





# **Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen**

## **Dissertation**

zu Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Johann Wolfgang Goethe -Universität  
in Frankfurt am Main

von

**Björn Schüpbach**

aus Perleberg

Frankfurt 2011







Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der  
Johann Wolfgang Goethe - Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

Gutachter : (1) Prof. Dr. Andreas Terfort  
(2) Prof. Dr. Matthias Wagner

Datum der Disputation :









# Danksagung

Diese Arbeit konnte nur dank der tatkräftigen Unterstützung vieler Menschen entstehen.

Als erstes möchte ich meiner Frau Dörte danken. Ohne ihre Liebe, ihr Vertrauen, ihre Hilfe in vielerlei Hinsicht, und ihre bemerkenswerte Geduld wären mir die letzten Jahre unendlich schwer gefallen. Trotz ihrer Aversion gegen das Führen einer Wochenendehe, hat sie meine Entscheidung mitgetragen, nach Marburg und Frankfurt zu ziehen.

Mein nächster Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder Martin. Danke dass ihr mich stets ermutigt und unterstützt habt.

Meinem Chef, Prof. Dr. Andreas Terfort, möchte ich für die fast unendliche Freiheit bei der Bearbeitung der Projekte, dem damit verbundenen Vertrauen, der stets vorhandenen Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken.

Den anderen (ehemaligen) Mitgliedern der Gruppe, Björn Zeysing, Kevin Raiber, Jan Müller, Birte Jürgens, Tobias Winkler, Nino Papukashvili, Heidi Thomas, Simone Krakert, Christian Fowelin, Kathrin Barbe, John Dauselt, Frederick Farr, Robert Heide, Konstantin Grenader, Britta Kämpken, Jin-Liang Zhuang, Sangeetha Pethuraj, Nuri Cenap Abacilar, Claudia Rittmeyer, Doris Ceglarek Alexander Reimann und Martin Kind danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ich danke auch dem guten Geist der Gruppe, Frau Hannelore Bovermann Naumann, für ihre tatkräftige (und sehr kompetente) Unterstützung in organisatorischen Dingen.

Meinen Praktikanten und Bachelorstudenten Swetlana Hildt, Alexander Buschke, Sascha Ehlert, Bernhard Bugenhagen, Ole Dethloff, Christina Müller, Christian Brandl, Agnes Patton, Sascha Arnold, Sarah Konzuch, Sven De Causmaecker, Alexander Nödling, Annemarie Schreeb, Sören Rösel, Andreas Reitz, Laura Silies, Adrian Anthes, Christian Kühn, Felix Ungeheuer, Steffen Pospiech und Juliette Halli danke ich für die tatkräftige Hilfe im Labor.

Vielen Dank an die Service-Einrichtungen (NMR, MS, CHN) in allen drei Städten.

Während meiner Arbeit habe ich die Hilfe zahlreicher Handwerker in Anspruch genommen. Aus diesem Grund danke ich dem Team um Frau Zeise aus Hamburg für den Bau der Gradientensublime. Danken möchte ich auch den Handwerkern aus der feinmechanischen Werkstatt in Marburg, sowie dem Team um Herrn Müller in

Frankfurt. Im gleichen Atemzug möchte ich mich sehr herzlich bei den Glasbläsern an allen drei Universitäten bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich unseren zahlreichen Kooperationspartnern danken, die unermüdlich und äußerst erfolgreich mit den von mir synthetisierten Molekülen weitergearbeitet haben. Dadurch haben sie einen nicht zu unterschätzenden Anteil am Erfolg dieser Arbeit.





The most exciting phrase to hear in science,  
the one that heralds the most discoveries,  
is not "Eureka!" but "That's funny..."

Isaac Asimov, 1920-1992









# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Selbstanordnende Monoschichten	7
2.1.1	SAMs von Thiolaten auf Goldoberflächen	8
2.2	Poröse metallorganische Netzwerke (MOFs)	14
2.2.1	Selektive Abscheidung von MOFs auf Oberflächen	17
2.3	Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen	20
2.3.1	Ellipsometrie	20
2.3.2	Kontaktwinkelmessungen	24
2.3.3	Oberflächen-Infrarotspektroskopie (IRRAS)	28
2.3.4	Weitere Methoden zur Charakterisierung von SAMs	34
3	Bearbeitete Projekte	42
3.1	Aufbau einer Anlage zur Gradientensublimation	42
3.1.1	Motivation	42
3.1.2	Beschreibung der Anlage	45
3.1.3	Verwendung der Anlage	48
3.2	Darstellung von Perfluorterphenylalkanthiolen	50
3.2.1	Veröffentlichungen zum Projekt	50
3.2.2	Motivation	50
3.2.3	Ziele des Projekts	52
3.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	53
3.3	Darstellung von nitrilterminierten Oligophenylalkanthiolen	64
3.3.1	Veröffentlichungen zum Projekt	64
3.3.2	Motivation	64
3.3.3	Ziele des Projekts	65
3.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	67
3.4	Entwicklung eines universellen Baukastensystems zur Darstellung funktionalisierter Oligophenylalkanthiole	79
3.4.1	Veröffentlichungen zum Projekt	79
3.4.2	Motivation	80
3.4.3	Ziele des Projektes	82

3.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	83
3.5	Darstellung von Triptycenthiolen	106
3.5.1	Motivation	106
3.5.2	Ziele des Projektes	109
3.5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	110
3.6	Darstellung von Hexadecanselenol	133
3.6.1	Veröffentlichung zum Projekt	133
3.6.2	Motivation	133
3.6.3	Aufgabenstellung	136
3.6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
3.7	Präparate für diverse Kleinprojekte	138
3.7.1	Darstellung von 1-Adamantanselenol <b>87</b>	138
3.7.2	Darstellung des Selenanalogons des Triptycenmethanthiols	140
3.7.3	Darstellung von Tricyclohexylsilanselenol <b>92</b>	142
4	Experimenteller Teil	146
4.1	Analytik	146
4.1.1	NMR-Spektroskopie	146
4.1.2	Schmelzpunktbestimmung	146
4.1.3	IR-Spektrometrie	146
4.1.4	GC-MS-Analysen	146
4.1.5	Massenspektrometrie	147
4.2	Lösungsmittel	147
4.3	Synthesen	148
4.3.1	Biphenylmethanthiol <b>36</b>	148
4.3.2	4-Bromphenylselenol <b>37</b>	149
4.3.3	4-(Bromphenylselanyl)triisopropylsilan <b>38</b>	149
4.3.4	Bis-(4'-methylbiphenyl)diselenid <b>40</b>	150
4.3.5	2-Diazoniumphenylcarboxylat	151
4.3.6	10-Formylanthryl-9-carbonsäureethylester <b>65</b>	151
4.3.7	10-(Hydroxymethyl)anthryl-9-carbonsäureethylester <b>66</b>	152
4.3.8	10-(Benzoylthiomethyl)anthryl-9-carbonsäureethylester <b>67</b>	153
4.3.9	10-(Benzoylthiomethyl)triptycen-9-carbonsäureethylester <b>68</b>	154
4.3.10	10-(Mercaptomethyl)triptycen-9-carbonsäureethylester <b>69</b>	155
4.3.11	10-(Mercaptomethyl)triptycen-9-carbonsäure <b>70</b>	156

4.3.12	1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol <b>71</b> und 1-Brom-2-(1-phenyl- vinyl)benzol <b>72</b>	157
4.3.13	Umwandlung von 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol <b>71</b> in 1-Brom-2-(1-phenylvinyl)benzol <b>72</b>	158
4.3.14	1-Brom-2-(1-phenylethyl)benzol <b>73</b>	158
4.3.15	(4-Pyridyl)(2-(1-phenylethyl)phenyl)methanon <b>74</b>	159
4.3.16	4-(10-Methylantracen-9-yl)pyridin <b>75</b>	160
4.3.17	(4-Bromphenyl)(2-(1-phenylethyl)phenyl)methanon <b>77</b>	160
4.3.18	9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen <b>78</b>	161
4.3.19	9-(4-Bromphenyl)-10-(brommethyl)anthracen <b>79</b>	162
4.3.20	S-(10-(4-Bromphenyl)anthryl-9-yl)methylthiobenzoat <b>80</b>	163
4.3.21	S-(10-(4-Bromphenyl)tritypcen-9-yl)methylthiobenzoat <b>81</b>	164
4.3.22	(10-(4-Bromphenyl)tritypcen-9-yl)methanthiol <b>82</b>	165
4.3.23	((4-Bromphenyl)tritypcenyl)methylthiotriisopropylsilan <b>83</b>	166
4.3.24	((4-Pyridylphenyl)tritypcenyl)methylthio)triisopropylsilan <b>84</b>	166
4.3.25	((4-Pyridylphenyl)tritypcenyl)methanthiol <b>85</b>	167
4.3.26	Hexadecanselenol <b>86</b>	168
4.3.27	1-Adamantanselenol <b>87</b>	169
4.3.28	9-Anthrylmethylselenocyanat <b>88</b>	170
4.3.29	9-Triptycenylmethylselenocyanat <b>89</b>	171
4.3.30	Bis-(tritypcenylmethyl)diselenid <b>90</b>	172
4.3.31	9-Triptycenylmethylselenoacetat <b>91</b>	172
4.3.32	Tricyclohexylsilylselenol <b>92</b>	173
4.4	Präparation und Charakterisierung von SAMs	174
4.4.1	Präparation von SAMs	174
4.4.2	Kontaktwinkelmessungen und Ellipsometrie	174
4.4.3	IRRA-Spektroskopie	175
4.4.4	Abscheidung von Kupferacetat auf SAMs	175
5	Zusammenfassung	177
6	Literatur	183



# 1 Einleitung

Oberflächen und Phasengrenzen spielen in Natur und Technik eine immense Rolle. Viele Stoffwechselfvorgänge in lebenden Organismen finden an Zellmembranen, also an Grenzflächen, statt. Beispielsweise erfolgt die Synthese von ATP während der Zellatmung mit Hilfe von auf der Zellmembran verankerten Enzymen, den ATP-Synthasen.<sup>1,2</sup> Die Leitung von Impulsen in Nervenzellen<sup>3</sup> erfolgt ebenso an Membranen wie auch die spezifische Erkennung von Botenstoffen. Schätzungen zufolge sind etwa 50% aller potentiellen *Targets* für Arzneistoffe Membranproteine. Trotzdem ist die strukturelle Charakterisierung solcher Proteine bei weitem nicht so häufig durchgeführt worden, wie dies bei löslichen Proteinen der Fall ist.<sup>4-6</sup> Diese Tatsache spiegelt die Schwierigkeiten wieder, die auftreten, wenn Proteine nur in Gegenwart einer Grenzfläche ihre biologische Aktivität zeigen. Ohne ein tiefgreifendes Verständnis der Physik und der Chemie an Grenzflächen können somit auch viele fundamentale Lebensprozesse nicht verstanden werden.

Grenzflächen spielen in der Biologie und der Medizin auch in einer anderen Weise eine Rolle, nämlich bei der Adsorption von Proteinen,<sup>7,8</sup> Zellen oder Bakterien<sup>9</sup> an Festkörperoberflächen. So sind Bakterien in der Lage, ihre planktonische Lebensweise aufzugeben und auf Oberflächen Kolonien zu bilden.<sup>10</sup> Durch diese so genannten Biofilme können im Bereich der Medizin schwerwiegende Komplikationen entstehen, da Bakterien, die in solchen Biofilmen leben, nur bedingt sensibel gegen Antibiotika oder Antikörper sind.

Neben den medizinischen Komplikationen, die von Biofilmen verursacht werden, entsteht dadurch so auch ein hoher volkswirtschaftlicher Schaden. Ein tieferes Verständnis der Chemie von Oberflächen würde hier ermöglichen, geeignete Gegenmaßnahmen zu ergreifen, bevor es überhaupt zur Bildung von Biofilmen kommen kann.<sup>11-15</sup>

Eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen Oberflächen in großtechnischen Prozessen. Viele Verfahren in der chemischen Industrie verwenden heterogene Katalysatoren, das heißt, die Reaktionen laufen an der Oberfläche eines Feststoffes ab. Das prominenteste Beispiel für so einen Prozess ist sicher die Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren.<sup>16,17</sup> Obwohl es im Falle der Ammoniaksynthese gelungen ist, den Reaktionsmechanismus weitestgehend

aufzuklären, sind viele Verfahren der heterogenen Katalyse nach wie vor nicht in allen Aspekten verstanden. Aus diesem Grund folgt die Suche nach neuen Katalysatoren nach wie vor oft dem Prinzip von Versuch und Irrtum. Die Wichtigkeit der Erforschung heterogen-katalytischer Verfahren wurde nicht zuletzt durch die Verleihung des Nobelpreises an Gerhardt Ertl im Jahre 2008 unterstrichen.

Diese Aufzählung zeigt nur wenige Beispiele für die Wichtigkeit von Grenzflächen und ließe sich sicher noch lange fortsetzen. Dabei ist auch ersichtlich, dass viele Bereiche dieses Themas noch nicht hinreichend erforscht sind.

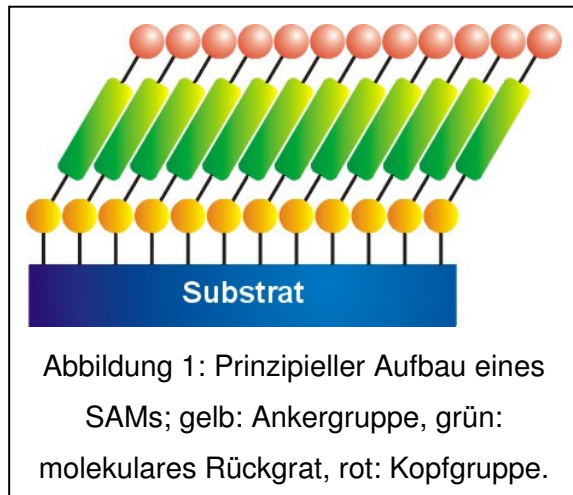
Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung von Grenzflächen ist deren Veränderlichkeit. Grenzflächen sind keine statischen Gebilde, sondern verändern sich unter dem Einfluss der umgebenden Medien,<sup>18</sup> was die Ermittlung von Ursache und Wirkung erschwert. Wenn es jedoch gelänge, Oberflächen herzustellen, die in einer bekannten und reproduzierbaren Weise funktionalisiert sind, wären Modellsysteme mit einer überschaubaren Anzahl von Variablen verfügbar. Damit könnten Oberflächenprozesse in einer Art Modellumgebung studiert und nachvollzogen werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Selbstanordnende Monoschichten

Ein im Laufe der vergangenen zwei Jahrzehnte etabliertes Verfahren zur Modifikation



und gezielten Funktionalisierung von Oberflächen nutzt die spontane Anbindung und Selbstorganisation geeigneter Moleküle an Festkörperoberflächen. Die dabei auf der Oberfläche gebildeten Molekülmonolagen sind oft hoch geordnet und werden als selbstanordnende Monoschichten oder SAMs bezeichnet. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines SAMs gezeigt.

Um stabile Schichten ausbilden zu können, müssen die Moleküle mit einer geeigneten Funktionalität versehen sein, die für eine feste, in der Regel kovalente Anbindung an die Oberfläche sorgt. Diese Funktionalität wird als Ankergruppe bezeichnet.

