (7)	6841 (19)	129 (11)
C (63)	11616 (12)	4400 (8)	6425 (19)	152 (13)
C (64)	11208 (13)	4567 (9)	6320 (30)	220 (20)
C (65)	9409 (10)	3046 (7)	1357 (18)	117 (10)
C (66)	9390 (14)	3495 (9)	1210 (30)	200 (20)
C (67)	9790 (20)	3623 (13)	1130 (50)	410 (50)
C (68)	9630 (30)	4050 (30)	980 (50)	300 (40)
C (70)	9750 (30)	4690 (20)	790 (50)	310 (40)
C (72)	9919 (19)	5355 (16)	1200 (30)	260 (20)
C (73)	7841 (6)	2319 (5)	-528 (11)	56 (5)
C (74)	7482 (8)	2587 (6)	-1175 (13)	74 (7)
C (75)	7076 (8)	2368 (6)	-1935 (14)	97 (8)
C (76)	6752 (8)	2669 (6)	-2535 (12)	81 (7)
C (77)	6333 (8)	2448 (6)	-3278 (14)	88 (8)
C (78)	5997 (9)	2747 (7)	-3896 (13)	100 (9)
C (79)	5592 (12)	2541 (13)	-4660 (20)	156 (17)
C (80)	5213 (16)	2461 (14)	-4570 (20)	240 (30)
C (81)	7274 (9)	661 (8)	-2063 (13)	111 (8)
C (82)	6878 (14)	709 (10)	-2861 (15)	190 (16)
C (83)	6740 (18)	1150 (14)	-3040 (30)	230 (20)
C (84)	6280 (40)	1060 (30)	-3950 (70)	510 (70)
C (85)	5970 (30)	1320 (20)	-4130 (40)	310 (30)
C (86)	5530 (20)	1266 (15)	-5130 (30)	250 (20)
C (87)	5090 (20)	1560 (20)	-5700 (40)	310 (30)
C (88)	4830 (40)	1430 (30)	-6560 (70)	550 (70)
C (89)	7972 (7)	-1012 (6)	-616 (12)	64 (6)
C (90)	7685 (8)	-1350 (6)	-1095 (14)	73 (7)
C (91)	7936 (8)	-1717 (7)	-613 (16)	97 (9)
C (92)	7645 (8)	-2069 (7)	-1085 (14)	90 (8)
C (93)	7865 (8)	-2428 (6)	-611 (13)	85 (7)
C (94)	7571 (9)	-2776 (7)	-1014 (15)	94 (8)
C (95)	7816 (13)	-3133 (7)	-513 (18)	148 (13)
C (96)	7565 (12)	-3471 (9)	-880 (18)	158 (14)
N (1)	9813 (6)	138 (4)	3105 (9)	58 (4)
N (2)	10070 (6)	860 (4)	3680 (10)	72 (6)
N (3)	9426 (6)	1154 (4)	2216 (10)	61 (4)
N (4)	9198 (8)	438 (5)	1666 (11)	91 (7)
N (5)	10358 (5)	281 (6)	4456 (9)	68 (5)
N (6)	9922 (6)	1533 (5)	3416 (10)	69 (5)
N (7)	8761 (6)	1020 (4)	926 (10)	62 (5)
N (8)	9237 (6)	-219 (4)	1917 (9)	62 (5)
S (1)	9936 (2)	-1620 (1)	3669 (3)	75 (2)
S (2)	10641 (2)	-1294 (2)	5252 (4)	80 (2)
S (3)	11619 (2)	1087 (2)	7320 (3)	77 (2)
S (4)	11453 (2)	1870 (2)	6669 (3)	77 (2)
S (5)	9113 (2)	2921 (1)	1863 (4)	85 (2)
S (6)	8304 (2)	2610 (1)	268 (3)	72 (2)
S (7)	7439 (2)	176 (2)	-1875 (3)	91 (2)
S (8)	7738 (2)	-598 (2)	-1219 (3)	83 (2)
Tb (1)	10000	649 (1)	2500	56 (1)
C (71)	10010 (30)	4790 (30)	1370 (60)	350 (40)
C (69)	9900 (30)	4240 (30)	1450 (60)	370 (50)

2-(4-Ethynylphenoxy)-tetrahydropyran (**23**)

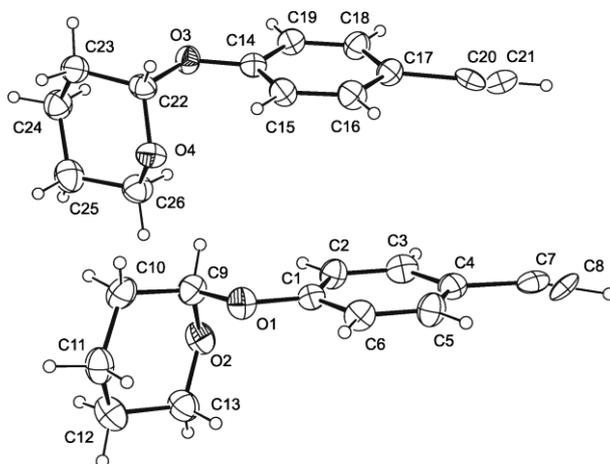


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0740.

