

**Synthese und Charakterisierung neuer
Schwefel-Tripodliganden für monomolekulare Filme
auf Goldoberflächen**

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

vorgelegt von
Andreas Krämer
aus Kassel

Kassel 2006

Tag der Disputation: 10. Juli 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Siemeling
2. Gutachter: Prof. Dr. F. Träger

*"I was always a singer and maybe no more than that.
Sometimes it's not enough to know the meaning of things,
sometimes we have to know what things don't mean as well.
Like, what does it mean to not know what the person you trust is capable of?
Things fall apart, especially all the neat order of rules and laws.
The way we look at the world is the way we really are. See it from a fair garden and everything looks
cheerful. Climb to a higher plateau and you'll see plunder and murder.
Truth and beauty are in the eye of the beholder.
I stopped trying to figure everything out a long time ago."*

Bob Dylan alias Jack Fate in *Masked & Anonymous*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2001 bis Mai 2006 am Institut für Chemie, Fachbereich Naturwissenschaften, der Universität Kassel angefertigt.

Einleitend sei für den Leser dieser Arbeit angemerkt, dass die vorliegenden wissenschaftlichen Ergebnisse unter Verwendung der neuen deutschen Rechtschreibung dokumentiert wurden. Das Verständnis erleichtert dabei folgendes Zitat:

"(Es) kann jeder schreiben, wie er will und wie er denkt, dass er verstanden wird. Das war bisher auch schon so. Jeder, der will, kann also bis an sein Lebensende die alte Rechtschreibung verwenden. Das Bundesverfassungsgericht hat mit aller Klarheit darauf hingewiesen: Wer noch die alte Rechtschreibung schreibt, schreibt nicht falsch, sondern 'traditionell'."

Prof. Dr. G. Augst, Vorsitzender der Kommission für die deutsche Rechtschreibung

DANKSAGUNG

Für die Bereitstellung dieses aktuellen wie interessanten Themas sowie die stete Diskussionsbereitschaft möchte ich mich zunächst bei meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. U. Siemeling, herzlich bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. F. Träger bedanke ich mich für die interdisziplinäre Kooperation im Rahmen des CINSaT sowie die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dipl.-Phys. T. Weidner gilt mein großer Dank für eine sowohl wissenschaftlich sehr gelungene wie menschlich sehr angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Dr. C. Bruhn gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, viele interessante Gespräche rund um die Chemie sowie die tiefen Einblicke in die verborgenen Geheimnisse *schwerer Massen*.

Herrn Dr. M. Maurer danke ich für die Aufnahme der Kernresonanzspektren und Herrn Dr. S. Fürmeier für die Aufnahme der Massenspektren.

Meinen Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe, Herrn Dipl.-Chem. J. Hoßbach, Herrn Dipl.-Chem. M. Meier, Herrn Dipl.-Chem. J. Nistal, Frau Dipl.-Chem. T. Auch, Frau Dipl.-Chem. F. Bretthauer und Frau Dr. S. Tomm gilt mein Dank für ein in jeder Hinsicht einzigartiges Arbeitsklima. Insbesondere einigen Frauen der Arbeitsgruppe gebürt ein ganz besonders tief empfundener Dank für deren unerschütterlichen Hang zum Entertainment, der mitunter diesen doch manchmal so schön sachlich und geordnet anmutenden Ort der Wissenschaft in eine Manege verwandelte.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Dr. J. Uebach für die stets wachsende Erkenntnis bedanken, dass mit innerer Gelassenheit und Ruhe die Dinge zunehmend ihren *Schrecken* verlieren. Frau S. Funke, Frau A. Pilz, Herrn J. Sandrock und Frau C. Weigelt gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft.

Dir, liebe Anne-Kathrin, danke ich für Dein großes Herz, Deinen unerschütterlichen Mut, Deine Energie, Deine Zuversicht, Deine Ehrlichkeit und Deine Liebe!

Der Mond ist nicht das Ende...

Mein aufrichtig empfundener Dank gilt meinen Eltern!

Für all jenes, was alleine mit Worten niemals ausgedrückt werden könnte. Danke.

INHALTSVERZEICHNIS

KAPITEL 1

Einleitung und Aufgabenstellung

1.1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.2	Literatur	7

KAPITEL 2

Kenntnisstand

2.1	Self-assembled monolayers.....	10
2.1.1	Grundlegende Aspekte	11
2.1.2.	(Methylthio)methyl-Liganden: Gold-SAMs und Komplexe.....	31
2.2	Chemische Grundlagen	35
2.3	Literatur	42

KAPITEL 3

Schwefel-Tripodliganden, deren Komplexe und neue Ferrocen-Verbindungen

3.1	Einleitung.....	48
3.2	Synthesewege zu Phenyltris[(methylthio)methyl]silan und Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl	49
3.2.1	Variante <i>Lithiierung</i>	50
3.2.2	Variante <i>Grignard-Reaktion</i>	51
3.2.3	Umsetzung mit (Methylthio)methylolithium.....	52
3.3	Synthese Tricarbonylwolfram-(0)-Komplexe	53
3.4	Ferrocenylfunktionalisierte Schwefel-Tripodliganden - Versuche der Darstellung	55
3.4.1	Synthesestrategien für ferrocenylfunktionalisierte Trichlorsilane	56
3.4.2	Syntheseschritt <i>Lithiierung</i>	57
3.4.2.1	Zweistufen-Reaktion	60
3.4.2.2	Einstufen-Reaktion nach Taylor.....	63

3.4.3	Syntheseschritt <i>Grignard</i>	65
3.4.3.1	Klassische Grignard-Reaktion	65
3.4.3.2	Grignard mit aktiviertem Magnesium nach Rieke	67
3.4.3.3	Umgrignardisierung nach Knochel.....	67
3.5	Synthesewege 4-Brombiphenylethynylferrocen und 4-Iodphenylethynylferrocen	70
3.6	Diskussion und Resümee	72
3.7	Literatur	75

KAPITEL 4

Physikalische Untersuchungen als Kooperationsprojekt im Rahmen des CINSaT

4.1	Einleitung.....	76
4.2	Optische Frequenzverdopplung - Second Harmonic Generation (SHG)	77
4.2.1	Theorie und experimenteller Aufbau	77
4.2.2	Konzentrationsabhängige Messungen.....	80
4.3	Ellipsometrie	85
4.4	Fourier Transform Infrarotspektroskopie.....	85
4.5	Hochauflösende Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	87
4.6	Rastertunnelmikroskopie	87
4.7	Diskussion und Resümee	89
4.8	Literatur	90

KAPITEL 5

Experimenteller Teil

5.1	Einleitung.....	91
5.2	Synthesen.....	93
5.3	Literatur	104

KAPITEL 6

	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	105
--	---	-----

ANHANG

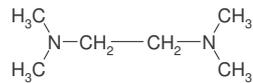
KRISTALLSTRUKTURDATEN..... 112

ERKLÄRUNG

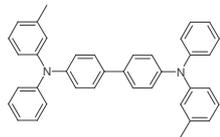
VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

AFM	-	Atomic Force Microscopy
Alq ₃	-	Tri-(8-hydroxychinolin)aluminium
APCI	-	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
äq	-	Äquivalent
Bn	-	Benzyl
BPT	-	4-Biphenylthiol
CINsaT	-	Center for Interdisciplinary Nanostructure Science and Technology
Cp	-	Cyclopentadienyl
CV	-	Cyclovoltammetrie bzw. Cyclovoltammogramm
dba	-	Dibenzylidenaceton
DME	-	Dimethoxyethan
DMPU	-	N,N'-Dimethyl-N,N'-propylenharnstoff
DMS	-	Dimethylsulfid
DNA	-	Desoxyribonucleic Acid
ESI	-	Electrospray Ionization
Et	-	Ethyl
eV	-	Elektronenvolt
Fc [#]	-	Octamethylferrocenyl
FTIR	-	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTMS	-	Fourier Transform Mass Spectrometry
HP	-	Hauptprodukt
HRXPS	-	High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy
HV	-	"Hochvakuum" (entspricht ca. $1 \cdot 10^{-3}$ bar)
<i>i</i> -Pr	-	<i>iso</i> -Propyl
ILIT	-	Indirect Laser-Induced Temperature Jump
μCP	-	Microcontact Printing
M	-	Metallatom
MS	-	Massenspektrometrie
NEXAFS	-	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
NMR	-	Nuclear Magnetic Resonance

NP	-	Nebenprodukt
OLED	-	Organic Light-Emitting Device
p.a.	-	pro analysi
Ph	-	Phenyl
RT	-	Raumtemperatur (entspricht ca. 293 K)
s-	-	<i>sek.</i> -
SAM	-	Self-Assembled Monolayer
Sdp.	-	Siedepunkt
SHG	-	Second Harmonic Generation
Smp.	-	Schmelzpunkt
S _N 2	-	nukleophile Substitution 2. Ordnung
STM	-	Scanning Tunneling Microscopy
<i>t</i> -Bu	-	<i>tert.</i> -Butyl
THF	-	Tetrahydrofuran
TMEDA	-	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin



TMS	-	Trimethylsilyl
TPD	-	N,N'-Diphenyl-N,N'-di(m-tolyl)benzidin



UHV	-	Ultrahochvakuum
XPS	-	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

KAPITEL 1

Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Ohne zu übertreiben kann man sagen, dass Richard P. Feynman, Professor für Theoretische Physik, als einer der wesentlichen Wegbereiter und Initiatoren der modernen Nano-Wissenschaften und -Technologien bezeichnet werden kann. In seiner inzwischen berühmt gewordenen Rede aus dem Jahr 1959 referierte Feynman mit dem Titel "There's Plenty of Room at the Bottom" über neue Ideen, wissenschaftliche Forschung in kleiner werdenden Maßstäben durchzuführen, als dies bislang üblich war.¹ Dieser Ausspruch wird seitdem immer wieder als Schlagwort mit den Anfängen dieses damals neuen, teilweise gar revolutionär wirkenden Wissenschaftszweiges in Verbindung gebracht, den Nano(struktur)wissenschaften/-techniken.

Der etwas unscharfe Begriff "nano" beschreibt dabei lediglich eine Größenordnung und umfasst viele verschiedene Anwendungen und Techniken. Ein Nanometer (nm) entspricht 10^{-9} (0.000000001) Meter. In dieser Größenordnung befindet sich z.B. die DNA, Träger der Erbsubstanz, deren Durchmesser etwa 2.5 nm beträgt. Rote Blutkörperchen sind bereits 2000 bis 5000 Mal größer, ein Haar ist etwa 50000 bis 150000 nm dick.

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) definiert Strukturen, Materialien oder Grenzflächen mit Dimensionen bis zu einer Größe von 100 nm als "Nanotechnologie".

Nicht trotz, sondern gerade wegen dieser extrem winzig anmutenden Größenordnung, muss man nicht lange suchen, um neue Anwendungsfelder, Chancen und Entwicklungsmöglichkeiten der Nanotechnologie zu finden. Beispielsweise im Bereich der Farbeffekte, dem in der aktuellen, anwendungsorientierten Forschung großes Interesse zukommt, kann schon die Natur Vorbilder für den Einsatz von Nanopartikeln geben. Das Irisieren von Opalen beispielsweise, die "Opaleszenz", beruht auf der Lichtbeugung an regelmäßig angeordneten Siliciumdioxid-Nanopartikeln. Leuchtende Farberscheinungen auf

Schmetterlingsflügeln sind ebenfalls auf Reflexions- und Beugungsphänomene an Nanopartikeln zurückzuführen. Darüber hinaus erfreuten sich Menschen schon an Anwendungen der Nanotechnologie, lange bevor dieser Begriff überhaupt bekannt war. Die aus der Antike stammenden Gold Rubin-Gläser bekommen ihre Farbe durch feinste, im Glas enthaltene Gold-Nanopartikel.

Im Hinblick auf alltagsorientierte Anwendungen beschäftigen sich Wissenschaftler mit der Optimierung von Eigenschaften verschiedenster Oberflächensysteme.² Die Autoindustrie betreibt seit vielen Jahren einen enormen Forschungsaufwand, um Lacke in ihren Farbeffekten zu optimieren und die Härte und damit die Kratzfestigkeit der Oberflächen gegen äußere Einwirkungen zu erhöhen. Bereits heute können spezielle "Nano-Veredelungen" über bestehende Lacke aufgetragen werden, um deren Widerstandsfähigkeit und Farbstabilität über einen längeren Zeitraum als bisher zu gewährleisten. Kunststoffbrillengläser bekommen durch härtere Beschichtungen höhere Kratzfestigkeit. Neue, Nanopartikel-haltige Solarglasbeschichtungen können die Effizienz von Solarmodulen um bis zu 13 % erhöhen und bei der Getränkeproduktion können mit Hilfe von Quarzsandpartikeln im Nanoformat Schadstoffe aus den Flüssigkeiten gefiltert werden.

Darüber hinaus können die Haftungseigenschaften von Oberflächen dahingehend modifiziert werden, dass es Umgebungspartikeln deutlich schwerer fällt, sich an ihnen anzulagern. Solche schmutzabweisenden Beschichtungen erleichtern die Reinigung und finden ihren Einsatz an Keramikteilen in Bädern, Textilfasern oder größeren Maschinen.

Aus dem Bereich medizinischer Anwendungen sind die Kosmetik und als Vertreter therapeutischer Einsatzmöglichkeiten die Krebsforschung zu nennen. Eine genauer kontrollierbare Eindringtiefe kosmetischer Wirkstoffe wird sich dabei durch den Einsatz der Nanotechnologie erhofft. Durch die Entwicklung nano-basierter Anti-Krebsmedikamente soll sich im Vergleich zu etablierten Therapien die Selektivität der Wirkstoffe sowie deren Toxizität bzgl. des Tumorgewebes verbessern.

Als etwas zukunftsorientierteres Beispiel wird im Bereich der Prozessorentwicklung dank der Nanotechnologie bereits an Computerchips mit Speicherkapazitäten im Terabyte-Bereich (1 Terabyte = 1000 Gigabyte) geforscht.

Neuartige bzw. veränderte Effekte beim Übergang von mikro- zu nanodimensionierten Systemen sind vor allem auf zwei Aspekte zurückzuführen. Zum einen verändert sich das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche derart, dass

nanoskalierte Teilchenensembles in ihrer Summe im Vergleich zu mikroskopischen Teilchen gleichen Volumens deutlich größere Oberflächen aufweisen. Dazu kommen quantenmechanische Effekte, deren Einflüsse in makroskopischer Materie meist vernachlässigt werden können, im Nanometer-Maßstab jedoch stark an Einfluss zunehmen.

Diese dabei neu entstehenden Eigenschaften stellen den großen Vorteil und die große Chance der Nanotechnologie dar. Aufgabe der Wissenschaft ist es, diese veränderten Eigenschaften zu erforschen, sie zu charakterisieren, Möglichkeiten, Grenzen und eventl. Gefahren aufzuzeigen und sie darüber hinaus in sinnvolle wie hilfreiche Anwendungen zu übertragen.

Bahnbrechende wissenschaftliche Ergebnisse, die auch ihren Weg in alltägliche Anwendungen finden, basieren meist auf längerjähriger, intensiver Grundlagenforschung. Bezugnehmend auf die bereits erwähnten verschiedensten Möglichkeiten zur Verbesserung von Oberflächeneigenschaften durch Nanopartikel, ist in den letzten Jahrzehnten ein Wissenschaftszweig entstanden, der sich dem Aufbau und der Entwicklung sowie der Modifikation und Untersuchung von dünnen Schichten oder Filmen auf verschiedenen Oberflächen widmet.² Diese Schichten oder Filme können aus mehreren, übereinander gestapelten Atom- oder Moleküllagen zusammengesetzt sein, sie können aber auch aus nur einer einzigen Molekülschicht bestehen. Man spricht in dem Fall von *Monoschichten*, *Monolagen* oder *monomolekularen Filmen*. Ihnen gemeinsam ist das Prinzip, dass maßgeschneiderte Moleküle aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit Strukturelemente mit ausgeprägter Affinität besitzen, in Wechselwirkung mit Oberflächen zu treten, sich durch unterschiedliche Bindungen an diese anzulagern, sie zu bedecken. Entstehen durch diesen Adsorptionsprozess Monolagen, spricht man von *self-assembled monolayers* (SAMs). Für gewöhnlich werden diese Monolagen präpariert, indem das Substrat in eine Lösung mit Adsorbatmolekülen eingetaucht wird. Die Bezeichnung SAM impliziert einen Ordnungsprozess bzw. -zustand innerhalb dieser Schichten, der während der Schicht-/Filmbildung oder direkt im Anschluss daran stattfindet und alleine durch die Wechselwirkung der Moleküle mit der Substratoberfläche sowie untereinander während oder nach der Adsorption bestimmt wird. SAMs werden an verschiedenen Systemen untersucht. Als gängigste Substrate finden dabei Gold^{3,4}, insbesondere Au(111), oder Silicioberflächen^{3d,h} ihren Einsatz. Derartige Oberflächenmodifikationen dieser

Metalle erschließen wiederum ein neues Feld möglicher Anwendungen. Erweitert wird es durch die Möglichkeit der Chemie, die Moleküle so gezielt maßzuschneidern, dass durch ihre Adsorption eine gezielte Funktionalisierung der Oberflächen stattfindet. Denkbar bzw. bereits umgesetzt sind Anwendungen im Bereich miniaturisierter Bauelemente, z.B. Halbleiteroberflächen⁵, chemischer wie biologischer Sensorik⁶ ("optische/piezoelektrische Schalter"), Elektroanalytik⁷, Katalyse, Biomedizin^{5a,c}, Nanolithographie⁸, korrosionsgeschützter Oberflächen und, vielleicht in etwas fernerer Zukunft liegend, neuer Speichermedien, bei denen die Adressierung einzelner Moleküle zur Speicherung von Informationen dienen könnte.⁹

Zur Motivation dieser Arbeit führten SAMs, deren Bildung auf der Interaktion zwischen Schwefelatomen mit Goldoberflächen entsprechender Substrate beruht. Der Schwefel liegt dabei allgemein meistens in Form von Thiolen^{3c,d,e,i;10}, Sulfiden¹¹, Disulfiden^{3l,4a,12}, S-Acetyl-Gruppen¹³ oder Thiocarbamaten^{3d} im Molekül vor. Vielfältige Untersuchungen schwefelhaltiger Moleküle haben gezeigt, dass aufgrund der Affinität des Schwefels zum Gold entsprechende Monolagen entstehen, diese jedoch nicht in allen Punkten den hohen an sie gestellten Ansprüchen bzgl. Ordnung und Homogenität gerecht werden. Vor dem Hintergrund, Oberflächen für eine bestimmte Anwendung zu modifizieren, ist es notwendig, eine möglichst hoch geordnete, homogene sowie stabile Struktur innerhalb der adsorbierten Schicht zu erhalten.

Abb. 1.1 zeigt den Vergleich einer ideal strukturierten Monolage zum realen Fall, der durch Inhomogenitäten gekennzeichnet ist. Bei Molekülen, deren Grundgerüst flexibel und damit beweglich aufgebaut ist, entstehen oft Lagen mit ungleichmäßiger Ordnung, bei denen darüber hinaus die terminalen Gruppen (Funktionseinheiten) durch Abbiegen der Moleküle in den Film eingeschlossen werden bzw. eintauchen können. Ein zweites, den Ordnungsprozess negativ beeinflussendes Problem, das bei der SAM-Bildung aus Thiolen und Disulfiden auftaucht, liegt in der kovalenten S-Au-Bindung, die durch Wasserstoffabspaltung der Thiole bzw. Spaltung der S-S-Bindung der Disulfide entsteht. Sie schränken die Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle auf der Oberfläche ein, die jedoch nötig wären, sich nach vollzogener Bindungsbildung entsprechend dem energetisch günstigsten Zustand bzw. der höchsten Ordnung zu organisieren.

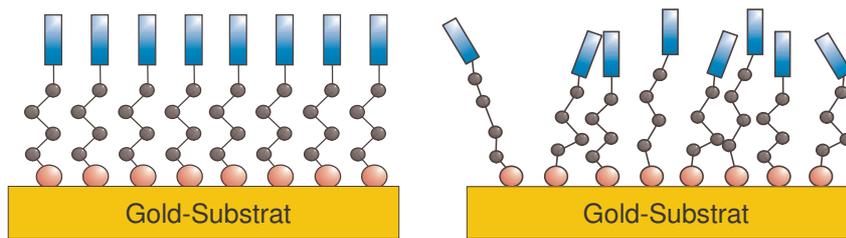


Abb. 1.1 Idealer Fall einer hochgeordneten Monolage (links) und reale Situation mit gestörter Ordnung (rechts)

Um diesen zwei Problemen entgegenzuwirken, besteht das Konzept dieser Arbeit darin, durch eine spezielle Molekülarchitektur das Abbiegen der Moleküle zu verhindern und ihre Adsorptionseigenschaften auf den Substraten zu optimieren.

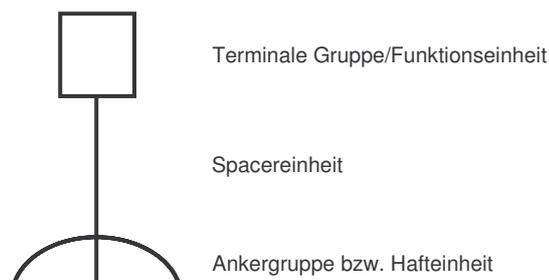


Abb. 1.2 Schematischer Aufbau eines Ligandmoleküls zur Bildung von SAMs

Die Ligandmoleküle werden durch drei wesentliche Strukturmerkmale charakterisiert. Die *Ankergruppe* ist für die Wechselwirkung bzw. Adsorption mit der Substratoberfläche verantwortlich. Der *Spacereinheit* kommt die Aufgabe zu, als möglichst starres, unflexibles Strukturelement die Ankergruppe mit einer *terminalen Gruppe* zu verbinden. Der in Abb. 1.2 angedeutete mehrzählige Aufbau der Ankergruppe wird im folgenden konkretisiert.

Abb. 1.3 zeigt die geplanten Zielmoleküle dieser Arbeit. Die Ankergruppen bestehen einheitlich aus tripodalen Tris((methylthio)methyl)silyl-Gruppen. Die darin enthaltenen Schwefelatome ermöglichen aufgrund ihrer Affinität zu Metall-, insbesondere Goldoberflächen die Adsorption. Die Stärke der kovalenten Wechselwirkungen der (Methylthio)methyl-Gruppen liegt dabei unterhalb der Bindungsstärke Thiol-basierter

S-Au-Bindungen. Dadurch sollte es den adsorbierten Molekülen möglich sein, im Rahmen begrenzter Bewegungsspielräume auf der Oberfläche zu diffundieren, um in einen optimalen Ordnungszustand zu gelangen. Um jedoch eine Desorption der Ligandmoleküle zu verhindern, wird die Stabilität des Films durch die gemeinsame Wechselwirkung dreier Schwefelatome (*Oberflächen-Chelateffekt*) erhöht.

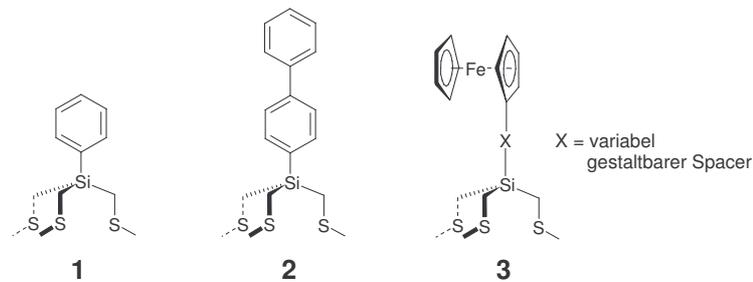


Abb. 1.3 Übersicht der geplanten Zielmoleküle

Die Zielmoleküle **1** und **2** besitzen keine terminale Funktionseinheit und zeichnen sich durch kurze und starre Phenyl- bzw. Biphenyleinheiten aus. Im Fall von Ligandmolekül **3** soll die Integration einer redoxaktiven Gruppe ins Molekül realisiert werden, die durch eine starre Spacereinheit mit der Ankergruppe verbunden ist. Dafür wurde die Ferrocenyl-Gruppe ausgewählt, da auf diese Weise funktionalisierte Verbindungen bereits eingehend untersucht wurden¹⁴ und sich durch ihr wohlverstandenes Redox-Verhalten auszeichnen.

Durch die starre Molekülarchitektur sollen nicht nur die beschriebenen Probleme überwunden werden, der sterische Anspruch der Ankergruppen soll darüber hinaus zu einer lateral wechselwirkungsfreien Separation der terminalen Ferrocenyl-Gruppen führen und deren vertikale Ausrichtung bzgl. der Substratoberfläche bewirken.

Für eine erfolgreiche Präparation monomolekularer Filme ist ein detailliertes Verständnis der Oberflächenprozesse notwendig, im speziellen der Adsorption und des Ordnungsprozesses der Ligandmoleküle aus der Lösung heraus. Aufschluss über die Fragen nach der Ordnung und Struktur, des Bedeckungsgrades und der Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche soll eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe "Experimentalphysik I" des Instituts für Physik von Herrn Prof. F. Träger ergeben.

1.2 Literatur

- 1 Richard P. Feynman, 19.12.1959, Rede anlässlich des Jahrestreffens der American Physical Society am California Institute of Technology (Caltech) mit dem Titel "There's Plenty of Room at the Bottom - An Invitation to Enter a New Field of Physics".
- 2 Alexandra Hennemann, http://www.echo-online.de/7/detail.php3?id=293465&search_text=Nanotechnik, **29.03.2005**
- 3
 - a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, **1991**;
 - b) A. Ulman, *Thin Films - Organic Thin Films and Surfaces: Directions for the Nineties*, Volume 20, 1. Aufl., Academic Press, San Diego, CA, **1995**;
 - c) A. Ulman, *Thin Films - Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Volume 24, 1. Aufl., Academic Press, San Diego, CA, **1995**;
 - d) A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1593;
 - e) G. E. Poirier, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1117;
 - f) F. Schreiber, *Prog. in Surf. Sci.*, **2000**, 65, 151;
 - g) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103;
 - h) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 6438;
 - i) T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surface Science*, **2000**, 458, 34;
 - j) P. Gupta, K. Loos, A. Korniaikov, C. Spagnoli, M. Cowman, A. Ulman, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 527;
 - k) V. Chechik, R. M. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1161;
 - l) C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103;
 - m) T. P. Sullivan, W. T. S. Huck, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 17.
- 4
 - a) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4483;
 - b) L. Dubois, R. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 437.
- 5
 - a) J. J. Hickman, D. Ofer, C. Zou, M. S. Whrighton, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1128;

- b) S. J. Potochnik, P. E. Pehrsson, D. S. Y. Hsu, J. M. Calvert, *Langmuir*, **1995**, 11, 1842;
- c) A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 219.
- 6 a) L. J. Kepley, R. M. Crooks, A. Ricco, *J. Anal. Chem.*, **1992**, 64, 3191;
- b) K. D. Schierbaum, T. Weiss, J. F. J. Thoden van Velzen, D. N. Reinhoudt, W. Goepel, *Science*, **1994**, 265, 1413;
- c) C. M. Duan, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1319.
- 7 a) M. T. Rojas, R. Koniger, J. F. Stoddart, E. A. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 336;
- b) S. Steinberg, Y. Tor, E. Sabatani, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5176.
- 8 a) S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science*, **1991**, 251, 767;
- b) A. C. Pease, D. Solas, E. J. Sullivan, M. T. Cronin, C. P. Holmes, S. P. A. Fodor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, 91, 5022;
- c) J. Hyun, J. Kim, S. L. Craig, A. Chilkoti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4770.
- 9 a) J. M. Tour in "Stimulating Concepts in Chemistry", Hrsg. F. Vögtle, J. F. Stoddard, M. Shibasaki, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 237-266;
- b) D. T. Gryko, F. Zhao, A. A. Yasserli, K. M. Roth, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7356;
- c) C. Clausen, D. T. Gryko, R. B. Dabke, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7363;
- d) L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1461.
- 10 a) J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Science*, **1993**, 261, 73;
- b) P. Cyganik, M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5960;
- c) J.-S. Park, A. N. Vo, D. Barriet, Y.-S. Shon, T. R. Lee, *Langmuir*, **2005**, 21, 2902.
- 11 a) K. Furukawa, K. Ebata, H. Nakashima, Y. Kashimura, K. Torimitsu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9;
- b) E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2199;

- c) H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.
- 12 a) J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 7411;
b) H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1993**, 1766;
c) H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1994**, 10, 1825.
- 13 a) H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 5091;
b) L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1461.
- 14 a) J. Hu, D. L. Mattern, *J. Org. Chem.*, **2000**, 68, 8, 2278;
b) C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Mujsce, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4301;
c) K. M. Roth, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, *Langmuir*, **2002**, 18, 4030;
d) K. M. Roth, D. T. Gryko, C. Clausen, J. Li, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 8639;
e) K. M. Roth, A. A. Yasseri, Z. Liu, R. B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 505.

KAPITEL 2

Kenntnisstand

2.1 Self-Assembled Monolayers (SAMs)

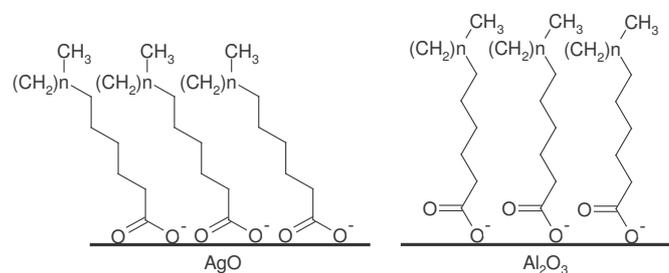
Als self-assembled monolayers werden geordnete Molekül-Ensembles bezeichnet, die dadurch gebildet werden, dass oberflächenaktive Substanzen auf einer festen Substratoberfläche adsorbieren (physisorbieren oder chemisorbieren). Für gewöhnlich wird dazu das Substrat in eine Lösung dieser Adsorbatmoleküle (typischerweise 1-10 mmolar) eingetaucht, die Abscheidung aus der Gasphase ist jedoch ebenfalls möglich. Während des Anlagerungsprozesses entsteht eine zweidimensionale Ordnung, die durch chemische bzw. physikalische Wechselwirkungen mit der Oberfläche gesteuert wird. Die Bildung der Monolagen erreicht schließlich einen End- bzw. Gleichgewichtszustand. Reaktionszeiten bis zur fertigen Ausbildung der Monolagen liegen zwischen wenigen Minuten bis einigen Tagen.

Auf diesem Weg können auch gemischte SAMs hergestellt werden, indem zwei verschiedene Adsorbatmoleküle in Lösung vorgelegt werden.¹ Dabei tritt jedoch häufig das Problem der Phasenseparation auf. Die Adsorbatmoleküle ordnen sich nicht in einer gleichmäßig vermischten Monolage an, worin der gewünschte Effekt läge, sie separieren sich voneinander und bilden inselartige Ansammlungen jeweils einer Molekülspezies. Dadurch sind inhomogene Bedeckungsverteilungen die Folge. Ein optimiertes Verfahren zur Herstellung gemischter SAMs stellt die *Microcontact Printing*-Methode (μ CP) dar. Dabei können Oberflächen mit verschiedenen SAMs (*patterned SAMs*) lokal funktionalisiert werden.² Im ersten Schritt dieser "soft-lithographischen" Methode wird ein gemusterter Stempel mit dem ausgewählten Reagenz (z.B. Alkanthiol oder Silan) benetzt. Dieser Stempel wird mit der Substratoberfläche in Kontakt gebracht, wobei sich nur an den Kontaktstellen des Stempelmusters nach einigen Sekunden bis Minuten die fertigen SAMs gebildet haben. Durch Eintauchen des Substrats in die verdünnte Lösung eines zweiten Reagenzes, können nun die bislang underivatisierten Bereiche der Oberfläche belegt werden.

Aufgrund von Instabilitäten des Stempels und Diffusionsproblemen während des ersten Schrittes, liegen die maximalen Auflösungen im Bereich von knapp unter 100 nm.³

2.1.1 Grundlegende Aspekte

Eingehende Untersuchungen zur Bildung von SAMs fanden bereits vor ca. 20-25 Jahren statt. Eines der ersten Systeme bestand aus langkettigen Fettsäuren $C_nH_{2n+1}COOH$, deren Wechselwirkung mit verschiedenen Metall(oxid)oberflächen auf der Bildung eines "Oberflächensalzes" zwischen Carboxylatanion und Metallkation der Oberfläche bestand. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Fettsäuren, abhängig vom Substrat, unterschiedlich auf der Oberfläche anordnen. Experimente von Allara und Nuzzo⁴ sowie Ogawa et al.⁵ auf Al_2O_3 -Oberflächen haben gezeigt, dass eine fast senkrechte Ausrichtung der Fettsäuren auf dem Substrat stattfindet, wohingegen Tao⁶ bei Verwendung auf AgO- und CuO-Substraten eine Neigung der Alkylketten feststellen konnte (Abb. 2.1).



*Abb. 2.1 Schematische Darstellung von Fettsäure-SAMs auf AgO und Al_2O_3 ,
zweizählig adsorbiertes Carboxylat (links),
einzählig adsorbiertes Carboxylat (rechts)*

Ein breites Spektrum zur Verfügung stehender Adsorbatmoleküle bieten siliciumorganische Verbindungen. Diese werden ebenfalls seit über 20 Jahren untersucht.^{7,8}

Da dieser Arbeit die Synthese neuer schwefelorganischer Verbindungen zugrunde liegt, soll an dieser Stelle im Kenntnisstand die Fokussierung ebenfalls auf diese

Verbindungen sowie deren Anwendungen im Hinblick auf die Bildung von SAMs gerichtet sein.

Der Schwefel kann im Adsorbatmolekül in vielfältiger chemischer Form vorliegen (Abb. 2.2). Abhängig vom chemischen Zustand des Schwefels ist die Art der Adsorption bzw. Bindungsknüpfung während der Monolagenbildung. Als Spezialfall der Dialkylsulfide sind in Abb. 2.2 auch die Alkyltris((methylthio)methyl)silane aufgeführt, da sie die Zielmoleküle dieser Arbeit darstellen.

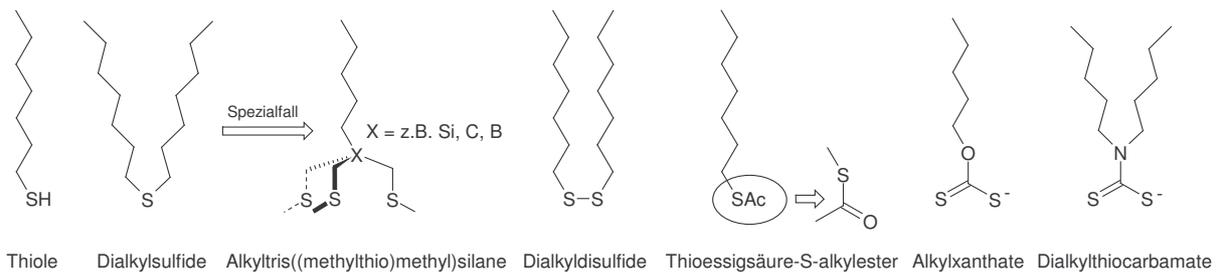


Abb. 2.2 Übersicht der wesentlichen Organoschwefelverbindungen zur Bildung von SAMs

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Arten des Schwefels, mit Oberflächen in Wechselwirkung zu treten. Zum einen ist dies die kovalente Bindungsbildung, die bei Thiolen und Dialkyldisulfiden, jedoch auch vereinzelt bei Dialkylsulfiden⁹ beobachtet wird. Der Schwefel besitzt hier Thiolat-Charakter. Zum anderen sind dies etwas weniger starke koordinative Bindungen des Schwefels mit der Goldoberfläche, wie sie bei Sulfiden auftreten. Thioessigsäure-S-alkylester sind dabei bzgl. ihrer Interaktion auf Gold-Substraten den Thiolen und Disulfiden gleichzusetzen. Synthetisch ist die SAc-Gruppe (Abb. 2.2) leicht durch Reaktion mit Thioessigsäure CH₃COSH zugänglich. Im wässrigen Medium wird die Thiol-Gruppe unter Bildung von Essigsäure entschützt und damit zur Bildung der kovalenten S-Au-Bindung zugänglich.

Wenngleich organische Schwefelverbindungen ebenso eine hohe Affinität zu Ag, Cu, Pt, Hg und Fe besitzen, ist das am besten verstandene und untersuchte System das der Alkanthiole auf Gold-Substraten. Dabei kann die Chemisorption als ein zweistufiger Prozess betrachtet werden, bei dem im ersten Schritt eine oxidative Addition der S-H-Bindung an die Goldoberfläche stattfindet.