Die Ankergruppe muss an das jeweilige Substrat angepasst sein. Nachfolgend sind einige mögliche Kombinationen aus Ankergruppe und Substrat genannt, die in der Literatur beschrieben worden sind: Alkene auf hydridterminierten Siliciumoberflächen,<sup>19</sup> Phosphonate auf Stahl,<sup>20,21</sup> Chlorsilane auf Glas oder Siliziumdioxid<sup>19</sup> und Thiole auf Gold.<sup>22-25</sup>

Zusätzlich zur kovalenten Anbindung kommt es in SAMs zu einer lateralen Stabilisierung der Schicht durch nichtkovalente Wechselwirkungen wie der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen. Die lateralen Wechselwirkungen werden von einem molekularen Rückgrat erzeugt, das kovalent an die Ankergruppe gebunden ist. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um eine lange Alkylkette. Damit die lateralen Wechselwirkungen stark genug sind, sind Moleküle, die SAMs bilden können, in aller Regel stäbchenförmig.

Neben der Ankergruppe und dem molekularen Rückgrat enthalten die Moleküle, die den SAM bilden, eine funktionelle Kopfgruppe. Dabei kommt jede funktionelle Gruppe in Frage, die mit der Ankergruppe oder dem Substrat kompatibel ist. Die Kopfgruppe des SAMs bestimmt sowohl dessen makroskopische Oberflächeneigenschaften als auch seine chemische Reaktivität.

### 2.1.1 SAMs von Thiolaten auf Goldoberflächen

Bisher wurden SAMs von Thiolaten auf Gold mit Abstand am besten untersucht. Dies liegt darin begründet, dass sowohl das Substrat als auch die erhaltenen Schichten einzigartige Vorteile besitzen. Zunächst lassen sich Goldoberflächen verhältnismäßig leicht und reproduzierbar präparieren. Dies erfolgt in der Regel durch Aufdampfen des Goldes im Hochvakuum auf einen geeigneten Träger. Meistens werden Siliciumwafer oder Glas (Mikroskopieobjektträger) als Träger verwendet. Wenn sehr glatte Goldoberflächen benötigt werden, kann das Aufdampfen auch auf Glimmer (einem Schichtsilikat) erfolgen. Beim Aufdampfen kann die Dicke der Goldschicht sehr exakt eingestellt werden.

Weil Gold an der Luft inert ist, sind auf diese Weise hergestellte Goldsubstrate problemlos längere Zeit an der Luft lagerbar. Während Gold mit Sauerstoff und Feuchtigkeit nicht reagiert, besitzt Gold eine ausgeprägte Affinität gegenüber bestimmten Schwefelverbindungen. Die Inertheit des Goldes an der Luft ermöglicht es daher, auf aufwändige Apparaturen zur Abscheidung von zum Beispiel Thiolen zu verzichten. Es genügt, das Goldsubstrat in eine Lösung des Thiols einzulegen, was sogar an Luft erfolgen kann. Dabei kommt es sehr rasch (innerhalb weniger Sekunden bis Minuten) zu einer fast vollständigen Bedeckung des Goldes. Anschließend kommt es auf der Oberfläche zu Reorganisationsprozessen, die deutlich langsamer von statten gehen und in deren Folge die vollständige Bedeckung des Goldes erreicht wird.<sup>24</sup> Trotz der hohen Bindungsenergie der Schwefel-Gold-Bindung von 418 KJ/mol<sup>26</sup> sind die Thiolatmoleküle nicht starr auf dem Gold gebunden, sondern mobil. Dadurch heilen anfänglich vorhandene Fehlstellen aus, so dass in aller Regel hoch geordnete Schichten erhalten werden.<sup>27-29</sup>

Die Art der Anbindung der organischen Moleküle an die Oberfläche wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert. Beispielsweise konnte mit Hilfe der NMR-

Spektroskopie gezeigt werden, dass bei der Anbindung von Dodecanthiol an Gold-Nanopartikel die Schwefel-Wasserstoffbindung zumindest teilweise intakt bleibt.<sup>30</sup>

Neuere Untersuchungen mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie mit anschließender massenspektroskopischer Untersuchung der desorbierten Spezies legen jedoch nahe, dass es sich bei der aus dem Gold gebundenen Spezies um ein Thiolat handelt.<sup>31</sup>

Die Adsorption von Thiolen an Gold läuft deshalb sehr wahrscheinlich nach folgender Stöchiometrie ab:



Die Freisetzung von molekularem Wasserstoff bei der Bildung von Thiolat-SAMs konnte mittlerweile auf sehr elegante Art nachgewiesen werden.<sup>32</sup> Dazu wurden SAMs verschiedener Thiole und Disulfide abgeschieden, die mit Nitrogruppen terminiert waren. Bei der Abscheidung von Thiolen verursachte der freigesetzte Wasserstoff die teilweise Reduktion der Nitrogruppen. Dieser Effekt trat bei der Verwendung von Disulfiden nicht auf.

Erwartungsgemäß übt die chemische Natur des molekularen Rückgrats auch bei Thiolat-SAMs auf Gold einen starken Einfluss auf die Struktur des SAMs aus. Der Einfluß des Rückgrates auf die Struktur soll im Folgenden anhand einiger Beispiele aufgezeigt werden.

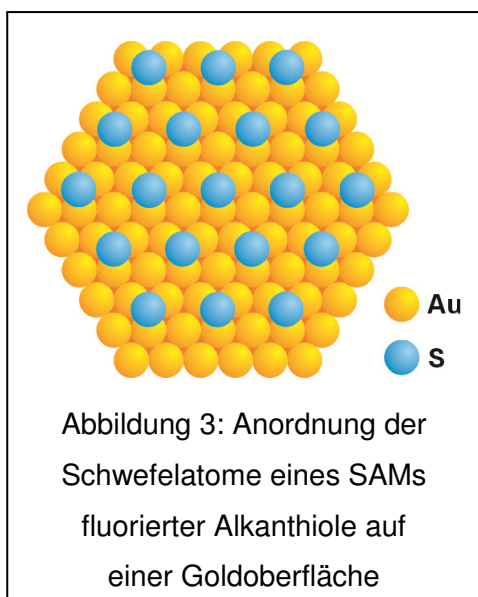
### 2.1.1.1 Monoschichten von n-Alkanthiolen auf Gold

Im einfachsten Fall, der Adsorption von n-Alkanthiolen auf (111)-orientiertem Gold,



bilden die Schwefelatome auf der Oberfläche eine hexagonale Elementarzelle aus, die um  $30^\circ$  gegenüber der des Goldes verdreht ist (Abbildung 2). Außerdem ist die Kantenlänge der Elementarzelle der Schwefelatome um den Faktor  $\sqrt{3}$  größer als die der Gold-Elementarzelle. Die gebildete Struktur wird daher als  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bezeichnet. Allerdings sind nicht alle Thiolatmoleküle auf der Oberfläche äquivalent, da die endständigen Methylgruppen der in *all-trans*-Konfiguration vorliegenden Alkylketten zwei verschiedene

Orientierungen annehmen können. Daraus resultiert eine  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der Moleküle des SAMs. Das bedeutet, dass die Elementarzelle der Thiolmoleküle in eine Richtung doppelt und in die zweite Richtung viermal so lang ist, wie die des Goldes. Außerdem sind beide Elementarzellen kommensurabel. Das bedeutet, dass die Elementarzelle der Thiolmoleküle ein Vielfaches der Elementarzelle des Goldes



darstellt. In SAMs von Alkanthiolen auf Gold müssen sich die Alkylketten um etwa  $30^\circ$  verkippen, um eine vollständige Raumausfüllung innerhalb der Schicht zu erreichen.

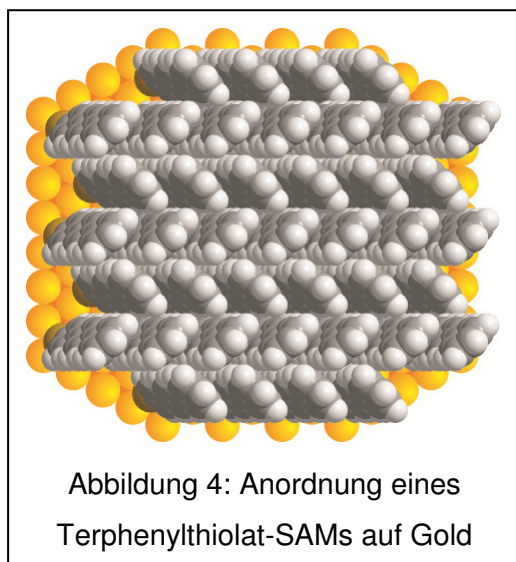
Das nachfolgende Beispiel soll zeigen, dass Veränderungen der Struktur der adsorbierten Moleküle auch eine signifikante Veränderung der Struktur des SAMs bewirken. Vergleicht man die Bindungslängen zwischen Wasserstoffatomen und Kohlenstoffatomen in n-Alkanen (0.107 nm) und zwischen Fluoratom und Kohlenstoffatomen in Perfluoralkanen (0.138 nm), wird

ersichtlich, dass die Fluoratome etwas größer sind als die Wasserstoffatome.<sup>26</sup>

Dadurch ist es für die Perfluoralkylketten nicht mehr möglich, in einer *all-trans*-Konfiguration vorzuliegen. Stattdessen bilden Perfluoralkylketten Helices aus.<sup>33,34</sup> Der größere Raumbedarf der Fluoratome ist auch in der Struktur der SAMs von hochfluorierten Alkanthiolen sichtbar. Zunächst ist der Abstand der Schwefelatome zu ihren nächsten Nachbarn nicht um den Faktor  $\sqrt{3}$ , sondern um den Faktor 2 größer als der Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Goldatome. Außerdem tritt keine Verdrehung der durch die Schwefelatome aufgespannten Elementarzelle gegenüber der des Goldes auf. Die gebildete Struktur der Schwefelatome wird deshalb  $(2 \times 2)$ -Struktur genannt.<sup>35</sup> In Abbildung 3 ist die Position der Schwefelatome in einem Perfluoralkyl-SAM gezeigt. Neben der Veränderung der Elementarzelle der Schwefelatome tritt in SAMs von hochfluorierten Alkanthiolen eine deutliche Reduktion des Kippwinkels auf. Im Gegensatz zu Alkanthiolen, die einen Kippwinkel von etwa  $30^\circ$  einnehmen, beträgt der Kippwinkel in SAMs von hochfluorierten Alkanthiolen nur etwa  $16^\circ$ .<sup>35</sup>

### 2.1.1.2 Monoschichten von aromatischen Thiolen auf Gold

Bei aromatischen Thiolaten auf Gold ist die Vielfalt der gebildeten Strukturen



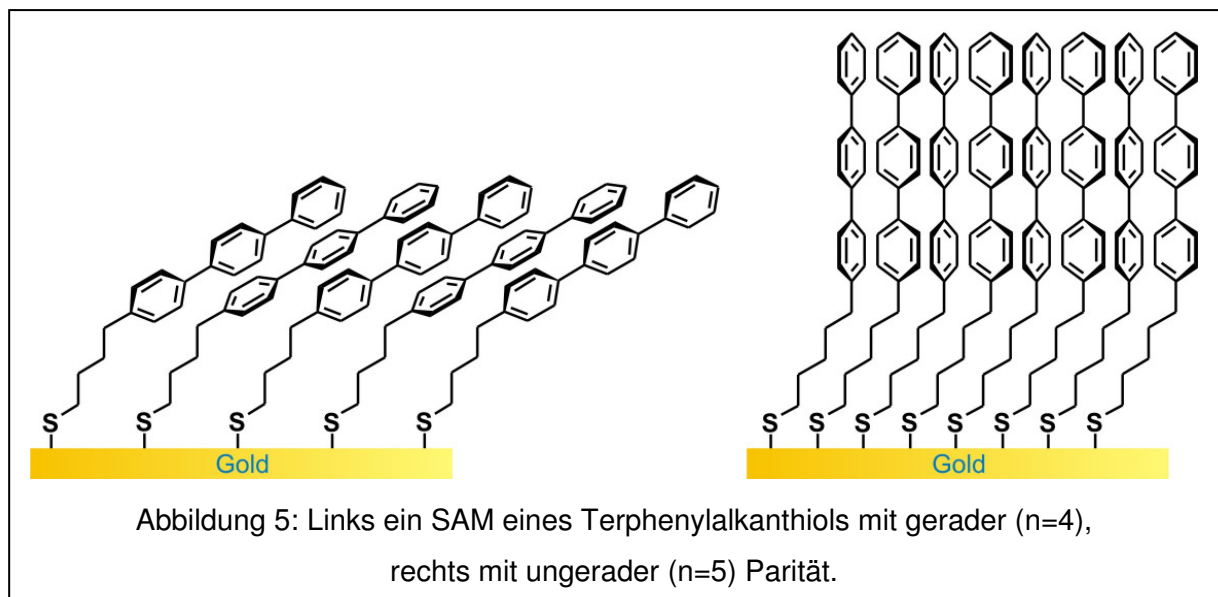
unübersichtlicher. Im Falle des einfachen Terphenylthiols wird zunächst von den Schwefelatomen die bekannte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Anordnung eingenommen.<sup>36</sup> Allerdings sind auch hier nicht alle Positionen äquivalent. Einerseits ist die Kontur der Terphenyleinheit annähernd elliptisch, zum anderen treten neben den Van-der-Waals-Wechselwirkungen, wie sie in Alkanthiolen vorliegen, zusätzlich Quadrupolwechselwirkungen zwischen den aromatischen Gerüsten auf. Dadurch ordnen

sich die aromatischen Gerüste in einem so genannten Fischgrätenmuster an. Dieses ähnelt in gewisser Weise der Festkörperstruktur der zugrunde liegenden Oligophenyle.<sup>37</sup> Aus dem Muster resultiert die Nichtäquivalenz der Thiolatmoleküle und

damit die Bildung einer  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur. In Abbildung 4 ist schematisch ein SAM von Terphenylthiol auf Gold gezeigt.