Identification code	i0740	
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₄ O ₂	
Formula weight	202.24	
Temperature	223 (2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 10.2375 (13) Å	alpha = 90 deg.
	b = 12.3319 (16) Å	beta = 90 deg.
	c = 17.7341 (17) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2238.9 (5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.200 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.080 mm ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.28 x 0.16 x 0.03 mm	
Theta range for data collection	2.30 to 24.99 deg.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	11237	
Independent reflections	2244 [R(int) = 0.0931]	

Reflections observed	1239
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9974 and 0.9864
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2244 / 2 / 271
Goodness-of-fit on F ²	0.914
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1436
R indices (all data)	R1 = 0.1133, wR2 = 0.1654
Absolute structure parameter	-3(3)
Largest diff. peak and hole	0.365 and -0.220 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0740. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1983(6)	-2377(5)	2564(3)	45(2)
C(2)	2378(6)	-2624(6)	1824(4)	54(2)
C(3)	3477(6)	-3279(6)	1729(4)	59(2)
C(4)	4180(6)	-3704(6)	2338(4)	54(2)
C(5)	3755(6)	-3441(6)	3060(4)	58(2)
C(6)	2668(6)	-2782(6)	3176(4)	56(2)
C(7)	5429(10)	-4522(8)	2172(7)	49(3)
C(8)	5844(12)	-4916(7)	2138(7)	45(3)
C(9)	119(6)	-1323(6)	2123(4)	54(2)
C(10)	-845(7)	-542(6)	2469(4)	64(2)
C(11)	-1859(7)	-1091(7)	2964(4)	66(2)
C(12)	-2501(7)	-2030(7)	2543(5)	76(2)
C(13)	-1447(7)	-2782(7)	2229(4)	68(2)
C(14)	3263(6)	376(5)	27(3)	49(2)
C(15)	3566(6)	-56(6)	743(4)	55(2)
C(16)	4629(6)	-760(6)	811(4)	57(2)
C(17)	5399(6)	-1061(5)	187(3)	51(2)
C(18)	5086(6)	-602(6)	-517(4)	57(2)
C(19)	4043(6)	111(5)	-596(3)	53(2)
C(20)	6618(9)	-1937(9)	303(8)	43(3)
C(21)	7084(11)	-2285(9)	308(7)	47(3)
C(22)	1351(6)	1334(5)	471(4)	51(2)
C(23)	400(6)	2176(6)	172(4)	60(2)
C(24)	-551(7)	1701(6)	-421(4)	66(2)
C(25)	-1197(7)	680(7)	-85(5)	75(2)
C(26)	-157(6)	-114(6)	191(4)	66(2)
O(1)	927(4)	-1713(4)	2736(2)	55(1)
O(2)	-506(4)	-2219(4)	1769(2)	62(1)
O(3)	2239(4)	1073(4)	-125(2)	52(1)
O(4)	695(4)	401(4)	741(2)	55(1)

2-[4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-phenoxy]-tetrahydropyran (**26**)

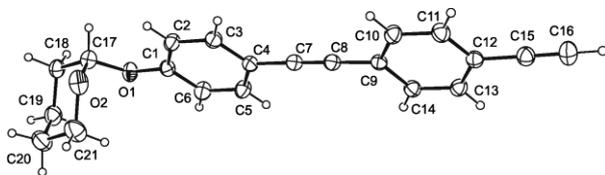


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0745.

Identification code	i0745
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₈ O ₂
Formula weight	302.35
Temperature	213(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 21.221(3) Å alpha = 90 deg. b = 13.7828(10) Å beta = 93.659(10) deg. c = 11.1977(15) Å gamma = 90 deg.
Volume	3268.5(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.229 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.078 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.37 x 0.19 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.76 to 25.00 deg.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -16 ≤ k ≤ 15, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	8724
Independent reflections	2878 [R(int) = 0.0466]
Reflections observed	1785
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9952 and 0.9753
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2878 / 0 / 208