Im Anschluss daran folgt eine reduktive Eliminierung des Wasserstoffs mit dem Resultat einer kovalenten S-Au-Bindung (Abb. 2.3).¹⁰

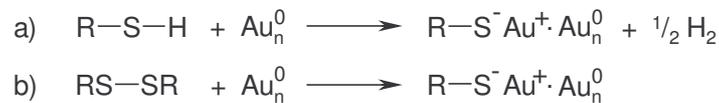


Abb. 2.3 Mechanismen zur Bildung von SAMs auf Gold-Substraten

a) Alkanthiole; b) Dialkyldisulfide

Unklar ist dabei noch das Schicksal des Wasserstoffs. In Gegenwart von Sauerstoff entsteht H₂O, in sauerstofffreier Atmosphäre wird die Bildung von H⁺ diskutiert unter Hinterlassung einer negativ polarisierten Goldoberfläche. Arbeiten von Crooks¹¹ haben darüber hinaus gezeigt, dass die Bildung der Monolagen ebenso aus der Gasphase in völliger Abwesenheit von Sauerstoff stattfinden kann.

Aus Dialkyldisulfiden bzw. cyclischen Disulfiden resultierende SAMs sind ebenfalls durch kovalente S-Au-Bindungen gekennzeichnet. Als genereller Mechanismus dafür ist eine oxidative Addition der S-S-Bindung an die Goldoberfläche anzunehmen, die eine S-S-Bindungsspaltung bewirkt (Abb. 2.3).⁹

Dass es sich bei der adsorbierenden Spezies um Thiolationen R-S⁻ handelt, wurde durch XPS, FTIR, FTMS, Raman-Spektroskopie und elektrochemische Methoden bestätigt.¹⁰ Typische Bindungsenergien der Thiolatgruppen auf Gold betragen ca. 40 kcal mol⁻¹.¹² Die Adsorptionsenergie wurde von Schlenoff et al. aufgrund elektrochemischer Untersuchungen auf -5.5 kcal mol⁻¹ bestimmt.¹³ Im Vergleich dazu wurde für Dialkyldisulfide ein Wert von ca. -24 kcal mol⁻¹ errechnet.¹⁴

Scoles et al. haben die Adsorptionszustände von verschiedenen Thiolen, Sulfiden und Disulfiden auf Goldoberflächen untersucht.¹⁵ Dabei konnten durchschnittliche Desorptionenthalpien für Thiole und Disulfide unterschiedlicher Kettenlängen von 126 ± 2 kJ/mol bestimmt werden.

Eine Reihe von Untersuchungen hat sich mit der Stabilität der kovalenten S-Au-Bindungen beschäftigt. Dabei wurden auf ihnen basierende SAMs mit verschiedenen Flüssigkeiten in Kontakt gebracht. In Hexan zeigte sich ein Rückgang der Elektroaktivität ferrocenylfunktionalisierter SAMs¹⁴, während dies bei identischen SAMs in Ethanol nicht beobachtet wurde¹⁶. Thermische Studien an

Hexadecanthiolat, 2-Methylpropanthiolat und Methanthiolat zeigten Zersetzungsprozesse bei 170-230 °C.^{11,12,17}

Die genauen Details der SAM-Bildung aus Sulfiden waren lange Zeit nicht abschließend geklärt. Einige Untersuchungen haben eine C-S-Bindungsspaltung der Sulfide postuliert^{9c,18}, andere widersprachen dem¹⁹. Schließlich stellte sich heraus, dass schon geringste Verunreinigungen (< 0.1 %) der eingesetzten Sulfide mit Thiolen oder Disulfiden aufgrund der dann parallel zu den Sulfiden gebildeten Thiolat-SAMs die analytischen Ergebnisse dominieren, wodurch eine Thiolat-artige SAM-Bildung für die gesamte Monolage vorgetäuscht wurde.^{20a}

Tamada et al. haben herausgefunden, dass die Art der S-Au-Interaktionen stark von den Adsorptionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Bildungsdauer der SAMs) während der SAM-Bildung abhängen kann und bei höheren Temperaturen und längerer Bildungsdauer durchaus C-S-Bindungsspaltungen auftreten können.^{20b}

Bezüglich dieser Diskussion um den SAM-Bildungsmechanismus aus Sulfiden, Disulfiden und Thiolen sind weiterhin die Arbeiten von Hara^{9d, 21}, Whitesides^{9a,b} und Grunze et al.^{19a} hervorzuheben. Whitesides hat anhand verschiedener Thiole **4**, **5** und Dialkyldisulfide **6-8** nachgewiesen, dass der SAM-Bildung aus Disulfiden eine S-S-Bindungsspaltung vorausgeht. Eine Übersicht zeigt Abb. 2.4.

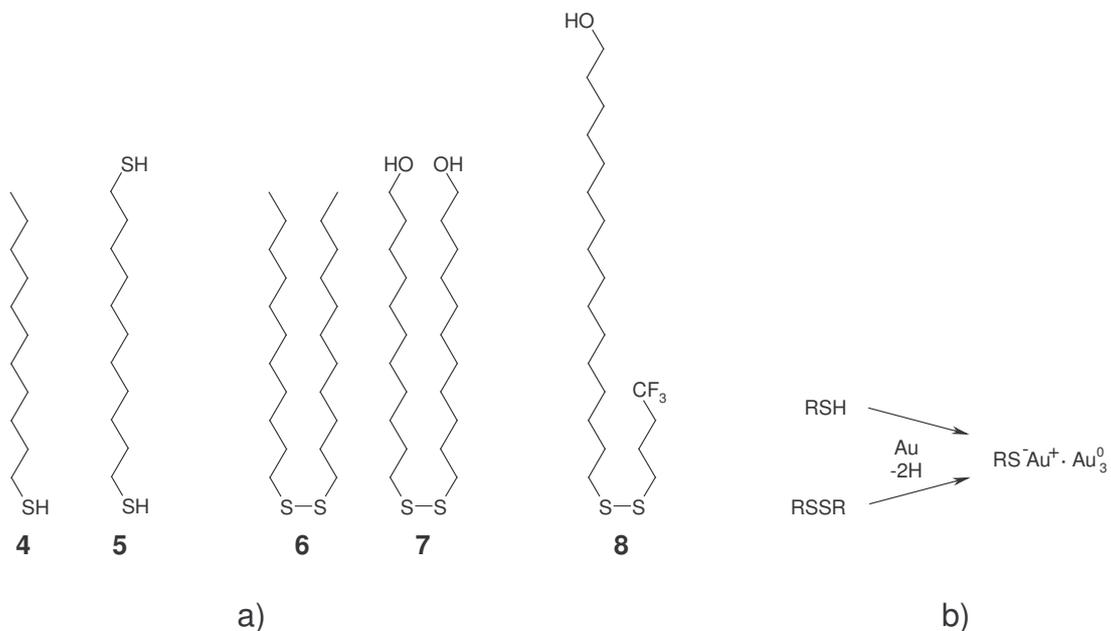


Abb. 2.4 a) Übersicht der untersuchten Thiole und Disulfide
b) von Whitesides postulierte Oberflächenreaktion

Grunze et al. haben vergleichende Untersuchungen von Thiolen, Sulfiden und Disulfiden auf polykristallinem Gold durchgeführt (Abb. 2.5).^{19a} Aus ethanolischer Lösung entstehende SAMs wurden *in situ* mittels SHG und nach Abschluß der Monolagenbildung mit XPS sowie elektrochemischen Methoden charakterisiert. Wesentliche Unterschiede der SAMs aus Sulfiden wurden dabei im Gegensatz zu SAMs aus Thiolen und Disulfiden festgestellt. Charakteristisch für SAMs aus Sulfiden sind demnach deutlich niedrigere Bedeckungsgrade sowie höhere Verunreinigungsanteile. Eine C-S-Bindungsspaltung der Sulfide während der SAM-Bildung wurde von Grunze et al. nicht beobachtet.^{19a}

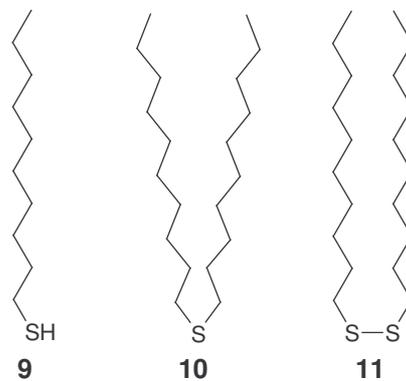


Abb. 2.5 Von Grunze et al. untersuchte (Di)alkyl-Schwefel-Verbindungen

Studien zur Kinetik der Alkanthioladsorption auf Au(111)-Oberflächen haben gezeigt, dass bei relativ niedrigen Konzentrationen der Adsorbatmoleküle (10^{-3} molare Lösungen) zwei unterschiedliche Adsorptionskinetiken beobachtet werden können.²² Der erste, diffusionskontrollierte und nur wenige min dauernde Schritt führt zu 80-90 %-iger Bedeckung des Substrats. Dieser Schritt wird allein durch die Oberflächen-Ankergruppen-Reaktion gesteuert, wobei die Aktivierungsenergie von der Elektronendichte des adsorbierenden Schwefels abzuhängen scheint. Der zweite und mitunter mehrere Stunden dauernde Schritt kann als eine Art "Oberflächen-Kristallisations-Prozess" betrachtet werden, bei dem sich die Alkylketten aus ihrem bis dahin noch teilweise ungeordneten Zustand heraus zu einem zweidimensionalen Kristall bewegen. Dieser Schritt wird durch den Fehlorderungsgrad der Alkylketten bestimmt, ihre intermolekularen Wechselwirkungen untereinander (van der Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) sowie ihre Oberflächenmobilität.²²

Dieser Zwei-Stufen-Mechanismus wurde durch SHG-²³, XPS-²³ und NEXAFS²⁴-Untersuchungen bestätigt. Beim Vergleich kurzer ($n < 9$) zu langen ($n > 9$) Alkylketten hat sich gezeigt, dass der zweite Schritt bei den kurzkettigen Thiolen deutlich rascher abläuft. Dies ist aus zwei Gründen leicht nachvollziehbar. Zum einen existieren im Vergleich zu langkettigen Thiolen deutlich verminderte intermolekulare van der Waals-Kräfte zwischen den Alkylketten, wodurch ihre Mobilität und damit die Geschwindigkeit ihres Ordnungsprozesses erhöht wird. Zum anderen besteht bei ihnen nicht das Problem, dass durch Abbiegen längerer Alkylketten Belegungsplätze der Substratoberfläche blockiert werden können.

Beinhalten die Alkylketten gar sterisch anspruchsvolle Gruppen, gehen die zwei Adsorptionsschritte ineinander über, da die vollständige Chemisorption des ersten Schrittes stark durch die Fehlordnung der bereits adsorbierten Alkylketten behindert wird.²⁵

SAMs aus Alkanthiolen sind generell dadurch charakterisiert, dass aufgrund der starken Schwefel-Gold-Bindung eine zur maximalen Ordnung nötige Mobilität der Adsorbatmoleküle verhindert wird. Fehlordnungsstellen/-bereiche können jedoch teilweise durch eine Migration elektroneutraler Gold-Thiolat-Moleküle $RS-Au$ ausheilen. STM-Studien haben gezeigt, dass diese Spezies von der Oberfläche desorbieren können.²⁶ Unter Wärmeeinwirkung (ca. 80-100 °C) können auch Alkanthiolate der Form $RS^-Au_3^+$ die Oberfläche verlassen.²⁷ Ob die Alkanthiolate dabei die Mobilität der Oberflächenatome des Goldsubstrates erhöhen, ist nicht abschließend geklärt. Jedoch kann diese Migration als möglicher Heilungsmechanismus der Monolagen betrachtet werden.

Für gewöhnlich bilden Alkanthiolate eine hexagonale Bedeckung auf Au(111)-Oberflächen (Abb. 2.6).¹⁰ Mit einem Abstand der Schwefelatome untereinander von ungefähr 5 Å liegt dieser Abstand um ca. 0.4 Å über dem, der sich bei exakt senkrechter Ausrichtung der Alkylketten ausbilden würde. Dieser etwas größere Abstand ist damit zu erklären, dass sich die Alkanthiolate mit einem tilt-Winkel von ungefähr 26-28° von der Oberfläche geneigt anordnen, was zugleich eine Rotation um die Molekülachse von ungefähr 52-58° hervorruft. Jede Thiolat-Gruppe nimmt dabei ca. 21-22 Å² auf der Oberfläche ein, was wiederum ca. $2 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm² entspricht.

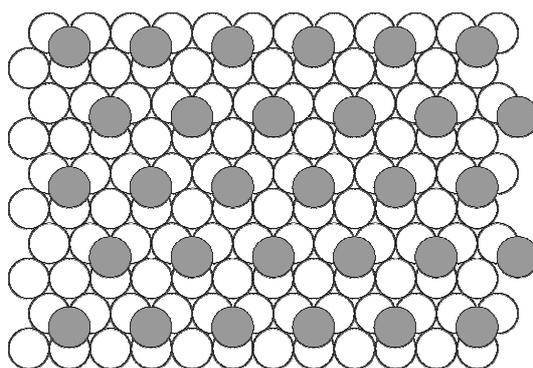


Abb. 2.6 Hexagonales Bedeckungsschema für Alkanthiolate auf Au(111)-Substraten

Thiole R-SH stellen, wie bereits eingangs erwähnt, das am häufigsten untersuchte schwefelhaltige System zur Bildung von SAMs dar. Eine Fülle von Untersuchungen und Anwendungen kann der Fachliteratur entnommen werden.

An dieser Stelle soll detaillierter auf Dialkylsulfide eingegangen werden. Die Vorstellung tripodaler Molekülarchitekturen von Thiolen, Disulfiden und Thioessigsäure-S-alkylestern sowie terminal redoxaktiver Gruppen im Anschluß daran komplettieren thematisch den Hintergrund der dieser Arbeit zugrundeliegenden Zielmoleküle.

Die Gruppe um Reinhoudt hat verschiedene Systeme von langkettigen Dialkylsulfiden in Kombination mit Goldoberflächen sowie Gold-Nanopartikeln charakterisiert.²⁸ Um die geringere Stärke der Au-S-Interaktionen von Sulfiden im Vergleich zu Thiolen auszugleichen, haben sie neben zweizähligen auch drei- sowie vierzählige Dialkylsulfide synthetisiert^{28a} und dabei festgestellt, dass deren Wechselwirkung mit Gold zu sehr stabilen und wohl geordneten Monolagen führt. Unterschiedliche terminale Gruppen führen darüber hinaus zu verschiedenen Funktionalisierungen (Abb. 2.7). Durch Substitution des Restes R von **15**, z.B. durch 4-Phenylpyridin-Einheiten^{28b} ist es gelungen, nanoskalierte Koordinationskäfige auf Gold-Substraten zu assemblieren.^{28e,g}

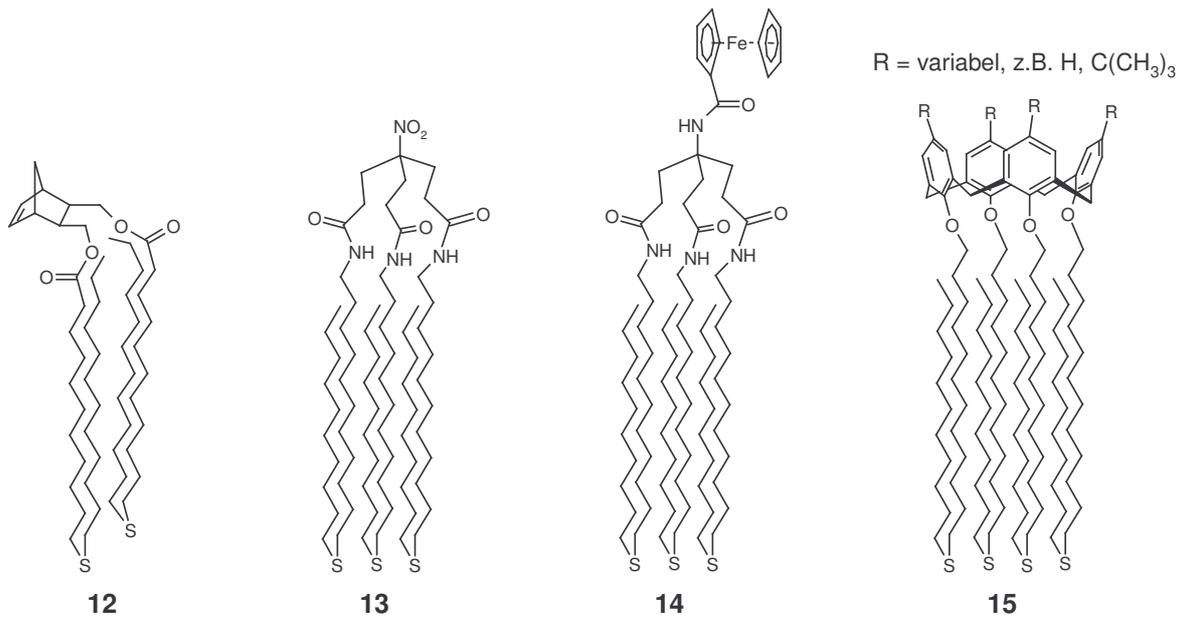


Abb. 2.7 Übersicht funktionalisierter Dialkylsulfide nach Reinhoudt

Auf Basis von unsymmetrischen ferrocenylterminierten Dialkylsulfiden **16** haben Hussey et al. elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen der gebildeten SAMs auf Gold durchgeführt (Abb. 2.8). Die erhaltenen Daten lassen auf eine SAM-Bildung ohne S-C-Bindungsspaltung schließen. Der Bedeckungsgrad war jedoch deutlich niedriger als dies bei ferrocenylterminierten Disulfiden, wie z.B. Bis[11-Ferrocenylundecyl]disulfid und Bis[10-(ferrocenylcarbonyl)decyl]disulfid beobachtet wurde.²⁹

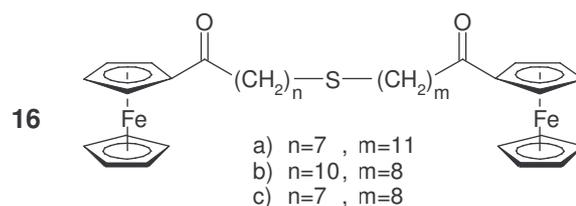


Abb. 2.8 Unsymmetrische ferrocenylterminierte Dialkylsulfide nach Hussey et al.

Die u.a. durch umfangreiche Forschungen auf dem Gebiet verschiedener Thiol-Derivate auf Gold bekannte Arbeitsgruppe von Whitesell hat S-funktionalisierte Adamantane bzgl. ihrer SAM-Bildung auf Gold untersucht (Abb. 2.9).³⁰ Dabei hat sich durch XPS-Studien herausgestellt, dass **17** mit allen drei Schwefelatomen auf der

Goldoberfläche bindet, wohingegen dies bei **18** erwartungsgemäß mit nur durchschnittlich drei der vier Thiolgruppen der Fall ist.

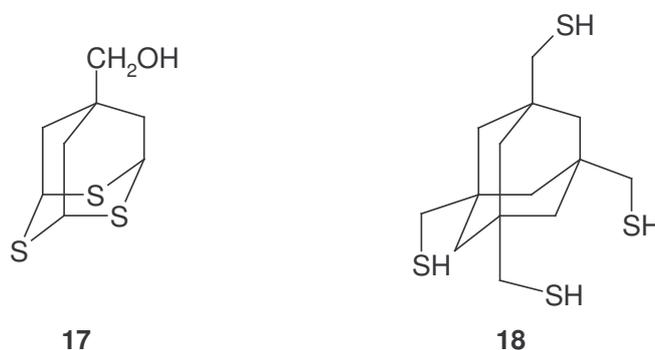


Abb. 2.9 *S-funktionalisierte Adamantane nach Whitesell*

Aus der Gruppe von Lee kommen vergleichende Untersuchungen neuer Trithiol-substituierter Alkane auf Goldoberflächen zu solchen mit nur einer bzw. zwei Thiol-Funktionalisierungen.³¹ Durch Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und verschiedene spektroskopische Methoden wurde festgestellt, dass die Ordnung der gebildeten SAMs sowie die Dichte der Alkylketten in der Reihenfolge **19** > **20** > **21** > **22** abnahm, wenn jeweils Thiole gleichlanger Alkylketten miteinander verglichen wurden. Dies kann damit erklärt und begründet werden, dass vom Thiol über das Dithiol hin zum Trithiol der sterische Anspruch der Haftenheiten zunimmt, damit der Abstand der Alkylketten nach Adsorption auf dem Gold-Substrat erhöht wird und dies eine freiere Beweglichkeit der Alkylketten erlaubt.

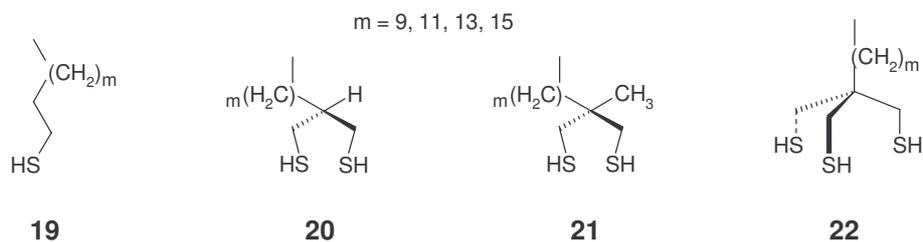


Abb. 2.10 *Mono-, Di- und Trithiol-funktionalisierte Alkane nach Lee*

Aus dem Bereich der Disulfid- und SAc-Monolayer sind die Arbeiten von Keana et al. zu erwähnen.³² Tripodale Molekülstrukturen mit entweder [1,2,5]-Dithiazepan-Einheiten oder Thioessigsäure-S-alkylester-Gruppen (SAc-Gruppen) wurden

realisiert (Abb. 2.11). Durch die Schwefel-Funktionalisierungen sind beide Typen in der Lage, S-Au-Bindungen auszubilden. Darüber hinaus ist es gelungen, durch Phenylacetylen-Einheiten starre Molekülstrukturen zu generieren.

Auf Basis der Arbeiten von Cai³³ sowie Tour³⁴ verfolgen Keana et al. damit das Ziel, diese Moleküle als Einzel-Molekül-Spitzen für AFM-Anwendungen zu nutzen. Durch Koordination über die Schwefelatome sollen die Moleküle tripodal an kommerziell erhältliche, Gold-beschichtete AFM-Spitzen binden. Die para-substituierten Benzoessäuremethylester-Gruppen der vierten Termini bei **26** und **28** sollen den Scanprozess der Probenoberfläche ermöglichen.^{32a}

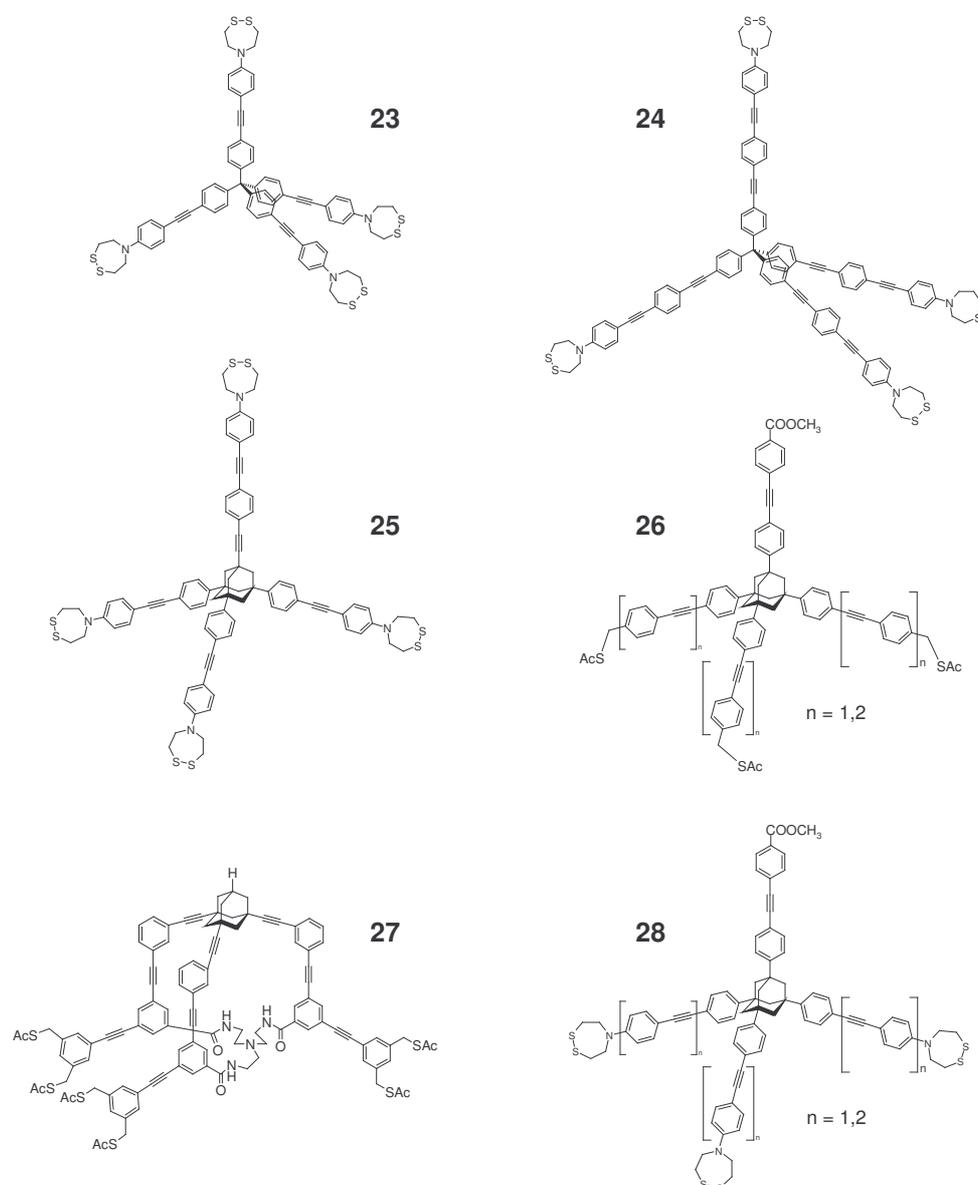


Abb. 2.11 Schwefel-funktionalisierte Tripod-Systeme nach Keana et al.

Yamakoshi und Fukui haben Adamantan-basierte tripodale Thiole synthetisiert, die durch photoisomerisierbare Azobenzol-Einheiten funktionalisiert wurden (Abb. 2.12).³⁵

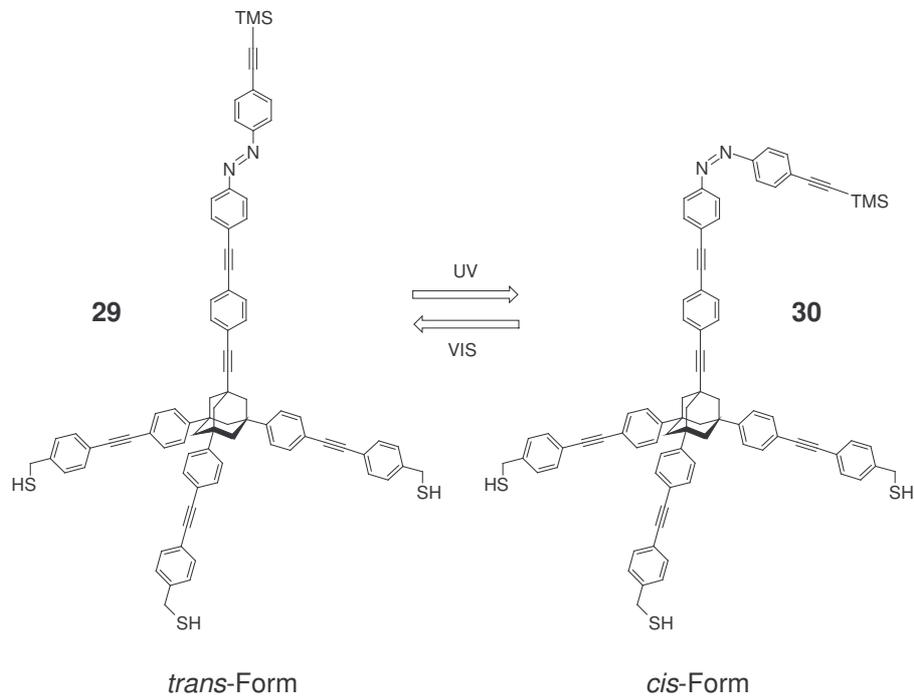


Abb. 2.12 *Trans- und cis Form der von Yamakoshi und Fukui dargestellten Azobenzol-Derivate*

Von Tour et al. stammen tripodale, SAC-geschützte Thiole, bei denen vom Silicium als Verzweigungsatom aus senkrecht rigide Phenylacetylen-Einheiten aufsteigen (Abb. 2.13).^{34,36a} Ähnlich den Molekülen von Keana et al. (Abb. 2.11) sollen sich diese durch ihre tripodale und starre Struktur besonders gut zur Beschichtung von mikroskopischen Spitzen (STM, AFM) eignen.

Darüber hinaus untersuchen Tour et al. den strukturabhängigen Ladungstransport und die Ladungsspeicherung in SAMs auf Gold-Substraten.^{36b,c} Abb. 2.14 zeigt eine Auswahl der dafür synthetisierten Moleküle.

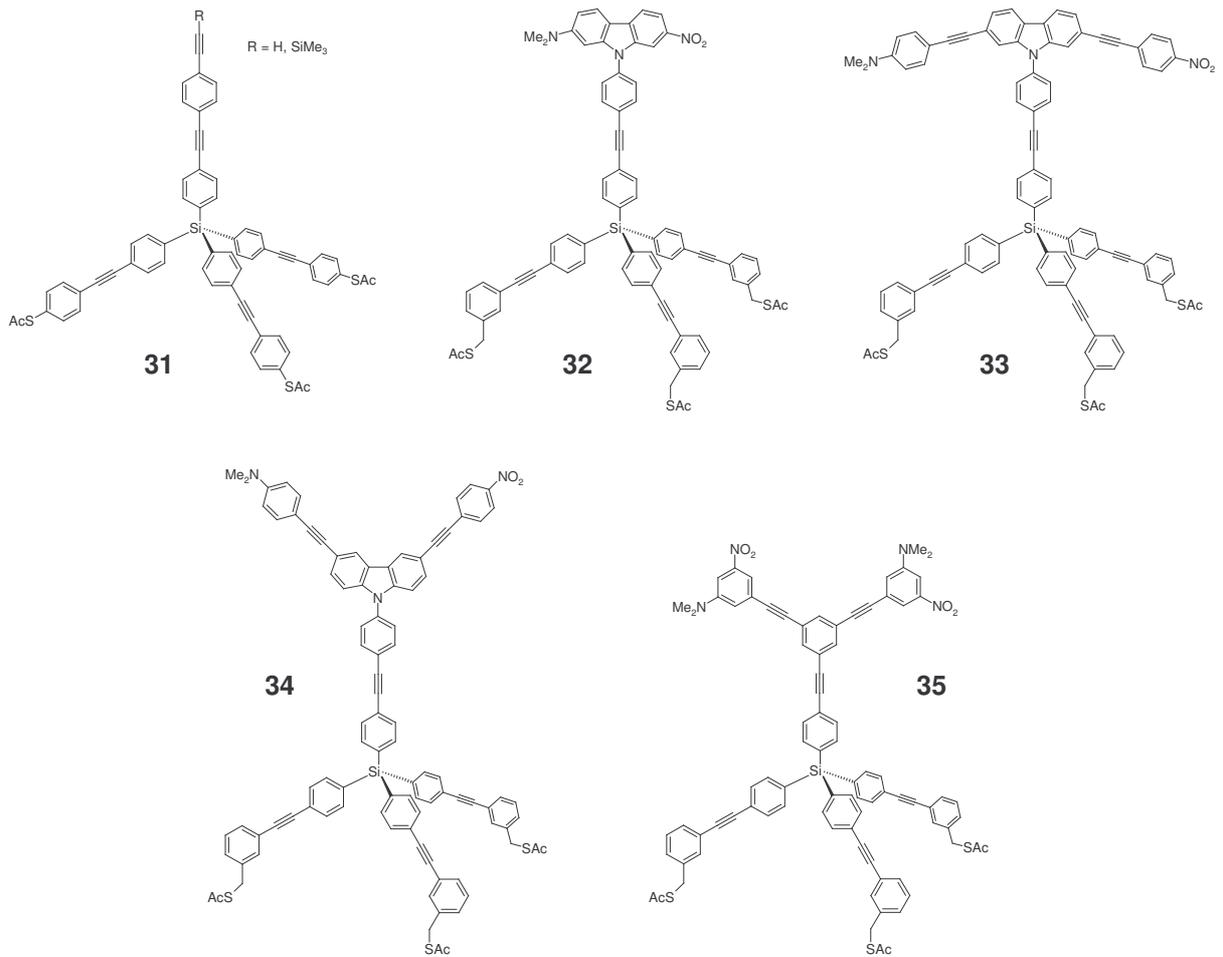


Abb. 2.13 Starre, SAC-funktionalisierte Silane nach Tour et al.

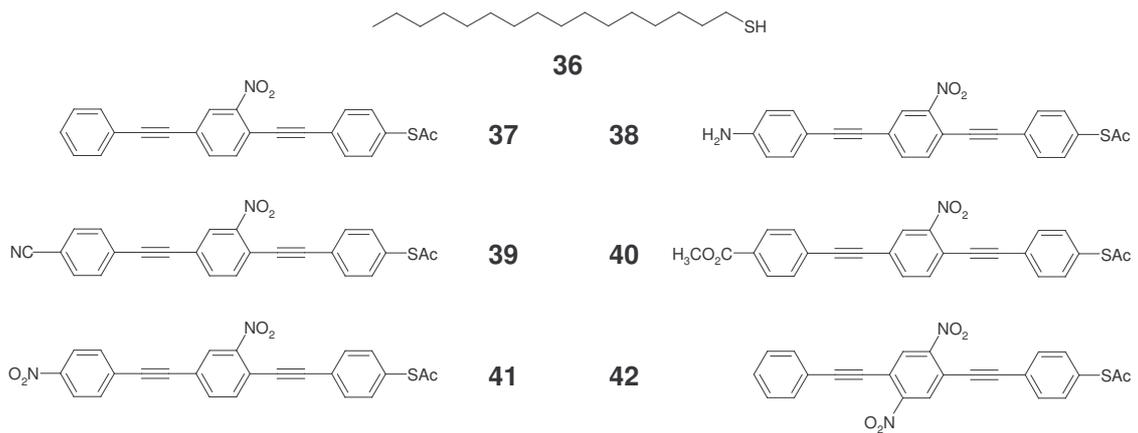


Abb. 2.14 SAC-funktionalisierte 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole nach Tour

Echegoyen et al. haben für sensorische Anwendungen einen tripodalen Anionen-Rezeptor **43** für wässrige Medien auf Basis von [1,2]-Dithiolanen bzw. Liponsäure entwickelt, dessen Prinzip auf der Nutzung von Wasserstoffbrücken beruht und der über seine Schwefelatome SAMs auf Gold-Nanopartikeln bildet (Abb. 2.15).³⁷ Elektrochemische Untersuchungen mit diesen monolayer-modifizierten Goldelektroden haben eine Spezifität für Acetat-Anionen gezeigt, wohingegen Chlorid-, Bromid-, Nitrat- und Hydrogensulfat-Ionen keine Wechselwirkungen mit dem Rezeptor aufwiesen.

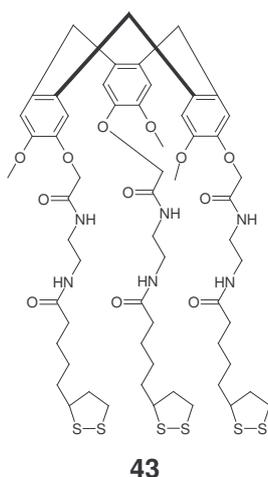


Abb. 2.15 Anionen-Rezeptor nach Echegoyen et al.

Redox- bzw. elektroaktive Gruppen stellen umfangreiche Möglichkeiten zur endständigen Funktionalisierung von SAMs dar.

Ferrocen wurde dabei schon früh als entsprechendes Funktionalisierungselement für Monolagen-Anwendungen in Betracht gezogen. So haben Chidsey et al. durch Veresterung der Ferrocencarbonsäure entsprechende endständige Thiol-Derivate erhalten (Abb. 2.16).^{38a} Durch die Bildung gemischter SAMs aus **44** und **45** auf Gold konnten die Ferrocenyl-Einheiten im festen Abstand zur Gold-Oberfläche assembliert werden. Eine konstante Elektronen-Transfer-Reaktion zwischen Gold-Elektrode und elektroaktiver Ferrocenyl-Einheit konnte durch CV-Messungen bestätigt werden.^{38b}

Um herauszufinden, welche Rolle die Art der Bindung der Ferrocenyl-Gruppe an die Polymethylen-Ketten spielt, wurden Thiole **46** synthetisiert, deren Ferrocenylfunktionalisierungen ohne polare Estergruppen direkt an den Polymethylen-Ketten gebunden sind (Abb. 2.16).^{38a} Aus dem Vergleich der

gemischten SAMs aus **44** mit denen aus **46** durch elektrochemische Methoden resultierte das Ergebnis, dass mit **46** SAMs deutlich schlechterer Eigenschaften entstehen. Dies zeigte sich in stark verbreiterten und unsymmetrischen Ferrocen-Signalen im CV. Chidsey führt das gerade bei geringer Oberflächenbedeckung auf mögliche Aggregationsprozesse zurück, wodurch sich als Konsequenz daraus Moleküle mit direkt gebundenen Ferrocenyl-Gruppen für Studien zu Elektronen-Transfer-Prozessen als ungeeignet erweisen.