### 2.1.1.3 Monoschichten von Oligoarylalkanthiolen

Leider weisen SAMs von rein aromatischen Thiolen nur einen geringen Ordnungsgrad auf, da diese Moleküle, bedingt durch ihre fehlende Flexibilität, nicht in der Lage sind, Inkommensurabilitäten zwischen dem Substrat und der bevorzugten Packung der aromatischen Rückgrate auszugleichen. Wenn jedoch zwischen den aromatischen Teil des Moleküls und der Ankergruppe eine kurze Alkylkette eingebaut wird, gibt diese die benötigte nötige Flexibilität. Die dadurch erhaltenen Systeme bestehen durch ihren exzellenten Ordnungsgrad. Bei Arylalkanthiolen übt die Parität der Alkylkette einen zusätzlichen Einfluss auf die Struktur des SAMs aus (Abbildung 5).<sup>38,39</sup>



Auf Gold beträgt der Winkel, der zwischen der Oberflächennormale, dem Schwefelatom und dem ersten Kohlenstoffatom aufgespannt wird, etwa  $104^\circ$ , was auf eine  $sp^3$ -Hybridisierung am Schwefelatom hinweist. Da die Alkylkette bevorzugt in einer *all-trans*-Konfiguration vorliegt, zwingt der Bindungswinkel am Schwefelatom den aromatischen Teil in eine aufrechte Position, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette ungeradzahlig ist. Bei einer geraden Anzahl von C-Atomen liegt der aromatische Teil des Moleküls dagegen eher flach. Die Schichtdicke von

Arylalkanthiol-SAMs alterniert dadurch in Abhängigkeit der Parität. Außerdem ist die Anzahl der Adsorbatmoleküle pro Flächeneinheit und somit die Packungsdichte in SAMs mit gerader Parität deutlich geringer als in SAMs mit ungerader Parität. Dieser Effekt wird in der Fachliteratur als *odd-even*-Effekt bezeichnet.<sup>38,39</sup>

Der *odd-even*-Effekt tritt auch bei SAMs von Thiolen auf Silber auf. Allerdings sind die Schwefelatome auf Silber sp-hybridisiert, woraus ein Winkel von knapp 180° zwischen der Metalloberfläche, dem Schwefelatom und erstem Kohlenstoffatom resultiert. Dadurch wird auf Silber ein gegenläufiger Effekt im Vergleich zu Gold beobachtet.

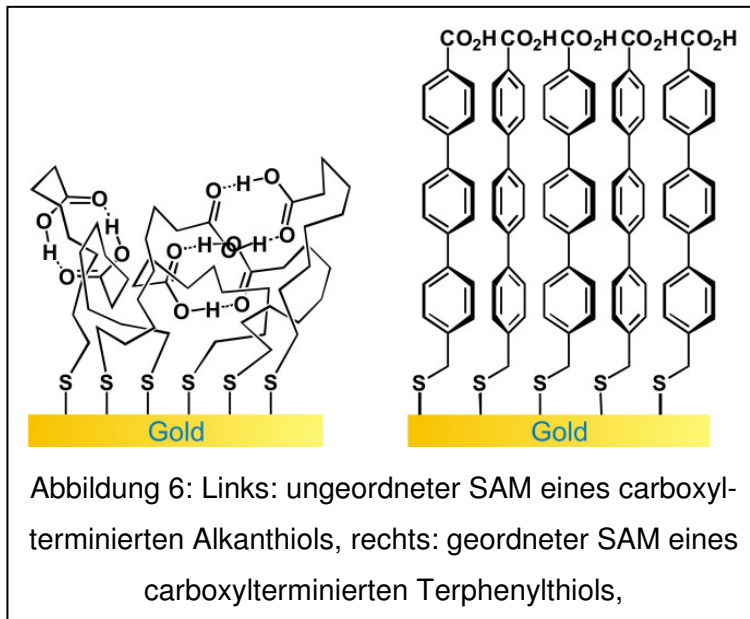
#### **2.1.1.4 SAMs mit funktioneller Kopfgruppe**

Neben dem einfachen Fall, bei dem die Moleküle innerhalb des SAMs außer der Ankergruppe keine weitere funktionelle Gruppe tragen, ist es möglich, Moleküle auf Oberflächen abzuscheiden, die an ihrem Kopfende eine weitere funktionelle Gruppe tragen. Dadurch entstehen Oberflächen, die mit der entsprechenden funktionellen Gruppe terminiert sind. Zum einen modifiziert die funktionelle Kopfgruppe die physikalischen Eigenschaften, zu denen zum Beispiel die Benetzbarkeit zählt. Außerdem ändert sich die chemische Reaktivität der Oberfläche. So sind bereits zahlreiche Publikationen erschienen, in denen beschrieben wird, wie auf bestehenden SAMs weitere chemische Umsetzungen durchgeführt wurden.<sup>40-42</sup>

In den meisten Fällen wurden zur Darstellung funktionalisierter SAMs n-Alkanthiole verwendet, die in der  $\omega$ -Position weitere funktionelle Gruppen tragen. Einer der Gründe für diese Präferenz dieser Moleküle mag deren kommerzielle Verfügbarkeit sein.

Leider sind funktionalisierte Alkanthiole eigentlich eher ungeeignet, um eine Oberfläche mit einer definierten chemischen Funktionalität zu versehen. Alkanthiole ohne funktionelle Gruppe bilden zwar hoch geordnete Schichten, jedoch führt eine Funktionalisierung dieser Moleküle häufig zum Verlust der Ordnung innerhalb des SAMs. Der Grund dafür sind die Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen untereinander. Beispielsweise ist bekannt, dass Carbonsäuren starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, was dazu führt, dass sie in unpolaren Umgebungen als Dimere vorliegen. Diese Dimerisierung findet auch innerhalb von SAMs statt, die mit Carboxylfunktionen terminiert sind. Die daraus resultierende Bildung eines

ungeordneten SAMs (Abbildung 6 links) macht die Reaktivität der einzelnen Carboxylfunktionen nicht mehr genau vorhersagbar, da sich deren chemische Umgebung stark unterscheidet.



Ein schon vor längerer Zeit gefundener Lösungsansatz für dieses Problem nutzt Thiole, bei denen die Kopfgruppe an einen Oligophenylengrundkörper gebunden ist.<sup>43,44</sup> Da derartige aromatische Grundkörper starr sind, kann die Dimerisierung der Kopfgruppen im SAM nicht mehr stattfinden, so dass Oberflächen erhalten werden, die gleichmäßig und reproduzierbar mit der funktionellen Gruppe bedeckt sind (Abbildung 6 rechts).

## 2.2 Poröse metallorganische Netzwerke (MOFs)

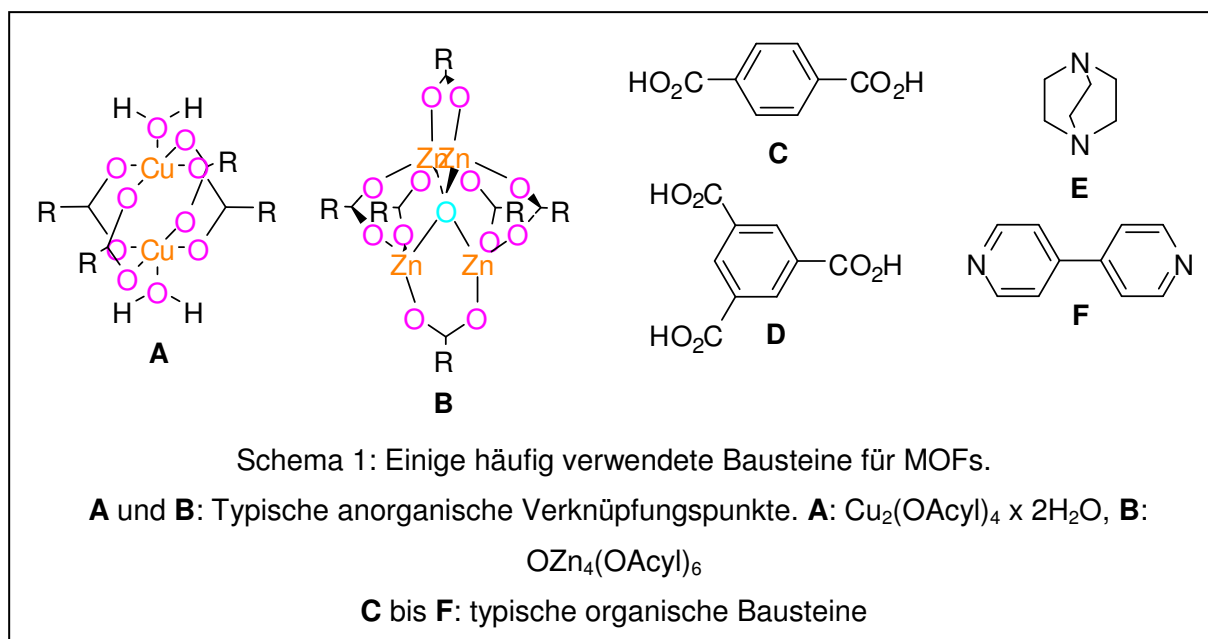
Poröse Materialien besitzen seit Jahrzehnten immense technische Bedeutung. Die bekanntesten Materialien dieser Art sind die Zeolithe. Dabei handelt es sich um Alumosilicate, die in Käfigstrukturen kristallisieren und Poren in der Größe weniger Nanometer besitzen.

Die drei häufigsten Einsatzgebiete für Zeolithe sind der Ionenaustausch, die (selektive) Absorption sowie die heterogene Katalyse. Beispielsweise wird Waschmitteln der Zeolith A ( $(\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \times 27 \text{ H}_2\text{O}$ ) zugesetzt, um das Wasser zu enthärten. Im Gegensatz zu den früher für diesen Zweck verwendeten Phosphaten verhalten sich Zeolithe in der Biosphäre völlig indifferent und führen nicht zur Eutrophierung von Gewässern.

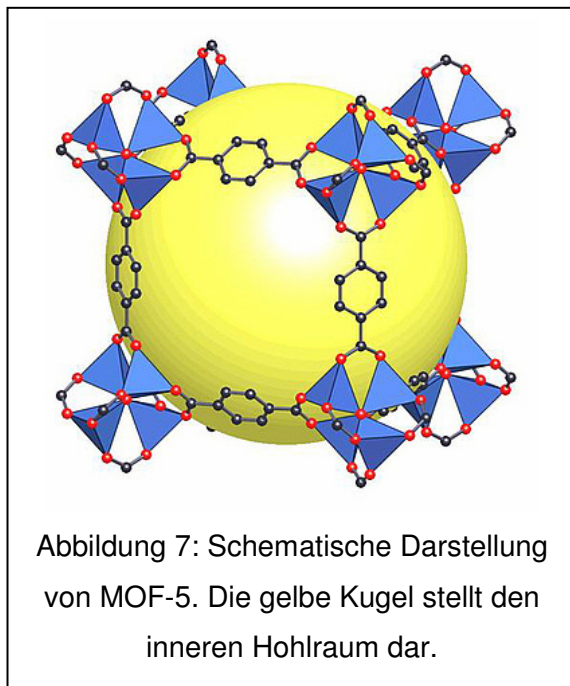
Vor einigen Jahren wurde von Omar Yaghi und Mitarbeitern eine neue Klasse von Materialien mit nanometergroßen Poren entdeckt.<sup>45,46</sup> Bei diesen Materialien handelt es sich um Hybridmaterialien, die in der Regel aus zwei verschiedenen Bausteinen aufgebaut sind. Beim ersten Baustein handelt es sich um einen anorganischen



Metallkomplex, der zumeist mehrere Metallatome enthält. An diesen Metallcluster kann der zweite Baustein koordiniert werden. Beim zweiten Baustein handelt es sich um eine mindestens bifunktionalisierte organische Verbindung. Da sowohl die anorganischen als auch die organischen Bestandteile mehr als eine Bindungsstelle besitzen, können sie dreidimensional verknüpfte Koordinationspolymere ausbilden. Bei geeigneter Wahl der Bausteine und der Synthesebedingungen sind diese Koordinationspolymere hochporös und werden als metallorganische Netzwerke (englisch: *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)) bezeichnet. Typische, oft verwendete Bausteine für MOFs sind in Schema 1 gezeigt.



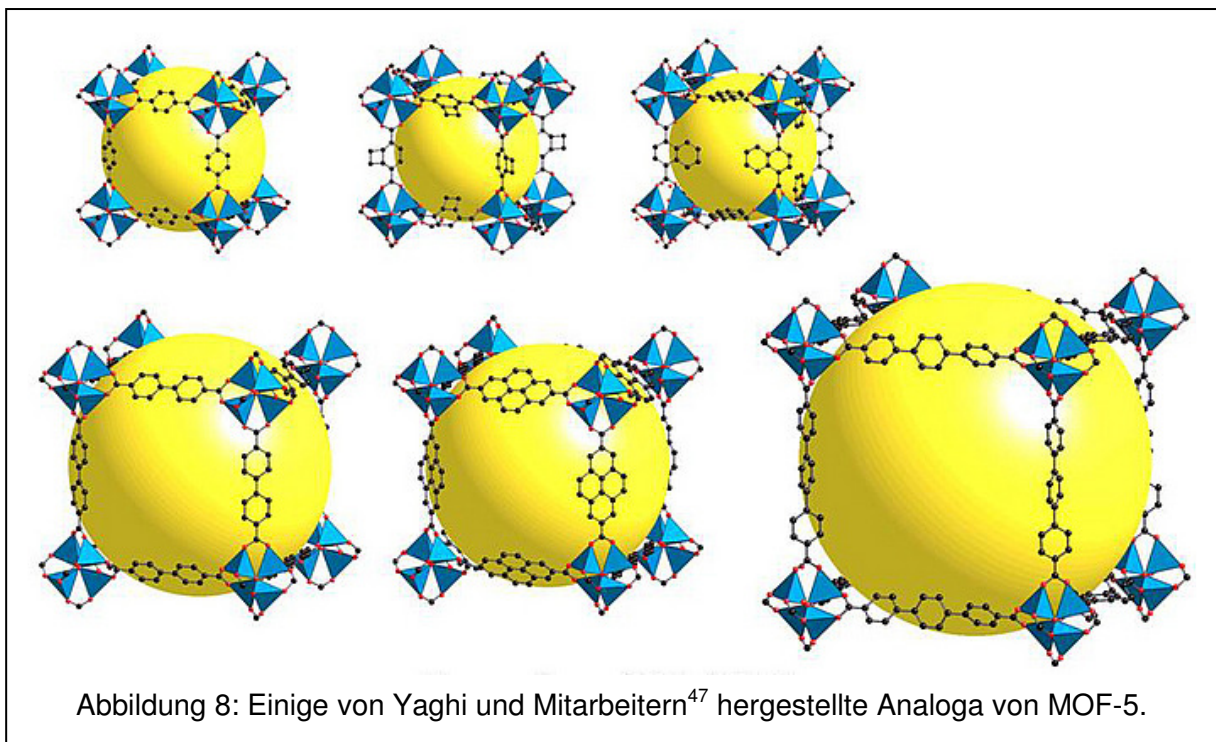
Bei den zuerst veröffentlichten MOFs wurden aromatischen Dicarbonsäuren an einen



$Zn_4O$ -Cluster koordiniert. Das prominenteste Beispiel dafür ist MOF-5 (Verknüpfungspunkt **A** und organischer Baustein **C**, Abbildung 7). Dieser MOF wird mittlerweile großtechnisch hergestellt und ist kommerziell erhältlich.

MOFs können modular aufgebaut werden, da neben der einfachen Terephthalsäure **C** auch andere Dicarbonsäuren verwendet werden können. Die dadurch erhaltenen MOFs sind ebenfalls hochporös. Durch Variation der Länge der verwendeten Dicarbonsäuren kann die Größe der Poren

sowie der innere Hohlraum der MOFs leicht variiert werden. So war es möglich, eine ganze Reihe von verschiedenen MOFs herzustellen, bei denen der  $Zn_4O$ -Cluster **A** als Verknüpfungspunkt zum Einsatz kam (Abbildung 8). Alle diese MOFs besitzen wie MOF-5 eine kubische Symmetrie der Elementarzelle und werden deswegen „isoreticular“ genannt.