Goodness-of-fit on F^2 0.891

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0377$, $wR_2 = 0.0842$

R indices (all data) $R_1 = 0.0727$, $wR_2 = 0.0931$

Largest diff. peak and hole 0.137 and -0.115 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0745. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-966(1)	1787(1)	5232(2)	39(1)
C(2)	-523(1)	2135(1)	6087(2)	44(1)
C(3)	-101(1)	2846(1)	5777(2)	44(1)
C(4)	-106(1)	3213(1)	4616(1)	39(1)
C(5)	-562(1)	2853(1)	3768(2)	48(1)
C(6)	-984(1)	2150(1)	4079(2)	49(1)
C(7)	345(1)	3931(1)	4281(1)	41(1)
C(8)	722(1)	4523(1)	3979(1)	41(1)
C(9)	1158(1)	5243(1)	3592(1)	37(1)
C(10)	1613(1)	5657(1)	4397(2)	46(1)
C(11)	2015(1)	6374(1)	4034(2)	47(1)
C(12)	1975(1)	6703(1)	2855(2)	40(1)
C(13)	1531(1)	6275(1)	2037(2)	42(1)
C(14)	1128(1)	5555(1)	2400(2)	41(1)
C(15)	2378(1)	7481(1)	2490(2)	47(1)
C(16)	2709(1)	8118(2)	2204(2)	62(1)
C(17)	-1343(1)	498(1)	6490(2)	48(1)
C(18)	-1899(1)	-168(1)	6429(2)	48(1)
C(19)	-1880(1)	-862(2)	5399(2)	60(1)
C(20)	-1251(1)	-1393(2)	5460(2)	72(1)
C(21)	-708(1)	-674(2)	5535(2)	75(1)
O(1)	-1418(1)	1099(1)	5443(1)	47(1)
O(2)	-762(1)	-1(1)	6540(1)	66(1)

4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-phenol
(29-H)

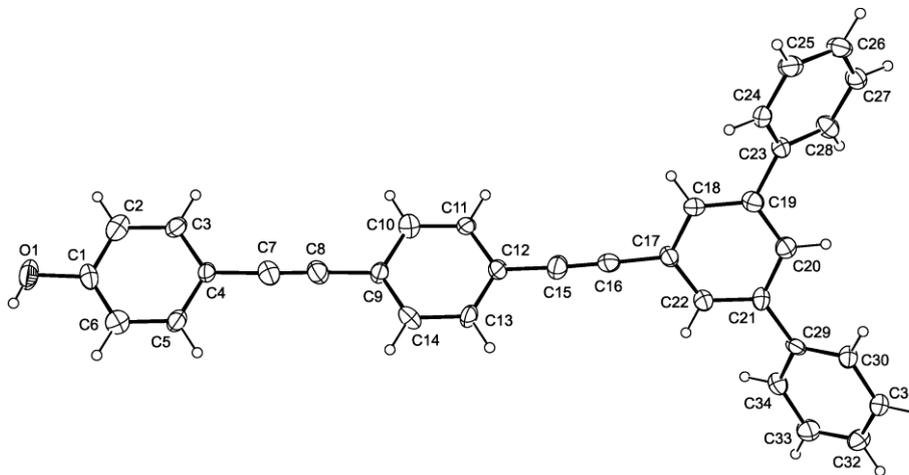


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0649a.

Identification code	i0649a
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₂ O
Formula weight	446.52
Temperature	173 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 10.6015 (13) Å alpha = 90 deg. b = 8.1590 (7) Å beta = 98.000 (11) deg. c = 28.394 (4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2432.1 (5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.219 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.45 x 0.08 x 0.02 mm
Theta range for data collection	1.45 to 25.00 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -33 ≤ l ≤ 33

Reflections collected	14637
Independent reflections	4613 [R(int) = 0.1554]
Reflections observed	1948
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9984 and 0.9833
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4613 / 1 / 633
Goodness-of-fit on F ²	0.890
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1823
R indices (all data)	R1 = 0.1571, wR2 = 0.2140
Absolute structure parameter	0(10)
Largest diff. peak and hole	0.176 and -0.224 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i0649a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	15007(9)	-1863(14)	10623(4)	47(3)
C(2)	13847(11)	-2722(14)	10618(4)	55(3)
C(3)	13028(10)	-2768(15)	10196(3)	48(3)
C(4)	13323(8)	-2046(13)	9788(3)	40(3)
C(5)	14487(9)	-1168(13)	9811(3)	46(3)
C(6)	15317(10)	-1114(13)	10232(4)	50(3)
C(7)	12476(10)	-2076(14)	9333(4)	52(3)
C(8)	11778(10)	-2092(15)	8978(4)	55(3)
C(9)	10917(9)	-2021(13)	8528(3)	40(2)
C(10)	9737(10)	-2841(14)	8491(4)	51(3)
C(11)	8915(9)	-2742(14)	8073(3)	42(3)
C(12)	9176(9)	-1853(14)	7681(3)	43(3)
C(13)	10335(10)	-1014(15)	7719(3)	49(3)
C(14)	11195(9)	-1073(13)	8141(4)	49(3)
C(15)	8287(10)	-1758(15)	7257(4)	53(3)
C(16)	7482(9)	-1737(15)	6901(4)	47(3)
C(17)	6505(8)	-1615(14)	6491(3)	40(2)
C(18)	5242(8)	-1318(14)	6548(3)	43(2)
C(19)	4315(9)	-1115(13)	6155(3)	43(3)
C(20)	4676(9)	-1222(13)	5696(4)	43(3)
C(21)	5960(8)	-1502(14)	5624(3)	40(2)
C(22)	6826(9)	-1738(14)	6031(3)	44(3)
C(23)	2959(9)	-823(13)	6211(3)	42(3)
C(24)	2650(9)	306(13)	6548(3)	43(3)
C(25)	1398(10)	701(14)	6590(4)	52(3)