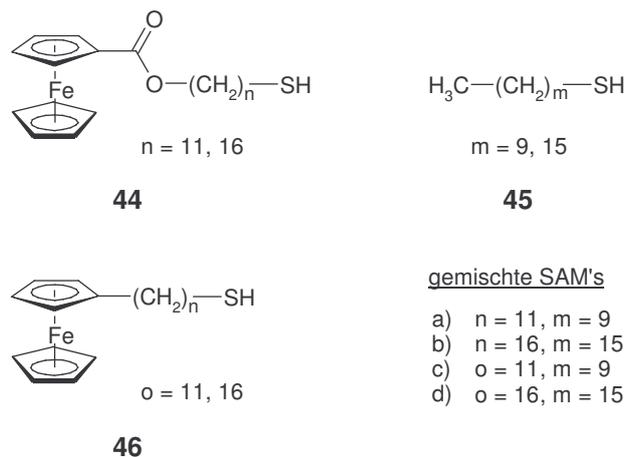


Abb. 2.16 Ferrocenylfunktionalisierte Thiole nach Chidsey

Für die Entwicklung neuer elektronischer Devices, die auf molekularen Materialien basieren, wie z.B. OLEDs oder Biosensoren, ist das Verständnis über Elektronen-Transfer-Prozesse an Grenzflächen herkömmlicher Elektroden mit molekularen Materialien von wesentlicher Bedeutung.

Über die Charakterisierung gemischter SAMs hinaus haben Chidsey et al. die Geschwindigkeitskonstanten von thermischen Elektronen-Transfer-Prozessen sowie denen an Grenzflächen untersucht.^{38c} Die gewählten Systeme bestanden aus ferrocenylfunktionalisierten Thiolen, deren Ferrocenyl- und Thiol-Funktionalitäten durch Oligophenylvinyl-Einheiten verbunden sind (Abb. 2.17). Auf Gold-Elektroden assembliert, konnten mittels CV, ILIT und anderen elektrochemischen Messverfahren Aufschlüsse über Elektronen-Transfer-Kinetiken gewonnen werden.

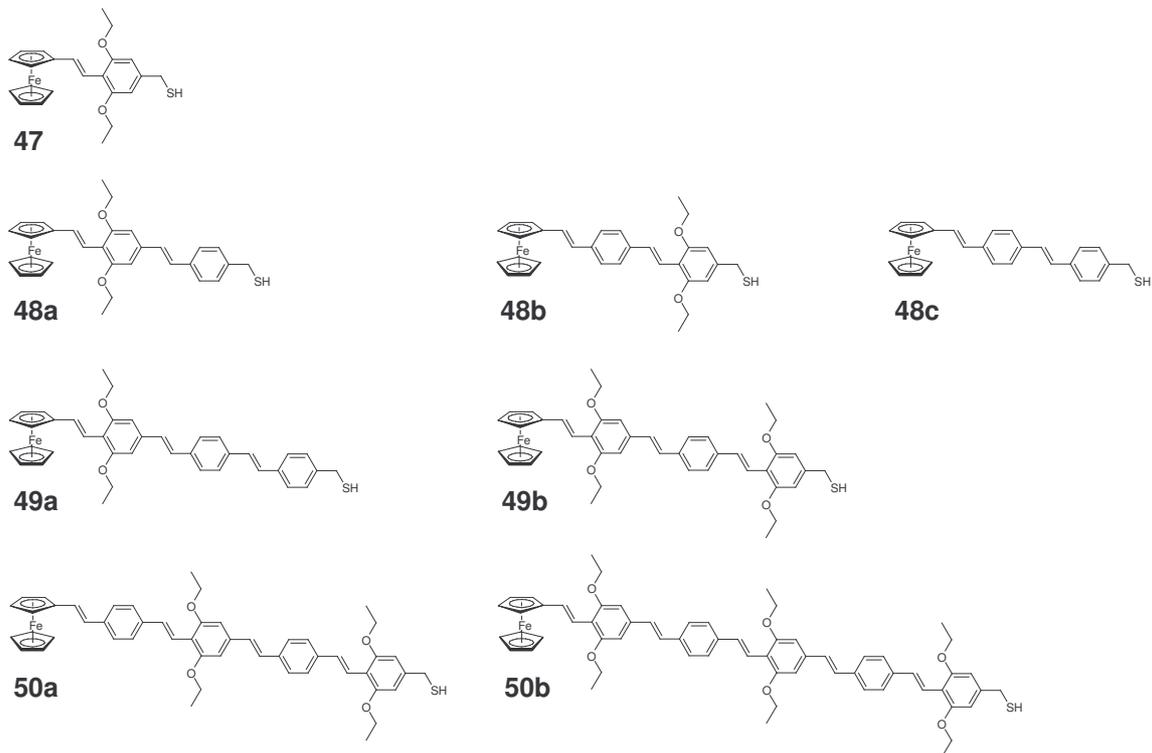


Abb. 2.17 Ferrocenyl(oligophenylvinyl)methylthiole nach Chidsey et al.

Ferrocenylfunktionalisierte Liganden **51** und **52** wurden ebenfalls von Ma et al. für die SAM-Bildung auf Gold-Elektroden eingesetzt und in Phosphat-gepufferten, wässrigen Lösungen untersucht.³⁹

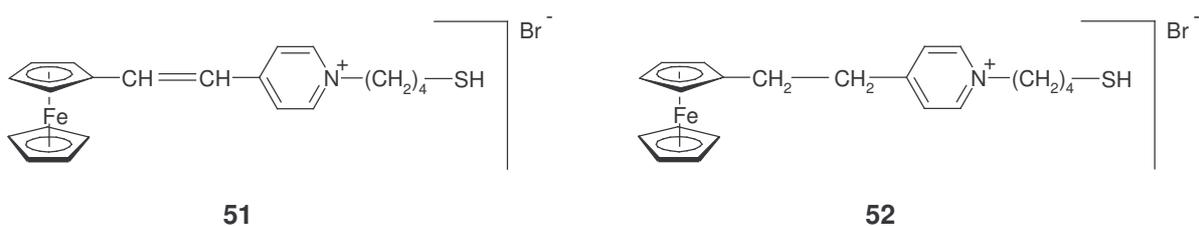


Abb. 2.18 1-(4-Mercaptobutyl)-4-(2-ferrocenylvinyl)pyridiniumbromid **51** sowie sein hydriertes Produkt **52** nach Ma et al.

Hussey et al. haben Ferrocenylalkylsulfide, -disulfide und -thiole **53-56** mit Amid-Funktionalitäten ($-\text{O}=\text{C}-\text{N}$) synthetisiert und deren SAMs elektrochemisch und spektroskopisch charakterisiert (Abb. 2.19).⁴⁰

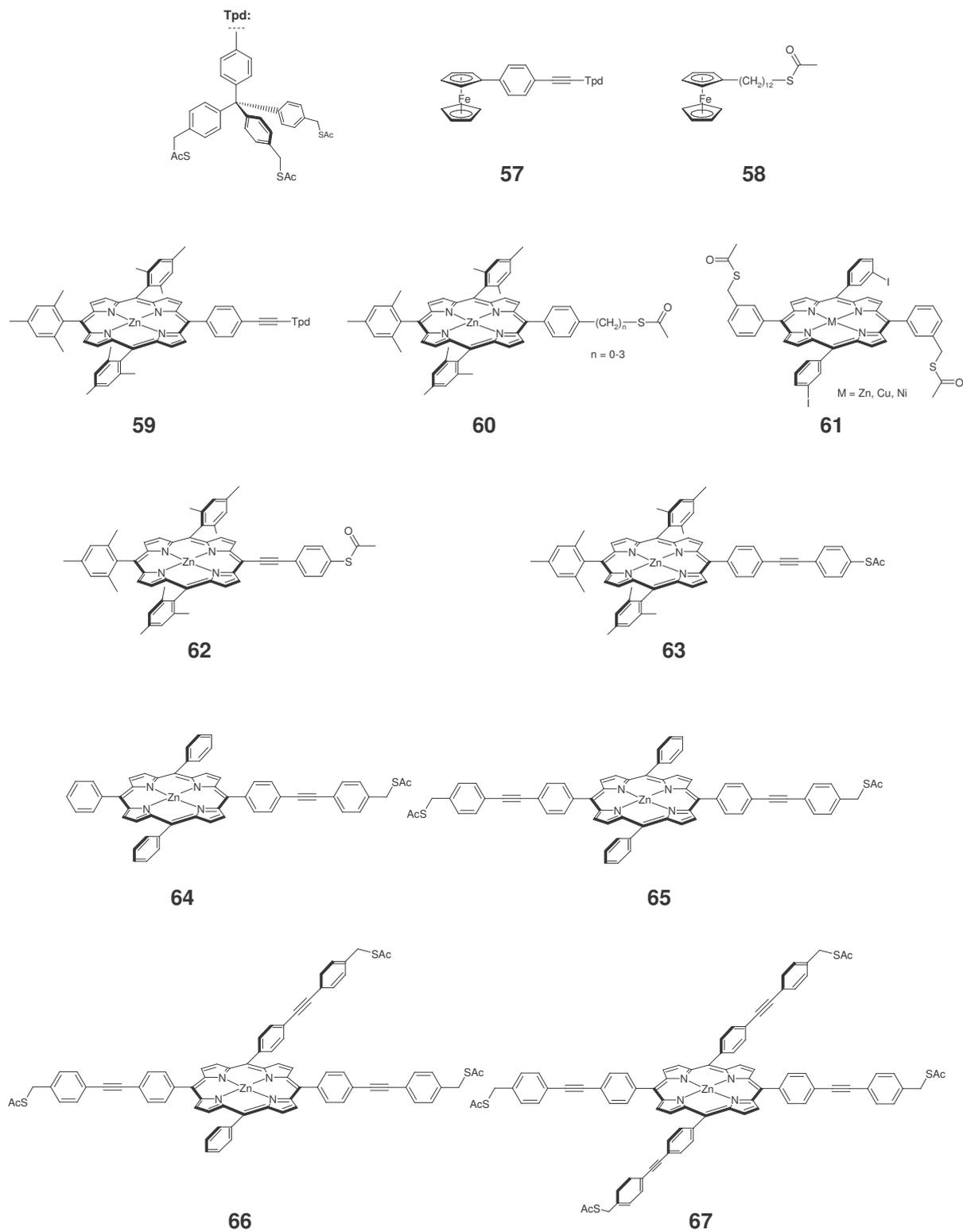


Abb. 2.20 Übersicht einfach redoxaktiver, SAc-funktionalisierter Porphyrin-Derivate nach Lindsey und Bocian

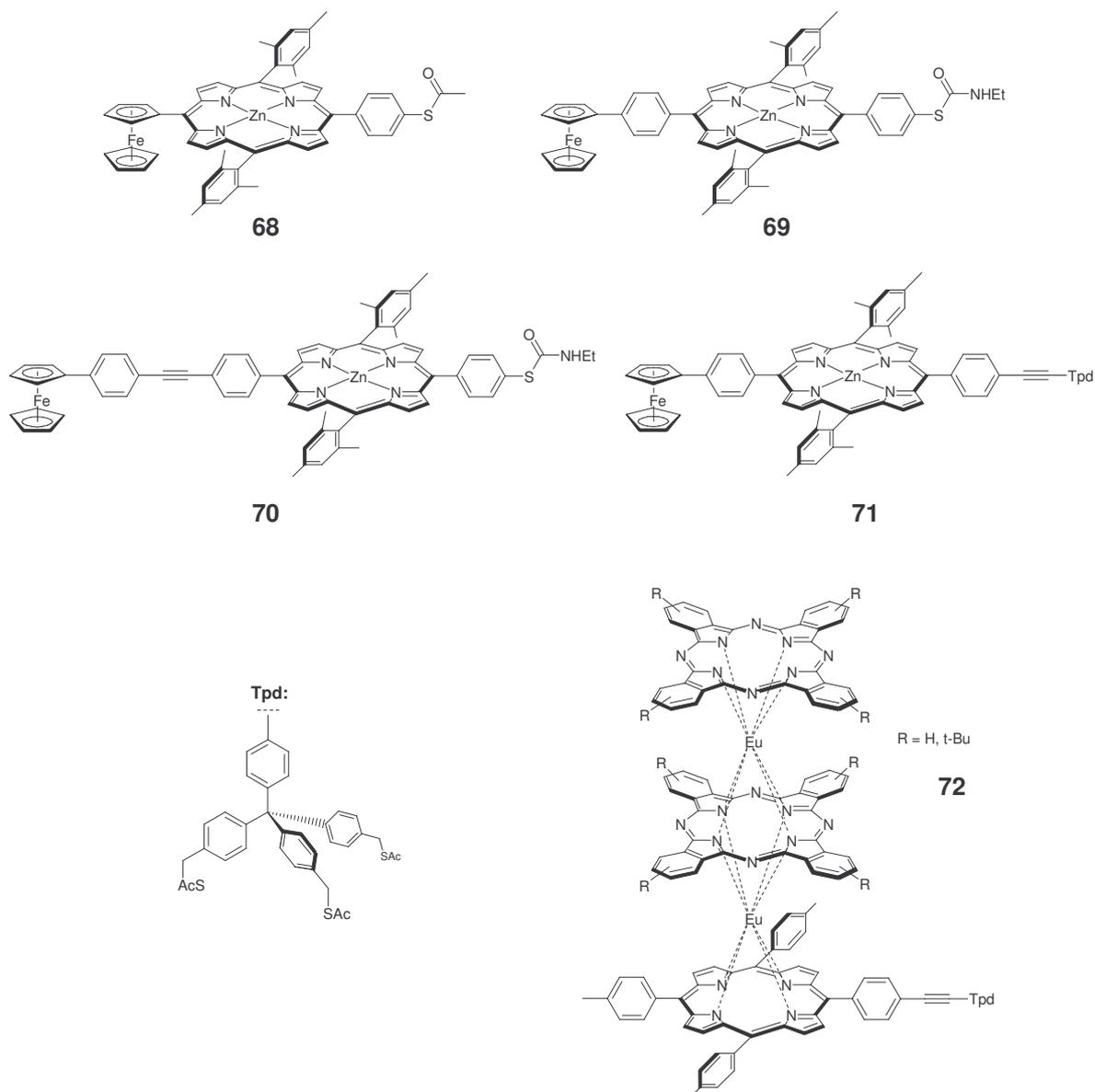


Abb. 2.21 Übersicht mehrfach redoxaktiver, SAc-funktionalisierter Porphyrin-Derivate nach Lindsey und Bocian

Lindsey, Zaera und Bocian haben darüber hinaus bei der Untersuchung neuer tripodaler Ankergruppen und Thiol-funktionalisierter Metalloporphyrine (Abb. 2.22) festgestellt, dass bei diesen Adsorbatmolekülen die Bindung zur Goldoberfläche von durchschnittlich 1.5 - 2 Schwefelatomen ausgebildet wird.⁴² Damit wird deutlich, dass eine tripodale Struktur alleine keine Garantie für eine Interaktion aller drei Schwefelatome mit der Substratoberfläche darstellt und die Bindungscharakteristik im Einzelfall überprüft werden muss.

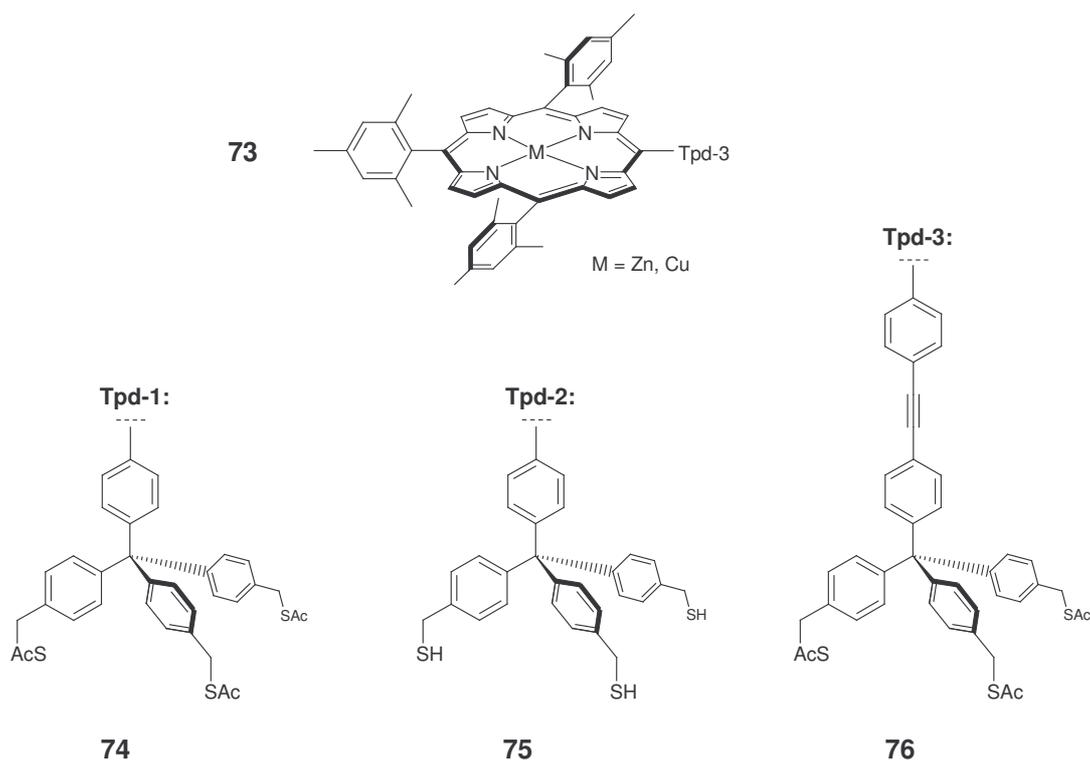


Abb. 2.22 Übersicht tripodaler Ankergruppen und Thiol-funktionalisierter Metalloporphyrine nach Lindsey, Zaera und Bocian

In den Arbeitsgruppen von Harima, Yamashita und Aso wurden SAM-Beschichtungen für Gold-Elektroden entwickelt, die als Anoden Anwendungen für neue OLEDs finden. Tripodale Strukturen mit Thiol-Funktionalisierungen dienen dabei als Hafteinheit für Gold- und Mica-Substrate (Abb. 2.23). Durch ausgedehnte π -Elektronen-Systeme bzw. Fulleren-Einheiten wird darüber hinaus eine Redox-Aktivität realisiert. Im Vergleich der konjugierten Thiole **77**, **78**, **79** mit dem Disulfid **80** hat sich gezeigt, dass sich im Fall der Thiol-beschichteten Gold-Elektroden die Elektrolumineszenzeigenschaften der OLEDs deutlich verbessern, während sie bei Verwendung der Disulfid-SAMs abnehmen.^{43a,b}

Durch terminale Fulleren-Funktionalisierung^{43c} konnte darüber hinaus eine deutliche Erhöhung des Photoelektronenstroms erreicht werden.

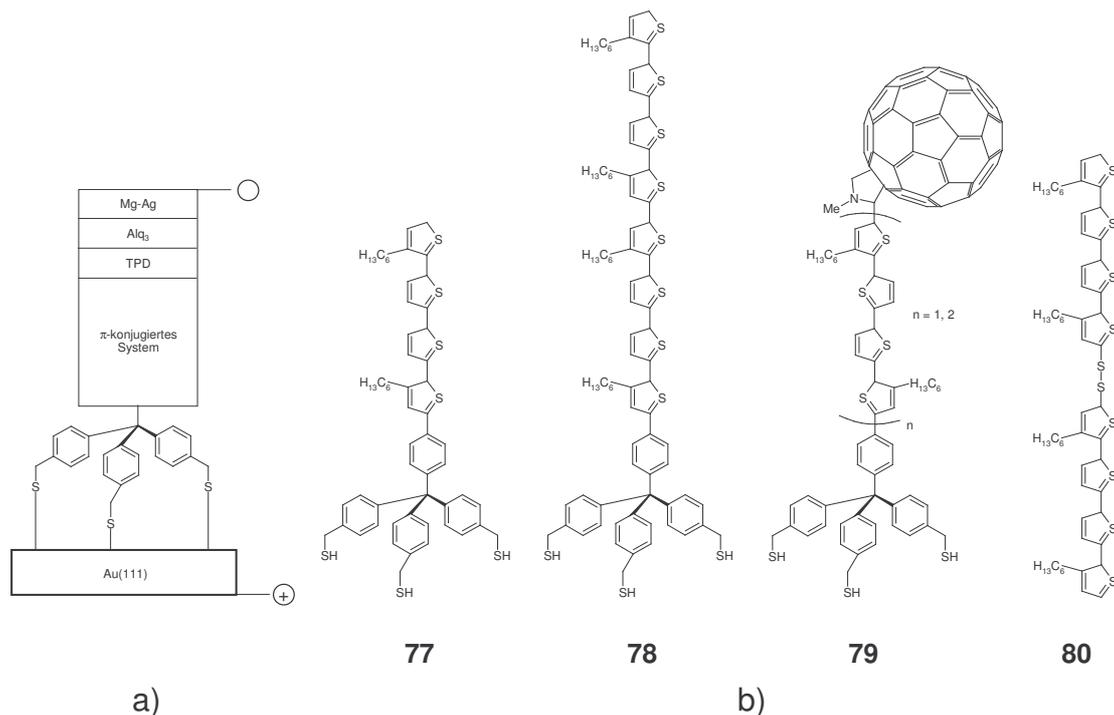


Abb. 2.23

a) Schematischer Aufbau eines OLEDs mit SAM-beschichteter Gold-Anode

b) Thiol-funktionalisierte Oligothiophene nach Harima, Yamashita und Aso

Im Hinblick auf neue Methoden der Fotoabbildung ("photoimaging") und Fotoreaktivität stellen entsprechend modifizierte SAMs einen weiteren Forschungsschwerpunkt dar. Wenn stark Licht emittierende Moleküle, wie z.B. Coumarin- oder Anthracen-Derivate, als terminale Gruppen in SAMs integriert werden bzw. als zweite Schicht auf entsprechend funktionalisierten SAMs anlagern, repräsentieren solche Oberflächenmodifikationen ein breites Feld neuer technologischer Anwendungen.

Aus der Gruppe von Whitesell stammen in diesem Zusammenhang Experimente zur Fluoreszenz und zu Redox-Aktivitäten solcher Systeme. Alkylthiol-SAMs mit endständigen Anthracen-, Stilben- und Coumarin-Einheiten wurden dafür untersucht. Weiterhin konnten Aminotrithiol-Monolagen in einem zweiten Schritt zum einen mit 1-Pyrenyl-4-butansäure modifiziert werden, zum anderen konnte durch Reaktion mit dem Chlorid der Ferrocencarbonsäure eine endständige Ferrocenylfunktionalisierung realisiert werden.^{44a,b}

Die Aminotrithiole **81** wurden auch als Basismonolagen zur Erzeugung dünner organischer Peptidschichten eingesetzt.^{44c,d} Durch den Einsatz von Aminopeptidase

konnte eine selektive enzymatische Glättung der aus der Schicht herausragenden Aminosäuren erreicht werden. Eine Übersicht der von Whitesell synthetisierten Moleküle und Schichten gibt Abb. 2.24.

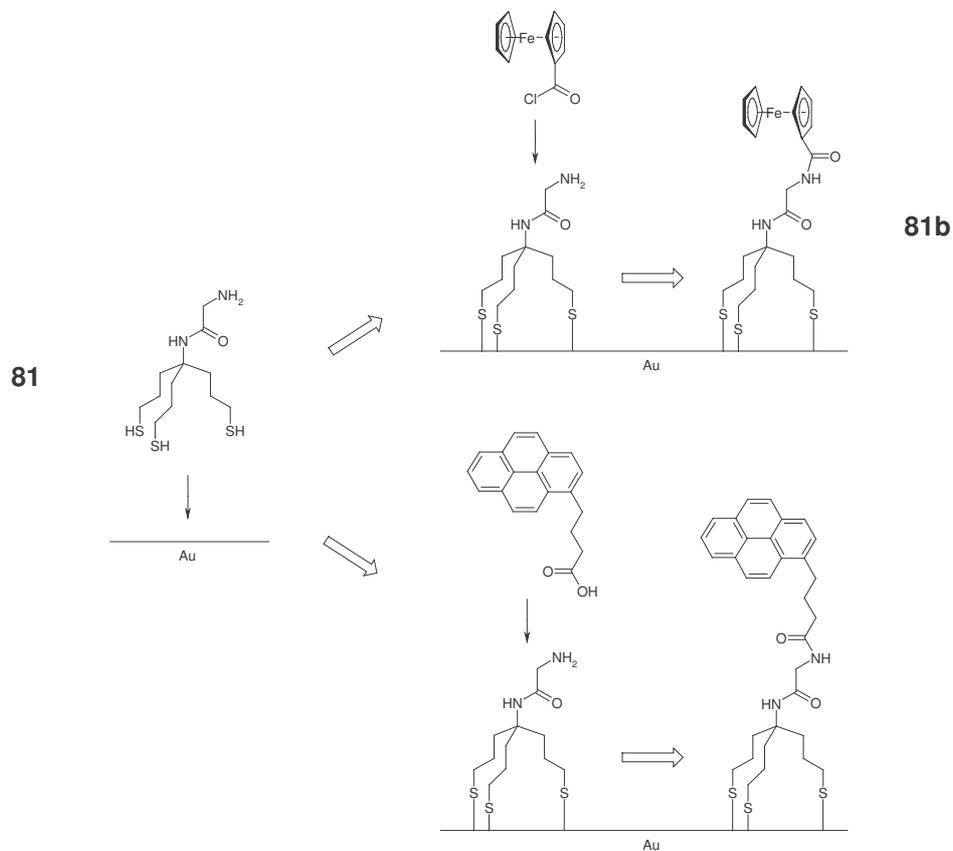


Abb. 2.24 Von Whitesell präparierte dünne Schichten auf Basis von Aminotrithiolen **81**

Im Fall von **81b** konnte die tripodale Architektur der Haftenheit mit der Redox-Funktionalisierung einer Ferrocenyl-Gruppe kombiniert werden.

2.1.2 (Methylthio)methyl-Liganden: Gold-SAMs und Komplexe

Liganden mit (Methylthio)methyl-Funktionalisierungen gehören zur Substanzklasse der Sulfide. Sie zeigen hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften auf Goldoberflächen ein den länger-kettigen Dialkylsulfiden ähnliches Verhalten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zwar generell während der Adsorptionsprozesse nicht von Bindungsspaltungen im Molekül ausgegangen werden kann, dies jedoch

andererseits unter bestimmten Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Bildungszeit der SAMs) durchaus möglich ist.^{20b}

Die Gruppen von Riordan, Rheingold und Rabinovich haben verschiedene tripodal aufgebaute Systeme des Typs $R-(CH_2SCH_3)_3$ synthetisiert und untersucht (Abb. 2.25).⁴⁵ Um strukturelle Informationen über diese Moleküle zu erhalten, wurden dabei die Tricarbonyl-Komplexe $R-M(CO)_3$ des Wolframs, Chroms und Molybdäns synthetisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert.^{45a,b} Dabei zeigten die Liganden **82** und **83** dreizählige Koordination zum Metall-Zentrum unter Ausbildung verzerrt oktaedrischer Strukturen.^{45a,b}

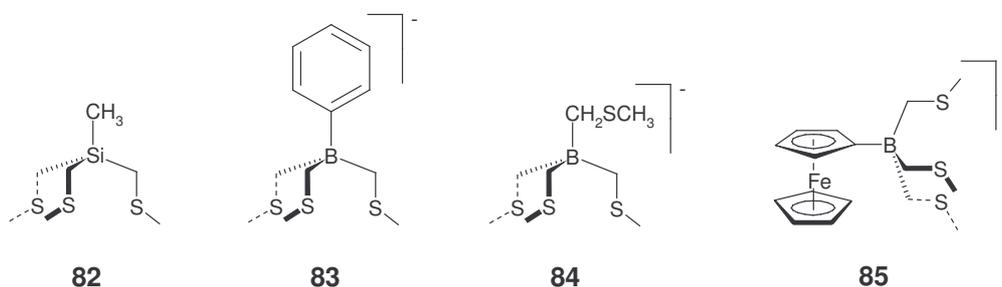


Abb. 2.25 Methyltris((methylthio)methyl)silan **82**,

Phenyltris((methylthio)methyl)borat **83**, Tetrakis((methylthio)methyl)borat **84** und Ferrocenyltris((methylthio)methyl)borat **85** nach Rabinovich, Riordan und Rheingold

Von Riordan et al. und Rheingold et al. wurde ebenfalls ferrocenylfunktionalisiertes Tris((methylthio)methyl)borat **85** synthetisiert.^{45c} Als Ergänzung zu den (Methylthio)methyl-Verbindungen wurden die entsprechenden *t*-Butyl- und Phenyl-Verbindungen **86** und **87** synthetisiert und untersucht (Abb. 2.26).⁴⁶

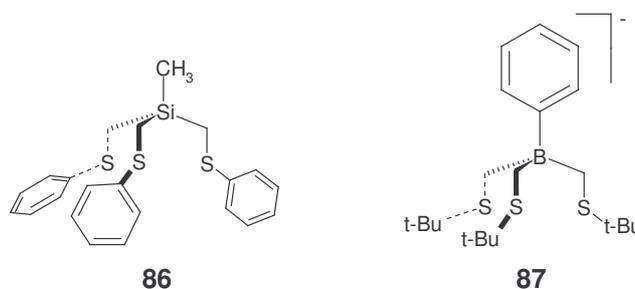


Abb. 2.26 Methyltris((phenylthio)methyl)silan **86** und Phenyltris((*t*-butylthio)methyl)borate **87**

Rabinovich et al. haben Gold-Nanopartikel mit vierzähigem $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_4$ umgekapselt und damit eine stabile sphärische Anordnung der so miteinander verbundenen Gold-Nanoteilchen erreicht (Abb. 2.27).⁴⁷ Die Bildung dieser "Nano-Cluster" erfolgt schrittweise, ähnlich einem Schichtwachstum. Während die sphärische Form der zu Beginn gebildeten, ersten Generation beschichteter Nanoteilchen noch mit denen aus Thiolen oder Disulfiden vergleichbar ist, besteht darüber hinaus jedoch eine chemische Reversibilität der Anordnung. Durch den Einsatz von Thiolen kann die sphärische Anordnung wieder aufgespalten werden, wobei die "Nano-Cluster" zurück in ihren Ausgangszustand überführt werden.

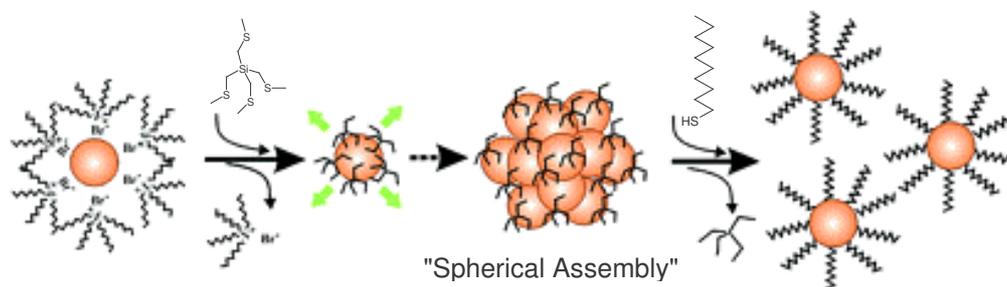


Abb. 2.27 Schematische Darstellung der Bildung und Spaltung sphärisch angeordneter Goldnanopartikel-Cluster

Eine weitere tripodale Molekülarchitektur mit (Methylthio)methyl-Einheiten, ausgehend von Zinnatomen als Verzweigungspunkten, wurde von Pérez et al. realisiert (Abb. 2.28).⁴⁸ Durch die Bildung der Tricarbonyl-Komplexe des Wolframs und Molybdäns und deren röntgenkristallographischer Untersuchung konnte die tripodale Struktur der Liganden über die gebildeten pseudo-oktaedrischen Komplexe bewiesen werden.

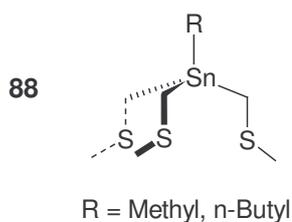


Abb. 2.28 (Methylthio)methylstannane **88** nach Pérez et al.

Weitere Tricarbonyl-Komplexe des Wolframs und Molybdäns haben Levason et al. synthetisiert.⁴⁹ Neben den schon vorgestellten Trithioethern **89** haben sie auch die entsprechenden Triselenoether **90** und Tritelluroether **91** hergestellt und charakterisiert (Abb. 2.29).

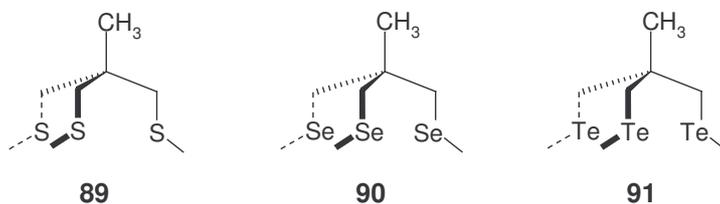


Abb. 2.29 Trithioether, Tritelluroether und Triselenoether nach Levason et al.

Von Mattern et al. wurden ferrocenylfunktionalisierte Mono-, Bis- und Tris((methylthio)methyl)-Liganden **92-94** synthetisiert, die über ihre Schwefelatome auf Oberflächen von Gold-Elektroden koordinieren (Abb. 2.30).⁵⁰

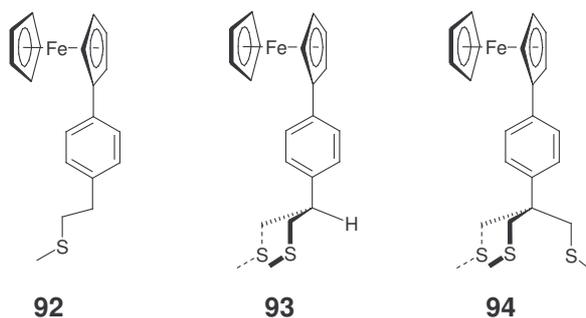


Abb. 2.30 Ferrocenylfunktionalisierte (Methylthio)methyl-Liganden nach Mattern et al.

Polysilane **95** und **96** mit endständig tripodalen (Methylthio)methyl-Einheiten wurden von Furukawa et al. vor dem Hintergrund synthetisiert, dass oberflächenbindende Polymere von großer Bedeutung im Hinblick auf Oberflächenmodifikationen sind.⁵¹ Durch Messungen der UV-Absorption dieser Polymere auf Goldoberflächen sowie AFM-Untersuchungen konnte die Adsorption bestätigt werden. Für vergleichende Aussagen wurde ein Thiol-funktionalisierter Amino-Tripod-Ligand synthetisiert. Im Detail ließen die Ergebnisse darauf schließen, dass die Adsorption des Thioether-Polymers im Vergleich zum Thiol langsamer und weniger effektiv stattfand. Dennoch blieben die Thioether-Bindungen intakt und stabil, was für die Aussage spricht, dass

drei Thioether-Einheiten mit tripodaler Struktur deutlich stabilisierend auf die sulfidische Interaktion mit Goldoberflächen wirken.

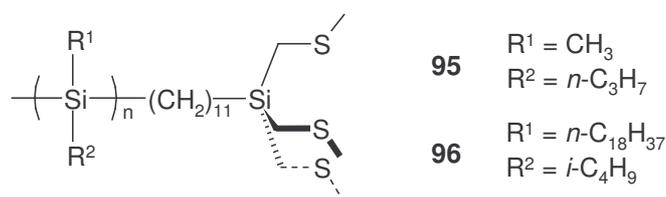


Abb. 2.31 Polysilane mit endständiger Schwefel-Tripod-Funktionalität
nach Furukawa et al.

2.2 Chemische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen wesentliche chemische Grundlagen beschrieben und erklärt werden, die für die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen wichtig sind, darüber hinaus aber auch für das prinzipielle Verständnis der in *Abschnitt 2.1.1* und *2.1.2* vorgestellten Verbindungen. Dafür werden verschiedene Reaktionstypen und Reaktionspartner im Detail beschrieben.

Bei vielen Synthesestufen besteht die Notwendigkeit, Halogen-substituierte Edukte in einem ersten Schritt umzuwandeln, um sie anschließend weiter umsetzen zu können. Für diese Aktivierung kann man in den bekannten Lehrbüchern der Organischen und Metallorganischen Chemie⁵² diverse Varianten nachlesen und auf die jeweiligen Systeme anwenden.