Bei der Synthese von MOFs besteht die Möglichkeit, die Länge der organischen Bausteine zu variieren.<sup>47</sup> Außerdem können auch organische Bausteine eingesetzt werden, die weitere funktionelle Gruppen tragen,<sup>48</sup> so dass MOFs erhalten werden, deren Poren chemisch funktionalisiert sind. Darüber hinaus wurde in der Literatur auch über MOFs berichtet, die chirale organische Bausteine enthielten, wodurch MOFs mit chiralen Poren hergestellt werden konnten.<sup>49,50</sup> Derartige MOFs sind für Anwendungen in der chromatographischen Enantiomerentrennung oder in der asymmetrischen heterogenen Katalyse interessant.

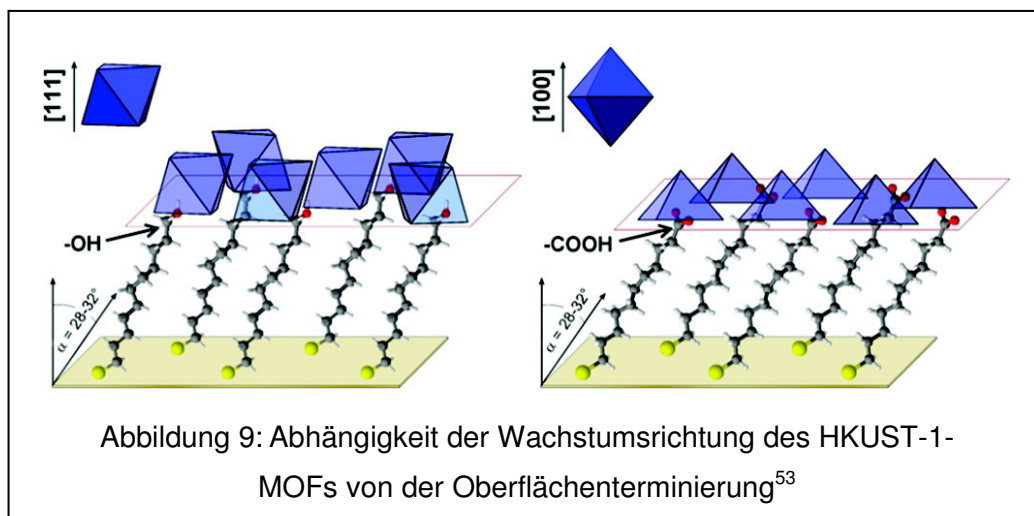
### 2.2.1 Selektive Abscheidung von MOFs auf Oberflächen

Bisher wurde die Synthese von MOFs zumeist unter Solvothermalbedingungen durchgeführt. Dies schloss häufig mehrstündiges Erhitzen der Reaktanden unter Druck ein. Durch die Verwendung solcher drastischen Bedingungen war es bisher schwierig, temperaturempfindliche Funktionalitäten in das Netzwerk einzubauen.

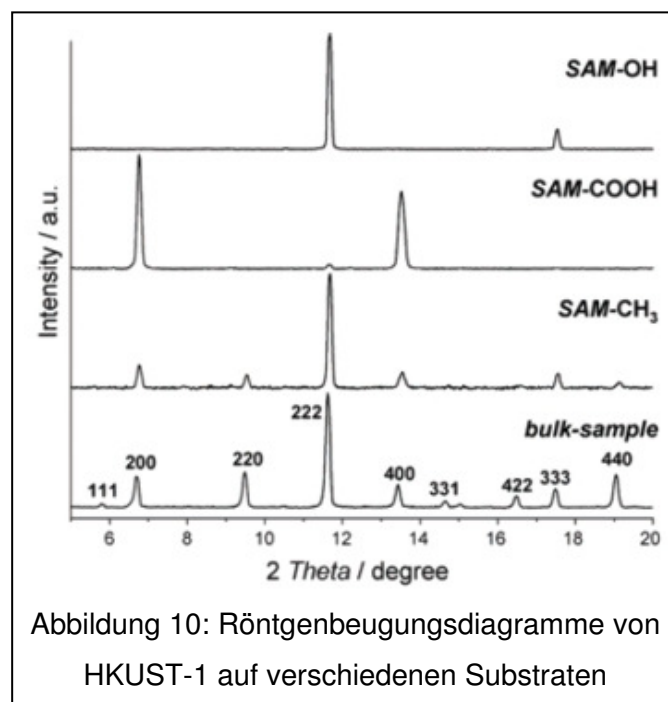
Eine neuere Methode zur Herstellung von MOFs nutzt den Umstand, dass das Wachstum von MOFs bei deutlich milderen Bedingungen abläuft, wenn die Nukleation des Wachstums an einer geeignet funktionalisierten Oberfläche stattfinden kann.<sup>51</sup> Dazu wird die funktionalisierte Oberfläche mit einem Gemisch behandelt, das aus den anorganischen und den organischen Baugruppen des MOFs bestand.

Diese Methode kann noch verbessert werden, indem die Baugruppen zunächst, wie bei der klassischen Synthese von MOFs üblich, kurz erhitzt werden. Dabei bilden sich zuerst Nukleationskeime innerhalb des Gemisches. Nach dem Abfiltrieren von bereits gebildeten MOF-Kristalliten kann eine Lösung erhalten werden, die noch nicht ausgewachsene Nukleationskeime enthält. Durch Einlegen funktionalisierter Oberflächen in diese Lösung können oberflächengebundene MOFs unter sehr milden Bedingungen erhalten werden.<sup>52,53</sup> Dabei kommen in der Regel Oberflächen zum Einsatz, die mit SAMs modifiziert worden sind. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die Art der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche einen Einfluss auf die Wachstumsrichtung des MOFs ausübt: Der anorganische Baustein im MOF HKUST-1 besteht aus einem schaufelradförmig von vier verbrückenden Carboxylatoliganden zusammengehaltenen Cu<sub>2</sub>-Clustern (**A** in Schema 1).<sup>54</sup> Als organi-

scher Bestandteil fungiert Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure). Darüber hinaus ist an jedes Kupferatom ein Wassermolekül koordiniert. Wenn HKUST-1 auf einem Carbonsäureterminierten SAM abgeschieden wird, findet die Anbindung des  $\text{Cu}_2$ -Clusters an die Oberfläche durch Austausch eines Carboxylatoliganden statt. Das Wachstum des MOFs findet dann in  $[100]$ -Richtung statt. Bei der Verwendung eines SAMs, der mit Hydroxylgruppen terminiert ist, findet die Anbindung unter Verdrängung eines Aqualiganden statt. Das Wachstum des MOFs erfolgt dann in  $[111]$ -Richtung (Abbildung 9).



Die Richtung des Wachstums der MOFs auf den verschiedenen Substraten konnte



mit Hilfe der Röntgenbeugung nachgewiesen werden. In Abbildung 10 sind die Beugungsdiagramme der unter verschiedenen Bedingungen gewachsenen MOFs gezeigt. Dabei wird auf methylterminierten SAMs ein nahezu isotropes Wachstum beobachtet (siehe Vergleich mit Festkörperprobe). Im Gegensatz dazu kann im Falle des Wachstums auf funktionalisierten SAMs eine deutliche Anisotropie des Wachstums beobachtet werden. Bei OH-

terminierten SAMs sind nur Reflexe zu beobachten, deren Index einem Vielfachen

von [111] entspricht, während im Falle des COOH-terminierten SAMs nur Reflexe mit einem Vielfachen von [100] beobachtet werden können.

Die modernste Methode zur Abscheidung von MOFs auf SAMs ist die so genannte *Layer-by-Layer-Methode*.<sup>55,56</sup> Dabei wird der SAM wechselweise mit einer Lösung des anorganischen Bausteins und des organischen Bausteins behandelt. Dadurch kommt es zum schrittweisen Aufwachsen eines geschlossenen, gleichmäßigen Films des MOFs. Diese Methode kann auch automatisiert werden und bietet zusätzlich, wenn Gold oder Silber als Substrat verwendet wird, die Möglichkeit, das Wachstum des MOFs mit Hilfe der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) zu beobachten. Die SPR-Spektroskopie ist ein Verfahren, mit dessen Hilfe sehr präzise die Veränderung des Bedeckungsgrades oder der Schichtdicke auf Metallsubstraten detektiert werden kann. Ein typisches SPR-Sensogramm, das bei der Abscheidung von HKUST-1 auf einer mit einem SAM bedeckten Goldoberfläche gemessen wurde, ist in Abbildung 11 gezeigt.<sup>57</sup>

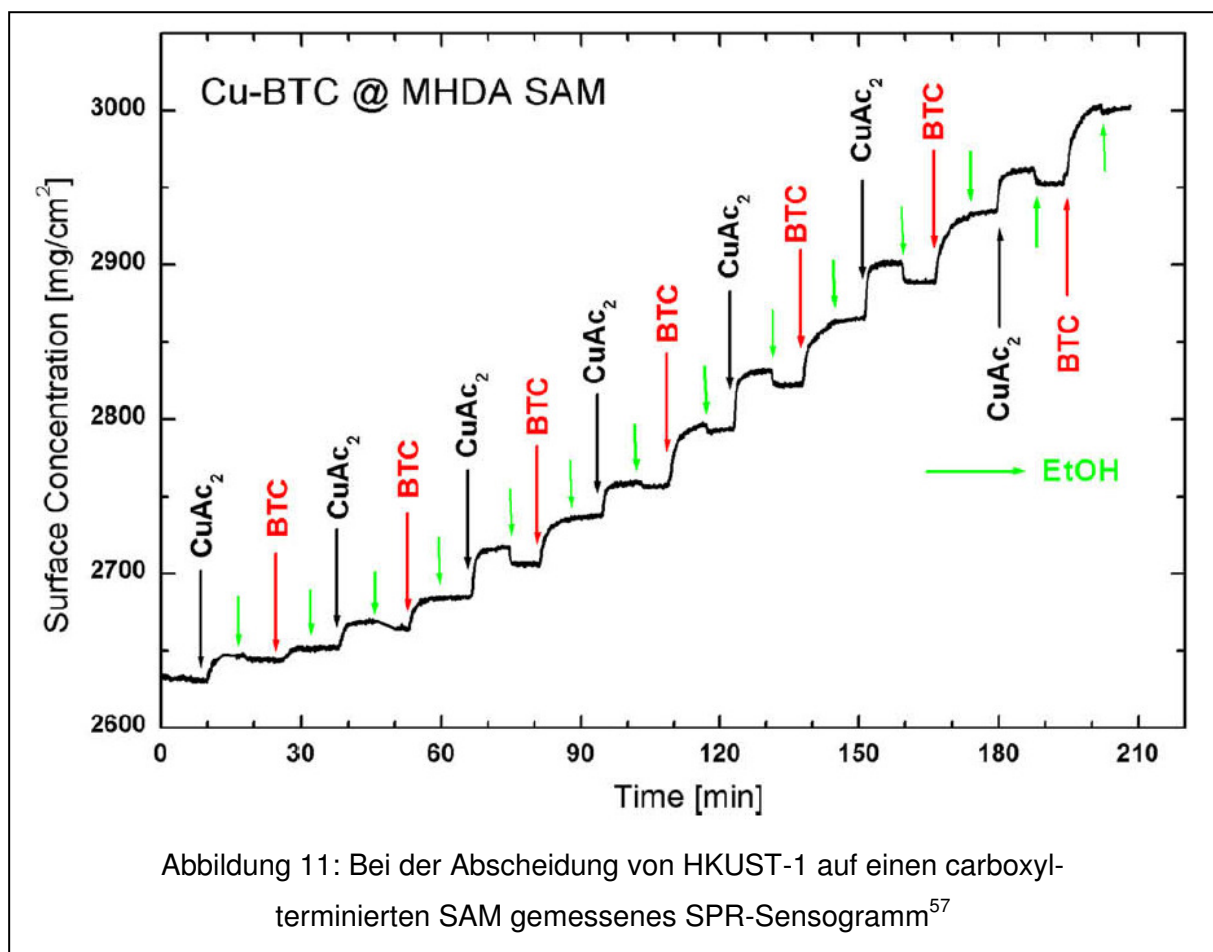


Abbildung 11: Bei der Abscheidung von HKUST-1 auf einen carboxyl-terminierten SAM gemessenes SPR-Sensogramm<sup>57</sup>

Dabei beginnt die Abscheidung des MOFs mit der Behandlung des SAMs mit Kupfer (II)-acetat ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , schwarzer Pfeil in der Abbildung). Die Anbindung des Kupfer (II)-acetats kann durch die Zunahme des SPR-Signals erkannt werden. Im Anschluss wurde der SAM mit dem gebundenen Kupfersalz mit Ethanol gespült (grüner Pfeil). Bei diesem Spülschritt nimmt das SPR-Signal nur wenig ab. Dies zeigt, dass das Kupfer fest am SAM gebunden ist. Im folgenden Schritt wird der SAM mit Trimesinsäure behandelt (roter Pfeil), wodurch es zu einer weiteren Zunahme des SPR-Signals kommt, woraufhin wieder ein Spülschritt mit Ethanol folgt. Diese vier Schritte können beliebig oft wiederholt werden.

## 2.3 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen

### 2.3.1 Ellipsometrie<sup>58</sup>

Die Dicke selbstanordnender Monoschichten ist ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung, weil über die Schichtdicke weitere strukturelle Parameter wie der Kippwinkel oder der Bedeckungsgrad abgeschätzt werden können.

Eine sehr schnell und elegant durchführbare Methode zur Bestimmung der Dicke dünner Schichten ist die Ellipsometrie. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sie zerstörungsfrei arbeitet und die Schichten anschließend noch anderweitig untersucht werden können. Die erzielbare Genauigkeit liegt dabei bei etwa 0.1 nm.

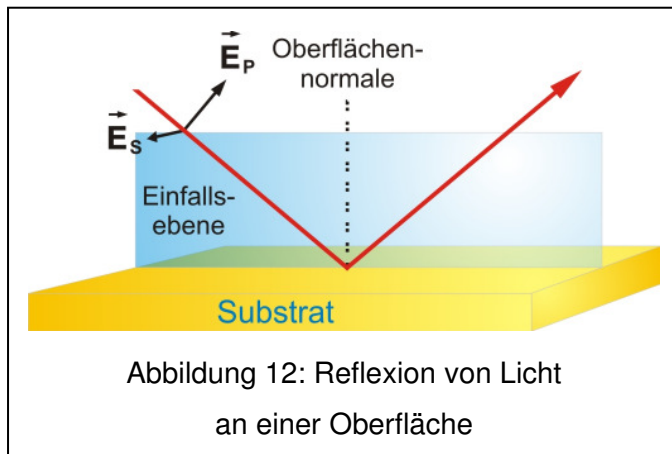
Allerdings wird bei ellipsometrischen Messungen die Schichtdicke nicht direkt bestimmt, sondern lediglich optische Parameter. Aus diesen muss dann mit Hilfe geeigneter Modelle die Schichtdicke berechnet werden.