C (26)	407 (10)	-62 (15)	6281 (4)	55 (3)
C (27)	704 (9)	-1193 (14)	5954 (3)	47 (3)
C (28)	1953 (9)	-1597 (14)	5917 (4)	47 (3)
C (29)	6332 (7)	-1520 (13)	5143 (3)	39 (2)
C (30)	5715 (9)	-502 (13)	4784 (3)	42 (3)
C (31)	6135 (9)	-445 (14)	4334 (3)	46 (3)
C (32)	7128 (10)	-1395 (14)	4241 (4)	50 (3)
C (33)	7764 (10)	-2452 (16)	4583 (4)	58 (3)
C (34)	7348 (9)	-2516 (14)	5030 (4)	45 (3)
C (35)	15352 (9)	3369 (14)	12047 (3)	44 (3)
C (36)	15535 (10)	2245 (14)	11702 (4)	50 (3)
C (37)	14676 (10)	2074 (14)	11295 (3)	47 (3)
C (38)	13617 (10)	3111 (14)	11229 (3)	47 (3)
C (39)	13440 (9)	4253 (13)	11579 (4)	46 (3)
C (40)	14300 (9)	4390 (13)	11981 (3)	41 (2)
C (41)	12745 (9)	3044 (13)	10771 (4)	45 (3)
C (42)	12091 (9)	2987 (14)	10407 (4)	49 (3)
C (43)	11299 (9)	2998 (13)	9942 (3)	41 (3)
C (44)	11640 (9)	2073 (14)	9565 (4)	50 (3)
C (45)	10893 (9)	2072 (13)	9120 (4)	47 (3)
C (46)	9780 (8)	2996 (12)	9051 (3)	38 (2)
C (47)	9435 (10)	3952 (14)	9428 (4)	52 (3)
C (48)	10186 (10)	3934 (14)	9857 (4)	51 (3)
C (49)	8967 (10)	3019 (13)	8588 (4)	47 (3)
C (50)	8278 (9)	3089 (13)	8219 (3)	46 (3)
C (51)	7434 (9)	3246 (14)	7775 (3)	45 (3)
C (52)	6150 (9)	3563 (14)	7784 (3)	49 (3)
C (53)	5294 (9)	3699 (13)	7359 (3)	43 (3)
C (54)	5790 (9)	3595 (13)	6924 (3)	42 (2)
C (55)	7094 (8)	3360 (13)	6907 (3)	42 (3)
C (56)	7891 (9)	3117 (13)	7339 (3)	44 (3)
C (57)	3926 (9)	4013 (13)	7375 (3)	44 (3)
C (58)	3297 (9)	3261 (15)	7728 (4)	49 (3)
C (59)	2030 (9)	3657 (15)	7775 (4)	54 (3)
C (60)	1385 (10)	4813 (15)	7468 (4)	54 (3)
C (61)	1980 (10)	5514 (14)	7106 (4)	51 (3)
C (62)	3230 (9)	5108 (13)	7075 (4)	44 (3)
C (63)	7614 (8)	3367 (13)	6440 (3)	38 (2)
C (64)	8749 (9)	4195 (14)	6407 (3)	47 (3)
C (65)	9238 (9)	4214 (14)	5978 (4)	52 (3)
C (66)	8642 (10)	3430 (15)	5582 (4)	52 (3)
C (67)	7497 (11)	2617 (15)	5611 (4)	57 (3)
C (68)	6972 (10)	2579 (13)	6042 (4)	48 (3)
O (1)	15803 (8)	-1891 (12)	11065 (2)	70 (3)
O (2)	16241 (7)	3606 (10)	12449 (2)	54 (2)