An dieser Stelle soll auf zwei prinzipielle Möglichkeiten genauer eingegangen werden. Zum einen ist dies die *Lithiierung* mit Organolithium-Verbindungen, zum anderen stellen klassische und modifizierte Varianten der *Grignard-Reaktion* eine Möglichkeit dar, Halogen-Funktionalisierungen durch Aktivierung für weitere Syntheseschritte zu nutzen.

Bei der Lithiierung wird mit einem organischen Lithium-Reagenz ein Halogen-Metall-Austausch durchgeführt. Typische Lithiierungs-Reagenzien stellen Methyllithium,

Phenyllithium, Benzyllithium, Allyllithium, dass in dieser Arbeit verwendete *n*-Butyllithium (im folgenden nur noch *n*-BuLi), *sek.*-Butyllithium und *tert.*-Butyllithium dar. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre sehr hohe Reaktivität aus (i.a. höher als Grignard-Reagenzien R-MgX) und reagieren spontan mit Sauerstoff und Feuchtigkeit der Luft unter Zersetzung. Kommerziell erhältlich als Lösungen in Hexan oder Pentan sind sie gekühlt und unter Schutzgas abgefüllt längere Zeit stabil.

Vor dem Einsatz ist es sinnvoll, den Gehalt an reaktivem R-Li durch doppelte Titration nach Gilman^{52c,53} zu bestimmen, da meistens zu einem geringen Prozentsatz Alkoxide R-OLi in Lösung vorhanden sind und empfindliche Reaktionen negativ beeinflussen können.

n-BuLi im besonderen liegt in Hexan als Hexamer vor und wird erst durch Zugabe starker σ -Donatoren, wie z.B. TMEDA, durch dessen Komplexierung des Li⁺-Kations in einen sehr reaktiven *n*-BuLi-TMEDA-Komplex überführt (Abb. 2.32). Durch starke Polarisierung der Li-C-Bindung wird der Carbanioncharakter des Butylrestes erhöht. In diesem Zustand können Halogen-Metall-Austauschreaktionen besonders gut durchgeführt werden (Abb. 2.32).

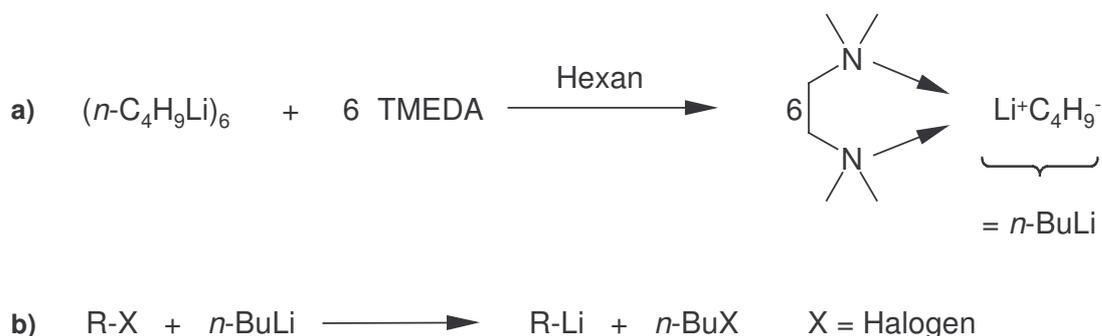


Abb. 2.32 a) Aktivierung von *n*-BuLi mittels TMEDA

b) Halogen-Metall-Austauschreaktion

Bei der Grignard-Reaktion wird durch Reaktion von elementarem Magnesium mit Halogen-substituierten Edukten ebenfalls eine, der Lithiierung prinzipiell ähnliche Umwandlung unter Bildung des *Grignard-Reagenzes* R-MgX durchgeführt. Eine besondere Variante der Grignard-Reaktion stellt die Umsetzung mit aktiviertem Magnesium nach Rieke dar.^{54a} Sie eignet sich für besonders reaktionsträge Alkyl-/Arylhalogenide.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Einsatz von LiCl aufgrund seiner Löslichkeit zwar in THF, leider jedoch nicht bzw. nur in sehr geringer Konzentration in Et₂O möglich ist. Der Einsatz von THF birgt jedoch die Problematik, dass durch Aktivierung gebildete Li-Intermediate oder Grignard-Reagenzien in speziellen Fällen in der Lage sind, die relativ "aciden" Protonen des THF unter Reprotonierung zu abstrahieren. In *Kapitel 3* dieser Arbeit wird auf dieses Phänomen näher eingegangen.

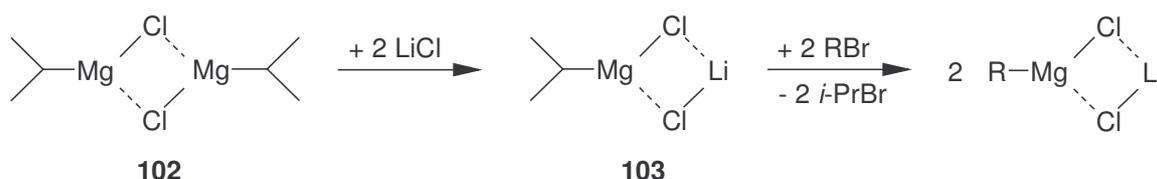


Abb. 2.34 Einfluß von LiCl auf *i*-PrMgCl

Weitere Untersuchungen bestätigten diese Vermutung.^{55b} Darüber hinaus konnte durch den Einsatz verschiedener Additive (1,4-Dioxan, [15]Krone-5, [18]Krone-6, PEG250, TMEDA, DME, DMPU) das Schlenk-Gleichgewicht von **97** verschoben werden. Diese Verschiebung hin zum äußerst reaktiven Reagenz **104** sowie die daraus resultierenden Umsetzungen mit Arylbromiden **98** sind in Abb. 2.35 gezeigt.

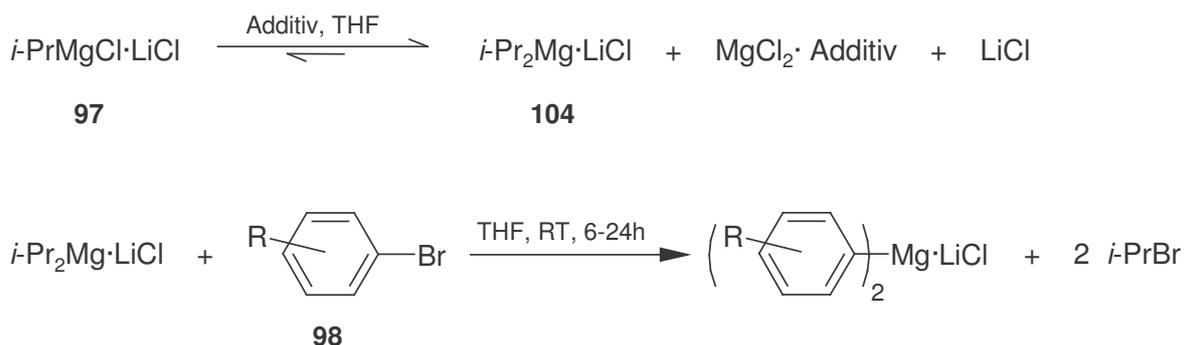


Abb. 2.35 Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts von *i*-PrMgCl·LiCl durch Zusatz von Additiven nach Knochel et al.

Elektronenreiche Arylbromide, die nur langsam mit **97** reagieren, gehen mit **104** einen glatten Br/Mg-Austausch ein. Knochel et al. postulieren als Erklärung für die

erhöhte Reaktivität ein *Anionen-Schlenk-Gleichgewicht*, in welches das System durch den Einsatz der Additive gezwungen wird (Abb. 2.36).

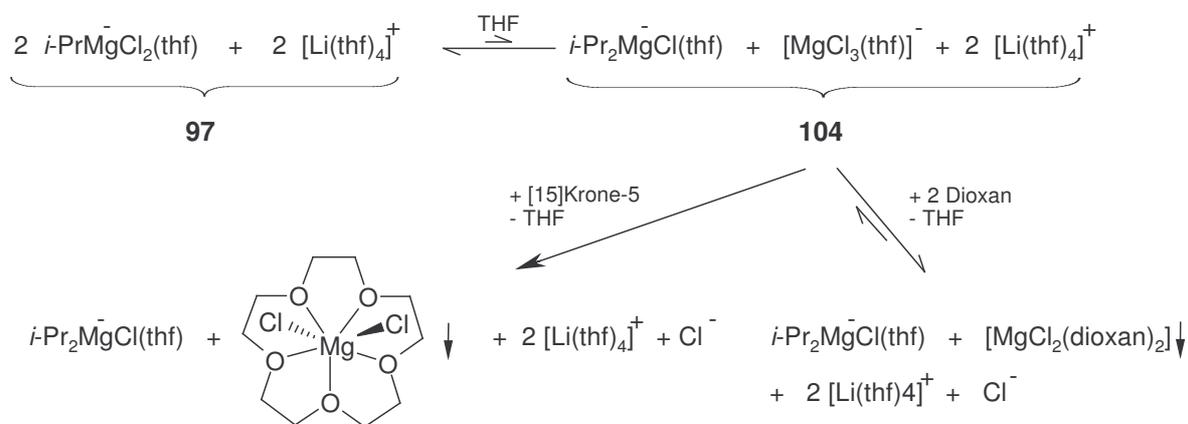


Abb. 2.36 *Anionen-Schlenk-Gleichgewicht* von $i\text{-Pr}_2\text{Mg}\cdot\text{LiCl}$ durch Zusatz von Additiven und vorgeschlagenes Magnesiats-Gleichgewicht von Knochel et al.

Neben **104** konnte von Knochel et al. auch das neue Reagenz **105** synthetisiert und mit Erfolg getestet werden (Abb. 2.37).^{55b}

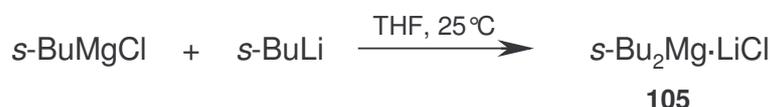


Abb. 2.37 Herstellung von $s\text{-Bu}_2\text{Mg}\cdot\text{LiCl}$ nach Knochel et al.

Die Umwandlungsschritte der Halogen-funktionalisierten Verbindungen mit den beschriebenen Methoden der *Lithiierung* und *Umgrignardisierung* haben den Hintergrund, dass nach dieser Umwandlung eine Substitutionsreaktion mit Tetrachlorsilan SiCl_4 erfolgen kann, wodurch in dieser Arbeit trichlorsilylfunktionalisierte Verbindungen erhalten werden (Abb. 2.38).

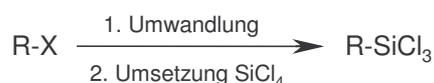


Abb. 2.38 Reaktion aktivierter Organohalogenverbindungen mit SiCl_4

Im Vergleich zu CX_4 ($X = \text{Halogen}$) fällt bei Halogensilanen (insbesondere Lewis-aciden Tetrahalogensilanen) die Substitution eines Halogenids aufgrund der deutlich höheren Fähigkeit zur Adduktbildung leichter, was den Nachteil der im Vergleich zu den C-X-Bindungen stärkeren Si-X-Bindungen mehr als ausgleicht.

Die in Abb. 1.3 dargestellten Zielmoleküle dieser Arbeit zeichnen sich durch drei vom Silicium ausgehende, tripodal angeordnete (Methylthio)methyl-Gruppen aus. Diese Thioether-Einheiten werden durch Umsetzung des entsprechenden Trichlorsilan-Edukts mit lösungsmittelfreiem (Methylthio)methylithium erhalten (Abb. 2.39).

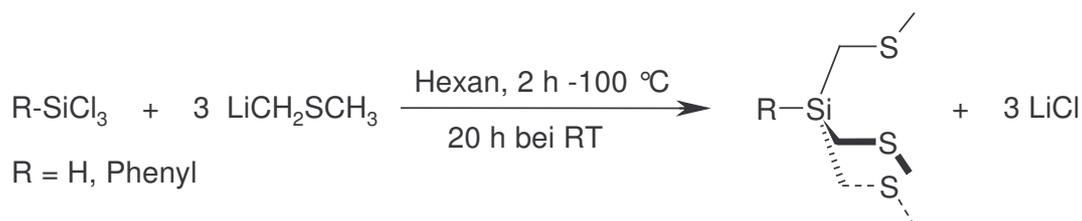


Abb. 2.39 Realisierung der tripodalen (Methylthio)methyl-Hafteinheit

Eine bewährte Möglichkeit, Strukturinformationen über tripodal aufgebaute Liganden des allgemeinen Typs $\text{R-Z}-(\text{CH}_2\text{SR}')_3$ ($Z = \text{C, Si, B}$) zu bekommen, liegt in der Bildung der Tricarbonylwolfram-/molybdän-/chrom-Komplexe. Da die Wolfram-Komplexe auch Bestandteil dieser Arbeit sind, soll an dieser Stelle auf den Syntheseweg eingegangen werden. Die Arbeiten von Huttner⁵⁶, Pérez et al.⁴⁸, Riordan^{45a}, Rheingold^{45b,46b}, Rabinovich^{45b,46b} und Levason et al.⁴⁹ sind dabei besonders zu erwähnen. Huttner hat dreizählige Liganden des Typs $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ **106-109** hergestellt^{56a} und weiterhin die entsprechenden Tricarbonylmolybdän-Komplexe **111** und **112** synthetisiert^{56b} (Abb. 2.40).

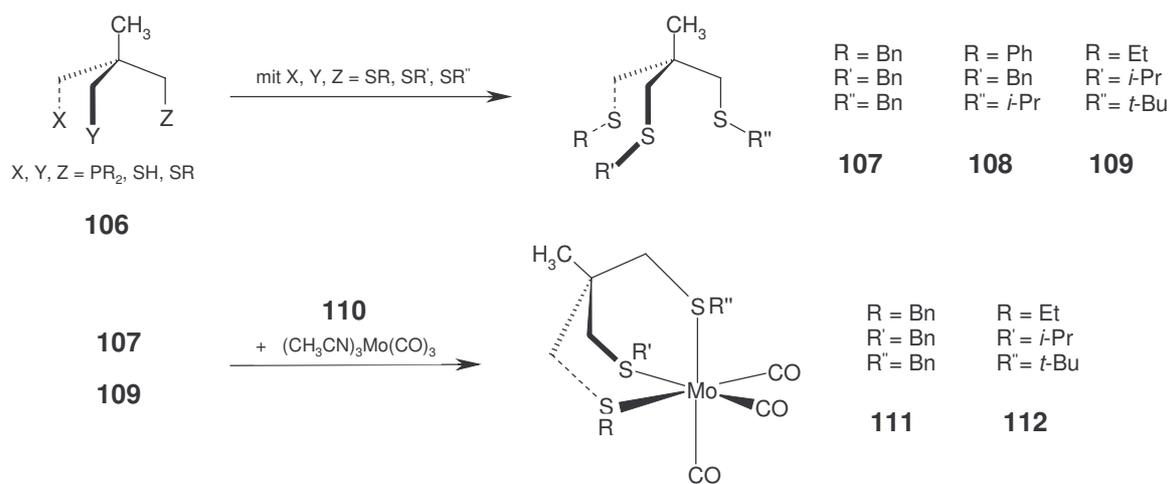


Abb. 2.40 Dreizählige Chelat-Liganden und deren Tricarbonylmolybdän-Komplexe nach Huttner

2.3 Literatur

- 1 a) J. F. Kang, R. Jordan, A. Ulman, *Langmuir*, **1998**, 14, 3983;
b) J. P. Folkers, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1992**, 8, 1330.
- 2 a) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.*, **1998**, 37, 550;
b) G. M. Whitesides, E. Ostuni, S. Takayama, X. Jiang, D. E. Ingber, *Ann. Rev. Biomed. Eng.*, **2001**, 3, 335.
- 3 a) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1997**, 13, 2059;
b) L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid, B. Michel, E. Delamarche, *Langmuir*, **1999**, 15, 300;
c) H. Schmid, B. Michel, *Macromolecules*, **2000**, 33, 3042;
d) H. Li, D.-J. Kang, M. G. Blamire, W. T. S. Huck, *Nano Lett.*, **2002**, 2, 347.
- 4 a) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 45;
b) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 52.
- 5 H. Ogawa, T. Chihera, K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1365.
- 6 Y.-T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4350.
- 7 S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 6438.
- 8 W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, T. J. McCarthy, *Langmuir*, **1991**, 15, 3395.
- 9 a) H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1993**, 1766;
b) H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **1994**, 10, 1825;
c) C. J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11616;
d) J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 7411;
e) J. Noh, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **2005**, 26, 4, 553.
- 10 A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1593.
- 11 a) R. C. Thomas, L. Sun, M. Crooks, *Langmuir*, **1991**, 7, 620;
b) O. Chailapakul, L. Sun, C. Xu, M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12459.
- 12 L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 437.
- 13 J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12528.

- 14 J. J. Hickman, D. Ofer, C. Zou, M. S. Whrighton, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1128.
- 15 D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 3456.
- 16 D. M. Collard, M. A. Fox, *Langmuir*, **1991**, 7, 1192.
- 17 a) R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 733;
b) D. M. Jaffey, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3012.
- 18 C. J. Sandroff, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3277.
- 19 a) C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103;
b) M. W. J. Beulen, B.-H. Huisman, P. A. van der Heijden, F. C. J. M. van Veggel, M. G. Simons, E. M. E. F. Biemond, P. J. de Lange, D. N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1996**, 12, 6170.
- 20 a) C.-J. Zhong, R. E. Brush, J. Anderegg, M. D. Porter, *Langmuir*, **1999**, 15, 518;
b) H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.
- 21 J. Noh, H. S. Kato, M. Kawai, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 13268.
- 22 C. D. Bain, E. B. Throughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 321.
- 23 a) M. Buck, F. Eisert, J. Fischer, M. Grunze, F. Träger, *Appl. Phys.*, **1991**, A53, 552;
b) M. Buck, F. Eisert, M. Grunze, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 399.
- 24 G. Hähner, C. Wöll, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1993**, 9, 1955.
- 25 S. D. Evans, E. Urankar, A. Ulman, N. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4121.
- 26 C. Schönenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, **1994**, 10, 611.
- 27 a) R. L. McCarley, D. J. Dunaway, R. J. Willicut, *Langmuir*, **1993**, 9, 2775;
b) J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Langmuir*, **1994**, 10, 979.
- 28 a) X.-M. Li, M. R. de Jong, K. Inoue, S. Shinkai, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1919;

- b) E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 2199;
- c) M. W. J. Beulen, J. Bögler, B. Lammerink, F. A. J. Geurts, E. M. E. F. Biemond, K. G. C. van Leerdam, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1998**, 14, 6424;
- d) B.-H. Huisman, E. U. T. van Velzen, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 18, 3273;
- e) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3523;
- f) E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3597;
- g) E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3597.
- 29 M. C. Leavy, S. Bhattacharyya, W. E. Cleland Jr., C. L. Hussey, *Langmuir*, **1999**, 15, 6582.
- 30 K. W. Kittredge, M. A. Minton, M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 788.
- 31 a) J.-S. Park, A. C. Smith, T. R. Lee, *Langmuir*, **2004**, 20, 5829;
b) J.-S. Park, A. N. Vo, D. Barriet, Y.-S. Shon, T. R. Lee, *Langmuir*, **2005**, 21, 2902.
- 32 a) Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 4862;
b) Q. Li, C. Jin, P. A. Petukhov, A. V. Rukavishnikov, T. O. Zaikova, A. Phadke, D. H. LaMunyon, M. D. Lee, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1010.
- 33 a) X. Deng, A. Mayeux, C. Cai, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5279;
b) X. Deng, C. Cai, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 815.
- 34 Y. Yao, J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1968.
- 35 D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, K. Fukui, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 1968.
- 36 a) H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 5091;
b) F.-R. F. Fan, Y. Yao, L. Cai, L. Cheng, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4035;
c) A. K. Flatt, Y. Yao, F. Maya, J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1752.
- 37 S. Zhang, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2006.

- 38 a) C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Muzice, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4301;
b) C. E. D. Chidsey, *Science*, **1991**, 251, 919;
c) H. D. Sikes, J. F. Smalley, S. P. Dudek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. D. Chidsey, S. W. Feldberg, *Science*, **2001**, 291, 1519.
- 39 T. Xie, Y.-M. Liang, W.-Y. Liu, B.-Y. Li, Y.-X. Ma, *Chem. Commun.*, **2001**, 1578.
- 40 R. C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M. C. Leavy, W. E. Cleland, C. L. Hussey, *Langmuir*, **1998**, 14, 124.
- 41 a) D. T. Gryko, F. Zhao, A. A. Yasserli, K. M. Roth, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7356;
b) C. Clausen, D. T. Gryko, R. B. Dabke, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7363;
c) A. A. Yasserli, D. Syomin, V. L. Malinovskii, R. S. Loewe, J. S. Lindsey, F. Zaera, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11944;
d) L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1461;
e) Z. Liu, A. A. Yasserli, R. S. Loewe, A. B. Lysenko, V. L. Malinovskii, Q. Zhao, S. Surthi, Q. Li, V. Misra, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 5568;
f) K. M. Roth, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, *Langmuir*, **2002**, 18, 4030;
g) K. M. Roth, D. T. Gryko, C. Clausen, J. Li, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 8639.
- 42 L. Wei, H. Tiznado, G. Liu, K. Padmaja, J. S. Lindsey, F. Zaera, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 23963.
- 43 a) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, D. Hirayama, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.*, **2001**, 1830;
b) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2250;
c) D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 532.
- 44 a) M. A. Fox, J. K. Whitesell, A. J. McKerrow, *Langmuir*, **1998**, 14, 816;
b) M. A. Fox, W. Li, M. Wooten, A. McKerrow, J. K. Whitesell, *Thin Solid Films*, **1998**, 327-329, 477;

- c) J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Science*, **1993**, 261, 73;
- d) J. K. Whitesell, H. K. Chang, C. S. Whitesell, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 8, 921.
- 45 a) C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 749;
- b) H. W. Yim, L. M. Tran, E. D. Dobbin, D. Rabinovich, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2211;
- c) P. J. Schebler, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, 270, 543.
- 46 a) P. Schebler, C. G. Riordan, I. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4754;
- b) W. C. Blackwell III, D. Bunich, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, **2000**, *Inorg. Chem. Comm.* 3, 325.
- 47 M. M. Maye, S. C. Chun, L. Han, D. Rabinovich, C.-J. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4958.
- 48 D. Morales, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, *Organometallics*, **2001**, 20, 4517.
- 49 A. J. Barton, J. Connolly, W. Levason, A. Mendia-Jalon, S. D. Orchard, G. Reid, *Polyhedron*, **2000**, 19, 1373.
- 50 J. Hu, D. L. Mattern, *J. Org. Chem.*, **2000**, 68, 8, 2278.
- 51 K. Furukawa, K. Ebata, H. Nakashima, Y. Kashimura, K. Torimitsu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9.
- 52 a) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**;
- b) Christen-Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*,
Band I, 2. Auflage, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer AG, Aarau, **1992**,
Band II, 2. Auflage, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer AG, Aarau, **1996**,
Band III, 1. Auflage, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer AG, Aarau, **1994**;
- c) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 5. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **2005**;

- d) R. Brückner, *Reaktionsmechanismen - Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **2004**.
- 53 H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 2, 447.
- 54 a) T. P. Burns, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3674;
b) W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Volume 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- 55 a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3396;
b) A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 165;
c) A. H. Stoll, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 621.
- 56 a) G. Reinhard, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 97;
b) R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Driess, *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, 269, 143.

KAPITEL 3

Schwefel-Tripodliganden, deren Komplexe und neue Ferrocen-Verbindungen

3.1 Einleitung

Das Synthesziel dieser Arbeit liegt in der Darstellung neuer Schwefelfunktionalisierter Tripodliganden. Diese Verbindungen sollen sich aufgrund ihrer drei gleichwertigen Thioether-Einheiten besonders gut für die Bildung von ebenso stabilen wie hoch geordneten, monomolekularen Filmen auf Gold-Substraten eignen. Die bislang untersuchten Systeme, hauptsächlich bestehend aus Thiolen, Sulfiden und Disulfiden, sind im Fall der Thiole und Disulfide nach Adsorption aufgrund ihrer kovalenten Bindungen zur Goldoberfläche nur begrenzt zu lateralen Bewegungsmöglichkeiten auf der Oberfläche fähig, sodass unter Umständen eine gleichmäßige Ordnung des Films erschwert wird. Im Falle einzähnig an die Oberfläche koordinierter Sulfide ist die Labilität des Systems gegen äußere Einflüsse oft unerwünscht hoch.

Durch die in dieser Arbeit geplanten Zielmoleküle soll die Lücke zwischen diesen beiden Extremen gefüllt werden, was, theoretisch betrachtet, zu einem idealen Adsorptionsverhalten führen sollte. Zum einen bleibt den Molekülen aufgrund der sulfidischen Wechselwirkung zum Substrat die Möglichkeit der Diffusion auf der Oberfläche erhalten, um den optimalen Abstand untereinander zu realisieren. Zum anderen gewährleisten drei Schwefelatome statt ansonsten eines eine erhöhte Stabilität der ausgebildeten SAMs.

Als strukturell einfache Vertreter dieser Molekülarchitektur sollen die Verbindungen **1** und **2** synthetisiert werden (Abb. 3.1). Durch ihre relativ kurzen und starren Phenyl- und Biphenyleinheiten ist es ihnen nicht möglich, durch Abbiegen eines Molekülteils Fehlstellen im Film zu erzeugen, die eine hochgeordnete Oberflächenstrukturierung herabsetzen würden. Durch sie können wichtige Informationen hinsichtlich der Eignung der tripodalen Ankergruppe für die Adsorption auf Goldoberflächen gesammelt werden.

Durch Anbindung der Ferrocenyl-Gruppe an einen variabel gestaltbaren Spacer ist im weiteren Verlauf die Realisierung eines redoxaktiven Absorbatmoleküls geplant. In Kombination mit der tripodalen Ankergruppe, ihres sterischen Anspruchs auf der Oberfläche sowie ihrer Möglichkeit zur Diffusion, sollte während der SAM-Bildung eine Separation der Ferrocenyl-Kopfgruppen erfolgen, wodurch sich eine homogene ferrocenylfunktionalisierte Monolage ausbilden sollte.

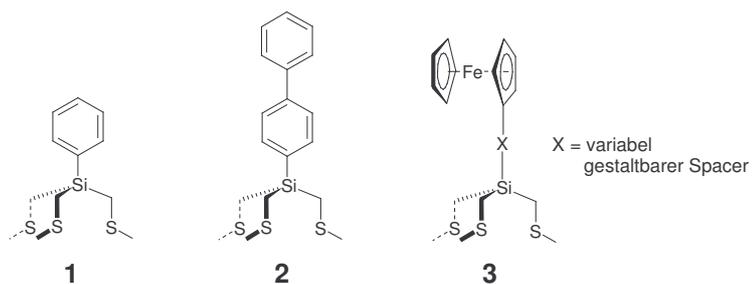


Abb. 3.1 Übersicht der geplanten Zielmoleküle

3.2 Synthesewege zu Phenyltris[(methylthio)methyl]silan und Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl

Sowohl Phenyltris[(methylthio)methyl]silan **1** als auch das Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl **2** wurden nach der gleichen Strategie synthetisiert. Dabei spielen im ersten Schritt die in *Kapitel 2.2* beschriebenen Varianten der *Lithierung* und *Grignard-Reaktion* zur Umwandlung der Halogen-Aromaten die entscheidende Rolle. Als Edukte für den ersten Umwandlungsschritt dienen die kommerziell erhältlichen Substanzen Brombenzol **113** bzw. 4-Brombiphenyl **114** (Abb. 3.2).

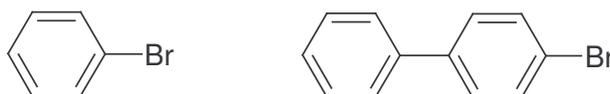


Abb. 3.2 Brombenzol **113** und 4-Brombiphenyl **114**

Ausgehend von **113** sind beide Möglichkeiten, Lithiierung und Grignard-Reaktion, durchgeführt worden. Zum einen, um Ausbeuteoptimierung zu betreiben, zum anderen vor dem Hintergrund der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Syntheseschwierigkeiten. Die Umwandlung und weitere Umsetzung von **114** hat ausschließlich über Grignard-Synthesen stattgefunden.

3.2.1 Variante *Lithiierung*

Phenyltrichlorsilan ist eine kommerziell erhältliche Verbindung. Sie wurde in dieser Arbeit dennoch selbst synthetisiert, um Erfahrung hinsichtlich dieser Umsetzung zu sammeln, da die Lithiierung von Halogen-Aromaten einen wichtigen Schritt für die Synthese der ferrocenylfunktionalisierten Tripodliganden **3** darstellt. Abschnitt 3.4 beschäftigt sich eingehend mit dieser Thematik.

Durch Umsetzung von **113** mit äquimolaren Mengen *n*-BuLi bei -90 °C bis -100 °C in THF wurde der Halogen-Metall-Austausch durchgeführt (Abb. 3.3).

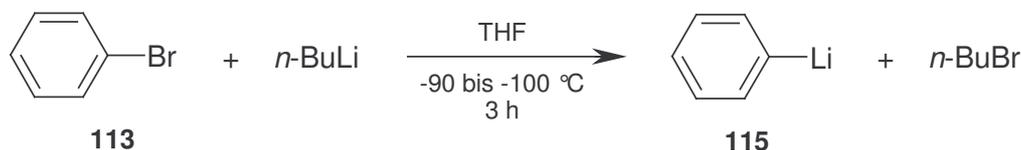


Abb. 3.3 Halogen-Metall-Austausch von Brombenzol **113** mit Lithiumalkylen

Die lithiierte Spezies **115** wurde nicht isoliert. Im Anschluss an den Halogen-Metall-Austausch erfolgte *in situ* die Umsetzung mit Tetrachlorsilan SiCl₄. Für die Substitutionsreaktion mit SiCl₄ wurden verschiedene Varianten getestet.

Um eine Mehrfachsubstitution des Tetrachlorsilans zu vermeiden, müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass ein großer Überschuss SiCl₄ vorhanden ist, der durch die Wahl eines Verhältnisses von 10 : 1 der Edukte **113** : SiCl₄ realisiert wurde. Zudem wurde SiCl₄ in THF bei -110 °C bis -100 °C vorgelegt und **115** langsam (45 min bei einer Ansatzgröße von 20 mmol) über eine Edelstahlüberführungskanüle zugetropft.

Weitere Varianten, wie das Tetrachlorsilan vor der Reaktion vollständig im Stickstoffbad einzufrieren, entweder in Lösung (THF) oder als Reinsubstanz, wurden ebenfalls durchgeführt. Dem SiCl_4 wurde dabei während der Zugabe des gelösten **113** und, als Variation, im Anschluss an die vollständige Zugabe das Erwärmen in den flüssigen Zustand erlaubt.

Nach Aufarbeitungsschritten konnten Ausbeuten von 85-90 % des reinen Phenyltrichlorsilans **116** erzielt werden (Abb. 3.4).

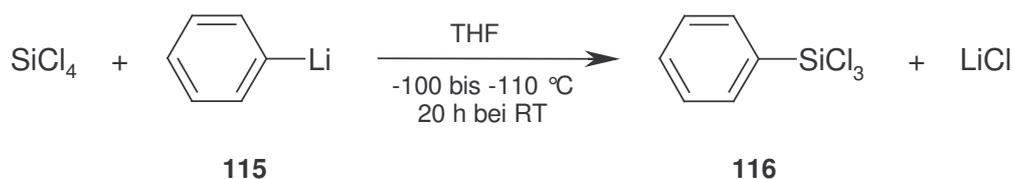


Abb. 3.4 Darstellung von Phenyltrichlorsilan **116**

3.2.2 Variante Grignard-Reaktion

Für die Grignard-Reaktion gilt ähnliches wie für die Lithiierung. Da auch diese Reaktion intensiv bei den Syntheseversuchen der ferrocenylfunktionalisierten Tripodliganden **3** zum Einsatz kam, wurde sie am einfacheren Vertreter 4-Brombiphenyl erprobt. Durch den erfolgreichen Verlauf dieser Synthese konnte darüber hinaus nach Umsetzung mit lithiiertem Dimethylsulfid Zielmolekül **2** erhalten werden.

Für die Umwandlung der Halogenaromaten Brombenzol **113** und 4-Brombiphenyl **114** hat sich die Grignard-Reaktion bewährt. Wie sich herausgestellt hat, gelingt im Falle des 4-Brombiphenyls die Grignard-Reaktion nur in THF, während beim Brombenzol die Umsetzung in Et_2O ebenfalls zum gewünschten Produkt führt.

Im Anschluss an die Umwandlung wurde, wie auch bei der Lithiierungs-Variante, mit Tetrachlorsilan im Überschuss bei ebenso niedrigen Temperaturen umgesetzt (Abb. 3.5). Im Fall des 4-Trichlorsilylbiphenyls **117** handelt es sich zwar um eine literaturbekannte Verbindung, der einzige Literaturhinweis aus dem Jahr 1960 gibt jedoch lediglich dessen Identifikation als Nebenprodukt bei der thermischen

Dampfphasenreaktion zu Phenyltrichlorsilan an.¹ In dieser Arbeit konnte es erstmals gezielt dargestellt und ¹H- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch sowie mittels Elementaranalyse eindeutig charakterisiert werden (*Kapitel 5*).

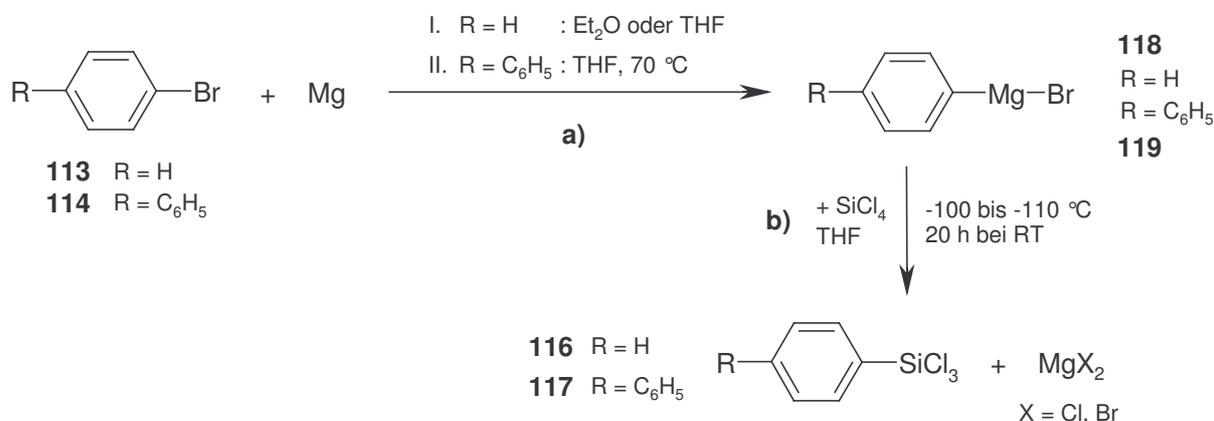


Abb. 3.5 a) Synthesen von **113** und **114** zu den entsprechenden Grignard-Reagenzien **118** und **119**

b) Reaktion zum Phenyltrichlorsilan **116** und 4-Trichlorsilylbiphenyl **117**

3.2.3 Umsetzung mit (Methylthio)methylithium

Im Anschluß an die Bildung der Trichlorsilane **116** und **117** erfolgt die Realisierung der Ankergruppen. Die tripodal angeordneten Thioether-Einheiten werden durch Umsetzung mit (Methylthio)methylithium gebildet. Die Darstellung des lösungsmittelfreien (Methylthio)methylithiums wurde entsprechend Abb. 3.6 durchgeführt.²

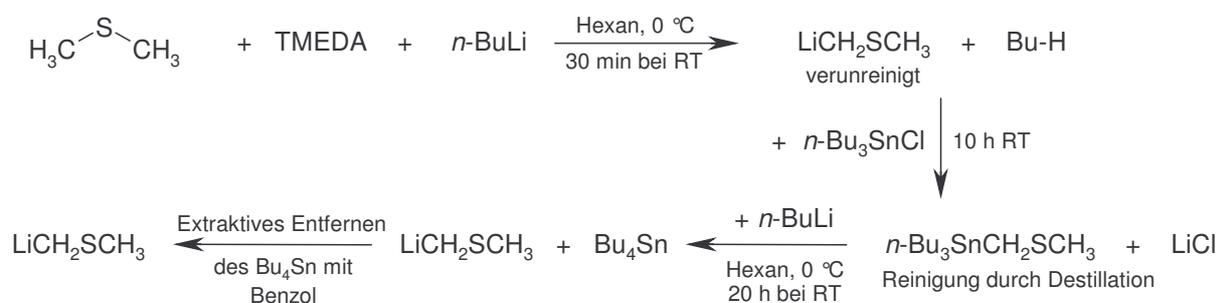


Abb. 3.6 Darstellung lösungsmittelfreien (Methylthio)methylithiums

Das im letzten Schritt entstehende und nach Filtration noch als Verunreinigung enthaltene Tetrabutylzinn kann durch mehrmaliges Extrahieren mit Benzol entfernt werden. Dieser Syntheseweg ist durch den Einsatz des Tributylzinnchlorids und des im weiteren Verlauf entstehenden Tributylzinn-DMS-Derivats als nicht ungefährlich einzustufen. Zinnorganyle zeichnen sich durch eine zum Teil hohe Toxizität aus.³ Von Wagner et al. stammt eine Synthesevariante⁴, bei der zwar auf den Einsatz des Zinnorganyls verzichtet wird, das Reaktionsgemisch jedoch mehrere Tage erhitzt werden muß, was in Anbetracht der thermischen Empfindlichkeit des entstehenden (Methylthio)methylolithiums ebenfalls Risiken birgt.