#### 2.3.1.1 Reflexion von polarisiertem Licht an Oberflächen

Bei Licht handelt es sich um eine transversale elektromagnetische Welle, bei der sowohl der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  als auch der magnetische Feldvektor  $\vec{H}$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehen. Darüber hinaus stehen beide Feldvektoren auch senkrecht zueinander, so dass nachfolgend nur der elektrische Feldvektor betrachtet werden soll. Wenn das elektrische Feld einer Lichtwelle

entlang der Ausbreitungsrichtung in einer Ebene oszilliert, spricht man von polarisiertem Licht.

In Abbildung 12 ist ein Lichtstrahl gezeigt, der von einer Oberfläche reflektiert wird.



Die Ebene die von der Oberflächennormale und dem Lichtstrahl aufgespannt wird, wird als Einfallsebene bezeichnet. Betrachtet man die Ausbreitung des Lichtstrahls, innerhalb der Einfallsebene, kann sein elektrischer Feldvektor in zwei senkrecht zueinander stehende Komponenten zerlegt werden. Die

Komponente, die parallel zur Ebene oszilliert, wird als p-Anteil  $\vec{E}_p$  und die Komponente, die senkrecht dazu oszilliert, als s-Anteil  $\vec{E}_s$  bezeichnet. Zusätzlich können  $\vec{E}_p$  und  $\vec{E}_s$  zueinander phasenverschoben sein. Aus den Amplituden  $E_p$  und  $E_s$  und den Phasen  $\delta_p$  und  $\delta_s$  des s- und des p-Anteils resultieren verschiedene Polarisationszustände des Lichtes:

1.) linear polarisiertes Licht  $\delta_p - \delta_s = n \pi$  für  $n = 0,1,2,3,4 \dots$  (1)

2.) zirkular polarisiertes Licht  $\delta_p - \delta_s = \frac{\pi}{2}$  und  $|E_p| = |E_s|$  (2)

3.) elliptisch polarisiertes Licht  $\delta_p \neq \delta_s$  (3)

Bei der Reflexion an der Oberfläche ändern sich die Amplituden und die Phasen der beiden orthogonalen Anteile des Lichtes, so dass sich dabei die Elliptizität der Polarisation ändert. Die Veränderung der Phasen wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta = (\delta_p^{\text{aus}} - \delta_s^{\text{aus}}) - (\delta_p^{\text{ein}} - \delta_s^{\text{ein}}) \quad (4)$$

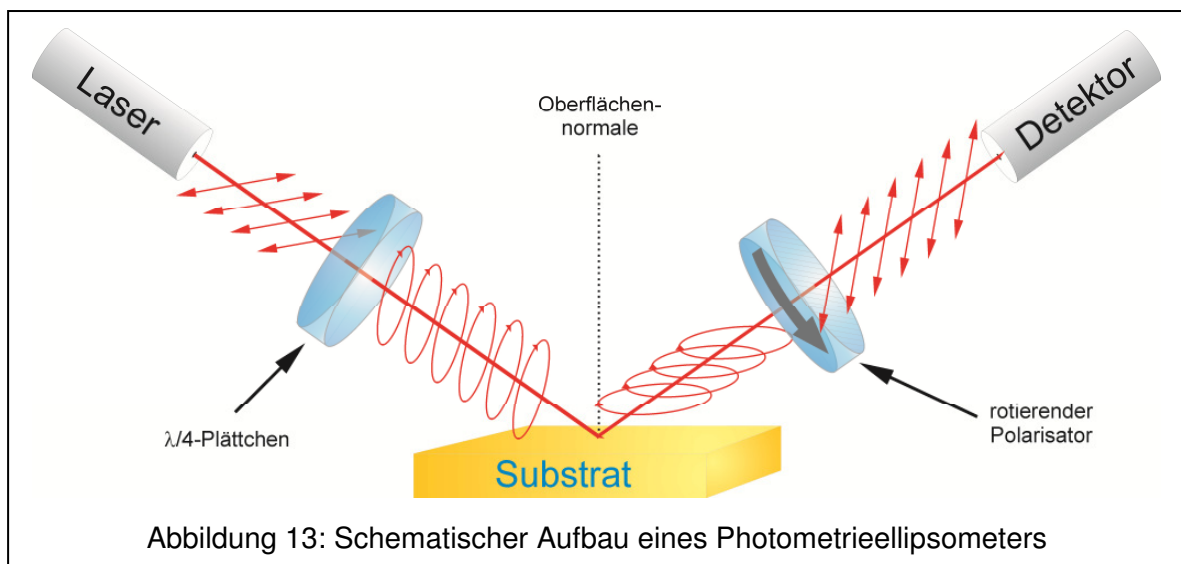
Der Wert  $\Psi$  beschreibt die Änderung der Amplituden:

$$\tan\Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} = \frac{|E_p^{\text{aus}}|/|E_p^{\text{ein}}|}{|E_s^{\text{aus}}|/|E_s^{\text{ein}}|} \quad (5)$$

Findet die Reflexion des Lichtes an einer Oberfläche statt, die mit einer sehr dünnen Schicht bedeckt ist, ändern sich die  $\Psi$ -Werte im Vergleich zum unbelegten Substrat nur sehr wenig. Daher werden zur Bestimmung der Schichtdicken von SAMs nur die  $\Delta$ -Werte herangezogen.<sup>59</sup>

### 2.3.1.2 Aufbau des verwendeten Ellipsometers

In Abbildung 13 ist der schematische Aufbau des verwendeten Ellipsometers gezeigt. Ein Laser emittiert linear polarisiertes Licht. Dieses wird in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt, indem es ein  $\lambda/4$ -Plättchen durchläuft. Anschließend wird das Licht an der Oberfläche reflektiert, wobei sich seine Elliptizität ändert. Das Licht wird dann von einem rotierenden Polarisator wieder in linear polarisiertes Licht umgewandelt und seine Intensität mit Hilfe einer Photodiode gemessen.





### 2.3.1.3 Auswertung der Messdaten

Bedingt durch die Rotation des Analysators wird von der Photodiode eine oszillierende Lichtintensität gemessen. Die Oszillation kann durch die Gleichung

$$I(t) = I_0(1 + \alpha \cos(2A(t)) + \beta \sin(2A(t))) \quad (6)$$

mit  $A(t) = 2 \pi f t + A_C$

beschrieben werden, wobei  $f$  die Rotationsfrequenz des Analysators,  $I_0$  die Durchschnittsintensität, und  $A_C$  eine Konstante sind.

$\alpha$  und  $\beta$  sind die Fourier- Koeffizienten, die bei der Messung bestimmt werden müssen. Aus diesen können  $\Delta_m$  und  $\Psi$  berechnet werden:

$$\alpha = -\cos 2\Psi \quad \text{und} \quad \beta = \sin 2\Psi \cos \Delta_m \quad (7)$$

Durch Umstellen wird erhalten:

$$\cos \Delta_m = \sqrt{\frac{\beta^2}{1 - \alpha^2}} \quad \text{und} \quad \tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \quad (8)$$

wobei  $\Delta_m$  der gemessene Phasenunterschied zwischen den s- und den p-Anteilen des Lichtes, das den Analysator erreichen, ist. Der gesuchte  $\Delta$ -Wert kann aus  $\Delta_m$  bestimmt werden:

$$\Delta = \Delta_m + 90^\circ \quad (9)$$

Unter der Annahme, dass die Wellenlänge des Lichtes erheblich größer ist als die Schichtdicke und dass  $\Delta$  und  $\Psi$  linear von der Schichtdicke abhängen, kann die Drude-Näherung<sup>60</sup> angewendet werden:

$$\Delta_{\text{belegt}} - \Delta_{\text{unbelegt}} = C_\Delta \cdot d \quad (10)$$

$C_{\Delta}$  ist gegeben durch:

$$C_{\Delta} = \left( \frac{180}{\pi} \right) \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \right) \cdot \frac{\cos \Phi_1 \cdot \sin^2 \Phi_1 \cdot (\cos^2 \Phi_1 - \alpha) \cdot \left( 1 - \frac{1}{n_2^2} \right)}{(\cos^2 \Phi_1 - \alpha)^2 + \alpha_1^2} \quad (11)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{n_3^2 - k_3^2}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

$$\text{und } \alpha_1 = \frac{2n_3 \cdot k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

Dadurch wird eine lineare Näherungsgleichung zur Bestimmung der Schichtdicke aus den  $\Delta$ -Werten des belegten und des unbelegten Substrates erhalten.

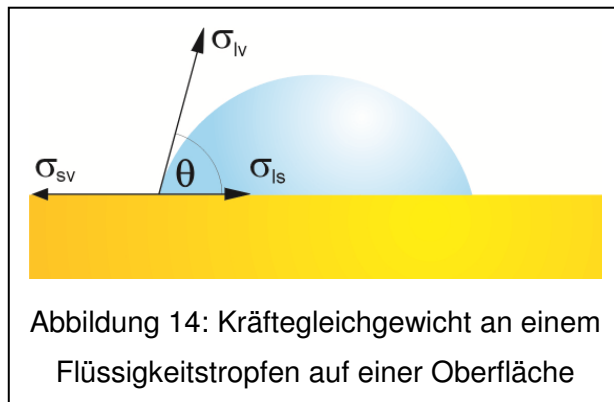
### 2.3.2 Kontaktwinkelmessungen

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Charakterisierung von SAMs ist der Kontaktwinkel, den Flüssigkeiten auf der Oberfläche einnehmen. Dabei wird unterschieden zwischen dem Kontaktwinkel, der eingenommen wird, wenn sich der Tropfen ausbreitet (*advancing*) und dem Kontaktwinkel, der eingenommen wird, wenn sich der Tropfen zurückzieht (*receding*). Die Differenz zwischen beiden Winkeln wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. Der *advancing*-Kontaktwinkel hängt von der Polarität der Oberfläche ab. Bei der Kontaktwinkelmessung auf SAMs konnte festgestellt werden, dass der gemessene Kontaktwinkel in erster Linie von der Polarität der Moleküle des SAMs abhängt. Dabei übt die Qualität des SAMs keinen sehr starken Einfluss auf den *advancing*-Kontaktwinkel aus.<sup>61</sup>

Im Gegensatz dazu liefert der *receding*-Kontaktwinkel Informationen über die Qualität der Oberflächen. Während auf chemisch uneinheitlichen oder rauen Oberflächen eine ausgeprägte Kontaktwinkelhysterese beobachtet wird, ist die Kontaktwinkelhysterese bei sehr glatten und einheitlichen Oberflächen sehr klein,<sup>62</sup> das heißt, der *advancing*- und der *receding*-Kontaktwinkel sind annähernd gleich.

### 2.3.2.1 Theoretische Betrachtung zum Kontaktwinkel

Atome oder Moleküle, die sich an der Phasengrenzfläche eines Festkörpers oder



einer Flüssigkeit befinden, besitzen eine höhere potentielle Energie, als die Teilchen in deren Innerem. Dadurch treten Grenzflächenspannungen zwischen der flüssigen und festen ( $\sigma_{ls}$ ), der festen und gasförmigen ( $\sigma_{sv}$ ) sowie der flüssigen und gasförmigen Phase ( $\sigma_{lv}$ ) auf.

Die Arbeit, die notwendig ist, um die Oberfläche  $A$  eines Flüssigkeitstropfens durch dessen Deformation zu erhöhen, lässt sich nach

$$dW = \sigma_{lg} \cdot dA \quad (12)$$

berechnen. Der Proportionalitätsfaktor  $\sigma_{lg}$  wird Oberflächenspannung genannt.

$$\sigma_{lg} = \frac{dW}{dA} \quad (13)$$

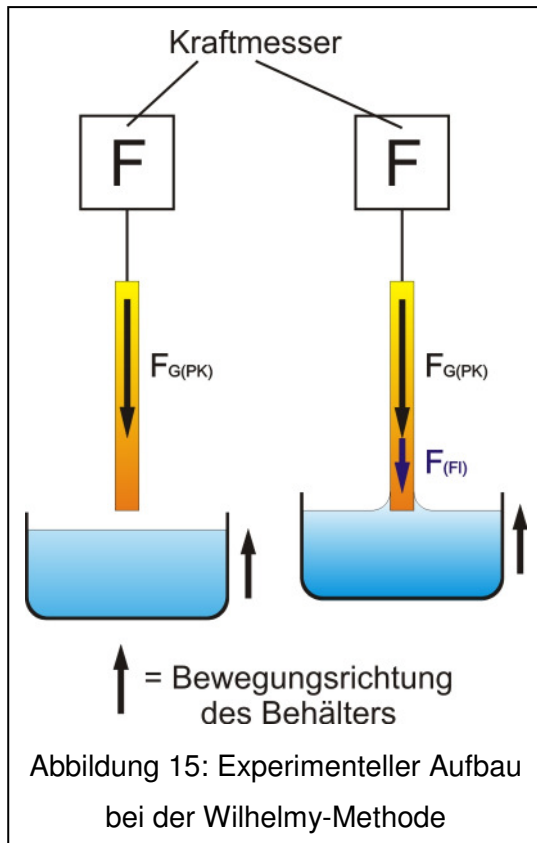
Ein Flüssigkeitstropfen, der sich auf einer Festkörperoberfläche befindet, hat einerseits das Bestreben, die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche fest zu gasförmig zu verringern, indem er sich verbreitert und dabei den Festkörper benetzt. Auf der anderen Seite vergrößert sich durch die Benetzung des Festkörpers die Oberfläche des Tropfens an der Grenzfläche flüssig zu gasförmig, was ebenfalls Energie erfordert und damit der Benetzung entgegenwirkt. Darüber hinaus tritt auch eine Grenzflächenspannung  $\sigma_{ls}$  zwischen der festen Phase und der Flüssigkeit auf. Es kommt zu einer Gleichgewichtseinstellung (Abbildung 14), die durch die Young-Gleichung beschrieben wird:

$$\sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{ls} \quad (14)$$

Der Winkel  $\theta$  ist der Kontaktwinkel zwischen fester und flüssiger Phase

### 2.3.2.2 Messung des Kontaktwinkels

Bei der Messung von Kontaktwinkeln wird zumeist eine der beiden nachfolgend erläuterten Methoden angewendet.

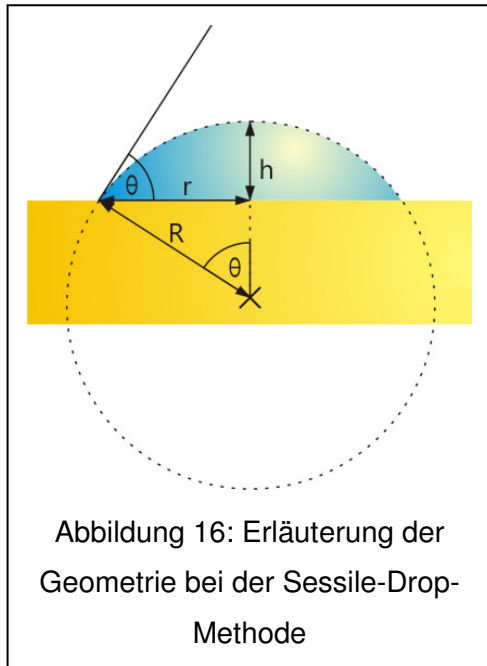


Bei der Wilhelmy-Methode<sup>63</sup> (Abbildung 15)

wird ein Prüfkörper aus dem zu untersuchenden Material an einem Kraftmesser aufgehängt. Unter dem Prüfkörper befindet sich ein mit einer Flüssigkeit gefüllter Behälter. Dieser wird langsam durch einen Motor nach oben bewegt. Wenn die Flüssigkeit den Prüfkörper noch nicht berührt, wird lediglich die Gewichtskraft  $F_{G(PK)}$  des Prüfkörpers gemessen. In der Regel wird die Wilhelmy-Waage auf die Masse des Prüfkörpers tariert. Sobald der Prüfkörper dann die Flüssigkeitsoberfläche berührt, wird dieser benetzt. Durch die Benetzung wird eine zusätzliche Kraft  $F_{(FI)}$  auf die Aufhängung ausgeübt. Diese ist abhängig vom Umfang des Prüfkörpers  $U$ , der Oberflächenspannung  $\sigma_{lg}$  der Flüssigkeit, und dem Kontaktwinkel  $\theta$ :

$$F_{(FL)} = \sigma_{lg} \cdot \cos \theta \cdot U \quad (15)$$

Bei bekannter Geometrie des Prüfkörpers und bei bekannter Oberflächenspannung der Flüssigkeit lässt sich aus Gleichung 15 der Kontaktwinkel berechnen.