4-Trimethylsilylethynylphenol

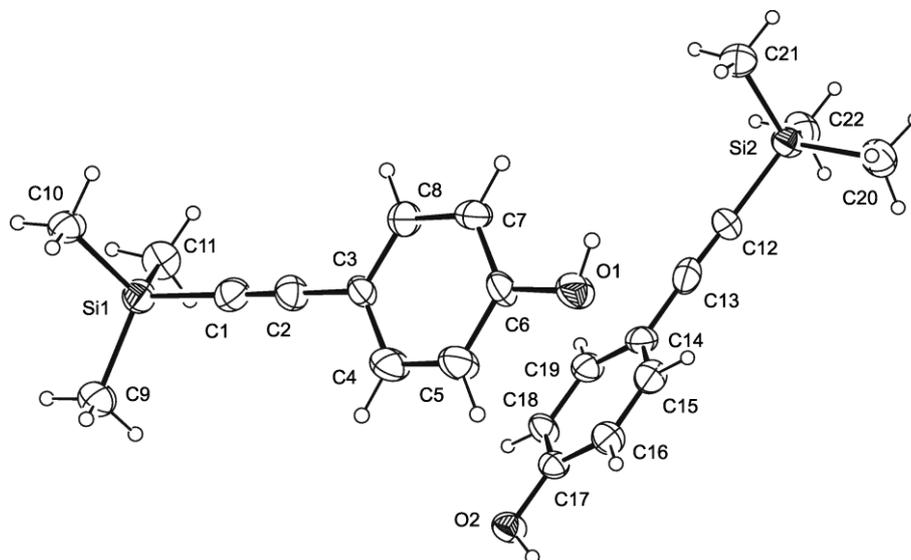


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0707.

Identification code	i0707	
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₄ O Si	
Formula weight	190.31	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 19.299(3) Å	alpha = 90 deg.
	b = 5.7833(6) Å	beta = 99.615(14) deg.
	c = 21.400(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2354.9(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.074 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.162 mm ⁻¹	
F(000)	816	
Crystal size	0.21 x 0.16 x 0.03 mm	
Theta range for data collection	1.32 to 25.00 deg.	

Index ranges	-22<=h<=22, -6<=k<=6, -25<=l<=21
Reflections collected	10339
Independent reflections	4120 [R(int) = 0.2701]
Reflections observed	1156
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9983 and 0.9904
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4120 / 0 / 241
Goodness-of-fit on F ²	0.827
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0956, wR2 = 0.2051
R indices (all data)	R1 = 0.2527, wR2 = 0.2558
Largest diff. peak and hole	0.227 and -0.238 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for i0707. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4321(4)	-7517(16)	1039(5)	58(2)
C(2)	4790(5)	-8853(14)	1273(5)	56(2)
C(3)	5337(4)	-10436(14)	1535(4)	46(2)
C(4)	6003(5)	-10330(16)	1351(5)	69(3)
C(5)	6520(5)	-11876(17)	1593(5)	70(3)
C(6)	6398(4)	-13537(14)	2025(4)	53(2)
C(7)	5741(4)	-13687(15)	2212(5)	60(3)
C(8)	5228(4)	-12119(16)	1965(5)	65(3)
C(9)	3944(5)	-3867(16)	30(5)	72(3)
C(10)	2943(4)	-7794(14)	217(5)	62(3)
C(11)	3223(5)	-3926(16)	1216(5)	69(3)
C(12)	6139(5)	-3084(17)	5800(5)	61(3)
C(13)	6219(4)	-2198(16)	5313(6)	62(3)
C(14)	6353(4)	-1240(14)	4720(5)	52(2)
C(15)	6799(4)	-2461(14)	4362(5)	59(3)
C(16)	6935(4)	-1628(14)	3807(5)	56(2)
C(17)	6631(4)	426(14)	3558(4)	46(2)
C(18)	6184(4)	1632(14)	3883(4)	52(2)
C(19)	6048(4)	795(15)	4464(5)	57(2)
C(20)	6846(5)	-6269(19)	6828(5)	80(3)
C(21)	5286(4)	-6748(15)	6290(5)	65(3)
C(22)	5802(5)	-2599(16)	7117(5)	75(3)
O(1)	6949(3)	-14999(10)	2271(3)	63(2)
O(2)	6759(3)	1299(9)	2987(3)	57(2)
Si(1)	3608(1)	-5736(4)	623(1)	56(1)
Si(2)	6018(1)	-4681(4)	6523(1)	57(1)

4-(4-Trimethylsilylethynyl-phenylethynyl)-benzoesäuremethylester (41)

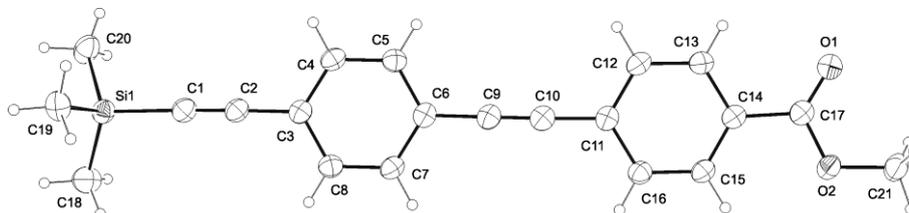


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0596.