Die Reaktion der Trichlorsilane **116** und **117** mit (Methylthio)methylolithium erfolgte in Hexan bei -100 °C (Abb. 3.7). Nach Destillation der flüssigen Rohprodukte konnten die bislang nicht literaturbekannten Verbindungen Phenyltris[(methylthio)methyl]silan **1** und Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl **2** isoliert und vollständig NMR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse charakterisiert werden.

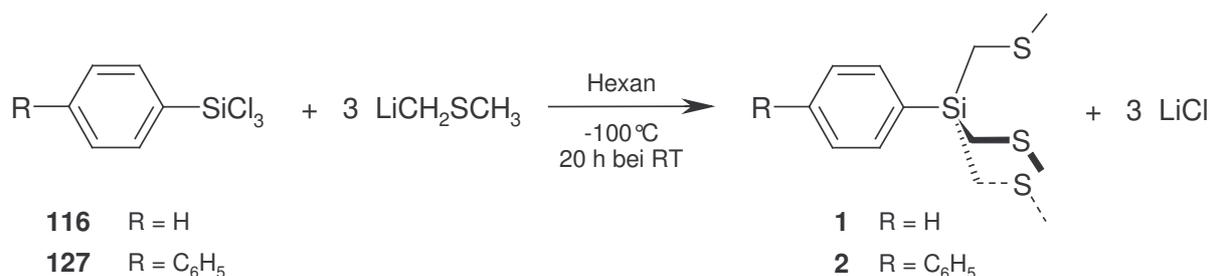


Abb. 3.7 Synthese der Zielmoleküle **1** und **2**

3.3 Synthese Tricarbonylwolfram-(0)-Komplexe

Die Tricarbonylwolfram-(0)-Komplexe wurden synthetisiert, um durch Röntgenstrukturanalyse den tripodalen Aufbau der Haftenheiten von **1** und **2** zu beweisen. Die dreizähligen Liganden sollten nach Reaktion mit Tricarbonyltripropionitrilwolfram-(0) **120** pseudo-oktaedrische Koordination eingehen. Dies wäre darüber hinaus gleichzeitig ein Modell für die wahrscheinlich tripodale Koordination der Liganden auf Gold-Substraten. Entsprechend den Arbeiten von Knipple et al.⁵ und Kubas et al.⁶ wurden mit **1** und **2** die Komplexe *fac*-[W(κ^3 -**1**)(CO)₃] **121** und *fac*-[W(κ^3 -**2**)(CO)₃] **122** dargestellt (Abb. 3.8). Vollständige Charakterisierung

erfolgte mittels NMR, MS, Elementaranalyse und nach erfolgreicher Kristallisation durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3.9).

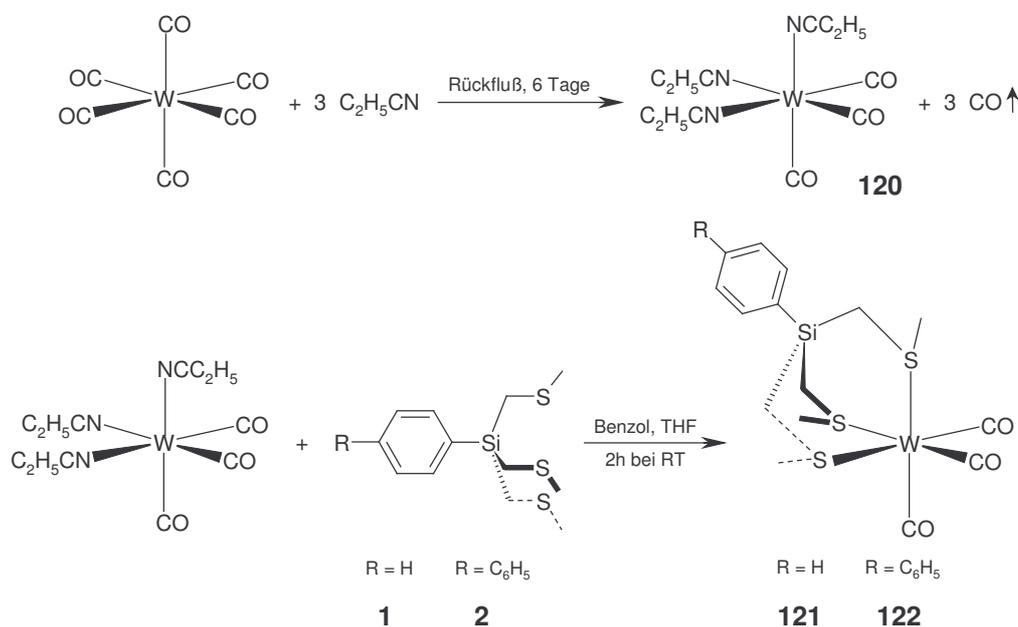


Abb. 3.8 Synthese der Chelatkomplexe $\text{fac-[W}(\kappa^3\text{-1)(CO)}_3]$ **121** und $\text{fac-[W}(\kappa^3\text{-2)(CO)}_3]$ **122**

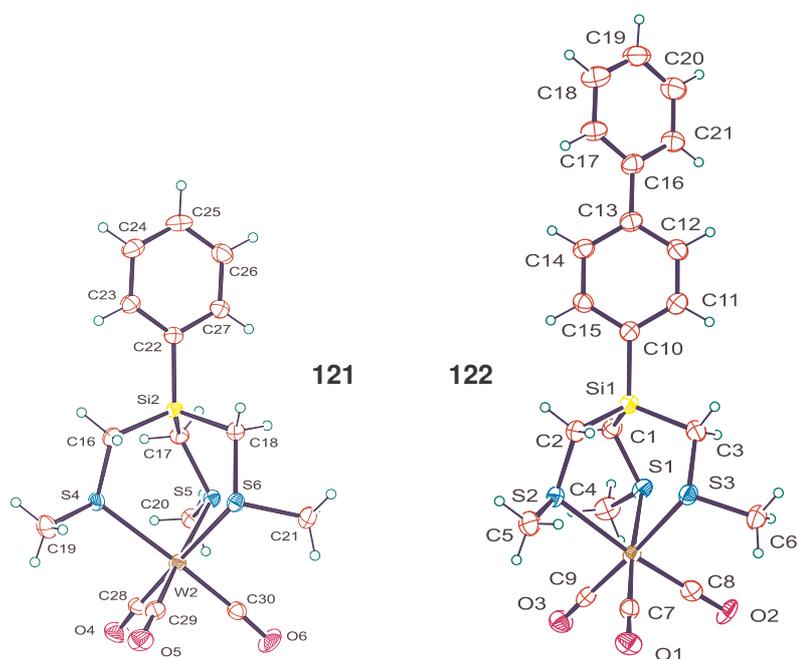


Abb. 3.9 Molekülstrukturen von $\text{fac-[W}(\kappa^3\text{-1)(CO)}_3]$ **121** und $\text{fac-[W}(\kappa^3\text{-2)(CO)}_3]$ **122** im Kristall

3.4 Ferrocenylfunktionalisierte Schwefel-Tripodliganden - Versuche der Darstellung

Nach den erfolgreichen Synthesen der Zielmoleküle **1** und **2** bestand der auf diesen positiven Ergebnissen basierende nächste Schritt in der Darstellung der ferrocenylfunktionalisierten Tripodliganden **3**. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen, die allerdings nicht zu den gewünschten Produkten führten. Im folgenden soll ein Überblick der Syntheseversuche gegeben werden sowie eine Diskussion der erhaltenen Resultate erfolgen.

Dies ist für eine Dissertation durchaus unüblich. Das Scheitern vieler Varianten gibt dabei jedoch ein in sich schlüssiges Bild und vermittelt zudem unerwarteten Erkenntnisgewinn. Daher sollen diese Versuche nicht unbeachtet bleiben und hier dokumentiert werden. Nicht zuletzt verbunden mit dem Wunsch, anderen Chemikern und Chemikerinnen einen Anhaltspunkt geben zu können, ähnliche Synthesen effektiver zu planen sowie, im Fall von mißlungenen Synthesen dieser Art, eine Erklärungshilfe zu bieten.

Die im folgenden beschriebenen Probleme beziehen sich auf die Umsetzung der Halogen-funktionalisierten Ferrocen-Derivate unter Bildung der entsprechenden Trichlorsilyl-Verbindungen. Abb. 3.10 zeigt dies als allgemeine Reaktion. Die Darstellungsversuche dieses Trichlorsilyl-Derivats schlugen mit einer Ausnahme alle fehl. Bei der erfolgreichen Synthese handelt es sich um die Darstellung von (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen, auf die im folgenden ebenfalls näher eingegangen wird.

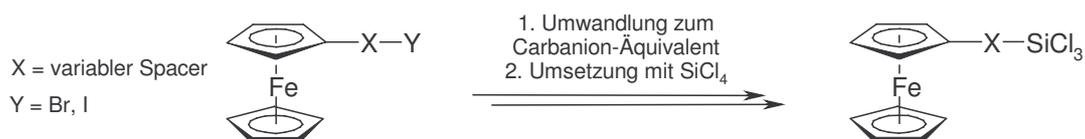


Abb. 3.10 Allgemeine Darstellung ferrocenylfunktionalisierter Trichlorsilane

Diese Reaktion beinhaltet die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Schritte der Umwandlung der R-X-Bindung sowie die anschließende Umsetzung mit Tetrachlorsilan. Als Edukte für diesen Syntheseschritt wurden die in Abb. 3.11 vorgestellten Verbindungen eingesetzt.

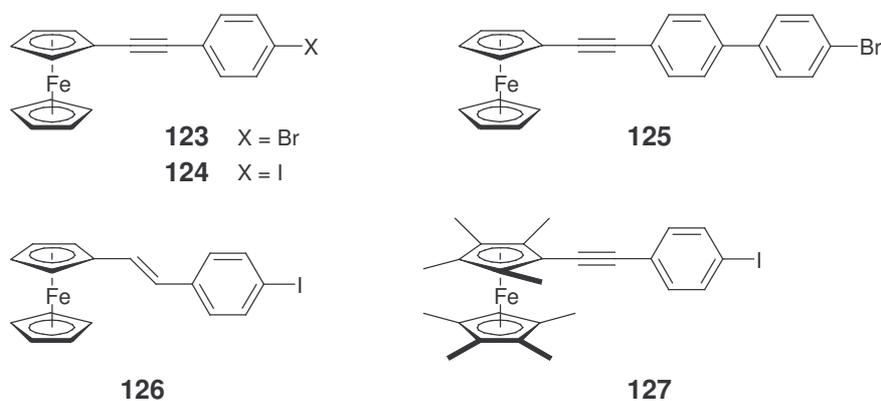


Abb. 3.11 Edukte für den Halogen-Metall-Austausch

Im Gegensatz zu den erfolgreichen Reaktionen mit Brombenzol **113** und 4-Brombiphenyl **114** (Abb. 3.3, 3.4 und 3.5) konnte jedoch mit ferrocenylfunktionalisierten Halogen-Aromaten keine Umsetzung erreicht werden. Die Synthesen erfolgten nach denen in Abschnitt 3.2 erläuterten Synthesewegen und Literaturvorschriften.

3.4.1 Synthesestrategien für ferrocenylfunktionalisierte Trichlorsilane

Zu Beginn der Syntheseversuche zu ferrocenylfunktionalisierten Trichlorsilanen wurden als Edukte die Verbindungen **123** und **124** hergestellt. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, dass die Reaktionen gemäß Abb. 3.10 zu keinem Erfolg führten. Die erhaltenen NMR-Spektren deuteten häufig auf mehrere Produkte hin, deren Interpretation aufgrund der Vielzahl der Signale sowie deren ähnlicher chemischer Verschiebung im Spektrum jedoch nicht möglich war. Im folgenden werden sie als *Multiprodukt-NMRs* beschrieben. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung kommen Lithierungsreaktionen an den Cp-Ringen des Ferrocens in Betracht.

Um durch Variation der elektronischen Verhältnisse im Molekül bessere Voraussetzungen für die Halogen-Metall-Austauschreaktionen zu schaffen, wurden

daraufhin die Edukte **125** und **126** dargestellt. Die methylierte Variante der Cp-Ringe des Ferrocens in Verbindung **127** sollte darüber hinaus Lithierungsreaktionen an dieser Stelle verhindern. Bei den **125** und **127** handelt es sich um bislang literaturunbekannte Verbindungen, auf deren Synthese und Charakterisierung in Abschnitt 3.5 näher eingegangen wird.

3.4.2 Syntheseschritt *Lithierung*

Mit der Variante der Lithierung für Reaktion 4.1 ist normalerweise eine Zweistufen-Reaktion verbunden. Im ersten Schritt erfolgt die Umsetzung mit *n*-BuLi gemäß Abb. 3.12, im zweiten Schritt erfolgt die Reaktion mit Tetrachlorsilan. Dementsprechend wurden auch die Synthesen in dieser Arbeit durchgeführt.

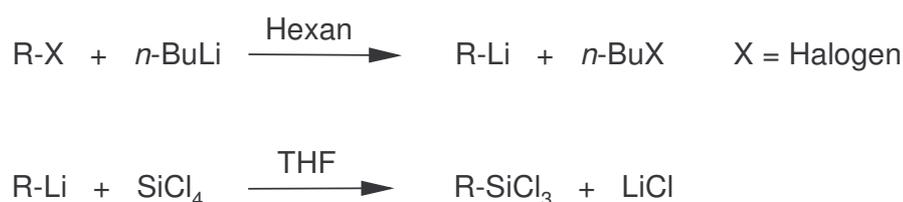


Abb. 3.12 Lithierungsreaktion mit n-BuLi und darauf folgende Umsetzung mit Tetrachlorsilan

An dieser Stelle ist aufgrund der thematischen Struktur dieses Kapitels eine wesentliche Information vorweg zu nehmen, die bzgl. der präparativen Tätigkeit während dieser Dissertation eher dem Ende zuzuordnen ist.

Im Rahmen präparativ chemischer Arbeiten wurde von Taylor et al. in einer Publikation aus dem Jahr 1975 über eine Problematik berichtet, die für die Reaktion in Abb. 3.10 von ganz grundlegender Bedeutung ist.⁷ Es wurde beobachtet, dass verschiedene Halogen-Aromaten nach Halogen-Metall-Austausch mit *n*-BuLi bzw. Bildung des Grignard-Reagenzes R-MgX nicht, wie gewünscht und erwartet, mit denen nach erfolgter Metallierung zugegebenen Kupplungsreagenzien reagiert haben. Vielmehr wurden nach Aufarbeitung die unsubstituierten Kohlenwasserstoffe erhalten. Reaktion mit Restspuren von Wasser konnten aufgrund der Behandlung der eingesetzten Lösungsmittel ausgeschlossen werden.

Zudem sprach gegen diese Erklärungsmöglichkeit, dass die Reprotonierungen vom Isomer des eingesetzten Halogen-Aromaten abhängig waren.

Die Beobachtungen von Taylor, schon teilweise in einer ersten Veröffentlichung 1967 publiziert⁸, wurden gestützt von Ergebnissen aus der Gruppe von Eaborn⁹, die alle in Abb. 3.13 zusammengefasst werden.

Aktuellere Beobachtungen von M. Lugan, der während seiner Dissertation nach Reaktion mit *n*-BuLi in Et₂O aus Halogen-funktionalisierten Annulenen in mindestens einem Fall ebenfalls den gesättigten Kohlenwasserstoff erhielt, ergänzen dies.¹⁰

Beim Chloranthracen ist das Ergebnis von der Position des Chlors abhängig. 1-Chloranthracen **128** reagiert nach Grignard-Reaktion wie erwartet zu **129**, 2-Chloranthracen **130** zeigt jedoch Reprotonierung zum Anthracen **131**.⁸ 2-Brom-11,11-difluor-1,6-methano-[10]annulen **133** liefert nach Lithiierung reprotoniertes Annulen **134** anstatt trimethylsilylsubstituiertes **135**. 2- und 4-Brom-substituierte *p*-Terphenyle **136** und **138** bilden ebenfalls nach Lithiierung die reprotonierten *p*-Terphenyle **137** und **139**.

Eaborn zeigte diese Reaktion anhand des 9-Bromanthracens **140**, das sowohl nach Lithiierung als auch nach Grignard-Reaktion und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan nur unsubstituiertes Anthracen **141** statt des TMS-substituierten Produkts **142** liefert.

Die Erklärung dafür liefert Taylor selbst. Die nach Lithiierung bzw. Grignard-Reaktion gebildeten reaktiven Intermediate abstrahieren unter Reprotonierung ihrer funktionellen Gruppen Protonen aus den verwendeten Lösungsmitteln.

Dies ist für die reaktiv aciden Lösungsmittel THF und Et₂O leicht nachvollziehbar, jedoch weist Taylor ebenfalls auf dieses Phänomen bei unsubstituierten Kohlenwasserstoffen hin.⁷

Um die Reprotonierungsreaktionen zu umgehen, schlägt Taylor vor, die Zweistufen-Reaktion in eine Einstufen-Reaktion umzuwandeln. Dies bedeutet, dass der Halogen-Aromat zusammen mit dem Kupplungsreagenz (bei Taylor Me₃SiCl bzw. ³H₂O) in Lösung vorgelegt und zu dieser Mischung *n*-BuLi bei tiefen Temperaturen (ca. -70 °C) zugetropft wird. Diese Variante funktioniert jedoch nur unter der Bedingung, dass alle Konkurrenzreaktionen des *n*-BuLi zur Lithiierung des Halogen-Aromaten deutlich langsamer ablaufen.

Konkurrenzreaktionen können mit Wasser ($^3\text{H}_2\text{O}$) oder dem eingesetzten Kupplungsreagenz stattfinden. Taylor konnte auf diesem Weg die Tritium-markierten Produkte **132**, **137** und **139** erhalten sowie 2-Trimethylsilyl-11,11-difluor-1,6-methano-[10]annulen **135** nach Reaktion mit Me_3SiCl .

In dieser Arbeit kam SiCl_4 anstatt Me_3SiCl als Kupplungsreagenz zum Einsatz.

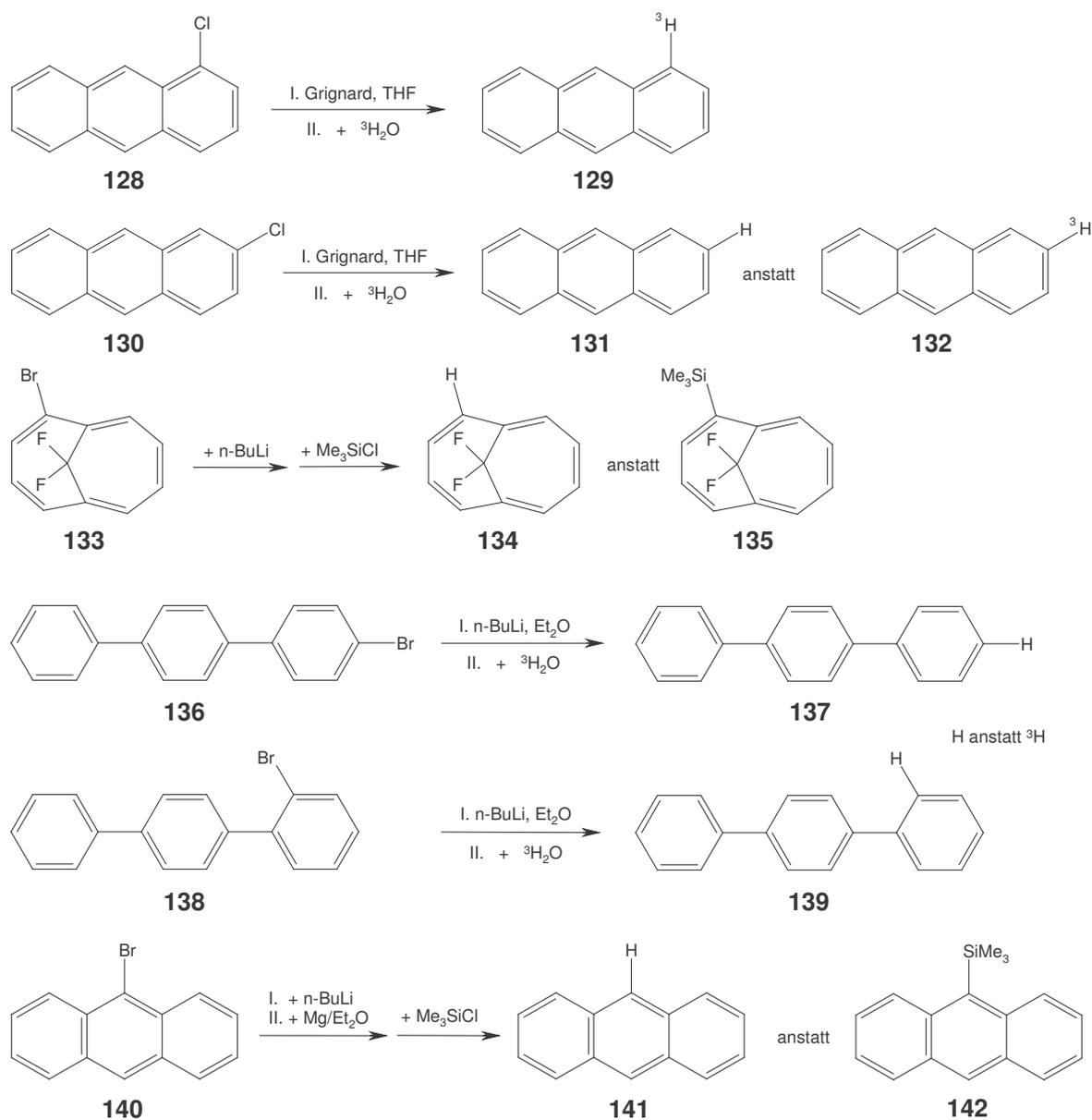


Abb. 3.13 Von Taylor und Eaborn untersuchte Systeme

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl die klassische Zweistufen-Lithierung als auch die Einstufen-Variante nach Taylor et al. durchgeführt.

Als Zusammenfassung der Syntheseversuche und Resultate werden am Ende eines jeden Unterpunktes die Resultate der jeweiligen Synthesevarianten für die Edukte **123-127** tabellarisch zusammengefasst.

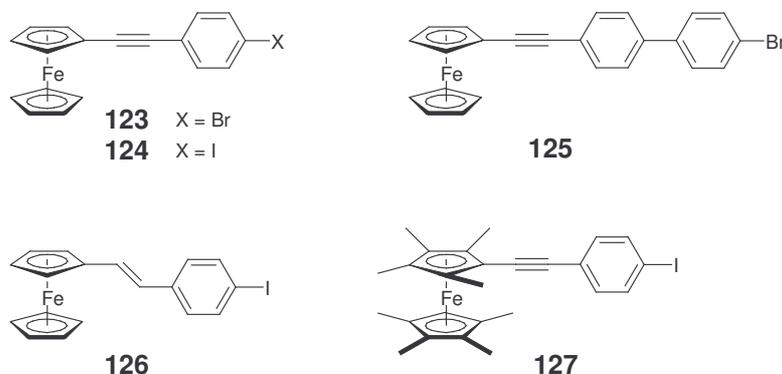


Abb. 3.14 Edukte für den Halogen-Metall-Austausch gemäß Abb. 3.10

3.4.2.1 Zweistufen-Reaktion

Mit dem Edukt **123** ist es zu Beginn dieser Arbeit ein einziges Mal gelungen, das gewünschte Trichlorsilyl-Produkt zu erhalten. Nach Umsetzung mit (Methylthio)methylolithium konnte sogar in geringer Ausbeute das tris(methylthio)methylfunktionalisierte Zielmolekül erhalten werden. Allerdings mit deutlichen Verunreinigungen von Bu_4Sn , da zu diesem Zeitpunkt die Synthese des lithiierten Dimethylsulfids in dieser Hinsicht noch nicht optimiert war.

Nur aufgrund dieser einen erfolgreichen Synthese und der anschließend dargestellten Zielverbindung ist es möglich, bzgl. der Fehlversuche anzugeben, ob Produktsignale in den NMR-Spektren enthalten waren.

Massenspektrometrische Messungen haben ergeben, dass in vielen Fällen, sowohl bei Lithierungs- als auch bei Grignard-Reaktionen, die Reaktionsprodukte Phenylethynylferrocen **143** und Phenylethenylferrocen **144**, teilweise sogar ausschließlich, erhalten wurden. Dies ist aufgrund der Erkenntnisse von Taylor und Eaborn als Folge von Reprotonierungsreaktionen mit Lösungsmittelmolekülen zu erklären.

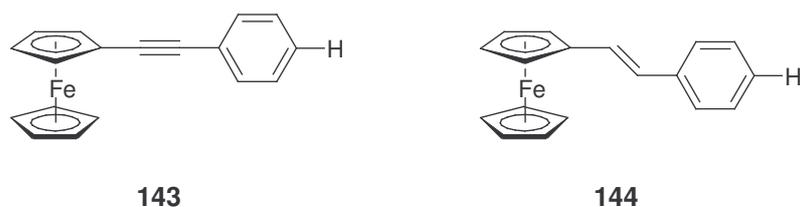


Abb. 3.15 Reptonierungsprodukte **143** und **144**

Da jedoch die Erkenntnisse von Taylor et al. erst zum Ende dieser Arbeit verfügbar waren, bestand zuvor große Unklarheit hinsichtlich der Ursachen für die fehlgeschlagenen Syntheseversuche. In dieser Zeit wurden verschiedene Reaktionsbedingungen, wie das Verhältnis der Edukte, die Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und -zeit variiert. Alle hier beschriebenen Syntheseversuche der zweistufigen Lithierungs-Variante gehen bzgl. der Reaktionsbedingungen, soweit nicht abweichend beschrieben, von dem einen erfolgreichen Syntheseversuch aus. Tabelle 3.17 dokumentiert die danach erfolgten Syntheseversuche und legt die folgenden Reaktionsbedingungen zugrunde.

1. Beide Reaktionsschritte in THF
2. SiCl₄/THF vorgelegt, Lithierungsprodukt langsam zugetropft
3. Beide Reaktionsschritte im Kältebad bei mindestens -90 °C permanenter Kühlung
4. Zehnfacher Überschuss SiCl₄

Abweichungen davon werden in der Rubrik *Variationen* angegeben.

Durch den Einsatz von TMEDA (Syn-2 b)) sollte gemäß Abb. 2.32 ein Reaktivitätsanstieg des *n*-BuLi erreicht werden, was jedoch zur Bildung des Reptonierungsprodukts **143** führte. Dies kann insofern nachvollzogen werden, dass nur nach erfolgtem Halogen-Metall-Austausch das dabei entstandene lithierte Intermediat die Reptonierungsreaktion nach Taylor eingehen kann. Ohne TMEDA konnte der Halogen-Metall-Austausch an dieser Stelle möglicherweise nicht vollständig ablaufen, was durch Konkurrenzreaktionen des *n*-BuLi, z.B. an den Cp-Ringen, zur Bildung von Multiprodukt-NMRs geführt haben könnte.

Wenn man für Edukt **126** im Vergleich zu **124** günstigere elektronische Eigenschaften des Moleküls für den Halogen-Metall-Austausch zugrunde legt, so wäre das eine mögliche Erklärung für die Bildung des Reprotonierungsprodukts **144** bei Syn-4 ohne Zugabe von TMEDA.

Bei diesen Überlegungen muß mit einbezogen, dass zu Beginn der Syntheseveruche mit **123** und **124** noch keine Möglichkeit zur Messung von Massenspektren bestand, wodurch hinsichtlich dieser Synthesen keine exakte Aussage über die Bildung von **143** gemacht werden kann.

Der Einsatz des Edukts 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127** wurde erst zum Ende der Laborarbeit als weitere Variante in Erwägung gezogen und war mit der Hoffnung verbunden, konkurrierende Lithiierungsreaktionen an den Cp-Ringen der Ferrocenylgruppe zu vermeiden. Beide Reaktionsschritte wurden in Hexan durchgeführt (Syn-5), um Reprotonierungsreaktionen möglichst zu unterdrücken.

Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie sowie einer Elementaranalyse konnte die erfolgreiche Synthese von (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145** bestätigt werden (Abb. 3.16).

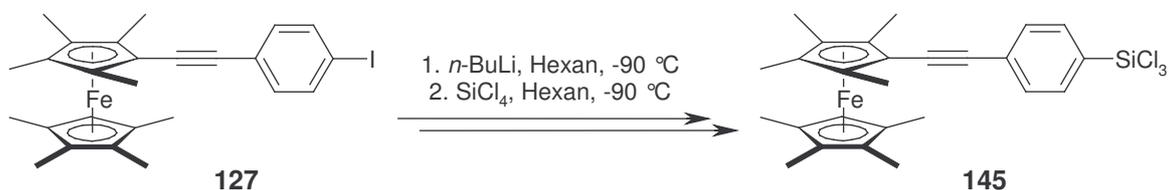


Abb. 3.16 Darstellung von (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145**

Im Anschluß an die in Abb. 3.16 skizzierte Reaktion erfolgte der Versuch einer Umsetzung von **146** mit (Methylthio)methylolithium. Dabei konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Nach Aufarbeitungsschritten konnte lediglich das Edukt **146** identifiziert werden. Das Misslingen dieser Reaktion ist auf bislang ungeklärte Ursachen zurückzuführen.

Tab. 3.17 Ergebnisse der klassischen Lithiierung als Zweistufen-Variante

Synthese-Nr.	Edukt	Variationen	Ergebnis
Syn-1	123	a) - b) Lithiierungsprodukt für 2. Schritt auf 0 °C erwärmt c) Lithiierung 2,5 h bei -25 °C gerührt	a) Multiprodukt-NMR ohne HP, keine eindeutige Signalzuordnung möglich, kein Trichlorsilyl-Produkt identifizierbar b) = a) c) = a)
Syn-2	124	a) - b) 2 äq SiCl ₄ , 2.5 äq TMEDA, 1.6 äq <i>n</i> -BuLi, Lithiierung in Benzol, Silylierung in Hexan	a) Multiprodukt-NMR ohne HP, keine eindeutige Signalzuordnung möglich, kein Produkt identifizierbar b) 143
Syn-3	125	a) -	a) Multiprodukt-NMR, Charakterisierung nicht möglich
Syn-4	126	a) -	a) Multiprodukt-NMR, HP 144
Syn-5	127	a) Beide Reaktionsschritte in Hexan, Fünffacher Überschuss SiCl ₄	a) Bildung von Produkt 145

3.4.2.2 Einstufen-Reaktion nach Taylor

Den Empfehlungen Taylors folgend, wurde mit den Edukten **123** und **124** die Einstufen-Reaktion durchgeführt. SiCl₄ wurde bei dieser Variante nur in geringem Überschuss eingesetzt, da davon auszugehen ist, dass *n*-BuLi möglicherweise sehr leicht eine Konkurrenzreaktion mit SiCl₄ eingeht und dies bei höherem Überschuss im Fall einer sehr schnellen Konkurrenzreaktion zu einer vollständigen Reaktion des eingesetzten *n*-BuLi führen könnte.

Tabelle 3.18 dokumentiert die Ergebnisse bei den jeweils angegebenen Reaktionsbedingungen.

1. Vorlage **123** bzw. **126** zusammen mit SiCl_4 in THF
2. Reaktionstemperatur $-90\text{ }^\circ\text{C}$
3. 1.2 äq SiCl_4 ; 1.1 äq *n*-BuLi
4. Nach vollendeter Zugabe des *n*-BuLi weitere 20 h Rühren bei gleichzeitigem Erwärmen auf RT

Abweichungen davon werden in der Rubrik *Variationen* angegeben.

Auch bei dieser Variante kann man im Vergleich zu den Ergebnissen der klassischen Zweistufen-Variante einen Einfluß des TMEDA's insofern erkennen, dass bei Zugabe (Syn-6 b)) von TMEDA eine fast vollständige Bildung des Reprotonierungsprodukts **143** zu beobachten war, wohingegen ohne dessen Zugabe nach Aufarbeitung der Synthese ein Gemisch aus **143** und nicht umgesetztem Edukt **123** gefunden wurde (Syn-6 a)).

Der Wechsel des Lösungsmittels vom THF zum Hexan brachte keine Verbesserung. Die Identifikation von **144** bei Syn-7 b) nach Syntheseführung in Hexan lässt vielmehr die Schlussfolgerung zu, dass selbst Hexan diese Reprotonierungsreaktionen erlaubt.

Tab. 3.18 Ergebnisse der Lithiierung als Einstufen-Variante nach Taylor

Synthese-Nr.	Edukt	Variationen	Ergebnis
Syn-6	123	a) -	a) 143 und Edukt 123
		b) Zugabe von 2 äq TMEDA, 2 äq <i>n</i> -BuLi	b) 143
Syn-7	126	a) 2 äq SiCl_4 , 3 äq <i>n</i> -BuLi	a) 144 und Edukt 126
		b) 2 äq SiCl_4 , 1.7 äq <i>n</i> -BuLi, Lösungsmittel Hexan	b) 144 und Edukt 126

3.4.3 Syntheseschritt *Grignard*

Mit der Variante der Grignard-Reaktion war ursprünglich die klassische Grignard-Variante mit Magnesium-Spänen in Et₂O oder THF geplant. Nachdem diese Reaktionen erfolgreich für Brombenzol **113** und 4-Brombiphenyl **114** angewandt worden ist, hat sich bei den ferrocenylfunktionalisierten Halogen-Aromaten jedoch herausgestellt, dass eine Umsetzung im Sinne der Bildung des Grignard-Reagenzes R-MgX nicht erfolgte. Daher wurde auf die schon lange bekannte Variante nach Rieke et al.¹¹ zurückgegriffen, bei der speziell aktiviertes Magnesium eingesetzt wird (Abb. 3.19).

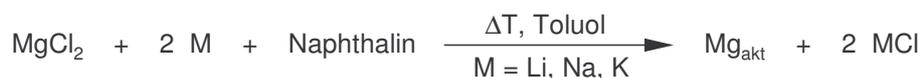


Abb. 3.19 Aktiviertes Magnesium nach Rieke

Darüber hinaus wurde die in *Kapitel 2* ausführlich beschriebene neue Grignard-Variante nach Knochel et al. auf diesen Syntheseschritt angewandt.¹²

Zum Ende eines jeden Unterpunktes werden die Resultate der jeweiligen Synthesevarianten für die Edukte **123-126** tabellarisch zusammengefasst.

3.4.3.1 Klassische Grignard-Reaktion

Entsprechend des Reaktionsschemas in Abb. 3.5 sowie der dort beschriebenen Durchführung wurde die Grignard-Reaktion mit den Edukten **123** und **124** durchgeführt.

Die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren führen in zwei Fällen zu der möglichen Schlussfolgerung, dass eine Reaktion, wie in *Abb. 3.20* skizziert, stattgefunden hat. Durch Kupplung eines Grignard-Reagenzes **146** mit einem Eduktmolekül **123** bzw. **124** zu **147** könnte das Auftreten nur eines einzigen Signals im Aromatenbereich des ¹H-NMR-Spektrums erklärt werden. Eine Charakterisierung durch Massenspektrometrie war zu dem Zeitpunkt noch nicht möglich.

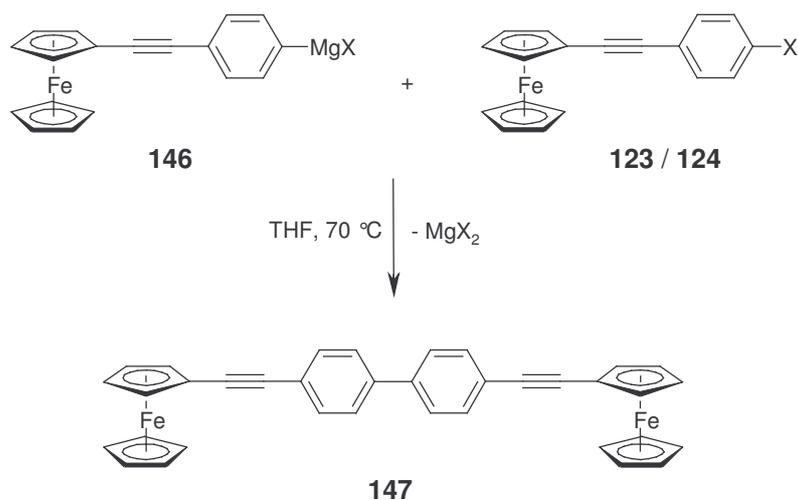


Abb. 3.20 Mögliche Nebenreaktion des Grignard-Reagenzes **146**

Tabelle 3.21 dokumentiert die Ergebnisse und legt die folgenden Reaktionsbedingungen zugrunde.