In dieser Arbeit wurde zum Bestimmen des Kontaktwinkels ausschließlich die Sessile-Drop-Methode angewendet. Dabei wird ein Tropfen einer Flüssigkeit mit Hilfe einer Mikroliterspritze auf die waagrecht liegende, zu prüfende Oberfläche aufgebracht. Der Tropfen wird dann von einer Seite beleuchtet und von der anderen Seite mit einer Digitalkamera fotografiert. Anschließend erfolgt softwaregestützte Auswertung. Dabei wird die Kontur des Tropfens als Kreisabschnitt angenommen und beide Berührungspunkte mit der Oberfläche sowie die Höhe des Kreisabschnitts in die Software eingegeben.

Der Radius  $r$  der Fläche des Tropfens berechnet sich nach:

$$r = R \cdot \sin \theta \quad (16)$$

für die Höhe des Tropfens  $h$  gilt:

$$h = R \cdot (1 - \cos \theta) \quad (17)$$

Die unbekannte Größe  $R$  wird durch Umstellen und Gleichsetzen von Gleichung 16 und 17 eliminiert. Der Kontaktwinkel  $\theta$  lässt sich dann durch Messung von  $h$  und  $r$  bestimmen:

$$\theta = 2 \cdot \arctan \left( \frac{h}{r} \right) \quad (18)$$

### 2.3.3 Oberflächen-Infrarotspektroskopie (IRRAS)

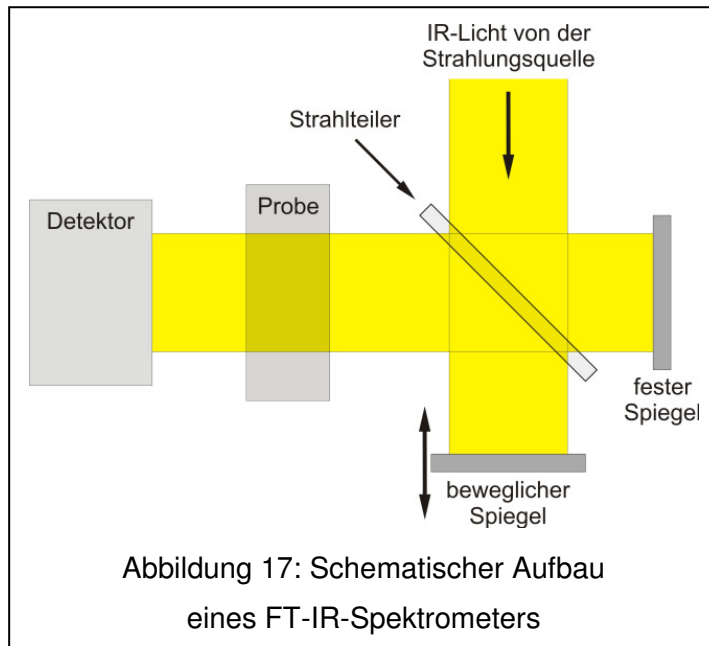
Eine der wichtigsten und leistungsfähigsten spektroskopischen Methoden bei der Charakterisierung von SAMs ist die Infrarotspektroskopie. Da die Probe dabei das Infrarotlicht sowohl reflektiert als auch absorbiert, wird diese Methode als Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) bezeichnet.

Im Gegensatz zu Messungen, die auf dem Einsatz von Röntgenstrahlung beruhen, und bei denen es häufig zum Auftreten von Strahlenschäden kommt, ist diese Methode im Prinzip zerstörungsfrei. Dadurch ist es nach der Untersuchung möglich, weitere physikalische Untersuchungsmethoden anzuwenden.

Mit Hilfe von IRRAS können eine Vielzahl von Informationen bezüglich der Eigenschaften des SAMs erhalten werden. Ein sehr wichtiges Einsatzgebiet ist die Bestimmung der molekularen Orientierung.<sup>64,65</sup> Dabei kann die Methode dazu dienen, die mittels NEXAFS-Messungen erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren (siehe Kapitel 3.4.4.2). Darüber hinaus ist die IR-Spektroskopie eine Methode, die im Laboratorium durchgeführt werden kann. Sie ist nicht, wie die NEXAFS-Spektroskopie, auf die Verwendung von Synchrotronstrahlung angewiesen. Dadurch sind die bei IRRAS-Messungen verwendeten Geräte um Größenordnungen preiswerter als bei NEXAFS-Spektroskopie.

### 2.3.3.1 Grundlagen der FT-IR-Spektroskopie

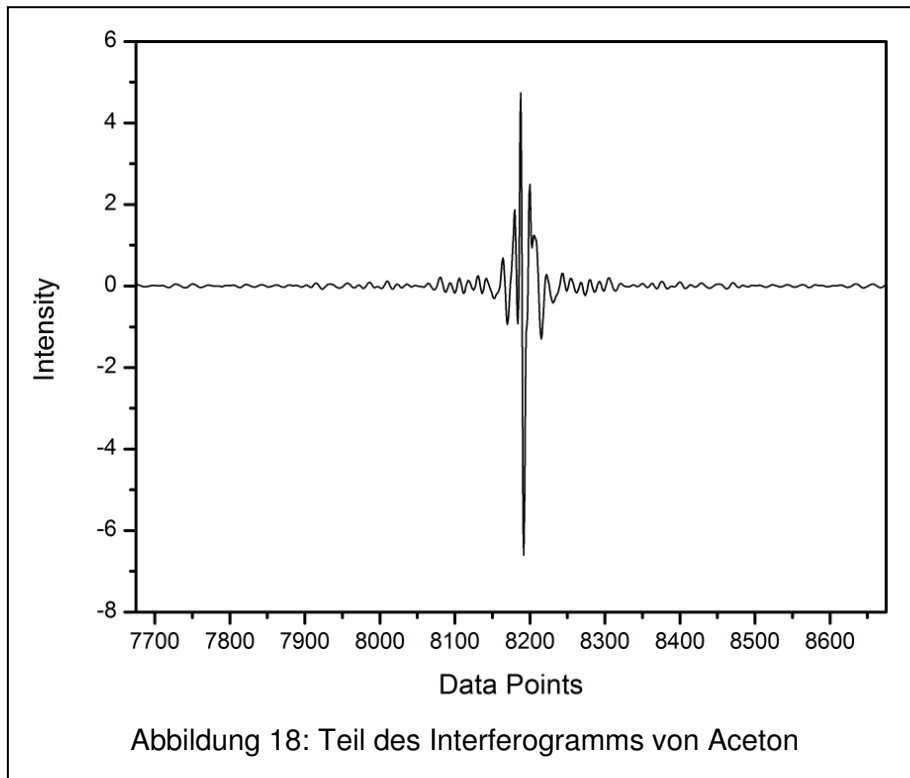
Bei den ersten IR-Spektrometern handelte es sich um Geräte, bei denen die



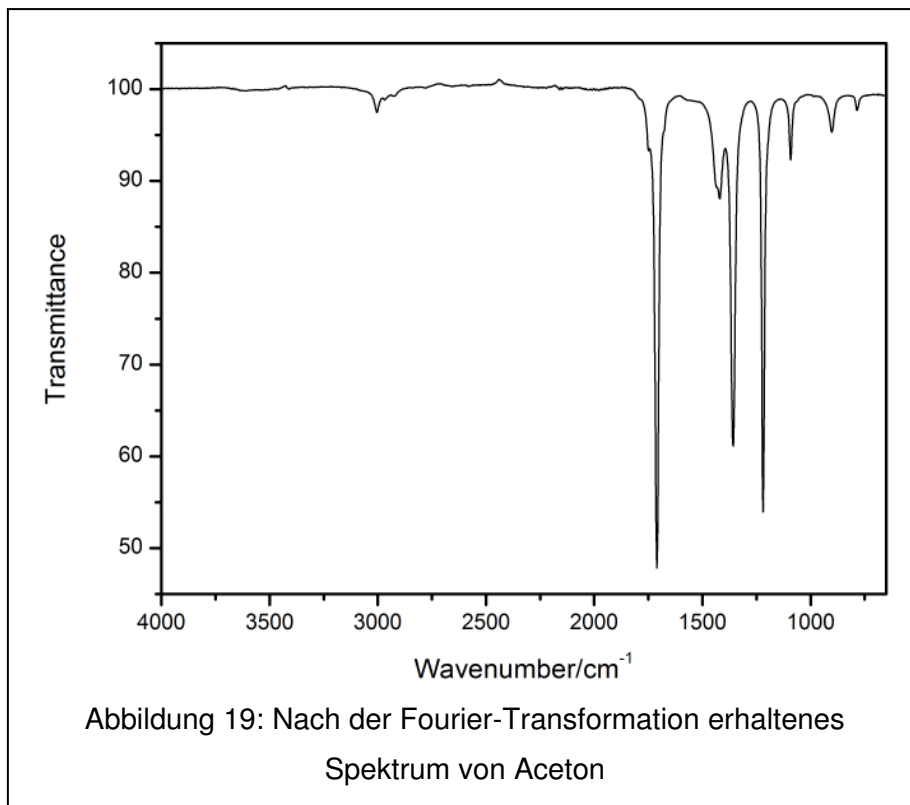
Frequenz der verwendeten IR-Strahlung, die die Probe durchlief, langsam variiert wurde. Dabei wurde die Absorption in der Probe (oder Transmission durch die Probe) in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, dass die Messungen sehr zeitaufwändig sind. Bei modernen IR-Spektrometern kommt deshalb die Fourier-Transforma-

tions-Technik zum Einsatz. Mit Hilfe dieser Technik kann die benötigte Messzeit drastisch reduziert werden. Der prinzipielle Aufbau eines FT-IR-Spektrometers ist in Abbildung 17 gezeigt. In der Abbildung sind sämtliche Spiegel, die den Strahl lediglich bündeln oder umlenken sollen, aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Herzstück eines modernen IR-Spektrometers ist das so genannte Michelson-Interferometer, das aus einem Strahlteiler, einem festen sowie einem beweglichen Spiegel besteht. Zunächst wird von einer Strahlenquelle Infrarotlicht erzeugt. Als Strahlenquelle dient dabei zumeist ein Glühdraht. Das Licht von der Strahlenquelle wird durch eine Spiegelanordnung in einen parallelen Strahl umgewandelt und trifft dann auf den Strahlteiler des Interferometers. Dort wird der Strahl in zwei einzelne Komponenten zerlegt. Eine Komponente wird dann über einen festen Spiegel reflektiert, während die zweite Komponente über den beweglichen Spiegel reflektiert wird. Beide Einzelstrahlen werden zur Interferenz gebracht. Die Position ( $x$ ) des beweglichen Spiegels bestimmt dann den Gangunterschied der beiden Teilwellen, so dass es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt. Zusätzlich wird ein Teil des Lichtes von der Probe absorbiert. Am Detektor wird dann ein Signal  $I(x)$  gemessen, dessen Intensität von der Position des beweglichen Spiegels abhängt (Abbildung 18).



Mit Hilfe einer diskreten Fourier-Transformation kann das Signal  $I(x)$  in ein Signal  $I(v)$  umgewandelt werden, das die Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz (oder Wellenzahl) zeigt (Abbildung 19).

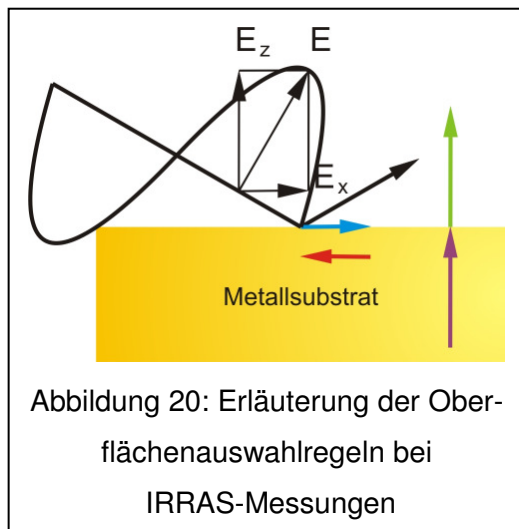




### 2.3.3.2 Wechselwirkung von IR-Strahlung mit Metalloberflächen

Trifft eine elektromagnetische Welle auf eine Metalloberfläche, kann sie dort mit dem Elektronengas und den Atomrümpfen des Metalls wechselwirken. Durch das elektrische Feld kommt es zu einer Verschiebung von Ladungen auf der Oberfläche. Dabei gilt das Franck-Condon-Prinzip. Das bedeutet, dass der Einfluss auf die schweren Atomrümpfe nur schwach, der auf die leichten Elektronen jedoch stark ausgeprägt ist. Dabei kann im Fall der relativ langwelligen Infrarotstrahlung die Trägheit der Elektronen vernachlässigt werden.

In Abbildung 20 ist ein Lichtstrahl dargestellt, der in p-Richtung, also in der Einfallsebene polarisiert ist, und auf eine Metalloberfläche trifft. Der elektrische Feldvektor  $E$  des p-polarisierten Lichtes kann in zwei Teile zerlegt werden, die senkrecht zueinander stehen wobei der Anteil  $E_z$  in die Richtung der Oberflächennormale (z-Richtung) orientiert ist. Beim zweiten Anteil  $E_x$  handelt es sich um den in x-Richtung orientierten Anteil. Bei der Reflexion des Lichtes an einer Metalloberfläche kommt es



zur Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit dem Elektronengas. Die durch den Anteil  $E_x$  (blauer Pfeil) bewirkte Verschiebung von Elektronen im Metall erzeugt ein elektrisches Feld (roter Pfeil), das der Komponente  $E_x$  entgegengerichtet ist, so dass beide Felder sich gegenseitig aufheben.

Bedingt durch die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Elektronengas kommt außerdem zur Verschiebung von Elektronen in z-Richtung (violetter Pfeil). Diese Verschiebung erfolgt die gleiche Richtung wie der elektrische Feldvektor (grüner Pfeil), so dass es in der Summe zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes in z-Richtung kommt.

Der s-polarisierte Anteil des Lichtes besitzt keinen Anteil in z-Richtung. Daher wird der Einfluss des s-Anteils ebenfalls durch die Polarisation des Elektronengases aufgehoben.