Identification code	i0596	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ Si	
Formula weight	332.46	
Temperature	173 (2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 6.1543 (4) Å	alpha = 90 deg.
	b = 7.2626 (6) Å	beta = 90 deg.
	c = 41.700 (3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	1863.8 (2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.185 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.135 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Crystal size	0.60 x 0.46 x 0.03 mm	
Theta range for data collection	1.95 to 25.13 deg.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -8 ≤ k ≤ 8, -49 ≤ l ≤ 47	
Reflections collected	12087	
Independent reflections	3327 [R(int) = 0.1098]	
Reflections observed	2843	
Absorption correction	Integration	

Max. and min. transmission	0.9951 and 0.9335
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3327 / 0 / 221
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1196
R indices (all data)	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1337
Absolute structure parameter	0.23(19)
Largest diff. peak and hole	0.414 and -0.516 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i0596. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-6666(5)	-508(4)	-908(1)	51(1)
C(2)	-7599(4)	-541(4)	-1163(1)	47(1)
C(3)	-8726(4)	-524(4)	-1467(1)	45(1)
C(4)	-7744(5)	-1225(4)	-1743(1)	48(1)
C(5)	-8799(5)	-1168(4)	-2035(1)	47(1)
C(6)	-10895(4)	-415(4)	-2057(1)	45(1)
C(7)	-11883(4)	292(4)	-1782(1)	48(1)
C(8)	-10826(4)	222(4)	-1489(1)	47(1)
C(9)	-12048(4)	-420(4)	-2358(1)	48(1)
C(10)	-13017(4)	-473(4)	-2607(1)	49(1)
C(11)	-14111(4)	-499(4)	-2911(1)	46(1)
C(12)	-13059(4)	-1237(4)	-3181(1)	47(1)
C(13)	-14051(5)	-1197(4)	-3477(1)	46(1)
C(14)	-16125(4)	-432(4)	-3513(1)	44(1)
C(15)	-17193(4)	279(4)	-3247(1)	46(1)
C(16)	-16221(4)	245(4)	-2946(1)	47(1)
C(17)	-17115(4)	-454(4)	-3839(1)	47(1)
C(18)	-6485(6)	1365(5)	-265(1)	69(1)
C(19)	-5860(6)	-2803(4)	-322(1)	60(1)
C(20)	-2371(5)	-163(5)	-565(1)	70(1)
C(21)	-20348(5)	-45(4)	-4138(1)	60(1)
O(1)	-16184(4)	-924(3)	-4079(1)	65(1)
O(2)	-19207(3)	51(3)	-3834(1)	54(1)
Si(1)	-5338(1)	-523(1)	-511(1)	48(1)

4-(4-[1,1';3',1'']-Terphenyl-5'-ylethynyl-phenylethynyl)-benzoic acid methyl ester (**43**)

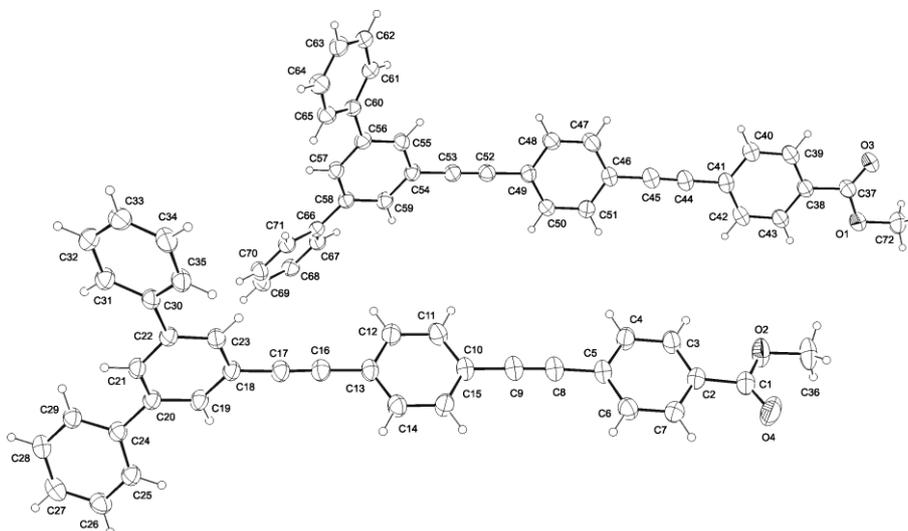


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0773.

Identification code	i0773
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₄ O ₂
Formula weight	488.55
Temperature	218(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 9.9587(12) Å alpha = 85.397(10) deg. b = 10.7370(14) Å beta = 87.998(9) deg. c = 28.207(3) Å gamma = 62.809(9) deg.
Volume	2674.1(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.213 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.074 mm ⁻¹
F(000)	1024
Crystal size	0.40 x 0.38 x 0.02 mm
Theta range for data collection	1.45 to 25.00 deg.