1. Reaktion in THF; 1.1 äq Mg
2. Reaktionstemperatur nach Reaktionsstart konstant 70 °C durch externe Erwärmung
3. Refluxieren des Reaktionsgemisches nach beendeter Zugabe des Edukts **128** für weitere 6 h
4. Vierfacher Überschuss SiCl_4

Eine Verlängerung der Reaktionszeiten brachte keinen Hinweis auf eine Umsetzung.

Tab. 3.21 Ergebnisse der klassischen Grignard-Reaktion

Synthese-Nr.	Edukt	Variationen	Ergebnis
Syn-8	123	a) - b) 5 Tage refluxieren	a) kein Trichlorsilan, 147 b) Edukt 123
Syn-9	124	a) 2 Tage refluxieren	a) Edukt 124

3.4.3.2 Grignard mit aktiviertem Magnesium nach Rieke

Entsprechend der allgemeinen Reaktion in *Abb. 3.19* wurden die Grignard-Reaktionen mit $Mg_{akt.}$ ausgehend von den Edukten **123** und **124** durchgeführt. Dabei wird wasserfreies $MgCl_2$ mit Lithium-, Natrium- oder Kalium-"Sand" in THF oder Toluol in Gegenwart von Naphthalin reduziert.¹³ Nach Reduktion des $MgCl_2$ erhält man eine Suspension feinst verteilten Magnesiums, die zur Reaktion eingesetzt werden kann (*Abb. 3.19*).

Tabelle 3.22 dokumentiert die Ergebnisse und legt die folgenden Reaktionsbedingungen zugrunde.

1. Syn-10: Einsatz von Lithium-Sand
Syn-11: Einsatz von Natrium-Sand
2. Lösungsmittel THF
3. Fünffacher Überschuss $SiCl_4$

Tab. 3.22 Ergebnisse der Grignard-Reaktion mit $Mg_{akt.}$ nach Rieke

Synthese-Nr.	Edukt	Variationen	Ergebnis
Syn-10	123	a) -	a) kein Trichlorsilyl-Produkt identifizierbar
Syn-11	124	a) -	a) Multiprodukt-NMR ohne HP, keine eindeutige Signalzuordnung möglich, kein Trichlorsilyl-Produkt identifizierbar

3.4.3.3 Umgrignardisierung nach Knochel

Die Variante nach Knochel et al. wurde mit den Edukten **123** sowie **126** durchgeführt. Beim Vergleich von **123** zu **124** ist davon auszugehen, dass die Iod-funktionalisierte Verbindung **123** aufgrund ihrer höheren Reaktivität eher den gewünschten Reaktionsweg eingeht. Daher wurde auf den Einsatz von **123** verzichtet.

Der in Abb. 3.23 beschriebene Reaktionsweg wurde bis zum Grignard-Reagenz **148** verfolgt. Im Anschluss wurde mit SiCl_4 in THF umgesetzt (Abb. 3.23 a)), um das Trichlorsilyl-Derivat **149** zu erhalten. Der *i*-Propyl-Grignard **97** wurde vor jeder Synthese neu hergestellt und vor der Umsetzung mit **123** bzw. **126** auf den Gehalt reaktiven Grignard-Reagenzes titriert.

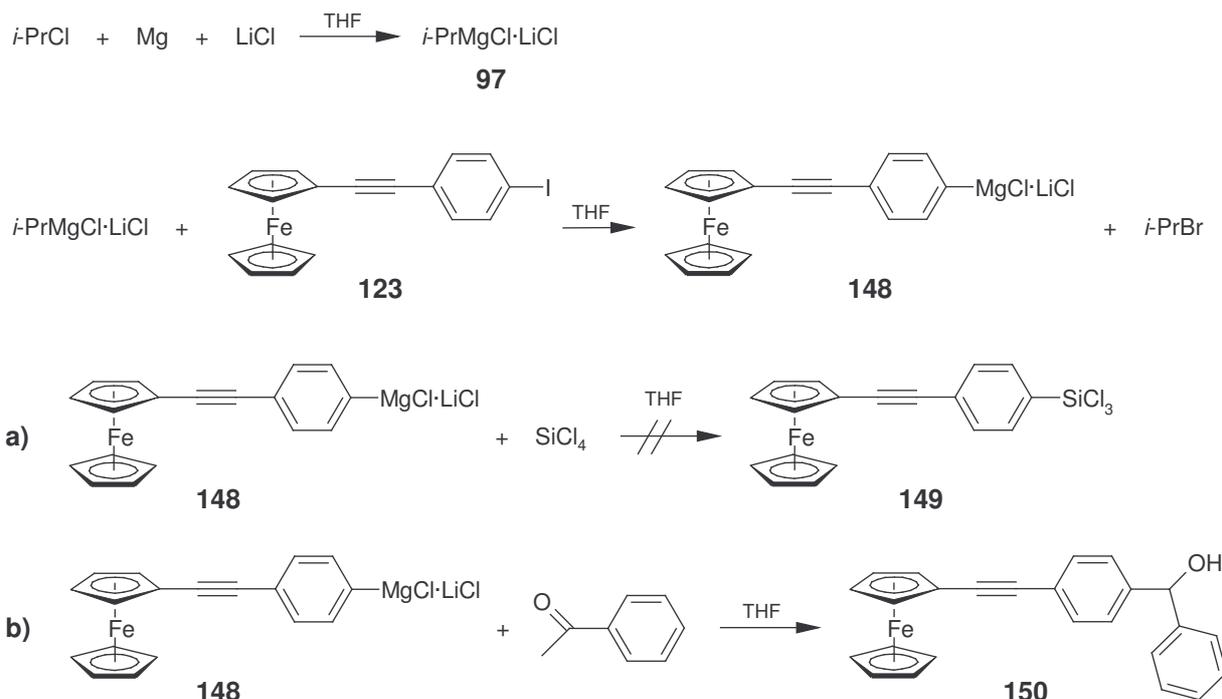


Abb. 3.23 Bildung des Grignard-Reagenzes **148** nach Knochel et al. sowie
 a) dessen geplante, aber erfolglose Umsetzung zum Trichlorsilan **149**
 b) dessen erfolgreiche Umsetzung zum Carbinol **150**

Um zu prüfen, ob mit **123** überhaupt eine Umgrignardisierung unter Bildung des Grignard-Reagenzes **148** stattfindet, wurde eine Testreaktion analog der Veröffentlichung von Knochel et al.^{12a} durchgeführt. Nach Umsetzung von **148** mit Benzaldehyd konnte das von Knochel et al. synthetisierte Produkt **150** in guter Ausbeute isoliert werden (Abb. 3.23 b)). Dies wurde als Beweis für die Bildung von **148** gewertet.

Allerdings konnten auch bei dieser Synthese Spuren des Nebenprodukts **143** im Massenspektrum identifiziert werden.

Tabelle 3.24 dokumentiert die Ergebnisse der Syntheseveruche und legt die folgenden Reaktionsbedingungen zugrunde.

1. *i*-Propyl-Grignard als LiCl-Addukt **97** in THF;
Reaktionszeit 20 h bei RT
2. Umgrignardisierung in THF; 1.2 äq **97**; Reaktionstemperatur -30 °C;
Reaktionszeit 3 h bei -30 °C
3. Silylierung in THF bei -100 °C, SiCl₄ in fünffachem Überschuss vorgelegt

Bei dieser Variante der Grignard-Reaktion liessen die Änderungen verschiedener Parameter aus rein theoretischer Sicht eine Verbesserung des Reaktionsverlaufs erhoffen. Um dem Problem zu entgehen, dass THF mit Silicium-Elektrophilen unter Zersetzung reagiert, wurden die Reaktionen ebenfalls in Et₂O durchgeführt. Dabei kann jedoch aufgrund der Löslichkeit kein LiCl als Additiv eingesetzt werden. Zur Umgehung der THF-SiCl₄-Nebenreaktion wurde ebenfalls DME als Lösungsmittel für die Silylierungsschritte eingesetzt. Als weitere Variation wurde auf den Einsatz des LiCl bei der Bildung des *i*-Propyl-Grignards **97** verzichtet.

Bei allen Varianten wurden die den Edukten entsprechenden Reptonierungsprodukte **143** (Syn-12) und **144** (Syn-13) identifiziert.

Tab. 3.24 Ergebnisse der Umgrignardisierung nach Knochel

Synthese-Nr.	Edukt	Variationen	Ergebnis
Syn-12	123	a) -	a) 143 (HP)
		b) DME bei Silylierung	b) 143 (HP)
		c) ohne LiCl	c) 143 (HP)
		d) alle Schritte in Et ₂ O, kein LiCl	d) kein Produkt identifizierbar
		e) Grignard und Silylierung in Et ₂ O	e) 143 (HP)
		f) Silylierung in Et ₂ O	f) 143 (HP)
Syn-13	126	a) -	a) 144 (HP)

3.5 Synthese von 4-Brombiphenylethynylferrocen und 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen

Auf dem Weg der in Abschnitt 3.4 vorgestellten Syntheseversuche zu neuen ferrocenylfunktionalisierten Schwefel-Tripodliganden konnten in dieser Arbeit die zwei bisher nicht literaturbekannten ferrocenylfunktionalisierten Halogen-Aromaten **125** und **127** (Abb. 3.25) synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

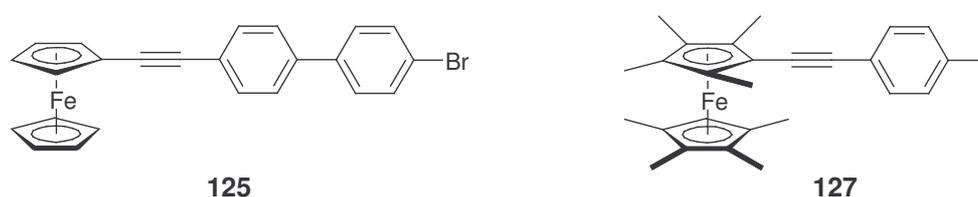


Abb. 3.25 4-Brombiphenylethynylferrocen **125** und 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127**

Im Vergleich zu den Edukten **123** und **124** enthält 4-Brombiphenylethynylferrocen **125** eine längere Spacereinheit, womit die Hoffnung verbunden war, dass durch deren abschwächende Wirkung auf den Donoreinfluß der Ferrocenyl-Gruppe die elektronischen Verhältnisse am Halogenatom derart verändert werden, dass der Halogen-Metall-Austausch leichter stattfinden kann. Mit 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127** als Edukt sollte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass Lithierungsreaktionen an den Cp-Ringen der Ferrocenyl-Gruppe stattfinden.

Man erhält beide Verbindungen durch Sonogashira-Kreuzkupplung. Im Fall von **127** dienen Octamethylethynylferrocen¹⁴ und 1,4-Diiodbenzol als Edukte. Da 1,4-Diiodbenzol im Überschuss eingesetzt wird, um eine Zweifachsubstitution während der Sonogashira-Reaktion zu vermeiden, muß als Aufarbeitungsschritt nicht umgesetztes 1,4-Diiodbenzol sowie nicht umgesetztes Edukt aus dem Reaktionsgemisch heraussublimiert werden. Man erhält in guten Ausbeuten einen rotbraunen, luftstabilen Feststoff.

Für die Synthese von 4-Brombiphenylethynylferrocen **125** wird Ethynylferrocen¹⁵ eingesetzt. Als Kuplungspartner für **125** dient 4-Brom-4'-iodbiphenyl, dessen Syntheseweg in Abb. 3.26 geschildert ist.¹⁶

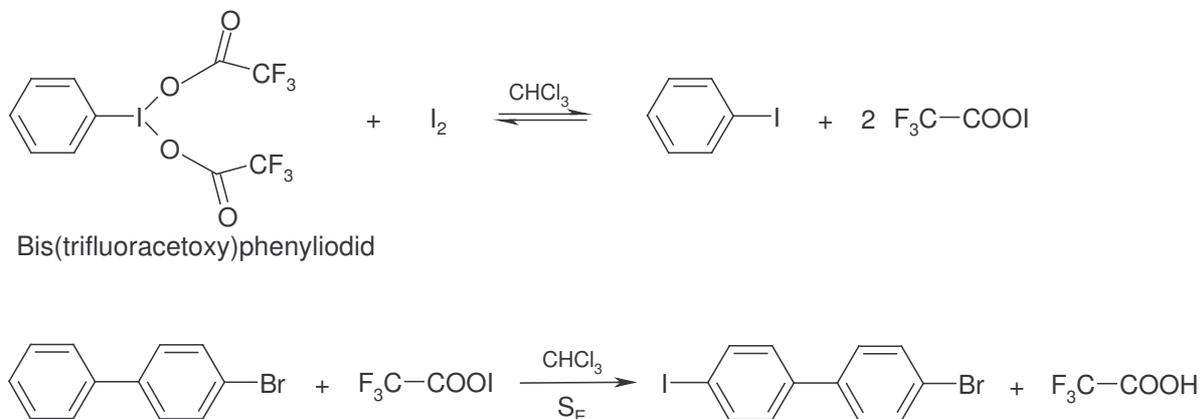


Abb. 3.26 Synthese von 4'-Brom-4-iodbiphenyl

Die Sonogashira-Reaktion des Ethynylferrocens mit 4'-Brom-4-iodbiphenyl verläuft mit deutlich schlechterer Ausbeute, als dies mit 4-Bromiodbenzol und 1,4-Diiodbenzol der Fall ist. Zudem bereitete die Isolierung des Produkts vom nicht umgesetzten 4'-Brom-4-iodbiphenyl erhebliche Schwierigkeiten. Erst nach chromatographischer Trennung und zweifacher Umkristallisation konnte das saubere Produkt als orangebrauner Feststoff erhalten werden.

Die Sonogashira-Kreuzkupplungen für **125** und **127** sind in Abb. 3.27 geschildert.

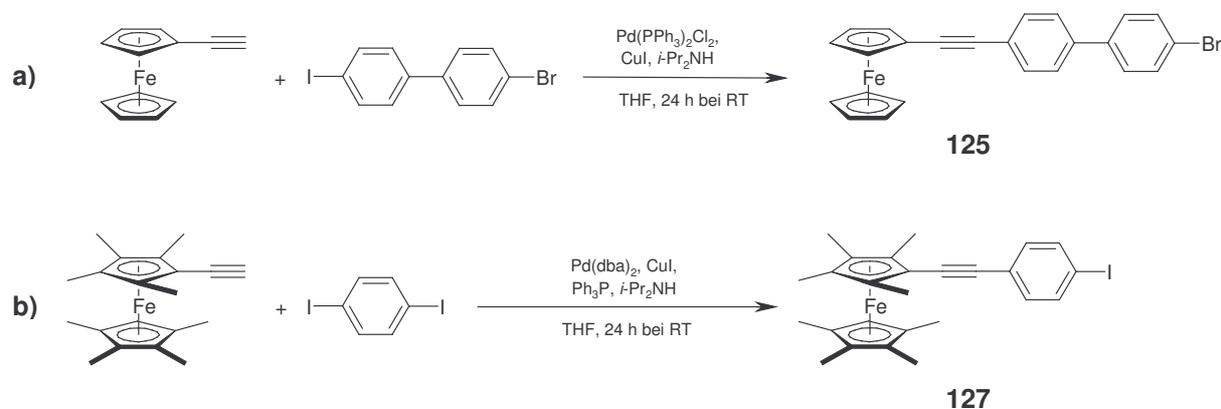


Abb. 3.27 Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktionen für

a) **125**, b) **127**

3.6 Diskussion und Resümee

Mit der Synthese zweier tris[(methylthio)methyl]-funktionalisierter Liganden ist es gelungen, Adsorbatmoleküle darzustellen, die sich hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften auf Goldoberflächen zwischen Thiolen und einzähnigen Dialkylsulfiden einordnen. Gerade im Laufe der letzten Jahre ist, parallel zur vorliegenden Arbeit, auf diesem Gebiet sehr viel geforscht und entdeckt worden, sodass die einst bestehende Lücke zwischen Thiolen und Dialkylsulfiden als geschlossen betrachtet werden kann.

Mit guten Ausbeuten (*Kapitel 5*) konnten Phenyltris[(methylthio)methyl]silan **1** und Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl **2** über einen verhältnismäßig einfachen Syntheseweg erhalten werden.

Durch die Darstellung und Charakterisierung der pseudo-oktaedrischen Komplexe *fac*-[W(κ^3 -**1**)(CO)₃] **121** und *fac*-[W(κ^3 -**2**)(CO)₃] **122** konnte darüber hinaus der strukturelle Beweis für den tripodalen Aufbau dieser neuen Liganden gegeben werden. Diese Strukturaufklärung lässt vermuten, dass die Liganden **1** und **2** dem in *Kapitel 1* beschriebenen und gewünschten Modell der Adsorption auf Goldoberflächen entsprechen werden.

Im Anschluß an die Zielmoleküle **1** und **2** hat sich das Vorhaben, strukturell anspruchsvollere Tripodliganden mit redoxaktiven Ferrocenyl-Kopfgruppen zu synthetisieren, als nicht erfolgreich erwiesen. Dabei wurde auf zwei grundsätzlich unterschiedlichen Wegen versucht, durch Umwandlung der Halogen-Kohlenstoff-Bindung verschiedener ferrocenylfunktionalisierter Halogen-Aromaten eine Reaktion mit Tetrachlorsilan zu erzielen.

Nur in einem Fall führte der Halogen-Metall-Austausch mit *n*-BuLi (Variante *Lithiierung*) zum gewünschten Produkt.

Mit Hilfe der Grignard-Reaktion (Variante *Grignard*) konnten keine Trichlorsilyl-Derivate dargestellt werden, da sich die entsprechenden Grignard-Reagenzien nicht bildeten. Multiprodukt-NMRs wurden erhalten, deren Interpretation zum einen aufgrund der Vielzahl der Signale und zum anderen aufgrund deren ähnlichen chemischen Verschiebungen nicht möglich war.

Als eine Erklärung für diese Vielzahl ist die Möglichkeit zu nennen, dass Lithiierungsreaktionen an den Cp-Ringen der Edukte stattgefunden haben können.

Durch eine Modifizierung der Grignard-Reaktion nach Knochel bestand prinzipiell eine weitere aussichtsreiche Möglichkeit, ansonsten schwer zugängliche Alkyl-/Arylhalogenide weiteren Reaktionsschritten zugänglich zu machen. Dabei traten jedoch Reprotonierungsreaktionen auf, die zu den entsprechenden Nebenprodukten Phenylethynylferrocen **143** sowie Phenylethylenylferrocen **144** führten. Diese Reprotonierungsreaktionen können nach erfolgter Bildung des Grignard-Reagenzes **148** stattgefunden haben, da dessen Bildung durch anschließende Reaktion mit Benzaldehyd zum erwarteten Carbinol **150** bestätigt wurde. Die Tatsache, dass diese nach erfolgtem Halogen-Metall-Austausch stattfindenden Reaktionen ebenfalls für die Lithiierungsreaktionen beobachtet wurden, bildet in der Gesamtheit des Auftretens dieser Reprotonierungsphänomene ein in sich schlüssiges Bild, das jedoch erst zum zeitlichen Ende der Arbeit verstanden und eingeordnet werden konnte.

Eine plausible Erklärungsmöglichkeit und damit einen großen Anteil zum Verständnis dieser Syntheseergebnisse liefern die Arbeiten von Taylor^{7,8} und Eaborn⁹, die dieses Phänomen beobachtet und untersucht haben. Deren Lösungsvorschlag, die zweistufige Lithiierungsreaktion umzuwandeln und beide Reaktionspartner vor Einsatz des *n*-BuLi vorzulegen, stellt im Falle des von ihnen eingesetzten Me₃SiCl als Kupplungsreagenz eine erfolgreiche Vorgehensweise dar, ist jedoch für SiCl₄ aufgrund dessen Nebenreaktionen mit *n*-BuLi ungeeignet.

Sogar in Hexan entsteht bei der Variante nach Taylor (Syn-7) Phenylethylenylferrocen **144**, was bedeutet, dass zumindest die Lithiierung zum Teil, parallel zur Nebenreaktion mit SiCl₄, stattgefunden haben muss und das lithiierte Intermediat daraufhin diese Reprotonierungsreaktion eingegangen ist.

Die klassische Zweistufen-Variante der Lithiierung in Benzol (Lithiierung) und Hexan (Silylierung) führte zum entsprechenden Phenylethynylferrocen **143** und stellt somit ebenfalls keinen alternativen Lösungsansatz für dieses Problem dar (Syn-2).

Die Variationen der Lösungsmittel, der Reaktionszeiten, der Eduktverhältnisse und, bzgl. der Knochel-Variante, des LiCl-Einsatzes brachten ebenfalls keine Verbesserung der Ergebnisse.

Auf dem Weg, ferrocenylfunktionalisierte Trichlorsilane darzustellen, wurde versucht, durch Verlängerung der Spacereinheit der ferrocenylfunktionalisierten Halogen-Aromaten sowie durch Substitution der Cp-Ringe durch Methyl-Gruppen, die elektronischen Zustände im Molekül für den Halogen-Metall-Austausch zu optimieren. Im Zuge dieser Variationen wurden mit 4-Brombiphenylethynylferrocen **125** und 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127** zwei neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert, im Fall von **127** auch in guter Ausbeute. Sie erweitern damit die vorhandene Bibliothek ferrocenylfunktionalisierter Halogen-Aromaten.

Mit der Synthese des octamethyl-substituierten Ferrocenyl-Derivats **127** lag die Strategie darin, konkurrierende Lithierungsreaktionen an dieser Stelle des Moleküls während des Halogen-Metall-Austauschs mit *n*-BuLi zu unterbinden. Mit der daran anschließenden Darstellung von (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145** ist es gelungen, diese Vorstellung zu bestätigen. Die neue Verbindung konnte durch Kernresonanzspektroskopie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert werden. Die weitere Umsetzung mit (Methylthio)methylithium zum tripodalen Zielmolekül blieb leider insofern erfolglos, als dass keine Umsetzung zu beobachten war und nach Aufarbeitung der Synthese das Edukt **145** erhalten wurde.

Möglicherweise ist als Grund die schlechte Löslichkeit des (Methylthio)methylithiums in Hexan in Betracht zu ziehen, wodurch zwar die Synthese der Liganden **1** und **2** nicht negativ beeinflusst wurde, die sich jedoch möglicherweise bei einem komplexeren System wie dem (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145** negativ auswirken könnte. Genauere Aussagen darüber sind bislang nicht möglich.

3.7 Literatur

- 1 R. Wirtz, *Chemie Ingenieur Technik*, **1960**, 5, 361.
- 2 a) D. J. Peterson, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1717;
b) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 26, 215;
c) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics*, **2002**, 21, 3471.
- 3 a) E. Merian, *Metalle in der Umwelt*, 1. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1984**;
b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 5. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **2005**.
- 4 K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnies, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.*, **2005**, 3442.
- 5 D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 433.
- 6 G. J. Kubas, L. S. van der Sluys, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 30.
- 7 R. Taylor, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 7, 435.
- 8 R. Taylor, G.J. Wright, A. J. Homes, *J. Chem. Soc. B*, **1967**, 780.
- 9 J. A. Sperry, *Dissertation*, University of Leicester, **1960**,
persönliche Mitteilung von C. Eaborn an R. Taylor.
- 10 M. Lugan, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1994**, persönliche Mitteilung.
- 11 T. P. Burns, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3674.
- 12 a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3396;
b) A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 165.
- 13 W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Volume 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- 14 P. Jutzi, B. Kleinebckel, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 545-546, 573.
- 15 H. Schottenberger, J. Polin, *Org. Synt.*, **1996**, 73, 262.
- 16 E. B. Merkushev, N. D. Simakhina, G. M. Koveschnikova, *Synthesis*, **1980**, 486.

KAPITEL 4

Physikalische Untersuchungen als Kooperationsprojekt im Rahmen des CINSaT

4.1 Einleitung

Die für diese präparativ-chemische Arbeit ausgewählten Zielmoleküle haben, wie in *Einleitung* und *Kenntnisstand* vorgestellt, den Hintergrund, dass sie sich aufgrund ihrer spezifischen Molekülarchitektur besonders für die Bildung von stabilen monomolekularen Filmen auf Gold-Substraten eignen sollen.

Um dies durch physikalische Messungen zu bestätigen, ist im Rahmen des *Center for Interdisciplinary Nanostructure Sciences and Technology* (CINSaT) der Universität Kassel eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe "Experimentalphysik I" des Instituts für Physik, unter der Leitung von Prof. F. Träger entstanden. Diese Gruppe besitzt ein breites Know-how auf dem Gebiet der Laser-gestützten Oberflächenanalytik molekularer Schichten und Filme. Im Rahmen seiner Dissertation hat sich T. Weidner u.a. mit der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der neuen Tripodliganden Phenyltris[(methylthio)methyl]silan **1** und Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl **2** auf Gold-Substraten befaßt. Aus diesen Arbeiten ist bereits eine Publikation hervorgegangen.¹ Im folgenden sollen die zur Anwendung gekommenen physikalischen Methoden vorgestellt und die damit erhaltenen Resultate präsentiert werden.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Verfahren der *optischen Frequenzverdopplung - Second Harmonic Generation* (SHG). Durch ein von T. Weidner aufgebautes System zur Messung der SHG (Abb. 5.1) konnten wesentliche Informationen über Filmbildung und -ordnung der mit **1** und **2** erhaltenen SAMs erzielt werden. Graphische Darstellungen sowie der experimentelle Aufbau der Messapparatur sind, soweit nicht anders kenntlich gemacht, der Diplomarbeit von T. Weidner bzw. der bereits erwähnten Publikation¹ entnommen. Durch ellipsometrische Untersuchungen, IR-spektroskopische Messungen und durch die Resultate aus HRXPS-Experimenten konnten die Erkenntnisse der SHG-Untersuchungen schlüssig bestätigt und abgerundet werden. Dafür gilt T. Weidner

bereits an dieser Stelle mein ganz persönlicher Dank für die jederzeit äußerst konstruktive wie angenehme und motivierende interdisziplinäre Zusammenarbeit. Die Reinheit der Liganden wurde durch GC/MS-Untersuchungen an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld nachgewiesen. Somit sind Thiol-Verunreinigungen, durch die die Messergebnisse massiv beeinflusst worden wären, auszuschließen.

4.2 Optische Frequenzverdopplung - Second Harmonic Generation (SHG)

Das Verfahren der optischen Frequenzverdopplung beruht auf den nicht linearen Wechselwirkungen eines elektromagnetischen Feldes mit den Elektronen eines untersuchten Mediums, beispielsweise einer Metalloberfläche. Auf Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche, wie sie z.B. durch Adsorption auftreten können, reagiert das SHG-Signal sehr empfindlich und eignet sich daher besonders gut für die *in situ* Charakterisierung von Adsorptions- und Ordnungsprozessen auf Oberflächen in Echtzeit. In dieser Arbeit wurden Adsorptionsprozesse der Liganden **1** und **2** auf polykristallinen Goldoberflächen untersucht.

4.2.1 Theorie und experimenteller Aufbau

Durch Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes einer Lichtwelle mit den Elektronen eines Mediums wird im Medium eine Polarisationswelle initiiert (Gleichung 1).

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1)$$

\vec{E} = Elektrische Feldstärke

$\chi^{(1)}$ = lineare Polarisierbarkeit des Mediums

Da bei hohen elektrischen Feldstärken eine lineare Beschreibung dieser Polarisation nicht ausreicht, müssen Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden. Setzt man für die Feldstärke eine ebene Welle ein, erhält man für die Polarisation:

$$\vec{P} = \underbrace{\frac{1}{2} \chi^{(2)} \vec{E}_0(z) \vec{E}_0(z)}_{\text{Gleichfeldanteil}} + \underbrace{\chi^{(1)} \vec{E}_0(z) \cos(\omega t - kz)}_{\text{Anteil bei der eingestrahlten Frequenz}} - \underbrace{\frac{1}{2} \chi^{(2)} \vec{E}_0(z) \vec{E}_0(z) \cos(2\omega t - 2kz)}_{\text{Anteil mit doppelter Frequenz}} \quad (2)$$

$\chi^{(2)}$ = nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung

\vec{E}_0 = Amplitude der elektrischen Feldstärke

ω = Kreisfrequenz

t = Zeit

k = Wellenzahl

Der dritte Term in Gleichung 2 beschreibt die Abstrahlung des frequenzverdoppelten Lichts, weshalb der Effekt *optische Frequenzverdopplung* oder *second harmonic generation* (SHG) genannt wird. Er entsteht direkt an der Oberfläche des Mediums, worin der entscheidende Vorteil dieser Methode liegt. In Medien mit Inversionssymmetrie verschwindet $\chi^{(2)}$ in Dipolnäherung. Das bedeutet, dass bei Verwendung entsprechender Substrate kein Signal vom Volumenmaterial, sondern nur direkt an der Oberfläche erzeugt wird. Moleküle in Lösung, die statistisch verteilt vorliegen, liefern ebenfalls keinen Beitrag. Auf diese Weise können Adsorptionsprozesse *in situ* in Lösung mit sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis untersucht werden.²

Im Fall der Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche, verändert sich das SHG-Signal bzw. $\chi^{(2)}$ und die Beiträge der Moleküle von $\chi^{(2)}$ zur Gesamtsuszeptibilität müssen addiert oder subtrahiert werden. Eine stark vereinfachte Darstellung zeigt Gleichung 3.

$$\chi_{ges}^{(2)} = \chi_{sub}^{(2)} + \chi_{ww}^{(2)}(\Theta) + \chi_{ads}^{(2)}(\Theta) \quad (3)$$

$\chi_{sub}^{(2)}$ beschreibt den Substratbeitrag, $\chi_{ww}^{(2)}$ den Beitrag der Wechselwirkung von Substrat und Adsorbat, $\chi_{ads}^{(2)}$ stellt den Beitrag der adsorbierten Spezies und Θ den Bedeckungsgrad dar.

Als einfache Faustregel gilt, dass elektropositive Adsorbate der Oberfläche Elektronen zur Verfügung stellen und dadurch das SHG-Signal erhöhen, elektronegative Adsorbate hingegen durch Elektronenlokalisierung aus dem *spill-out* der Oberfläche die Elektronendichte absenken, was mit einem Abfall des SHG-Signals verbunden ist.

Den schematischen Aufbau für *in situ* SHG-Messungen zeigt Abb. 5.1.

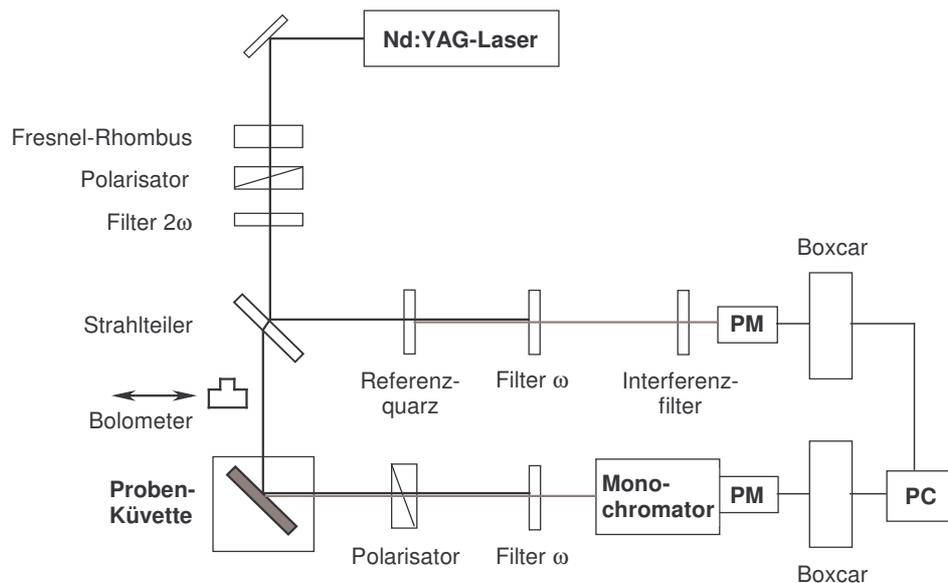


Abb. 5.1 Experimenteller Aufbau für SHG-Messungen

Die *in situ* Echtzeit-SHG-Messungen wurden mit einem Nd:YAG Laser (Quanta-Ray GCR-170, Spectra Physics) bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Wiederholrate von 10 Hz durchgeführt. Die Pulsdauer betrug 7 ns und der Laserstrahl traf in einem Winkel von 45° auf die Probenoberfläche. Als Substrat wurden mit Gold bedampfte Silicium(100)-Wafer verwendet, die unter Argon als Schutzgas in einem Exsikkator aufbewahrt wurden, um insbesondere Schwefelhaltige Kontaminationen aus der Luft zu vermeiden. Die Schichtdicke des aufgedampften Goldes betrug ca. 100 nm. Alle Messungen wurden in Acetonitril p.a. durchgeführt. Zu Beginn eines jeden Experiments wurde als Referenz das reine Substrat in Acetonitril gemessen. Im Anschluss wurde das reine Lösungsmittel gegen eine Lösung definierter Konzentration eines der Liganden getauscht, was gleichzeitig den Start der Messung bedeutet. Die Intensität des SHG-Signals wurde auf den Wert des sauberen Substrats normiert.

4.2.2 Konzentrationsabhängige Messungen

Die Liganden **1** und **2** wurden in verschiedenen Konzentrationen zwischen $3 \mu\text{mol/l}$ bis $30000 \mu\text{mol/l}$ in Acetonitril untersucht. Sofort nach Wechsel des Lösungsmittels ist ein deutlicher Abfall des SHG-Signals zu erkennen. Während eines Zeitraums von max. 15000 s sinkt die Signalintensität von 1.0 auf einen Wert von 0.50 ± 0.04 ab und geht dann in Sättigung. Abb. 5.2 zeigt überlagernd den Verlauf der SHG-Signale während der Filmbildung mit Ligand **1** und **2** bei einer Konzentration der Liganden von jeweils $30 \mu\text{mol/l}$.

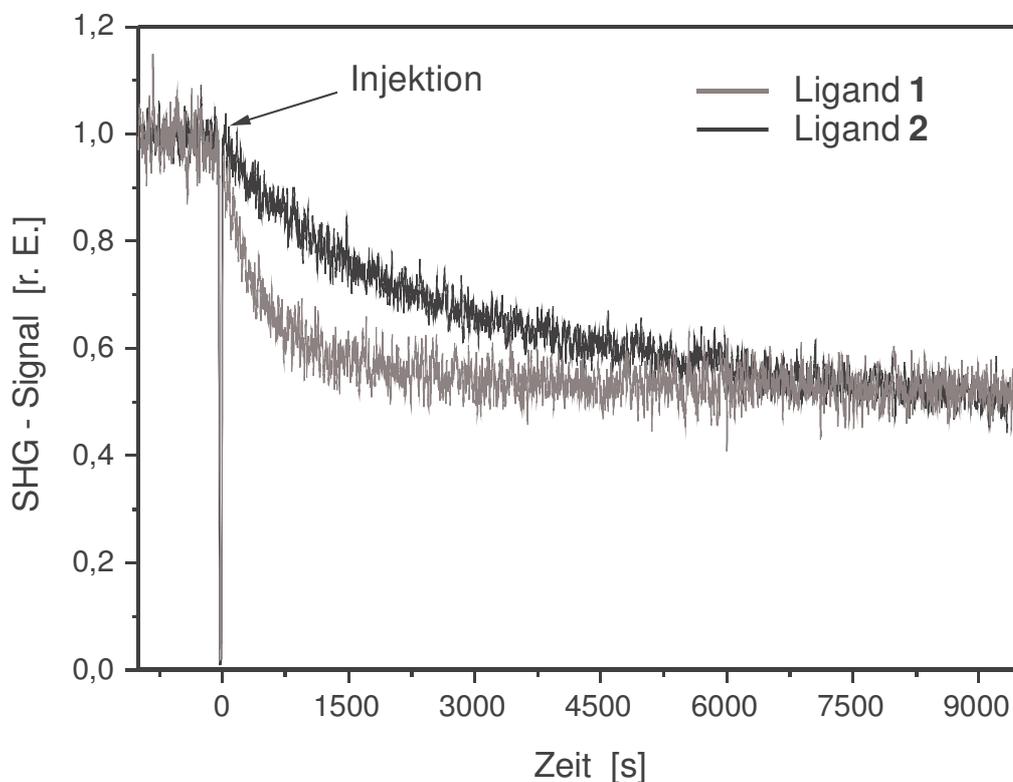


Abb. 5.2 Verlauf der SHG-Signale für Ligand **1** und **2** bei $30 \mu\text{mol/l}$

Man kann sehr deutlich erkennen, dass bei Ligand **1** eine Stagnation des Signalabfalls bei 0.55 ± 0.04 nach bereits $(4000 \pm 1200) \text{ s}$ stattfindet, während diese Stagnation bei Ligand **2** bei 0.49 ± 0.04 erst wesentlich später nach ca. $(15000 \pm 1000) \text{ s}$ eintritt.