Aus diesen Gegebenheiten resultieren die Oberflächenauswahlregeln für Schwingungsübergänge. Wenn ein an einer Metalloberfläche gebundenes Molekül mit Infrarotstrahlung wechselwirkt, können nur Schwingungen angeregt werden, deren

Übergangsdipolmoment einen Anteil in z-Richtung (Richtung der Oberflächennormale) besitzt. Schwingungen, deren Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche liegt, sind im Gegensatz dazu in Oberflächen-IR-Spektren nicht sichtbar.

### 2.3.3.3 Orientierungsbestimmung mit Hilfe der IRRA-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Orientierung der Moleküle innerhalb eines SAMs wurde in dieser Arbeit lediglich die Relativmethode nach Debe<sup>65</sup> verwendet. Die deutlich komplexere Absolutmethode nach Parikh und Allara<sup>64</sup> kam nicht zur Anwendung. Damit die Relativmethode angewendet werden kann, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Es müssen mindestens zwei voneinander unabhängige Schwingungen im Oberflächenspektrum identifizierbar sein, die auch im *Bulk*-Spektrum sichtbar sind.
2. Die Übergangsdipolmomente beider Schwingungen müssen senkrecht zueinander orientiert und ihre Richtungen bekannt sein.
3. Die Intensitäten beider Schwingungen müssen sowohl im *Bulk*- als auch im Oberflächenspektrum ausreichend hoch sein, so dass sie mit genügender Genauigkeit messbar sind.

Im Festkörper liegen die Moleküle in Kristalliten vor, die statistisch orientiert sind. Daher ist die *Bulk*-Substanz näherungsweise isotrop. Betrachtet man Schwingungen, die in der *Bulk*-Substanz auftreten, dann sind ihre Intensitäten proportional zu denen im SAM, unter der Annahme, dass ihr Übergangsdipolmoment parallel zur Oberflächennormale (maximale Intensität,  $A_{(Max)}$ ) orientiert ist, wobei  $c$  der Proportionalitätsfaktor ist:

$$A_{(Max)} = c \cdot A_{(Bulk)} \quad (19)$$

Da die Moleküle auf der Oberfläche mit dem Winkel  $\beta$  gegen die Normale verkippt sind, sind die Maximalintensitäten nicht messbar. Daher gilt für die beobachtete Intensität  $A_1$  einer Schwingung mit dem Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse:

$$A_1 = A_{1(\text{Max})} \cos^2 \beta \quad (20)$$

Die Intensität  $A_{1(\text{max})}$  ist experimentell nicht zugänglich. Stattdessen kann Gleichung 19 in Gleichung 20 eingesetzt werden:

$$A_1 = c \cdot A_{1(\text{Bulk})} \cos^2 \beta \quad (21)$$

Wenn eine zweite Schwingung beobachtbar ist, deren Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülachse steht, gilt für die beobachtete Intensität  $A_2$  der Schwingung:

$$A_2 = A_{2(\text{Max})} \sin^2 \beta \quad (22)$$

sowie nach Einsetzen von Gleichung 19:

$$A_2 = c \cdot A_{2(\text{Bulk})} \sin^2 \beta \quad (23)$$

Aus den Gleichungen 21 und 23 kann ein Gleichungssystem mit zwei Variablen erhalten werden. Durch Eliminierung der Unbekannten  $c$  ergibt sich:

$$\tan^2 \beta = \frac{A_{1(\text{Bulk})} \cdot A_2}{A_{2(\text{Bulk})} \cdot A_1} \quad (24)$$

Mit Hilfe der Gleichung 24 kann dann der Kippwinkel  $\beta$  der Moleküle berechnet werden.

## 2.3.4 Weitere Methoden zur Charakterisierung von SAMs

Die folgenden Oberflächencharakterisierungsmethoden wurden nicht selbst angewendet, sondern häufig im Rahmen der in dieser Arbeit beschriebenen Projekte von Kooperationspartnern benutzt. Diese Einführung soll daher lediglich einen knappen Überblick über die verwendeten Techniken ermöglichen.

### 2.3.4.1 Röntgenkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)<sup>66,67</sup>

Wird ein Molekül mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und dessen Energie langsam erhöht, wird zunächst nur eine geringe Absorption gemessen, weil bei zu geringer Energie keine elektronischen Übergänge im bestrahlten Molekül stattfinden können. Erst wenn die Energie ausreicht, um elektronische Übergänge von kernnahen Elektronen auszulösen, steigt die Absorption von Röntgenstrahlung sprunghaft an. Dabei kommt es zunächst zur Anregung von Elektronen in antibindende Molekülorbitale. Wird die Energie dann weiter erhöht, findet die Anregung in die energiereicheren  $\sigma^*$ -Orbitale statt. Dies ist vor allem der energetische Bereich, der bei der NEXAFS-Spektroskopie (englisch: ***Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure***) interessant ist.

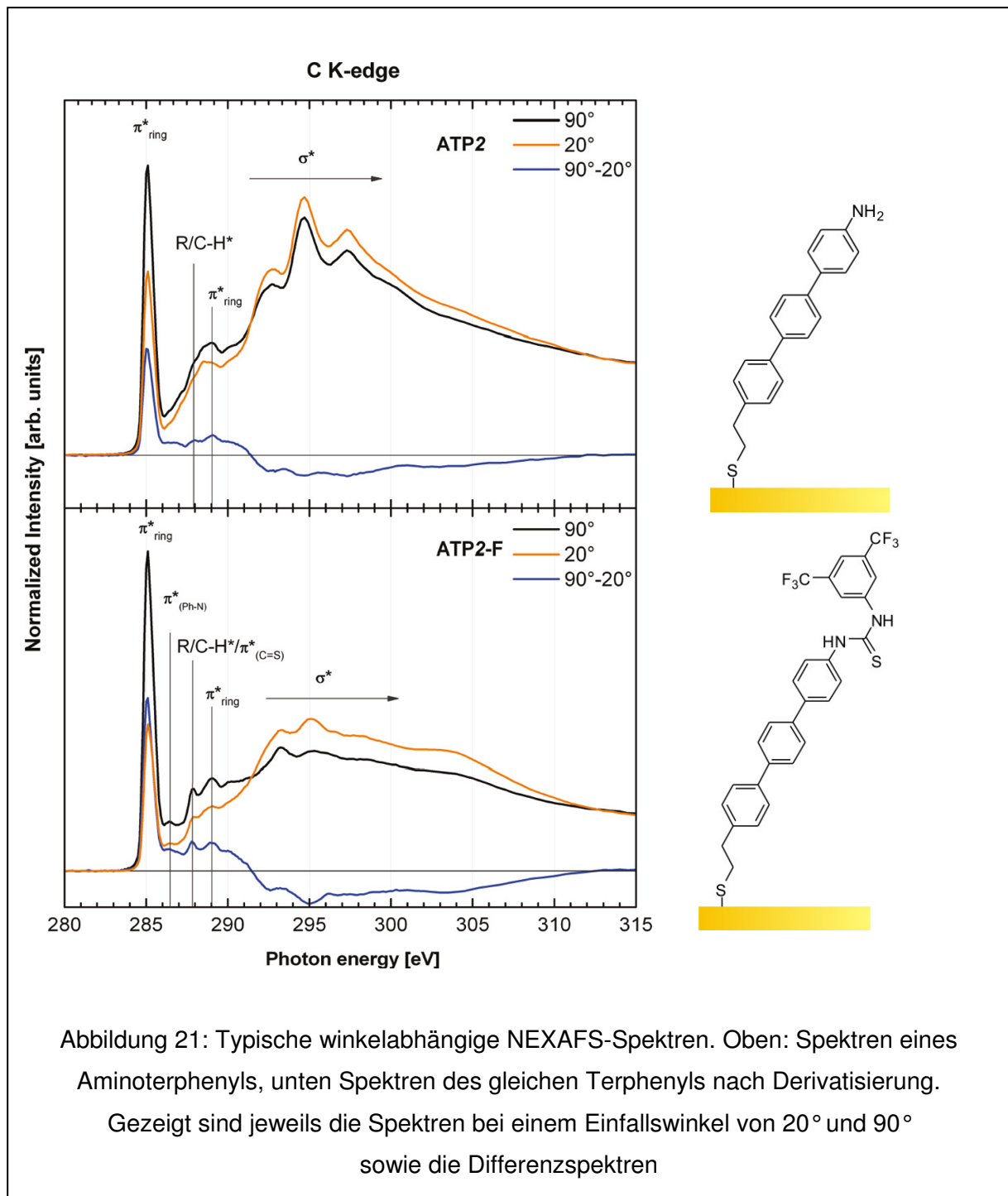
Bei weiterer Erhöhung der Energie der Röntgenstrahlung ist auch die Anregung bis über das Vakuumniveau möglich, so dass es zur vollständigen Herauslösung der angeregten Elektronen aus dem Molekül kommt. Darauf beruht die so genannte EXAFS-Spektroskopie<sup>68</sup> (englisch: ***Extended X-Ray Absorption Fine Structure***). Die freigesetzten Photoelektronen werden an den Nachbaratomen des angeregten Elektrons gestreut. Weil die freigesetzten Elektronen Welleneigenschaften besitzen, kommt es zur Interferenz der an den Nachbaratomen gestreuten Elektronen. Wird die Energie der anregenden Röntgenstrahlung langsam erhöht, kommt es abwechselnd zur konstruktiven und destruktiven Interferenz der Photoelektronen. Die daraus resultierende Feinstruktur des Absorptionsspektrums erlaubt somit Rückschlüsse auf die nähere chemische Umgebung des absorbierenden Atoms. Die EXAFS-Spektroskopie kommt deshalb häufig bei der Untersuchung von Metalloproteinen<sup>69,70</sup> zum Einsatz, wenn die Proteine nicht kristallisierbar sind und

somit die Ligandensphäre des Metalls nicht durch Beugungsmethoden untersucht werden kann.

Im Gegensatz dazu wird die NEXAFS-Spektroskopie in erster Linie zur Untersuchung von Oberflächen verwendet. Die Bestimmung der Stärke der Röntgenabsorption erfolgt bei der NEXAFS-Spektroskopie zumeist nicht direkt, sondern durch Detektion von Auger-Elektronen, die infolge der Röntgenabsorption freigesetzt werden. Da die Reichweite von Auger-Elektronen in Festkörpern nur einige Å beträgt, ist die NEXAFS-Spektroskopie äußerst oberflächensensitiv.

Bei der Untersuchung von SAMs dient die NEXAFS-Spektroskopie in erster Linie zur Bestimmung der molekularen Orientierung. Ein  $1s$ -Orbital ist kugelsymmetrisch und daher isotrop während antibindende Molekülorbitale eine Orientierung besitzen. Die elektronische Anregung mit Röntgenstrahlung kann daher nur stattfinden, wenn der elektrische Feldvektor des einfallenden Röntgenlichts nicht senkrecht zum Übergangsdipolmoment des antibindenden Orbitals steht. Wenn der elektrische Feldvektor hingegen parallel zum Übergangsdipolmoment steht, findet die maximale Absorption statt.

Zur Untersuchung der Orientierung von Adsorbatmolekülen auf Oberflächen werden von der gleichen Oberfläche NEXAFS-Spektren bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen. Dabei wird der Einfallswinkel zwischen  $90^\circ$  (parallel zur Oberflächennormale) und  $20^\circ$  (fast senkrecht zur Oberflächennormale) variiert.



Anschließend können Spektren, die bei verschiedenen Winkeln gemessen werden, voneinander subtrahiert werden (Abbildung 21).<sup>71</sup> Bei einer vollständig isotropen Probe würde die Subtraktion zweier solcher Spektren eine Nulllinie ergeben. Im Gegensatz dazu wird bei orientierten Proben eine deutliche Abhängigkeit der Absorption vom Einstrahlwinkel festgestellt. In diesem Fall führt die Subtraktion zu einem positiven Wert für die  $1s\text{-}\pi^*$ -Übergänge, während die Resonanzen für die  $1s\text{-}$

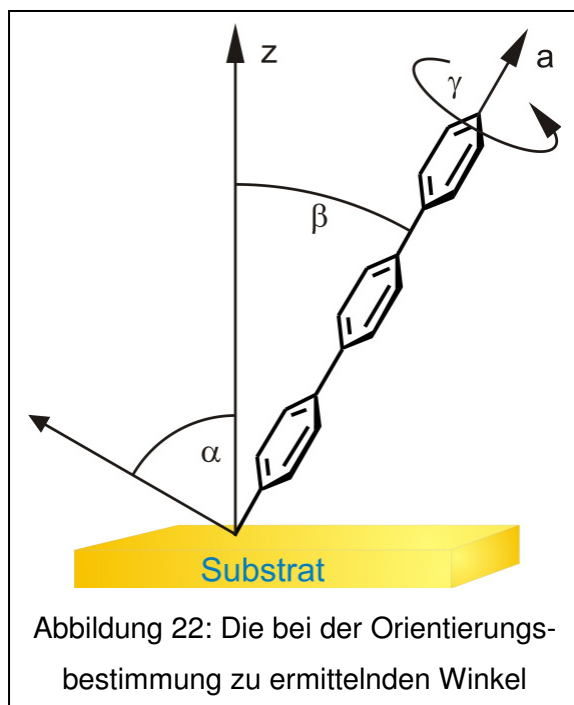
$\sigma^*$ -Übergänge eine negative Differenz ergeben. Diese Beobachtung zeigt, dass die Übergangsdipolmomente für die  $1s\text{-}\pi^*$ -Übergänge nahezu senkrecht zur Oberflächennormale orientiert ist, während die Übergangsdipolmomente für die  $1s\text{-}\sigma^*$ -Übergänge eher parallel zur Normale liegen.

Durch geeignete physikalische Modelle kann die Richtungsabhängigkeit der NEXAFS-Spektren dazu benutzt werden, die Orientierung der Moleküle innerhalb des SAMs zu berechnen. Dies erfolgt zumeist über die Messung der Intensität des  $C1s\text{-}\pi^*$ -Übergangs. Für die Winkelabhängigkeit der Intensitäten  $I$  gilt:

$$I(\alpha, \theta) = A \left\{ P \times \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \times (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] + (1 - P) \cdot \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right\} \quad (25)$$

Dabei ist  $A$  eine Konstante,  $P$  der Polarisationsgrad der Röntgenstrahlung,  $\theta$  der Einstrahlwinkel relativ zur Oberflächennormalen und  $\alpha$  die Orientierung des Übergangsdipolmoments relativ zur Oberfläche.