Index ranges	-10<=h<=11, -12<=k<=12, -33<=l<=33
Reflections collected	19316
Independent reflections	9283 [R(int) = 0.0506]
Reflections observed	4546
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9983 and 0.9715
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9283 / 0 / 687
Goodness-of-fit on F ²	0.779
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0701
R indices (all data)	R1 = 0.0973, wR2 = 0.0830
Largest diff. peak and hole	0.174 and -0.117 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for i0773. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	12398(3)	8735(2)	1445(1)	73(1)
C(2)	13194(2)	8311(2)	985(1)	61(1)
C(3)	12970(2)	7409(2)	706(1)	69(1)
C(4)	13742(2)	7030(2)	280(1)	71(1)
C(5)	14740(2)	7558(2)	124(1)	64(1)
C(6)	14958(2)	8466(2)	408(1)	71(1)
C(7)	14189(3)	8835(2)	832(1)	70(1)
C(8)	15532(2)	7194(2)	-322(1)	70(1)
C(9)	16175(2)	6946(2)	-696(1)	69(1)
C(10)	17003(2)	6658(2)	-1137(1)	61(1)
C(11)	16881(2)	5768(2)	-1451(1)	68(1)
C(12)	17711(2)	5479(2)	-1866(1)	66(1)
C(13)	18669(2)	6080(2)	-1985(1)	57(1)
C(14)	18761(2)	6991(2)	-1677(1)	66(1)
C(15)	17947(2)	7267(2)	-1259(1)	68(1)
C(16)	19603(2)	5735(2)	-2406(1)	61(1)
C(17)	20460(2)	5437(2)	-2735(1)	60(1)
C(18)	21578(2)	4999(2)	-3110(1)	53(1)
C(19)	21473(2)	5871(2)	-3514(1)	56(1)
C(20)	22574(2)	5438(2)	-3870(1)	52(1)
C(21)	23780(2)	4089(2)	-3807(1)	53(1)
C(22)	23913(2)	3170(2)	-3410(1)	51(1)
C(23)	22797(2)	3649(2)	-3061(1)	56(1)
C(24)	22455(2)	6385(2)	-4305(1)	52(1)
C(25)	21798(2)	7847(2)	-4287(1)	61(1)

C (26)	21672 (2)	8721 (2)	-4687 (1)	69 (1)
C (27)	22194 (2)	8153 (2)	-5125 (1)	71 (1)
C (28)	22846 (2)	6719 (2)	-5149 (1)	65 (1)
C (29)	22972 (2)	5839 (2)	-4746 (1)	58 (1)
C (30)	25160 (2)	1701 (2)	-3368 (1)	53 (1)
C (31)	25750 (2)	963 (2)	-3773 (1)	62 (1)
C (32)	26801 (2)	-456 (2)	-3736 (1)	69 (1)
C (33)	27266 (2)	-1155 (2)	-3295 (1)	72 (1)
C (34)	26740 (2)	-430 (2)	-2885 (1)	72 (1)
C (35)	25696 (2)	990 (2)	-2925 (1)	62 (1)
C (36)	10542 (3)	8626 (3)	1975 (1)	103 (1)
C (37)	7446 (3)	8523 (3)	1447 (1)	71 (1)
C (38)	8281 (2)	8215 (2)	985 (1)	62 (1)
C (39)	9198 (2)	6804 (2)	900 (1)	70 (1)
C (40)	9947 (2)	6446 (2)	472 (1)	71 (1)
C (41)	9800 (2)	7503 (2)	120 (1)	66 (1)
C (42)	8885 (2)	8908 (2)	207 (1)	70 (1)
C (43)	8131 (2)	9262 (2)	634 (1)	68 (1)
C (44)	10612 (2)	7141 (2)	-321 (1)	72 (1)
C (45)	11338 (2)	6810 (2)	-682 (1)	72 (1)
C (46)	12151 (2)	6476 (2)	-1128 (1)	62 (1)
C (47)	12972 (2)	5086 (2)	-1247 (1)	73 (1)
C (48)	13688 (2)	4787 (2)	-1682 (1)	69 (1)
C (49)	13622 (2)	5866 (2)	-2008 (1)	57 (1)
C (50)	12799 (2)	7252 (2)	-1889 (1)	65 (1)
C (51)	12080 (2)	7554 (2)	-1454 (1)	68 (1)
C (52)	14474 (2)	5543 (2)	-2444 (1)	60 (1)
C (53)	15274 (2)	5270 (2)	-2790 (1)	59 (1)
C (54)	16380 (2)	4860 (2)	-3167 (1)	56 (1)
C (55)	17563 (2)	3493 (2)	-3126 (1)	59 (1)
C (56)	18750 (2)	3044 (2)	-3454 (1)	54 (1)
C (57)	18695 (2)	3994 (2)	-3834 (1)	56 (1)
C (58)	17501 (2)	5351 (2)	-3893 (1)	53 (1)
C (59)	16353 (2)	5778 (2)	-3553 (1)	57 (1)
C (60)	20032 (2)	1597 (2)	-3380 (1)	54 (1)
C (61)	19788 (2)	500 (2)	-3168 (1)	61 (1)
C (62)	20978 (3)	-813 (2)	-3058 (1)	68 (1)
C (63)	22445 (3)	-1051 (2)	-3163 (1)	73 (1)
C (64)	22706 (2)	3 (2)	-3384 (1)	72 (1)
C (65)	21508 (2)	1325 (2)	-3492 (1)	64 (1)
C (66)	17426 (2)	6310 (2)	-4315 (1)	53 (1)
C (67)	16036 (2)	7230 (2)	-4529 (1)	58 (1)
C (68)	15958 (2)	8119 (2)	-4924 (1)	63 (1)
C (69)	17274 (3)	8108 (2)	-5116 (1)	69 (1)
C (70)	18651 (3)	7216 (2)	-4910 (1)	68 (1)
C (71)	18729 (2)	6320 (2)	-4514 (1)	60 (1)
C (72)	5692 (3)	10274 (3)	1918 (1)	90 (1)
O (1)	6603 (2)	9905 (2)	1489 (1)	78 (1)
O (2)	11358 (2)	8293 (2)	1529 (1)	92 (1)
O (3)	7510 (2)	7642 (2)	1754 (1)	96 (1)
O (4)	12686 (2)	9361 (2)	1728 (1)	128 (1)