Um herauszufinden, inwiefern die Phenylgruppe von Ligand **1** einen Beitrag zum Signalabfall liefert, wurde nach einer Vorschrift von Rabinovich et al. $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ synthetisiert.³ Von Methyl-Gruppen ist bekannt, dass sie einen vernachlässigbaren Beitrag zu $\chi_{sub}^{(2)}$ liefern.⁴ Aufgrund eines vergleichbaren SHG-Signalverlaufs von $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ im Vergleich zu **2** kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass $\chi_{ads}^{(2)}$ für diese Untersuchungen vernachlässigt werden kann und die Gesamtänderung der Suszeptibilität während der Adsorption bzw. Filmbildung alleine von $\chi_{ww}^{(2)}$, also von der Wechselwirkung des Adsorbatmoleküls mit der Substratoberfläche abhängt.

Der in Abb. 5.2 gezeigte Abfall des SHG-Signals wurde bereits für Thiole⁵ und Thioether⁶ beobachtet und kann dahingehend gedeutet werden, dass die Dichte der zur Erzeugung des frequenzverdoppelten Lichts verantwortlichen freien Elektronen an der Oberfläche durch deren Lokalisation in chemische Bindungen herabgesetzt wird.

Durch die Art der Signalverläufe bei verschiedenen Konzentrationen der Liganden können wesentliche Erkenntnisse bzgl. der Kinetik von Filmbildung und -ordnung gewonnen werden. Abb. 5.3 zeigt die Zeit, die das System benötigt, um nach Beginn des Adsorptionsprozesses einen Sättigungswert für das SHG-Signal zu erreichen. Für beide Liganden **1** und **2** sind die Sättigungszeiten für einen Konzentrationsbereich von 3 - 30000 $\mu\text{mol/l}$ graphisch aufgetragen. Anhand dieser Darstellung lässt sich ein für beide Liganden vergleichbares Muster erkennen.

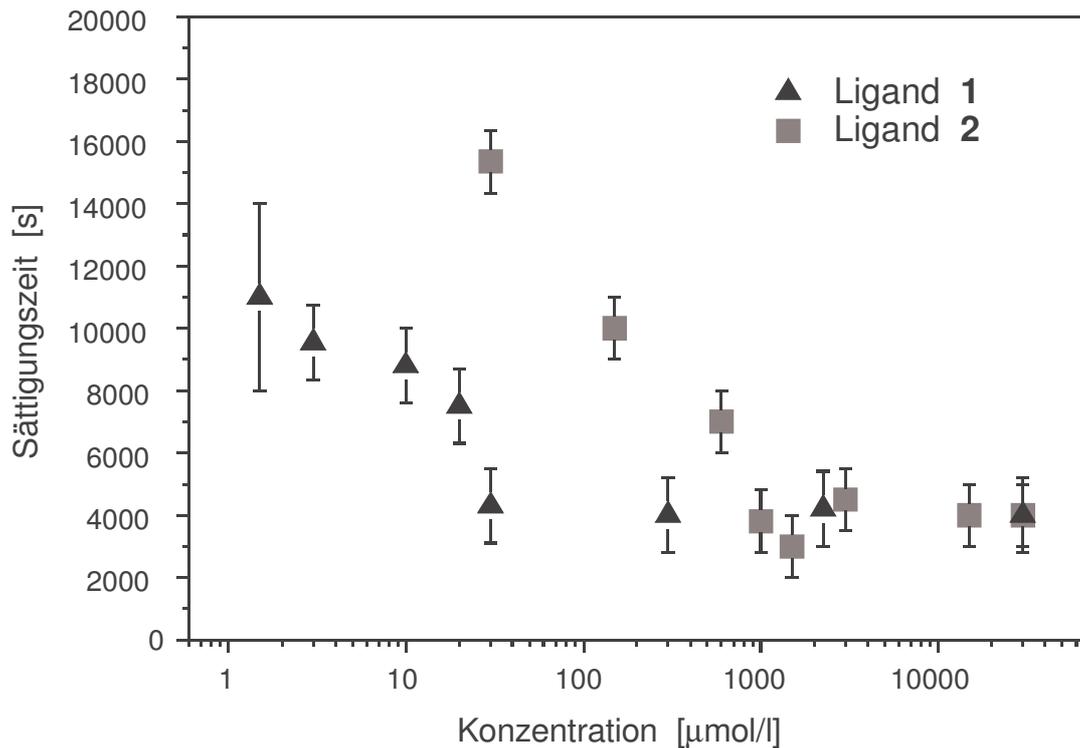


Abb. 5.3 Konzentrationsabhängigkeit der Sättigung des SHG-Signals

Die Sättigungszeiten können in zwei elementare Bereiche unterteilt werden. Es ist offensichtlich, dass bei niedrigen Konzentrationen die Sättigungszeiten stark von der Konzentration und damit den Adsorptionsprozessen der Liganden abhängig sind. Für Ligand 1 liegt dieser Bereich bei 3 - 30 $\mu\text{mol/l}$, während er für Ligand 2 zu deutlich höheren Konzentrationen von 30 - 1000 $\mu\text{mol/l}$ verschoben ist.

Im zweiten Bereich ist zu erkennen, dass die Sättigungs- bzw. Adsorptionszeiten einen Schwellenwert von ca. 4000 s nicht unterschreiten, unabhängig davon, wie hoch die Konzentrationen gewählt werden. Dieser Wert ist für beide Liganden identisch, was für die Erklärung dieses Phänomens eine durchaus wichtige Rolle spielt.

Unter der Voraussetzung, dass die Sättigung des SHG-Signals den Zustand des Systems repräsentiert, in dem sich eine vollständige und geordnete Bedeckung auf der Oberfläche eingestellt hat, können wesentliche Aussagen über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Filmbildung getroffen werden (Abb. 5.4). Im ersten Bereich, bei niedrigen Konzentrationen, ist die Annäherung der Moleküle an die Oberfläche, die erste lockere und ungeordnete Adsorption (Physisorption) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Filmbildung. In Bereich 1 liegt also eine *Adsorptionsabhängigkeit* der Filmbildung vor. Bei höheren Konzentrationen in

Bereich 2 erfolgt die vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbatmolekülen sehr schnell. Allerdings befinden sich die Moleküle in dieser Phase in einem stark ungeordneten Zustand. Erst nach Anordnung der physisorbierten Moleküle in den tripodal-senkrechten Zustand der Chemisorption, liefern sie ihren maximalen Anteil zur Erniedrigung des SHG-Signals. In Bereich 2 liegt also eine *Ordnungsprozessabhängigkeit* der Filmbildung vor.

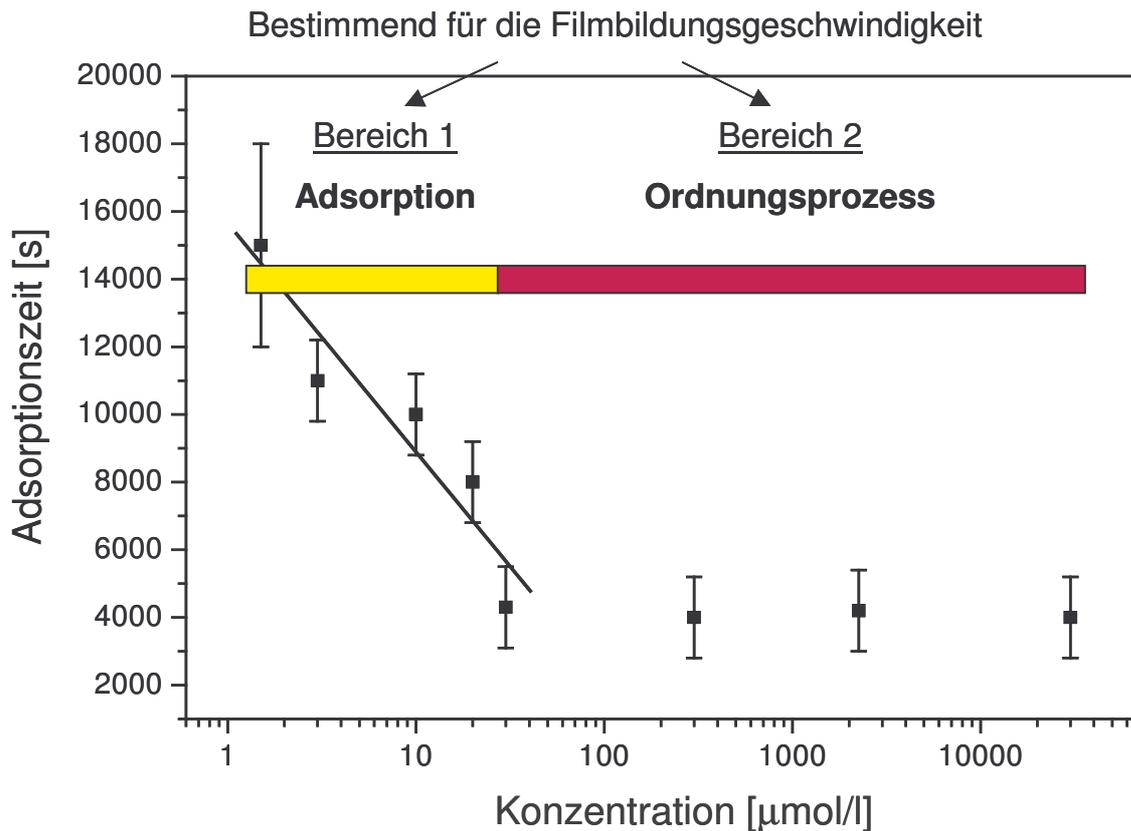


Abb. 5.4 Konzentrationsabhängigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für die Filmbildung anhand von Ligand 1

Dass diese Ordnungsprozesse unabhängig der Konzentration sind, wird dadurch deutlich, dass sie eine Zeit von 4000 s nicht unterschreiten. Dies ist die Zeit, die das System benötigt, um sich auf der Oberfläche entsprechend des energetisch günstigsten Zustands auszurichten. Abb. 5.5 verdeutlicht dies.

Damit kann also gezeigt werden, dass zwei voneinander unabhängige Schritte während der Filmbildung stattfinden. Der Adsorption an der Oberfläche folgt ein Ordnungsprozess, der schließlich mit einem vollständig geordneten Film endet.

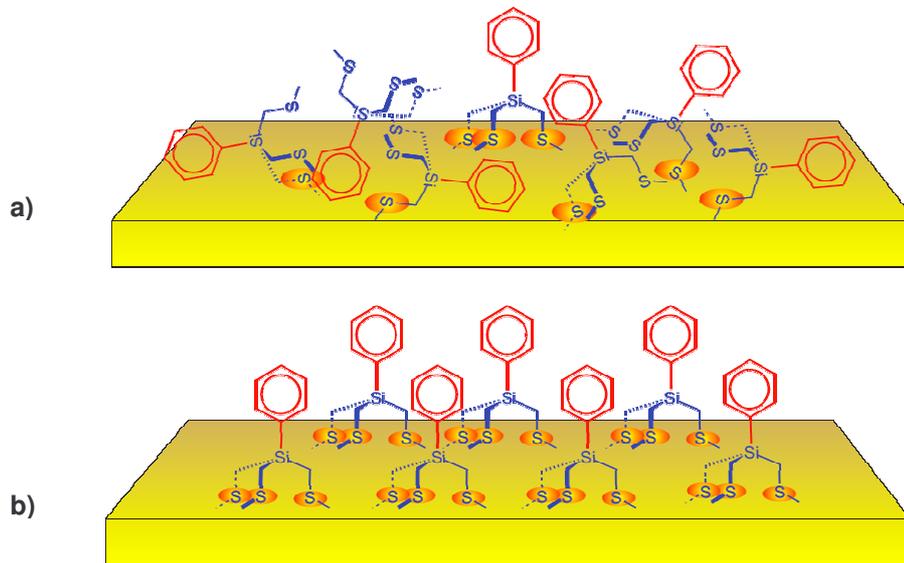


Abb. 5.5 Filmbildungsprozess

- a) ungeordneter Film direkt nach Adsorption (Physisorption), alle Wechselwirkungen des Schwefels mit der Oberfläche tragen zur Erniedrigung des SHG-Signals bei*
b) geordneter Film nach abgeschlossenem Ordnungsprozess (Chemisorption), Abfall des SHG-Signals befindet sich in Sättigung

Die Adsorptionsprozesse in Bereich 2 laufen derart schnell ab, dass das zeitliche Auflösungsvermögen der Messaufbaus nicht ausreichte, um diese Prozesse zu verfolgen. Sie finden in einem Zeitfenster von wenigen Sekunden statt und alleine die Ordnungsprozesse der zuerst in zufälliger Position adsorbierten Moleküle bestimmen bei höheren Konzentrationen die Filmbildung.

4.3 Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Messungen wurden in der Arbeitsgruppe *Makromolekulare Chemie und Molekulare Materialien* der Universität Kassel von Dipl.-Chem. T. Spehr durchgeführt. Die Filmbildung einer 3 μ molaren Lösung von Ligand **1** in Acetonitril wurde *in situ* mit einem Woolam Ellipsometer untersucht. Der ellipsometrische Messparameter Ψ ändert sich dabei als eine Funktion der wachsenden Filmdicke und geht nach abgeschlossener Filmbildung in Sättigung. Die Untersuchungen mit Ligand **2** haben gezeigt, dass sich der Sättigungszustand des Parameters Ψ wesentlich schneller einstellt, als das bei den SHG-Messungen der Fall ist (1500 ± 500) s. Dies kann sehr gut mit dem zweistufigen Modell der SAM-Bildung erklärt werden.

Die Informationen der ellipsometrischen Messungen sind, im Gegensatz zur SHG, nicht in der Lage, den Zustand der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche zu differenzieren. Es wird lediglich das Maß der Bedeckung bzw. Adsorption angegeben, ohne dabei eine Aussage über die Art der Interaktion der Moleküle mit der Substratoberfläche geben zu können. Der Ordnungszustand spielt somit keine Rolle, was bedeutet, dass eine Sättigung des Parameters Ψ unabhängig der Anzahl der adsorbierten Thioether-Einheiten auf der Oberfläche eintritt und lediglich den in Abb. 5.5 a) gezeigten Zustand beschreibt, in dem die Oberfläche vollständig mit ungeordneten Molekülen bedeckt ist. Während des weiteren Ordnungsprozesses der Moleküle ist keine Änderung von Ψ mehr zu beobachten.

Die im Gegensatz zu SHG kürzere Sättigungszeit wird also durch die Tatsache erklärt, dass die Sättigung des Ψ -Signals schon nach dem ersten Adsorptionsschritt erreicht wird.

4.4 Fourier Transform Infrarotspektroskopie

Die *ex situ* FTIR-spektroskopischen Messungen des reinen Liganden **2** wurden an einem BIO-RAD FTS-40A Spektrometer in Totalreflexion (ATR) gemessen. Die FTIR-Spektren der SAMs auf Gold wurden an einem Bruker IFS 66v/S Spektrometer mit stickstoffgekühltem Quecksilber-Cadmiumtellurid-Detektor aufgenommen.

Die IR-Spektren des reinen Liganden wurden mit denen der gebildeten SAMs verglichen. Dabei sind charakteristische Unterschiede zu beobachten.

1. Die aromatische C-H-Streckschwingung des reinen Liganden bei 3022 cm^{-1} kann im SAM-Spektrum nur knapp oberhalb des Untergrundrauschens identifiziert werden.
2. Die aliphatische C-H-Streckschwingung kann in beiden Spektren klar erkannt werden, nur die aliphatischen Deformationsschwingungen mit Ausnahme der dominanten C-H-Kippschwingung fehlen im SAM-Spektrum.

Die Dominanz der aliphatischen Streckschwingungen im SAM-Spektrum gibt Anlass zu der Schlussfolgerung, dass erwartungsgemäß trotz der dichten Anordnung der sterisch anspruchsvollen Thioether-Ankergruppen die Biphenyl-Gruppen in vergleichsweise niedriger Dichte geordnet sind. Untersuchungen an SAMs, gebildet aus PhSH und Ph-*p*-C₆H₄SH, haben neben den aliphatischen auch deutliche aromatische C-H-Streckschwingungen erkennen lassen, was aufgrund der bei diesen Monolagen höheren Dichte der aromatischen Gruppen nachvollziehbar ist.⁷

Die aromatischen C-C- und Si-C-Streckschwingungen bei ungefähr 1100 cm^{-1} sind ebenfalls klar im SAM-Spektrum zu erkennen. Sie besitzen, ebenso wie die nur schwach identifizierbaren aromatischen C-H-Streckschwingungen, ein parallel zur Si-C_{*ipso*}-Achse gerichtetes Übergangsdipolmoment. Dies ist insofern von Bedeutung, dass nur solche Schwingungen angeregt werden können, deren Übergangsdipolmoment eine Komponente parallel zur Oberflächennormalen besitzt. Die vorhandenen C-C- und Si-C-Streckschwingungen lassen somit darauf schließen, dass die Verminderung der aromatischen C-H-Streckschwingungen nicht auf die molekulare Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zurückzuführen ist, jedoch die vergleichsweise geringe Oberflächendichte der Biphenyl-Einheiten widerspiegelt.

Zusammenfassend unterstützen die IR-spektroskopischen Untersuchungen die Vorstellung der dicht gepackten Ankergruppen, gepaart mit einer niedrigeren Dichte der Biphenyl-Gruppen in der Monolage.

4.5 Hochauflösende Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

SAMs des Liganden **2** und 4-Biphenylthiol (BPT) als Referenzsystem wurden mit synchrotronbasierter hochauflösender Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (HRXPS) untersucht. Alle Experimente wurden bei RT im UHV am MAX II Speicherring des MAX-lab Synchrotron in Lund, Schweden von PD Dr. M. Zharnikov durchgeführt.

Dabei konnten drei verschiedene Bindungsformen des Schwefels zum Substrat nachgewiesen werden.

1. koordinativ gebundener Schwefel (sulfidische Koordination)
2. Thiolat-typische Interaktion des Schwefels (kovalente Bindung)
3. Thiolat-ähnliche Interaktion des Schwefels
(kovalente Bindung, andere Hybridisierung)

Diese drei Bindungsformen stammen zweifelsohne von den Thioether-Einheiten des untersuchten Liganden und sind ein Indiz dafür, dass keine einheitliche Bindungsform der Moleküle zur Oberfläche existiert. Am wahrscheinlichsten scheint die Vorstellung, dass in der Monolage unterschiedliche Domänen vorhanden sind, in denen die Moleküle individuelle Bindungsformen realisieren.

Diese drei Bindungstypen für Thioether auf Gold-Substraten sind literaturbekannt.⁸

4.6 Rastertunnelmikroskopie

Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen (*engl.* scanning tunneling microscopy, STM) wurden von T. Weidner an einem Veeco CP-R Thermomikroskop bei RT durchgeführt. SAMs des Liganden **2** und 4-Biphenylthiol (BPT) als Referenzsystem wurden untersucht. Die Spitzen wurden aus einem Pt : Ir (80 : 20) Draht mit 0,25 mm Durchmesser präpariert.

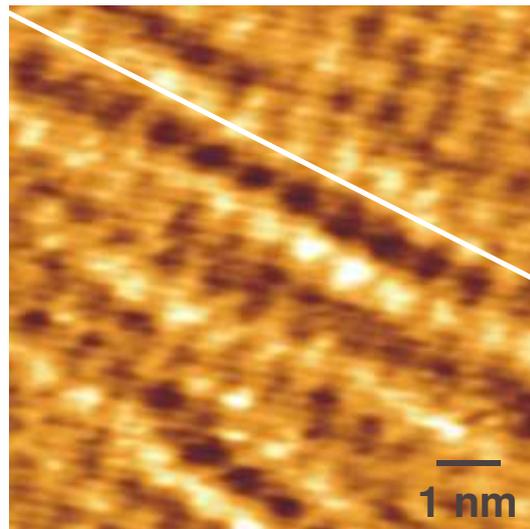


Abb. 5.6 STM-Aufnahme einer Monolage aus Ligand **2** auf Au(111)

Abb. 5.6 zeigt die STM-Aufnahme einer Monolage aus Ligand **2** auf Au(111). Unter Berücksichtigung der Annahme, dass die terminalen Phenyl-Gruppen abgebildet werden, ist die laterale Anordnung der Liganden entlang einer Linie gut zu erkennen. Die Fläche, die ein Molekül auf der Oberfläche belegt, beträgt $(102 \pm 30) \text{ \AA}^2$. In Übereinstimmung mit den Resultaten der IR-spektroskopischen Untersuchungen steht die Tatsache, dass bei SAMs auf Gold, gebildet aus PhSH und Ph-*p*-C₆H₄SH, die Dichte der aromatischen Gruppen wesentlich höher ist, was sich in einer Fläche pro Molekül von ca. $21,6 \text{ \AA}^2$ bzw. $27,5 \text{ \AA}^2$ widerspiegelt.⁹

4.7 Diskussion und Resumee

Im Rahmen der beschriebenen Kooperation konnte gezeigt werden, dass die Liganden **1** und **2**, entsprechend der ursprünglichen Vorstellung, geordnete SAMs auf Gold-Substraten ausbilden. Dabei war es aufgrund der SHG-Resultate möglich, das Adsorptionsverhalten der Liganden zeitaufgelöst zu charakterisieren. Ein Zweistufen-Modell scheint die tatsächlichen Verhältnisse am besten zu beschreiben. Danach lässt sich die Filmbildung in zwei Prozesse aufteilen. Während des ersten Prozesses physisorbieren die Moleküle in einem ungeordneten Zustand auf der Oberfläche. Dieser Prozess ist konzentrations- bzw. adsorptionsabhängig. Im Verlauf eines im Anschluss folgenden Ordnungsprozesses richten sich die Moleküle gemäß ihres energetisch günstigsten Zustands auf der Oberfläche senkrecht auf und bilden dabei eine geordnete Monolage.

Dieses Modell wird durch die ellipsometrischen *in situ* Messungen der Filmbildung gestützt.

Anhand der IR-spektroskopischen Ergebnisse kann die Vorstellung der dicht gepackten Ankergruppen, gepaart mit einer niedrigeren Dichte der Biphenyl-Gruppen in der Monolage, bekräftigt werden.

HRXPS-Experimente von PD Dr. M. Zharnikov in Lund, Schweden haben Aufschluss über die Bindungsform der Liganden gebracht. Drei unterschiedliche Bindungsformen, die schlüssig mit bisherigen Untersuchungen von Thioether-SAMs auf Gold übereinstimmen, konnten dabei charakterisiert werden.

STM-Aufnahmen zeigen die laterale Anordnung der endständigen Phenyl-Gruppen entlang einer Linie.

Für weitere Informationen sei an dieser Stelle nochmals neben der erwähnten Publikation¹ auf die Dissertation von T. Weidner hingewiesen, in der Details der hier nur übersichtlich vorgestellten Untersuchungen beschrieben sind¹⁰.

4.8 Literatur

- 1 T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton Trans.*, **2006**, DOI: 10.1039/b515727g.
- 2 a) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, London, **1992**;
b) Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1989**, 40, 327.
- 3 H. W. Yim, L. M. Tran, E. D. Dobbin, D. Rabinovich, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2211.
- 4 D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Properties of Organic Molecules and Crystals*, Volume 1, Academic Press, New York, **1987**.
- 5 a) M. Buck, F. Eisert, J. Fischer, M. Grunze, F. Träger, *Appl. Phys. A*, **1991**, 60, 1;
b) O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2202.
- 6 C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103.
- 7 H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir*, **2001**, 17, 1582.
- 8 a) H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703;
b) M. Himmelhaus, I. Gauss, M. Buck, F. Eisert, C. Wöll, M. Grunze, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **1998**, 92, 139;
c) T. Ishida, M. Hara, I. Kojima, S. Tsuneda, N. Nishida, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir*, **1998**, 14, 2092;
d) T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, H. Tokumoto, I. Kojima, H. Azehara, H. Hokari, U. Akiba, M. Fujihira, *Langmuir*, **1999**, 15, 6799.
- 9 a) P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4989;
b) T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surface Science*, **2000**, 458, 34.
- 10 T. Weidner, *Dissertation*, **2006**, Universität Kassel.

KAPITEL 5

Experimenteller Teil

5.1 Einleitung

Alle präparativen Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Reinheitsgrad 5.0) durchgeführt. Die verwendeten Solventien und ggf. auch Edukte wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Kältebäder bestanden aus einem 1-Propanol-Stickstoff_{fl.}-Gemisch.

Die folgenden Edukte wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert.

Acetylferrocen ¹	4-Iodphenylethynylferrocen ⁹
4-Brom-4'-iodbiphenyl ²	(Methylthio)methylithium ¹⁰
4-Brombenzyl-diethylphosphonat ³	Methyltris[(methylthio)methyl]silan ¹¹
4-Bromphenylethynylferrocen ⁴	Octamethylethynylferrocen ¹²
Dichlorobis(triphenylphosphin)palladium-(II) ⁵	Phenyltrichlorsilan ¹³
Ethynylferrocen ⁶	<i>i</i> -Propylmagnesiumchlorid als Lithiumchlorid-Addukt ¹⁴
Ferrocencarbaldehyd ⁷	Tricarbonyltripropionitrilwolfram-(0) ¹⁵
4-Iodphenylethynylferrocen ⁸	

Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian INOVA 500 NMR-Spektrometer (¹H-NMR, 500.15 MHz Messfrequenz; ¹³C-NMR, 125.74 MHz Messfrequenz und ²⁹Si-NMR, 99.30 MHz Messfrequenz) aufgenommen.

Mit einem Finnigan LCQ-Deca Quadrupol-Massenspektrometer mit Ionenfalle und ESI sowie APCI wurden die Massenspektren gemessen.

GC-MS Kopplungsexperimente wurden an der Universität Bielefeld, Abteilung *Massenspektrometrie* der Fakultät für Chemie, an einem Varian Saturn GC/MS-System mit Ionenfalle und EI (70 eV) durchgeführt. Zur Aufnahme und Auswertung kam die Varian Saturn II Software Version 4.0 zu Einsatz. Als GC-Säule wurde eine HP 5 MS silica-Kapillarsäule (0.2 mm ID, 0.3 μm Filmdicke) mit folgendem Heizprogramm verwendet:

80 °C $\xrightarrow{10\text{ °C min}^{-1}}$ 280 °C (25 min) .

IR-Spektren wurden an einem BIO-RAD FTS-40A Spektrometer in Totalreflexion (ATR) erhalten.

Röntgenstrukturdaten wurden mit einem STOE IPDS II Diffraktometer mit Flächen-Detektor gemessen.

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Hermann Kolbe in Mülheim an der Ruhr durch.

Alle relevanten Daten der physikalischen Untersuchungen bzgl. der Messgeräte, sowie deren spezifischen Parametern sind in *Kapitel 5* beschrieben.

5.2 Synthesen

Darstellung von Biphenyltrichlorsilan

0.85 g (35.0 mmol) Magnesiumspäne werden in 100 ml THF vorgelegt und durch Zugabe einer Spatelspitze I₂ angeätzt. Dazu wird eine Lösung aus 7.90 g (33.9 mmol) 4-Brombiphenyl in 50 ml THF über 30 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dabei von Beginn des Zutropfens kontinuierlich auf 65 °C erwärmt. Nach abgeschlossener Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Weitere 14 h wird bei RT gerührt.

Die entstandene Reaktionslösung wird mit einer Überführungskanüle zu einer auf -100 °C gekühlten Lösung aus 17.38 g (102.3 mmol) Tetrachlorsilan in 100 ml THF getropft. Die Zutropfdauer beträgt 90 min. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für weitere 24 h bei RT intensiv gerührt.

Das THF wird am HV komplett entfernt. Der Rückstand wird mit insgesamt 220 ml Hexan aufgenommen, das Produkt dadurch vom in Hexan unlöslichen Magnesiumhalogenid getrennt. Nach Einengen der Lösung am HV auf ca. 100 ml Hexan fällt nach 2 Tagen bei -20 °C das Produkt als weißer Feststoff aus und kann nach Filtration isoliert werden.

Ausbeute: 4.98 g = 17.33 mmol = 51.1 %

¹H-NMR (CDCl₃)

δ [ppm]: 7.41 - 7.90 (m, 9 H, Biphenyl)

²⁹Si-NMR (CDCl₃)

δ [ppm]: -0.858 (s, SiCl₃)

Elementaranalyse

berechnet: C: 50.11 % H: 3.15 %

gefunden: C: 51.33 % H: 3.27 %

Darstellung von Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl

1.85 g (6.4 mmol) Biphenyltrichlorsilan werden in 100 ml Hexan gelöst. Diese Lösung wird über einen Zeitraum von 45 min zu einer Suspension von 1.94 g (28.5 mmol) (Methylthio)methylithium langsam zutropft. Während der gesamten Zutropfdauer werden beide Lösungen mittels eines Kältebades auf $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch während des langsamen Erwärmens auf RT weitere 18 h intensiv gerührt.

Vom weißgrauen Rückstand wird die klare, farblose Lösung über eine Filtrationskanüle isoliert. Der Rückstand wird mit 25 ml Hexan gewaschen. Am HV wird das Hexan vollständig entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt, eine klare, fast farblose Lösung, wird am HV im Metallbad (Wood'sches Metall) über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne destilliert. Das Produkt man als klare, farblose Flüssigkeit (Sdp. ca. $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 10^{-3} mbar).

Ausbeute: 1.57 g = 4.30 mmol = 67.0 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: 2.21 (s, 9 H, CH_3); 2.28 (s, 6 H, CH_2); 7.34 - 7.77 (m, 9 H, Biphenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: 16.93 (CH_3); 20.56 (CH_2); 126.72, 127.16, 127.55, 128.77, 131.64, 134.80, 140.79, 142.91 (Biphenyl)

Elementaranalyse

berechnet: C: 59.29 % H: 6.63 %

gefunden: C: 59.38 % H: 6.65 %

Darstellung von Phenyltris[(methylthio)methyl]silan

1.95 g (9.2 mmol) Phenyltrichlorsilan werden in 100 ml Hexan gelöst. Diese Lösung wird über einen Zeitraum von 120 min zu einer Suspension von 2,66 g (39.12 mmol) (Methylthio)methylithium langsam zugetropft. Während der gesamten Zutropfdauer werden beide Lösungen mittels eines Kältebades auf -90 °C bis -110 °C gekühlt. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch während des langsamen Erwärmens auf RT weitere 20 h intensiv gerührt.

Vom weißgrauen Rückstand wird die klare, farblose Lösung über eine Filtrationskanüle isoliert. Der Rückstand wird mit 20 ml Hexan gewaschen. Am HV wird das Hexan vollständig entfernt.

Das so erhaltene Rohprodukt, eine klare, fast farblose Lösung, wird am HV über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne destilliert. Das Produkt man als klare, farblose Flüssigkeit (Sdp. ca. 120 °C bei 10^{-3} mbar).

Ausbeute: 2.06 g = 7.14 mmol = 77.4 %

¹H-NMR (CDCl₃)

δ [ppm]: 1.96 (s, 9 H, CH₃); 2.27 (s, 6 H, CH₂); 7.29 - 7.34 und 7.87 - 7.89 (m, 5 H, Phenyl)

¹³C-NMR (CDCl₃)

δ [ppm]: 17.77 (CH₃); 20.85 (CH₂); 130.97, 134.61, 135.61 (Phenyl)

Elementaranalyse

berechnet: C: 49.95 % H: 6.99 %

gefunden: C: 49.84 % H: 6.93 %

Darstellung von Tricarbonyl- $[\kappa^3$ -phenyltris((methylthio)methyl)silyl]wolfram-(0)

182 mg (0.42 mmol) Tricarbonyltripropionitrilwolfram-(0) werden in 40 ml THF und 10 ml Benzol gelöst. Dazu werden bei RT unter Rühren 130 mg (0.45 mmol) Phenyltris[(methylthio)methyl]silan hinzugegeben. Die Lösung wird, ebenfalls bei RT, 24 h gerührt.

Nach Einengen der Lösung am HV auf ca. 1-2 ml werden 2 ml Et₂O zum Kristallisieren hinzugegeben. Der dabei entstandene gelbgrüne Niederschlag wird durch Umkristallisation aus THF und Et₂O gereinigt.

Ausbeute: 0.20 g = 0.35 mmol = 83.3 %

¹H-NMR (THF-d₈)

δ [ppm]: 2.56 (s, 3 H, CH₃); 2.84 (s, 2 H, CH₂); 7.36-7.55 (m, 5 H, C₆H₅)

¹³C-NMR (THF-d₈)

δ [ppm]: 18.32 (CH₃); 31.47 (CH₂); 129.42, 131.83, 133.77, 134.97 (C₆H₅);
215.97 (CO)

ESI-MS

m/z = 555 (berechnet 555)

IR (THF)

ν(CO): 1912 (vs), 1785 (vs)

Elementaranalyse

berechnet: C: 32.38 % H: 3.62 %

gefunden: C: 32.19 % H: 3.65 %

Darstellung von Tricarbonyl- $[\kappa^3$ -tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl]-wolfram-(0)

270 mg (0.62 mmol) Tricarbonyltripropionitrilwolfram-(0) werden in 50 ml THF und 15 ml Benzol gelöst. Dazu werden bei RT unter Rühren 240 mg (0.66 mmol) Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl hinzugegeben. Die Lösung wird, ebenfalls bei RT, 3 h gerührt.

Nach Einengen der Lösung am HV auf ca. 10 ml werden zum Kristallisieren 3 ml Et₂O hinzugegeben. Der dabei entstandene gelbgrüne Niederschlag wird durch Umkristallisation aus THF und Et₂O gereinigt.

Ausbeute: 0.33 g = 0.52 mmol = 84.1%

¹H-NMR (THF-d₈)

δ [ppm]: 2.60 (s, 2 H, CH₂); 2.85 (s, 2 H, CH₃); 7.33-7.70 (m, 5 H, C₁₂H₉)

¹³C-NMR (THF-d₈)

δ [ppm]: 18.34 (CH₃); 31.49 (CH₂); 127.87, 128.06, 128.98, 129.98, 132.29, 135.56, 141.46, 144.67 (C₁₂H₉); 216.0 (CO)

ESI-MS

m/z = 632 (berechnet 632)

IR (THF)

ν(CO): 1915 (vs), 1789 (vs)

Elementaranalyse

berechnet: C: 39.88 % H: 3.82 %

gefunden: C: 39.80 % H: 3.94 %

Darstellung von 4-Brombiphenylethynylferrocen

Bei RT werden 200 mg (0.28 mmol) $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in 100 ml Diisopropylamin gelöst. Dazu werden unter Rühren 65 mg (0.34 mmol) CuI und 1.48 g (7.05 mmol) Ethynylferrocen gegeben. Nach 15 min und Lösung des Ethynylferrocens werden 2.55 g (7.10 mmol) 4-Brom-4'-iodbiphenyl zugegeben. Nach weiteren 24 h Rühren hat sich ein schwerlöslicher orangebrauner Feststoff gebildet.

Nach Filtration und Extraktion mit insgesamt 400 ml Hexan und darauf folgendem Entfernen des Lösungsmittels am HV erhält man das orange-braune Rohprodukt. Durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Hexan/ CH_2Cl_2 als Elutionsmittel wird nicht umgesetztes 4-Brom-4'-iodbiphenyl entfernt. Die Umkristallisation des isolierten Feststoffs erfolgt aus 5 ml CH_2Cl_2 und 1 ml Hexan. Nach 24 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wird das reine Produkt als orangebrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.32 g = 0.73 mmol = 10.2 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: 4.26 (m, 2 H, Cp_{subst} , 5 H, $\text{Cp}_{\text{unsubst}}$); 4.53 (m, 2 H, Cp_{subst});
7.46-7.58 (m, (H, Biphenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: 65.11, 68.91, 69.98, 71.43 (Fc); 85.44, 89.47 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 121.77, 123.32
(C_q , Biphenyl); 126.72, 128.51, 131.86, 131.93 (Biphenyl);
139.00, 139.35 (C_q , Biphenyl)

ESI-MS

$m/z = 442$ (berechnet 442)

Darstellung von 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen

Bei RT werden 2.15 g (6.7 mmol) Octamethylethynylferrocen, 6.60 g (20.0 mmol) 1,4-Diiodbenzol, 115 mg (0.20 mmol) Pd(dba)₂, 120 mg (0.63 mmol) CuI und 272 mg (1.04 mmol) Triphenylphosphan zusammengegeben und gleichzeitig mit 50 ml Diisopropylamin und 100 ml THF versetzt. Bei RT wird 24 h gerührt. THF wird am HV vollständig entfernt und der rotbraune Rückstand mit insgesamt 210 ml Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Hexans am HV wird das Rohprodukt durch Sublimation bei 110 °C am HV gereinigt. 1,4-Diiodbenzol sowie nicht umgesetztes Edukt wird dabei aus dem Rohproduktgemisch raussublimiert und als Rückstand in der Sublime erhält man das reine Produkt als rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 2.52 g = 4.81 mmol = 72.1 %

¹H-NMR (CDCl₃)

δ [ppm]: 1.70 (s, 3 H, CH₃); 1.75 (s, 3 H, CH₃); 1.80 (s, 3 H, CH₃); 1.91 (s, 3 H, CH₃); 3.34 (s, 1 H, Cp_{unsubst}); 7.21, 7.23 (d, 2 H, p-Phenylen); 7.64, 7.65 (d, 2 H, p-Phenylen)

¹³C-NMR (CDCl₃)

δ [ppm]: 8.86, 9.98, 10.56, 10.77 (CH₃); 71.56, 75.07, 80.85, 81.05, 81.23, 82.19 (Fc[#]); 88.26, 90.31 (C≡C); 92.29, 124.41 (C_q, p-Phenylen); 132.62, 137.39 (p-Phenylen)

Elementaranalyse

berechnet: C: 59.57 % H: 5.58 %

gefunden: C: 60.46 % H: 5.89 %

Darstellung von (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen

0.525 g (1.0 mmol) 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen werden in 150 ml Hexan gelöst und im Kältebad auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu werden 1.10 ml (1.67 mmol) *n*-BuLi, dessen Gehalt zuvor titriert wurde, langsam zugetropft. Bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird 1 h gerührt. 0.85 g (5.0 mmol) Tetrachlorsilan werden in 50 ml Hexan gelöst und auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird der Lithierungsansatz über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 20 h gerührt und dabei samt Kältebad langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt und man erhält das orangerote Rohprodukt. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Hexan kann das reine Produkt als orangeroter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 0.28 g = 0.53 mmol = 53.0 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: 1.71 (s, 3 H, CH_3); 1.77 (s, 3 H, CH_3); 1.82 (s, 3 H, CH_3); 1.94 (s, 3 H, CH_3); 3.36 (s, 1 H, $\text{Cp}_{\text{unsubst}}$); 7.59, 7.61 (d, 2 H, p-Phenylen); 7.75, 7.76 (d, 2 H, p-Phenylen)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: 8.88, 10.0, 10.58, 10.79 (CH_3); 63.74, 71.63, 80.96, 81.16, 81.59, 82.44 ($\text{Fc}^{\#}$); 82.44, 88.61 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 93.02, 105.60 (C_q , p-Phenylen); 130.76, 133.06 (p-Phenylen)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3)

δ [ppm]: -1.165 (s, SiCl_3)

Elementaranalyse

berechnet: C: 58.72 % H: 5.50 %

gefunden: C: 58.95 % H: 5.85 %

Im folgenden werden exemplarisch zu denen in *Kapitel 4* beschriebenen Synthesevarianten einige Darstellungsversuche vorgestellt. Da 4-Iodphenylethynylferrocen **110b** das in dieser Arbeit am umfangreichsten eingesetzte Edukt war, werden die verschiedenen Darstellungsvarianten einheitlich ausgehend von diesem Edukt beschrieben.

Versuch zur Darstellung von 4-(Ferrocenylethynyl)phenyltrichlorsilan (Syn-2)

Variante *Lithiierung* als Zweistufen-Reaktion

1.0 g (2.42 mmol) 4-Iodphenylethynylferrocen werden in 50 ml THF gelöst und im Kältebad auf -100 °C gekühlt. Dazu werden 1.65 ml (3.80 mmol) *n*-BuLi, dessen Gehalt zuvor titriert wurde, langsam zugetropft. Bei -100 °C wird 3 h gerührt.

4.27 g (25.14 mmol) Tetrachlorsilan werden in 100 ml THF gelöst und auf -90 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird der Lithierungsansatz über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 20 h gerührt und dabei samt Kältebad langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt. Verschiedene Umkristallisierungsversuche des orangeroten Feststoffs in Toluol und Hexan bei +4 bis -40 °C haben nicht zur Isolation des gewünschten Trichlorsilans führen können. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen ein Gemisch mehrerer Produkte, das aufgrund seiner Komplexität nicht weiter identifiziert werden konnte.

Versuch zur Darstellung von 4-(Ferrocenylethynyl)phenyltrichlorsilan (Syn-6)

Variante *Lithiierung* als Einstufen-Reaktion nach Taylor

0.25 g (0.61 mmol) 4-Iodphenylethynylferrocen und 0.12 g (0.71 mmol) Tetrachlorsilan werden in 80 ml THF gelöst und im Kältebad auf -90 °C gekühlt. Dazu werden 0.45 ml (0.69 mmol) *n*-BuLi, dessen Gehalt zuvor titriert wurde, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 20 h gerührt und dabei samt Kältebad langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt. Mit insgesamt 50 ml Hexan wird extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen

orangeroten Feststoff, in dessen NMR-Spektren lediglich die Signale des Edukts **110b** als auch des Reprotonierungsprodukts Phenylethynylferrocen **145** zu identifizieren sind. Dieser Befund konnte massenspektrometrisch mit $m/z = 286$ (für **145**) und 412 (für **110b**) belegt werden.

Versuch zur Darstellung von 4-(Ferrocenylethynyl)phenyltrichlorsilan (Syn-11)

Variante *Grignard-Reaktion* mit aktiviertem Magnesium nach Rieke

Präparation "Natrium-Sand"

69 mg (3.0 mmol) Natrium werden mit 20 ml Toluol im RotaFlow[®]-Gefäß zum Sieden erhitzt, wobei Natrium schmilzt. Durch starkes Schütteln des Gefäßes entstehen winzige Natriumkugeln, die auch nach Erkalten auf RT diesen Zustand beibehalten. Toluol wird durch 20 ml THF ersetzt.

Dazu werden 138 mg (1.45 mmol) wasserfreies Magnesiumchlorid und 60 mg (0.47 mmol) Naphthalin in 20 ml THF zugegeben. Nach 6 Tagen rühren bei RT ist eine Suspension feinst verteilten Magnesiums entstanden, die in der Form weiter eingesetzt wird.

Grignard-Reaktion

0.58 g (1.41 mmol) 4-Iodphenylethynylferrocen werden in 50 ml THF gelöst und über 15 min zu der Suspension des aktivierten Magnesiums getropft. Während des Zutropfens wird vorsichtig erwärmt und im Anschluss 20 h bei 80 °C gerührt.

Silylierung

1.05 g (6.18 mmol) Tetrachlorsilan werden in 80 ml THF gelöst und im Kältebad auf -100 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird der Grignard-Ansatz über 45 min langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 20 h gerührt und dabei samt Kältebad langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt. Verschiedene Umkristallisierungsversuche des braunroten Feststoffs in Toluol und Hexan bei +4 bis -40 °C haben nicht zur Isolation des gewünschten Trichlorsilans führen können. Die NMR-Spektren zeigen ein Gemisch mehrerer Produkte, das aufgrund seiner Komplexität nicht weiter identifiziert werden konnte.

Versuch zur Darstellung von 4-(Ferrocenylethynyl)phenyltrichlorsilan (Syn-12)

Variante *Umgrignardisierung* nach Knochel

*Präparation *i*-PrMgCl·LiCl*

1.10 g (45.3 mmol) ausgeheiztes Magnesium, mit wenigen Iodkristallen angeätzt, werden in 40 ml THF vorgelegt. 1.75 g (41.3 mmol) Lithiumchlorid werden darin gelöst. Nach lokaler Zugabe von 2 Tropfen Methyljodid und dessen sichtbarer Reaktion zum Grignard-Reagenz werden bei 50 °C 3.38 g (43.0 mmol) frisch destilliertes *i*-Propylchlorid in 40 ml THF langsam über 15 min zugetropft. Bei 60 °C wird 2 h im Wasserbad gerührt, weitere 20 h bei RT. Titration des entstandenen Grignardreagenzes *i*-PrMgCl·LiCl ergibt einen Gehalt von 36 mmol/80 ml THF (entspricht 450 mmol/l THF).

Umgrignardisierung

5.2 ml (2.34 mmol) *i*-PrMgCl·LiCl in THF werden auf -40 °C gekühlt. Dazu wird eine Lösung aus 0.81 g (1.97 mmol) 4-Iodphenylethynylferrocen in 40 ml THF über 15 min zugetropft. Es wird weitere 3,5 h bei -40 °C gerührt.

Silylierung

1.70 g (10.0 mmol) Tetrachlorsilan werden in 100 ml THF gelöst und im Kältebad auf -100 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird der Umgrignardisierungs-Ansatz über 20 min langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 20 h gerührt und dabei aus dem Kältebad langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird am HV entfernt. Mit insgesamt 90 ml Hexan wird extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen orangeroten Feststoff, der mit NMR und Massenspektrometrie ($m/z = 286$) als Phenylethynylferrocen **145** identifiziert werden konnte.

5.3 Literatur

- 1 M. D. Vukicevic, Z. R. Ratkovic, A. V. Teodorovic, G. S. Stojanovic, R. D. Vukicevic, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9001.
- 2 E. B. Merkushev, N. D. Simakhina, G. M. Kovesnikova, *Synthesis*, **1980**, 486.
- 3 a) Y. Iwase, K. Kamada, K. Ohta, K. Kondo, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1575;
b) L. Viau, O. Maury, H. Le Bozec, *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 125.
- 4 H. Schottenberger, J. Lukasser, E. Reichel, A. G. Müller, G. Steiner, H. Kopacka, K. Wurst, K. H. Ongania, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 558.
- 5 L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijsse, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- 6 H. Schottenberger, J. Polin, *Org. Synt.*, **1996**, 73, 262.
- 7 Allgemeine Arbeitsvorschrift "Vilsmeier-Formylierung", *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 8 C. Arbez-Gindre, B. R. Steele, G. A. Heropoulos, C. G. Screttas, J.-E. Communal, W. J. Blau, I. Ledoux-Rak, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1620.
- 9 C. J. Yu, Y. Chong, J. F. Kayyem, M. Gozin, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2070.
- 10 a) D. J. Peterson, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1717;
b) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 26, 215.
- 11 H. W. Yim, L. M. Tran, E. D. Dobbin, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2211.
- 12 P. Jutzi, B. Kleinebckel, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 545-546, 573.
- 13 W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Volume 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- 14 A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3396.
- 15 a) D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 433;
b) G. J. Kubas, L. S. van der Sluys, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 30.

KAPITEL 6

Zusammenfassung und Ausblick

SAMs auf Goldoberflächen stellen ein intensiv untersuchtes Feld in den Naturwissenschaften dar. Aus dem Bereich der Schwefel-haltigen Adsorbatmoleküle haben in den letzten Jahren Thiole und Dialkylsulfide besondere Aufmerksamkeit erhalten. Sie zeichnen sich durch eine grundlegend unterschiedliche Wechselwirkung mit Goldoberflächen aus. Während Thiole kovalente Bindungen unter S-H-Bindungsspaltung ausbilden, entstehen SAMs aus Dialkylsulfiden durch koordinative Wechselwirkungen des Schwefels zur Goldoberfläche. Deren Stärke ist generell schwächer als die der kovalenten Bindungen, wodurch die Stabilität der ausgebildeten Filme herabgesetzt wird. Dieses Stabilitätsdefizit kann durch die Konstruktion mehrzähliger (Chelat)liganden ausgeglichen werden. Da die durch die Oberflächenadsorption entstehenden Monolagen auch als Art "Oberflächen-Komplexe" betrachtet werden können, kommt hier der *Chelateffekt* zum Tragen. Komplexe mit mehrzähligen Liganden sind beständiger als solche mit vergleichbaren einzähligen Liganden.

Mehrzählige Dialkylsulfid-Liganden, wie beispielsweise die in *Kapitel 2* beschriebenen zwei- bis vierzähligen Liganden von Reinhoudt, können also durch einen *Oberflächen-Chelateffekt* die Stabilität der gebildeten Filme deutlich erhöhen.

In dieser Arbeit ist es gelungen, zwei neue dreizählige Schwefel-Liganden Phenyltris[(methylthio)methyl]silan **1** und Tris[(methylthio)methyl]silylbiphenyl **2** zu synthetisieren. Mit der tripodalen Architektur ihrer Ankergruppe, bestehend aus drei (Methylthio)methyl-Einheiten, ist die Vorstellung verbunden, die koordinative Wechselwirkung des sulfidischen Schwefels und somit die Stabilität der Monolagen zu erhöhen. Mit dieser Voraussetzung und einer weiterhin bestehenden Fähigkeit zur Diffusion sollte es diesen Liganden möglich sein, nach Adsorption möglichst homogene Monolagen auszubilden.

Die starren Phenyl- und Biphenyleinheiten sollen dabei durch die tripodale Molekülarchitektur in eine senkrechte Position zur Oberfläche gezwungen werden.

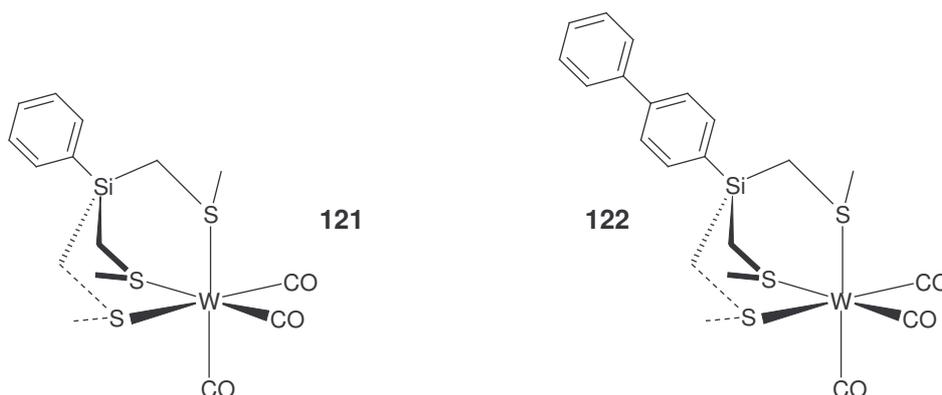


Abb. 6.2 Neue Chelatkomplexe $fac-[W(\kappa^3-1)(CO)_3]$ **121**
und $fac-[W(\kappa^3-2)(CO)_3]$ **122**

Nicht gelungen ist die Darstellung neuer ferrocenylfunktionalisierter Schwefel-Tripodliganden. Das entscheidende Problem lag dabei im vorletzten Syntheseschritt. Ausgehend von ferrocenylfunktionalisierten Halogen-Aromaten war es mit einer Ausnahme zum Ende der Arbeit nicht möglich, Trichlorsilyl-Derivate darzustellen. Die allgemeine Reaktion zeigt Abb. 6.3.

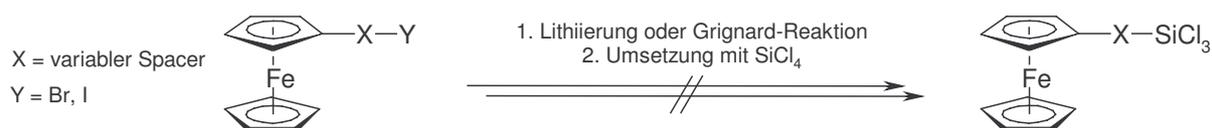


Abb. 6.3 Allgemeine Darstellung ferrocenylfunktionalisierter Trichlorsilane

Auf zwei verschiedenen Wegen wurde versucht, durch Umwandlung der Halogen-Kohlenstoff-Bindung verschiedener ferrocenylfunktionalisierter Halogen-Aromaten eine Reaktion mit Tetrachlorsilan zu erzielen. Die Varianten der *Lithierung* mit $n-BuLi$ sowie der *Grignard-Reaktion* gingen dabei der Umsetzung mit Tetrachlorsilan voraus. Erhalten wurden jedoch zum einen Kernresonanzspektren, die durch eine Vielzahl von ähnlichen Produkten gekennzeichnet waren und somit eine Identifikation einzelner Produkte unmöglich machten. Zum anderen wurden bei beiden Varianten des Halogen-Metall-Austauschs massenspektrometrisch die Produkte **143** und **144**

identifiziert, die durch Reptonierungsreaktionen am Halogen-Kohlenstoffatom entstanden sind (Abb. 6.4).



Abb. 6.4 Identifizierte Reptonierungsprodukte

Das Auftreten vieler Produkte in den Kernresonanzspektren könnte durch Konkurrenzreaktionen des *n*-BuLi an den Cp-Ringen der Ferrocenyl-Gruppe erklärt werden, die Ursache der Reptonierungsreaktionen blieb jedoch lange unklar. Erst gegen Ende der Laborarbeit brachte ein Artikel von Taylor et al. von 1975 etwas Aufklärung. Dort wurden Reptonierungen lithierter Aromatenspezies mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln beschrieben. Diese Reaktionen konnten durch ähnliche Beobachtungen von Eaborn et al. sowie M. Lujan gestützt werden. Taylor et al. haben in ihrer Veröffentlichung gleichzeitig den Lösungsvorschlag präsentiert, die zweistufige Lithierungsreaktion umzuwandeln und beide Reaktionspartner vor Einsatz des *n*-BuLi vorzulegen. Diese Variation stellt im Falle des von ihnen eingesetzten Me₃SiCl als Kupplungsreagenz eine erfolgreiche Vorgehensweise dar, ist jedoch für SiCl₄, wie durch umfangreiche Syntheseveruche in dieser Arbeit bewiesen, aufgrund dessen Nebenreaktionen mit *n*-BuLi ungeeignet.

Von Knochel wurde in der neueren Literatur eine Modifizierung der Grignard-Reaktion beschrieben, mit deren Hilfe ansonsten schwer zugängliche Alkyl-/Arylhalogenide weiteren Reaktionsschritte zugänglich gemacht werden können. Allerdings wurden auch hier die beschriebenen Reptonierungsreaktionen, ausgehend von den intermediär gebildeten Grignard-Reagenzien, beobachtet.

Durch Variation der Spacer-Einheiten sowie der Cyclopentadienyl-Ringe des Ferrocens in octamethyl-substituierte Derivate sollte eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften erreicht werden, durch die dieser Syntheseschritt ermöglicht wird.

Im Zuge der Bestrebungen, modifizierte Edukte zu erhalten, konnten die zwei neuen Verbindungen 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127** und 4-Brombiphenylethynylferrocen **125** synthetisiert werden (Abb. 6.5).

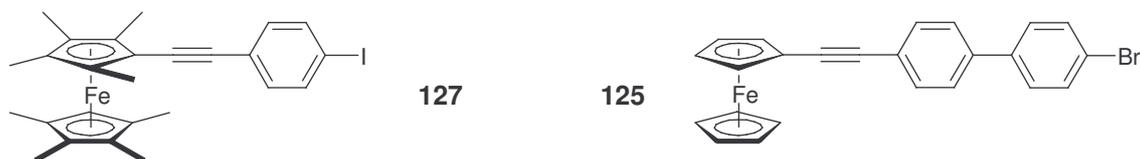


Abb. 6.5 Neue Verbindungen 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127** und 4-Brombiphenylethynylferrocen **125**

Ausgehend von 4-Iodphenylethinyloctamethylferrocen **127** konnten im weiteren Verlauf die beschriebenen Schwierigkeiten bei der Bildung des ferrocenylfunktionalisierten Trichlorsilyl-Derivats überwunden werden. In guter Ausbeute wurde (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145** (Abb. 6.6) erhalten und mittels Kernresonanzspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Diese geglückte Umsetzung ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass während des Lithierungsschrittes mit *n*-BuLi Konkurrenzreaktionen an den Cp-Ringen der Ferrocenyl-Gruppe durch die Substitution mit Methyl-Gruppen vermieden werden konnten.

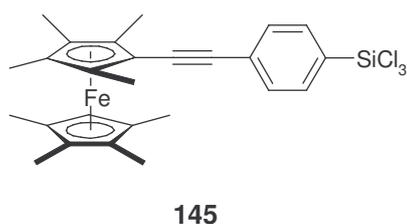


Abb. 6.6 (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145**

Aufgrund bislang ungeklärter Ursachen hat die weitere Umsetzung mit (Methylthio)methylithium nicht zum gewünschten ferrocenylfunktionalisierten Tripodliganden geführt.

Darüber hinaus konnten im Rahmen der interdisziplinären Kooperation mit der Arbeitsgruppe "Experimentalphysik I" des Instituts für Physik der Universität Kassel, unter Leitung von Herrn Prof. F. Träger, wertvolle Erkenntnisse bzgl. der gebildeten Monolagen auf Gold-Substraten erhalten werden.

Die Liganden **1** und **2** bilden SAMs demnach im Verlauf eines zweistufigen Prozesses. Im ersten Schritt findet aus der Lösung heraus eine Physisorption zufällig orientierter Moleküle an die Oberfläche statt. Erst im zweiten Schritt richten sich die Moleküle aus, sodass die Schwefelatome der drei Thioether-Einheiten in tripodaler Anordnung an die Oberfläche chemisorbieren. Die aromatischen Gruppen zeigen dabei senkrecht nach oben.

Nur der erste Schritt ist konzentrationsabhängig. Der zweite Schritt ist lediglich abhängig von den Ordnungsprozessen der bereits adsorbierten Moleküle. Dabei entsteht eine geordnete Struktur, die durch STM-Aufnahmen bestätigt wurde.

Diese Ergebnisse entsprechen den theoretischen Überlegungen sowie den Informationen, die aus den Strukturuntersuchungen der Wolfram-Komplexe **121** und **122** gewonnen wurden.

Unterstützt wird dieses Modell durch die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen. Eine Sättigung des Messsignals tritt dort im Vergleich zum SHG-Signal deutlich früher auf, was vor dem Hintergrund, dass die Ellipsometrie lediglich spezifisch auf den Bedeckungsgrad, nicht jedoch die Ordnung bzw. Orientierung der Adsorbatmoleküle reagiert, schlüssig mit den SHG-Ergebnissen in Einklang gebracht werden kann.

HRXPS-Messungen von PD Dr. M. Zharnikov haben drei verschiedene Bindungsformen für den Thioether-Schwefel der Liganden **1** und **2** offenbart, koordinativ gebundener Schwefel, der auf sulfidische Koordination zurückzuführen ist sowie zwei Thiolat-typische Interaktionen, die sich in der Hybridisierung des Schwefels unterscheiden. Diese Beobachtungen stehen mit literaturbekannten Erkenntnissen hinsichtlich SAMs auf Thioether-Basis im Einklang.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich das dieser Arbeit zugrundeliegende Strukturkonzept im Prinzip bewährt hat und wohlgeordnete SAMs neuer Liganden auf Gold-Substraten untersucht und charakterisiert werden konnten. Wesentliche Erkenntnisse über die Prozesse während der Filmbildung helfen, diese Grenzflächensysteme besser zu verstehen.

Wenn es gelingt, terminale Funktionseinheiten ins Molekül zu integrieren, ist dieses Konzept geeignet, geordnete funktionale Monolagen zu erzeugen.

Dabei scheint der Einsatz octamethyl-substituierter Ferrocenyl-Derivate aufgrund der Vermeidung von Lithierungsreaktionen an den Cp-Ringen der Ferrocenyl-Gruppe eine sehr gute Grundlage darzustellen, zu redoxfunktionalisierten Schwefel-Tripodliganden zu gelangen. Mit der Darstellung von (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocen **145** ist es gelungen, die in *Kapitel 3* beschriebenen Probleme bei der Darstellung ferrocenylfunktionalisierter Trichlorsilyl-Derivate zu lösen.

Ein weiterer Weg der Darstellung ferrocenylfunktionalisierter Schwefel-Tripodliganden besteht möglicherweise darin, die Trichlorsilyl-Gruppe durch eine Trimethoxysilyl-Gruppe zu ersetzen. Durch Reaktion von Ethinylferrocen mit halogenfunktionalisierten Trimethoxysilylbenzolen würde man den in dieser Arbeit ausführlich beschriebenen Schritt der direkten Einführung des Siliciums umgehen können. In der Substitution der Methoxy-Gruppen gegen drei (Methylthio)methyl-Gruppen bestünde der finale Syntheseschritt. Die Einbeziehung quecksilberorganischer Ausgangsverbindungen stellt einen weiteren, deutlich abweichenden Syntheseweg dar. Dabei könnte man zu ferrocenylfunktionalisierten Halogen-Derivaten ohne Acetylen-Einheit im Spacer gelangen. Die dahinterstehende Taktik entspricht derselben, die in dieser Arbeit zu den neuen Verbindungen **127** und **125** geführt hat. Durch Veränderung der elektronischen Verhältnisse sollen bessere Voraussetzungen für die Bildung der Trichlorsilyl-Derivate erzielt werden.

Durch Einbau von Zinn statt Silicium als Verzweigungsatom können ebenfalls andere Synthesewege beschrritten werden.

Wenn auch die Darstellung ferrocenylfunktionalisierter Schwefel-Tripodliganden im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen ist, so scheint es, insbesondere auf Basis des (Trichlorsilylphenyl)ethinyloctamethylferrocens **145**, durchaus möglich, erfolgreich neue ferrocenylfunktionalisierte Schwefel-Tripodliganden darzustellen.

ANHANG

Kristallstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten von *fac*-[W(κ^3 -1)(CO)₃] **121** und *fac*-[W(κ^3 -2)(CO)₃] **122** sind publiziert in:

T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton Trans.*, **2006**, DOI: 10.1039/b515727g

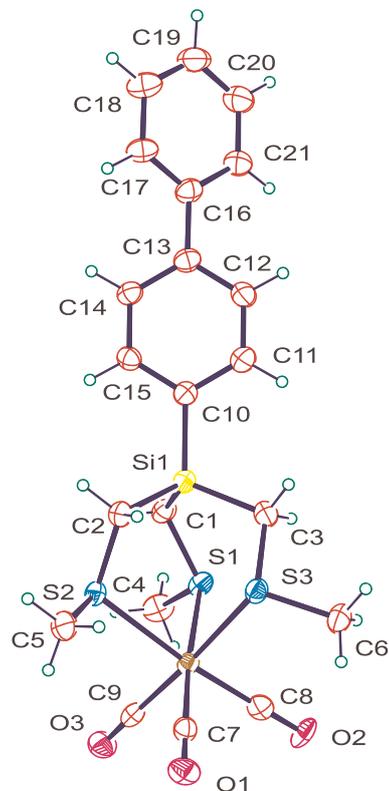
Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten der Strukturen können unter Angabe der Verbindungsnamen, der Summenformel und der Zellparameter bei der Cambridge Crystallographic Database unter der Nr. CCDC 269773 für *fac*-[W(κ^3 -1)(CO)₃] und 269774 für *fac*-[W(κ^3 -2)(CO)₃] angefordert werden.

$F(000)$	2160
Crystal size	0.254 x 0.245 x 0.108 mm
Theta range for data collection	1.60 to 25.50°
Index ranges	-15<=h<=15, -28<=k<=28, -15<=l<=15
Reflections collected	26213
Independent reflections	7152 [$R(\text{int}) = 0.0435$]
Reflections observed	5825
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.5887 and 0.3488
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7152 / 0 / 416
Goodness-of-fit on F^2	0.913
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0193$, $wR2 = 0.0382$
R indices (all data)	$R1 = 0.0283$, $wR2 = 0.0395$
Extinction coefficient	0.00066(2)
Largest diff. peak and hole	0.519 and -0.705 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 2: Lageparameter ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für i0034. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5150 (3)	6924 (1)	6582 (3)	36 (1)
C(2)	5280 (3)	5676 (1)	7076 (3)	41 (1)
C(3)	3134 (3)	6220 (1)	6087 (3)	36 (1)
C(4)	5542 (4)	7721 (1)	8232 (4)	54 (1)
C(5)	5937 (3)	5391 (2)	9233 (3)	51 (1)
C(6)	1574 (3)	6564 (2)	7118 (4)	46 (1)
C(7)	4759 (3)	6045 (1)	4735 (3)	36 (1)
C(8)	5761 (3)	5955 (2)	4593 (4)	52 (1)
C(9)	5936 (4)	5832 (2)	3585 (4)	63 (1)
C(10)	5088 (4)	5788 (2)	2705 (4)	61 (1)
C(11)	4098 (4)	5872 (2)	2824 (4)	58 (1)
C(12)	3930 (3)	5999 (1)	3823 (3)	44 (1)
C(13)	5233 (3)	6532 (1)	10268 (3)	37 (1)
C(14)	3609 (3)	7239 (1)	9359 (3)	36 (1)
C(15)	3249 (3)	6105 (1)	9605 (3)	35 (1)
C(16)	1160 (3)	4559 (1)	9210 (3)	35 (1)
C(17)	1726 (3)	3330 (1)	9879 (3)	35 (1)

C (18)	-509 (3)	3753 (1)	9599 (3)	37 (1)
C (19)	1427 (4)	4928 (2)	7233 (4)	54 (1)
C (20)	2211 (3)	2510 (1)	8521 (3)	43 (1)
C (21)	-1875 (3)	3123 (2)	8057 (3)	49 (1)
C (22)	1154 (2)	4153 (1)	11508 (3)	32 (1)
C (23)	1572 (3)	4670 (1)	11922 (3)	40 (1)
C (24)	1710 (3)	4801 (2)	13005 (3)	52 (1)
C (25)	1442 (3)	4419 (2)	13704 (3)	52 (1)
C (26)	1026 (3)	3902 (2)	13317 (3)	49 (1)
C (27)	887 (3)	3776 (2)	12231 (3)	42 (1)
C (28)	1388 (3)	3336 (1)	6272 (3)	42 (1)
C (29)	-342 (3)	4008 (1)	5869 (3)	39 (1)
C (30)	-408 (3)	2877 (2)	6318 (3)	40 (1)
O (1)	5891 (2)	6540 (1)	11067 (2)	52 (1)
O (2)	3285 (2)	7659 (1)	9612 (2)	52 (1)
O (3)	2724 (2)	5829 (1)	10028 (2)	50 (1)
O (4)	1999 (2)	3204 (1)	5778 (2)	61 (1)
O (5)	-749 (2)	4293 (1)	5152 (2)	54 (1)
O (6)	-820 (2)	2485 (1)	5847 (3)	64 (1)
Si (1)	4562 (1)	6220 (1)	6092 (1)	31 (1)
Si (2)	897 (1)	3955 (1)	10054 (1)	30 (1)
S (1)	5535 (1)	6972 (1)	8032 (1)	32 (1)
S (2)	4768 (1)	5609 (1)	8266 (1)	33 (1)
S (3)	2915 (1)	6704 (1)	7098 (1)	32 (1)
S (4)	1553 (1)	4299 (1)	8036 (1)	34 (1)
S (5)	1103 (1)	2907 (1)	8714 (1)	32 (1)
S (6)	-1035 (1)	3733 (1)	8140 (1)	33 (1)
W (1)	4164 (1)	6538 (1)	8916 (1)	29 (1)
W (2)	352 (1)	3523 (1)	7065 (1)	31 (1)

I. Kristallstrukturdaten von *fac*-[W(κ^3 -2)(CO)₃]**Tabelle 1: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter für i0045**

Identification code	i0045	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₅ O _{3.50} S ₃ Si W	
Formula weight	665.55	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	a = 9.8433(4) Å	alpha = 90°
	b = 41.729(2) Å	beta = 91.271(3)°
	c = 13.1267(5) Å	gamma = 90°
Volume	5390.4(4) Å ³	
Z	8	

Density (calculated)	1.640 g/cm ³
Absorption coefficient	4.586 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2616
Theta range for data collection	1.63 to 25.00 deg.
Index ranges	-11<= <i>h</i> <=11, -49<= <i>k</i> <=49, -15<= <i>l</i> <=15
Reflections collected	45135
Independent reflections	9369 [R(int) = 0.0803]
Reflections observed	6676
Absorption correction	Numerical
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9369 / 0 / 579
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.972
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0413, <i>wR</i> 2 = 0.0892
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0652, <i>wR</i> 2 = 0.0958
Extinction coefficient	0.00071(6)
Largest diff. peak and hole	0.962 and -1.310 e*Å ⁻³

Tabelle 2: Lageparameter (x 10⁴) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für i0045. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6969(7)	2263(2)	4425(5)	48(2)
C(2)	9566(7)	2038(2)	3479(5)	45(2)
C(3)	8827(8)	1801(2)	5649(6)	53(2)
C(4)	6527(8)	2880(2)	5221(7)	65(2)
C(5)	11709(8)	2461(2)	3283(6)	59(2)
C(6)	10690(9)	1942(2)	7234(6)	64(2)
C(7)	11916(8)	2713(2)	5774(5)	47(2)
C(8)	9772(7)	2734(2)	7047(6)	48(2)
C(9)	9691(7)	3090(2)	5271(5)	43(2)
C(10)	7212(8)	1550(2)	3749(5)	47(2)
C(11)	6849(9)	1284(2)	4354(6)	63(2)
C(12)	6109(9)	1031(2)	3938(6)	62(2)
C(13)	5706(7)	1028(2)	2904(6)	49(2)
C(14)	6071(7)	1290(2)	2295(6)	47(2)
C(15)	6809(7)	1546(2)	2710(5)	44(2)
C(16)	4904(8)	756(2)	2477(6)	52(2)
C(17)	5094(8)	638(2)	1478(6)	54(2)

C (18)	4379 (9)	379 (2)	1088 (7)	68 (2)
C (19)	3410 (10)	232 (2)	1688 (7)	75 (3)
C (20)	3162 (10)	352 (2)	2666 (8)	74 (3)
C (21)	3902 (9)	604 (2)	3077 (7)	61 (2)
C (22)	4388 (8)	3601 (2)	5770 (6)	53 (2)
C (23)	4518 (9)	4298 (2)	6629 (6)	60 (2)
C (24)	6901 (8)	4006 (2)	5435 (6)	58 (2)
C (25)	2674 (10)	3439 (2)	4096 (7)	72 (3)
C (26)	3144 (8)	4833 (2)	5788 (7)	57 (2)
C (27)	7558 (10)	4237 (3)	3492 (8)	88 (3)
C (28)	4352 (8)	4630 (2)	3056 (6)	55 (2)
C (29)	3737 (14)	4032 (3)	2559 (9)	59 (3)
C (29F)	4500 (30)	4049 (8)	2410 (20)	60 (8)
C (30)	2048 (12)	4368 (3)	3703 (9)	51 (3)
C (30F)	2240 (30)	4219 (8)	3350 (20)	56 (7)
C (31)	6313 (7)	3770 (2)	7611 (5)	45 (2)
C (32)	5819 (8)	3860 (2)	8592 (5)	51 (2)
C (33)	6479 (8)	3758 (2)	9491 (6)	52 (2)
C (34)	7629 (8)	3562 (2)	9468 (5)	46 (2)
C (35)	8090 (8)	3463 (2)	8509 (5)	48 (2)
C (36)	7459 (8)	3568 (2)	7610 (6)	49 (2)
C (37)	8346 (8)	3456 (2)	10439 (5)	52 (2)
C (38)	8588 (11)	3665 (2)	11246 (7)	81 (3)
C (39)	9242 (14)	3557 (3)	12154 (8)	105 (4)
C (40)	9644 (10)	3242 (2)	12243 (7)	72 (3)
C (41)	9455 (8)	3033 (2)	11440 (6)	58 (2)
C (42)	8799 (7)	3136 (2)	10540 (6)	50 (2)
C (46)	6641 (19)	4646 (4)	10504 (11)	133 (6)
C (47)	7000 (30)	4994 (4)	10637 (18)	178 (9)
C (48)	9020 (20)	4688 (5)	11139 (14)	160 (8)
C (49)	8300 (30)	4996 (6)	11230 (20)	224 (14)
O (1)	13064 (5)	2769 (1)	5907 (4)	60 (2)
O (2)	9648 (5)	2793 (2)	7925 (3)	59 (2)
O (3)	9493 (6)	3365 (1)	5105 (4)	62 (2)
O (4)	4552 (7)	4867 (2)	2561 (4)	71 (2)
O (5)	3642 (11)	3910 (3)	1713 (8)	89 (3)
O (5F)	4640 (20)	3965 (5)	1545 (15)	63 (5)
O (6)	871 (10)	4440 (2)	3625 (7)	76 (2)
O (6F)	1020 (30)	4255 (7)	3160 (20)	89 (7)
O (7)	7920 (16)	4481 (3)	10816 (9)	158 (4)
Si (1)	8134 (2)	1903 (1)	4319 (1)	45 (1)
Si (2)	5535 (2)	3917 (1)	6384 (2)	45 (1)
S (1)	7461 (2)	2514 (1)	5508 (1)	46 (1)
S (2)	9994 (2)	2462 (1)	3693 (1)	43 (1)
S (3)	10355 (2)	2028 (1)	5899 (1)	44 (1)
S (4)	3107 (3)	3776 (1)	4940 (2)	45 (1)
S (4F)	4198 (7)	3636 (2)	4420 (5)	50 (2)
S (5)	4462 (3)	4552 (1)	5519 (2)	41 (1)
S (5F)	3456 (7)	4375 (2)	5549 (5)	47 (2)
S (6)	6277 (3)	4008 (1)	4114 (2)	48 (1)
W (1)	9980 (1)	2631 (1)	5596 (1)	38 (1)
W (2)	3969 (1)	4241 (1)	3823 (1)	48 (1)

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.