4-[4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylethynyl]-benzaldehyd (46)

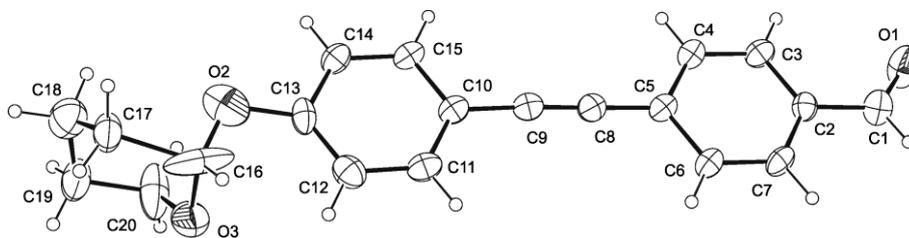


Table 1. Crystal data and structure refinement for i0895.

Identification code	i0895	
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₈ O ₃	
Formula weight	306.34	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 5.961(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 7.636(3) Å	beta = 96.89(3) deg.
	c = 17.959(8) Å	gamma = 90 deg.
Volume	811.6(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.254 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹	
F(000)	324	
Crystal size	0.60 x 0.47 x 0.02 mm	
Theta range for data collection	2.28 to 24.99 deg.	
Index ranges	-7<=h<=6, -9<=k<=9, -21<=l<=21	
Reflections collected	5742	
Independent reflections	2839 [R(int) = 0.1777]	
Reflections observed	2130	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.9986 and 0.9577	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2839 / 1 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.599
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1428, wR2 = 0.3794
R indices (all data)	R1 = 0.1581, wR2 = 0.4017
Absolute structure parameter	-1(6)
Largest diff. peak and hole	1.278 and -0.491 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for i0895. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	12184(14)	9739(9)	2130(4)	62(2)
C(2)	11037(10)	9615(8)	2800(3)	46(1)
C(3)	8937(10)	8754(9)	2786(4)	52(2)
C(4)	7905(11)	8725(8)	3433(3)	51(1)
C(5)	8900(9)	9490(7)	4110(3)	45(1)
C(6)	11034(10)	10338(8)	4113(4)	50(2)
C(7)	12060(11)	10390(7)	3457(4)	51(2)
C(8)	7814(11)	9525(8)	4764(3)	48(1)
C(9)	6829(10)	9580(8)	5339(3)	46(1)
C(10)	5814(10)	9561(8)	6020(3)	45(1)
C(11)	6898(11)	10307(8)	6666(4)	54(2)
C(12)	5949(14)	10238(9)	7338(4)	62(2)
C(13)	3824(12)	9501(9)	7365(3)	55(2)
C(14)	2723(11)	8771(8)	6701(4)	51(1)
C(15)	3688(9)	8822(7)	6038(4)	47(1)
C(16)	3552(16)	9893(16)	8541(10)	142(6)
C(17)	1480(15)	9990(12)	9139(4)	74(2)
C(18)	584(18)	8338(15)	9350(6)	94(3)
C(19)	2459(17)	7013(15)	9613(5)	89(3)
C(20)	3950(20)	6824(17)	8998(6)	125(6)
O(1)	11559(11)	8958(10)	1513(3)	88(2)
O(2)	2421(14)	9472(9)	7966(4)	102(2)
O(3)	5102(11)	8677(14)	8905(3)	105(3)