Wenn die Intensitäten  $I$  für zwei Einstrahlwinkel bestimmt worden sind, ergibt sich



durch Einsetzen in Gleichung 25 ein Gleichungssystem mit zwei Variablen, das nach  $\alpha$  aufgelöst werden kann. Die Kenntnis des Winkels  $\alpha$  und damit der Richtung des Übergangsdipolmoments allein erlaubt allerdings noch keine exakte Orientierungsbestimmung. Wie Abbildung 22 zeigt, hängt die Orientierung des Übergangsdipolmomentes im Falle von aromatischen Thiolen von zwei Winkeln ab. Zunächst kann das gesamte aromatische Gerüst gegen die Oberflächennormale verkippt sein. Bei der Verkipfung des Gerüsts spannen die

Molekülachse  $a$  und die Oberflächennormale  $z$  eine Ebene auf. Zusätzlich zur Verkipfung gegen die Normale kann das Molekül gegen diese Ebene verdreht sein. Der Winkel, mit dem das Gerüst verdreht ist, wird nachfolgend als Twistwinkel  $\gamma$

bezeichnet. Die Abhängigkeit des Winkels des Übergangsdipolmomentes  $\alpha$  vom Kippwinkel  $\beta$  sowie dem Twistwinkel  $\gamma$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\cos \alpha = \sin \beta \cdot \cos \gamma \quad (26)$$

Somit ist die Kenntnis der Orientierung des Übergangsdipolmomentes nicht ausreichend, um den Kippwinkel bestimmen zu können. Zusätzlich muss der Twistwinkel  $\gamma$  bekannt sein oder hinreichend genau abgeschätzt werden.

#### 2.3.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) wird immer dann angewendet, wenn die elementare Zusammensetzung von Oberflächen bestimmt werden soll. Als Röntgenquellen können bei dieser Methode neben Synchrotronstrahlung auch Röntgenröhren dienen, wenn Einbußen bei Auflösung und Signal-zu-Rauschverhältnis hinnehmbar sind. Dafür ist man bei der Verwendung von Röntgenröhren von der Verfügbarkeit eines Synchrotrons unabhängig.

Bei dieser Methode werden die Proben mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und die Energie der austretenden Elektronen analysiert. Die kinetische Energie der Photoelektronen  $E_{PE}$  ist dabei gegeben durch:

$$E_{PE} = h \cdot \nu - E_B - \Phi \quad (27)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz des verwendeten Röntgenlichtes und  $E_B$  die Bindungsenergie des Elektrons sind.  $\Phi$  ist die Arbeitsfunktion des Spektrometers und somit vom experimentellen Setup abhängig. Aufgrund der äußerst geringen Reichweite der Photoelektronen innerhalb von Festkörpern ist diese Methode ähnlich wie NEXAFS äußerst oberflächensensitiv.

Neben den Photoelektronen wird stets auch die Emission von Auger-Elektronen beobachtet. Während jedoch die Energie der Photoelektronen laut Gleichung 27 von der Energie des eingestrahlten Lichtes abhängt, ist die Energie der Auger-Elektronen von der Energie des eingestrahlten Lichtes unabhängig.



Die ungefähre Bindungsenergie  $E_B$  eines Elektrons innerhalb eines Atoms ist elementabhängig. Somit kann XPS benutzt werden, um elementare Zusammensetzungen von Oberflächen zu ermitteln. Darüber hinaus hat auch die chemische Umgebung des emittierenden Atoms einen Einfluss auf die Bindungsenergie. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die chemischen Bindungsverhältnisse des emittierenden Atoms zu machen. So konnte bei der Untersuchung der SAMs perfluorierter Terphenylalkanthiole zwischen drei Signalen unterschieden werden, die von den fluorsubstituierten, den quartären und den aliphatischen Kohlenstoffatomen stammten.<sup>72</sup>

Zusätzlich wird häufig die Schichtdicke von SAMs mit Hilfe von XPS bestimmt. Dazu wird die Intensität des Gold-4f-Signals benutzt. Die Intensität der aus dem Gold austretenden Photoelektronen wird beim Passieren des SAMs abgeschwächt. Durch Vergleich mit einem SAM bekannter Dicke kann dann auf die Dicke des untersuchten SAMs geschlossen werden.

#### **2.3.4.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)**

Bei der Rastertunnelmikroskopie oder STM (englisch: *Scanning Tunneling Microscopy*) handelt es sich um ein zerstörungsfreies Verfahren zur Abbildung der Topographie von Oberflächen mit atomarer Auflösung. Diese Methode wurde im Jahre 1981 von Binnig und Rohrer entwickelt.<sup>73,74</sup> Ihre Arbeit wurde im Jahre 1986 mit der Verleihung des Nobelpreises für Physik gewürdigt.

Bei der Untersuchung von SAMs dient die Rastertunnelmikroskopie dazu, die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche sichtbar zu machen.

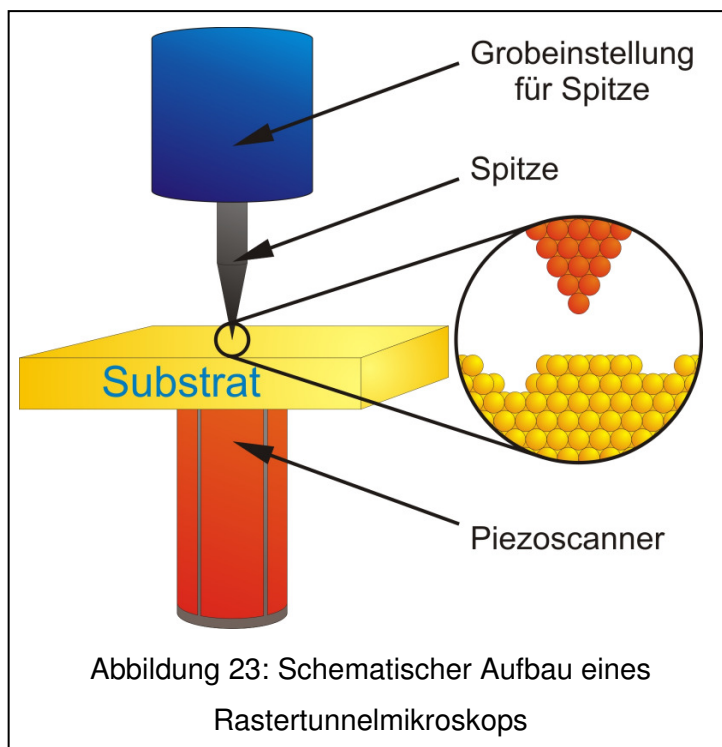
Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt von Elektronen. Weil die Methode auf der Messung von Strömen beruht, kann sie nur für leitfähige Substrate verwendet werden. Dabei wird die zu untersuchende Oberfläche mit Hilfe einer Spitze abgerastert, wobei die Spitze jedoch nicht mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird. Stattdessen wird sie in einer Höhe von wenigen Ångström über die Oberfläche geführt. Wenn dann zwischen Spitze und Oberfläche ein Potential angelegt wird, können die Elektronen diese Barriere durchtunneln. Der Tunnelstrom ist dabei von der Höhe der Tunnelbarriere und somit in erster Näherung vom Abstand der Spitze von der Oberfläche abhängig:

$$I \propto e^{-2\kappa d} \quad (28)$$

Dabei ist  $d$  der Abstand und  $\kappa$  beschreibt die Dämpfung der Wellenfunktion des Elektrons während des Tunnelprozesses. Wie in der Gleichung ersichtlich ist, nimmt der Tunnelstrom exponentiell mit zunehmendem Abstand ab. Daher reagiert er äußerst empfindlich auf kleinste Änderungen beim Abstand der Spitze von der Oberfläche.

In der Realität sind die Verhältnisse deutlich komplexer, da die Tunnelwahrscheinlichkeit nicht nur vom Abstand der Spitze zur Oberfläche abhängt. Auch die Lage der energetischen Niveaus in der Nähe des Fermi-Niveaus der Spitze sowie die verfügbaren energetischen Niveaus in der untersuchten Oberfläche haben einen starken Einfluss auf die Tunnelwahrscheinlichkeit. Somit ergibt die STM-Messung eigentlich kein topographisches Bild der Oberfläche, sondern ein Bild der Verteilung der Tunnelwahrscheinlichkeit.

Dies wird besonders deutlich, wenn zur Abbildung von Oberflächen von ferromagnetischen Materialien magnetisierte Spitzen verwendet werden. In diesem



Fall hängt die Tunnelwahrscheinlichkeit von der Orientierung der magnetischen Domänen an der Oberfläche ab. Dadurch ist es möglich, die Magnetisierung der Oberfläche sichtbar zu machen.<sup>75,76</sup>

Bei STM-Messungen kommen zwei verschiedene Modi zum Einsatz. Die ältere Variante, die auch von Binnig und Rohrer verwendet wurde, wird als *Constant-Current-Mode* bezeichnet. Dabei wird die Spitze

so über die Oberfläche geführt, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Dies wird dadurch erreicht, dass der Abstand der Spitze zur Oberfläche während der Messung in erster Näherung stets konstant gehalten wird. Bei diesem Betriebsmodus ist eine relativ komplexe mechanische Nachführung der Probe (oder der Spitze) not-

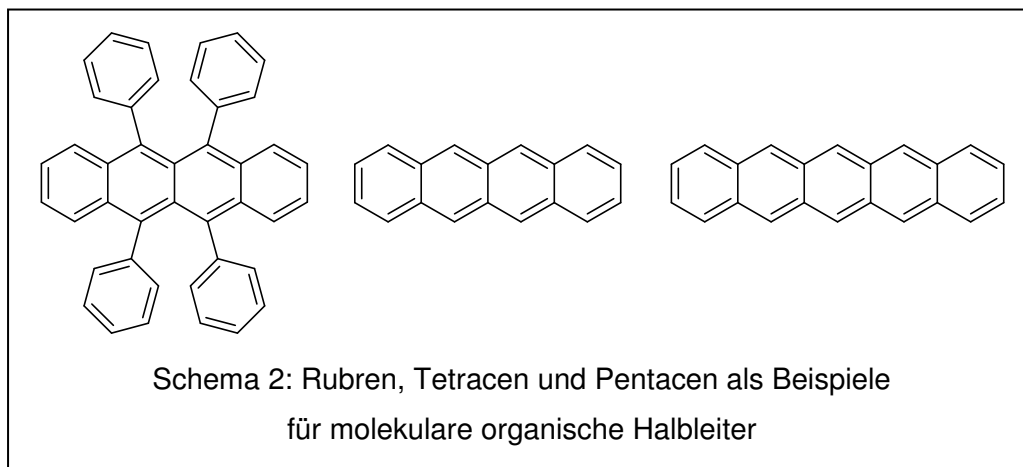
wendig. Deshalb kann bei diesem Modus nur mit einer geringen Scanrate gemessen werden. Der modernere Betriebsmodus ist der so genannte *Constant-Height-Mode*. Dabei wird die Spitze nur lateral bewegt und der Tunnelstrom in Abhängigkeit des Ortes gemessen. Die Ebene, in der die Spitze bewegt wird, bleibt dabei konstant. Der große Vorteil dieser Methode ist die schnelle Scanrate. Bei der Verwendung des *Constant-Height-Mode* tritt der Nachteil auf, dass die Spitze unter Umständen die zu untersuchende Oberfläche berühren kann, da der Abstand der Spitze zu Oberfläche nicht nachjustiert wird. Bei Kontakt mit Erhebungen auf der Oberfläche kann es zur Beschädigung der Oberfläche und/oder der Spitze kommen.

## 3 Bearbeitete Projekte

### 3.1 Aufbau einer Anlage zur Gradientensublimation

#### 3.1.1 Motivation

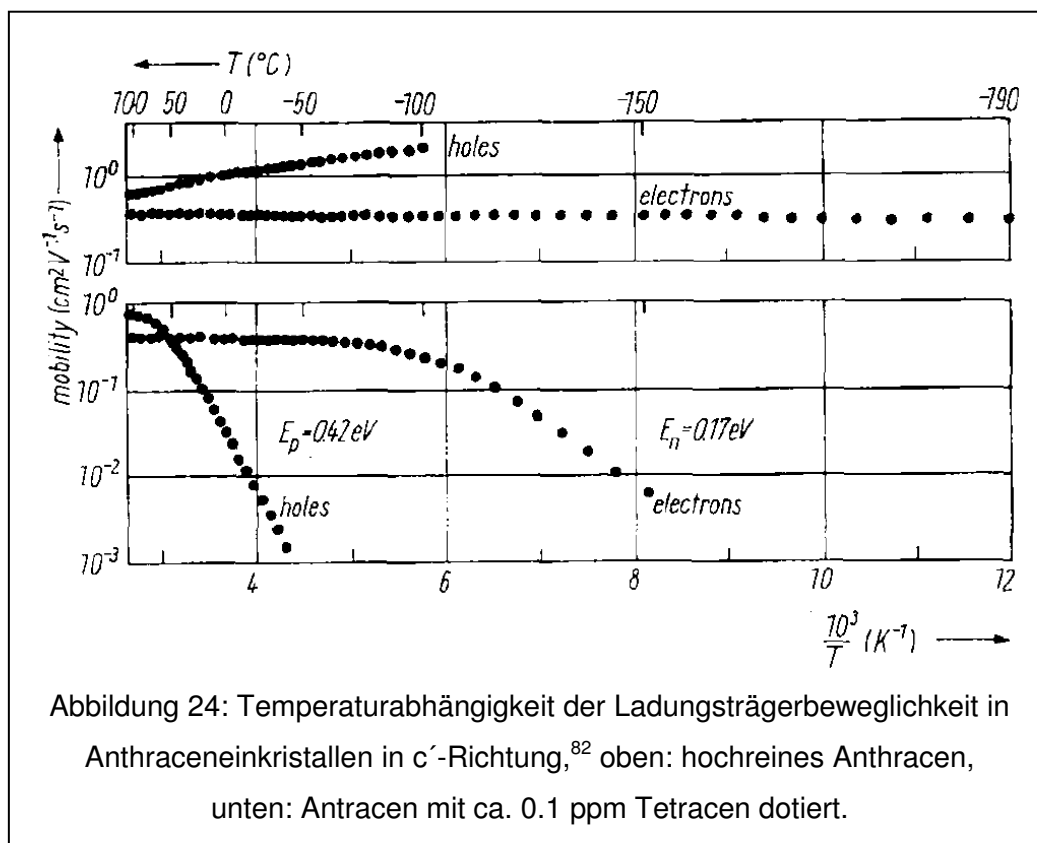
In letzter Zeit gewinnen neben den etablierten klassischen anorganischen Halbleitern wie Silicium oder Germanium auch organische Halbleiter an Bedeutung.<sup>77,78,79</sup> Die Hauptvorteile solcher organischer Halbleiter sind ihre vergleichsweise einfache Verarbeitbarkeit<sup>80</sup> und Darstellung. Weiterhin können organische Moleküle gezielt funktionalisiert werden, wodurch es möglich ist, das molekulare Design der Halbleiter auf ihren Anwendungszweck zuzuschneiden. Darüber hinaus sind gerade polymere Halbleiter mechanisch flexibel, was neue Anwendungen wie mechanisch flexible elektronische Bauteile<sup>81</sup> denkbar erscheinen lässt.



Die organischen Halbleiter mit der größten Leistungsfähigkeit sind hochkonjugierte Aromaten wie Rubren, Tetracen, oder Pentacen (Schema 2). Unglücklicherweise sind diese Substanzen außerordentlich schlecht löslich. Somit sind klassische Reinigungsverfahren wie Flüssigchromatographie, wenn überhaupt, nur schwer durchführbar.

Auf der anderen Seite sind aber gerade für elektronische Anwendungen besonders reine organische Halbleiter notwendig, da bereits eine sehr kleine Verunreinigung

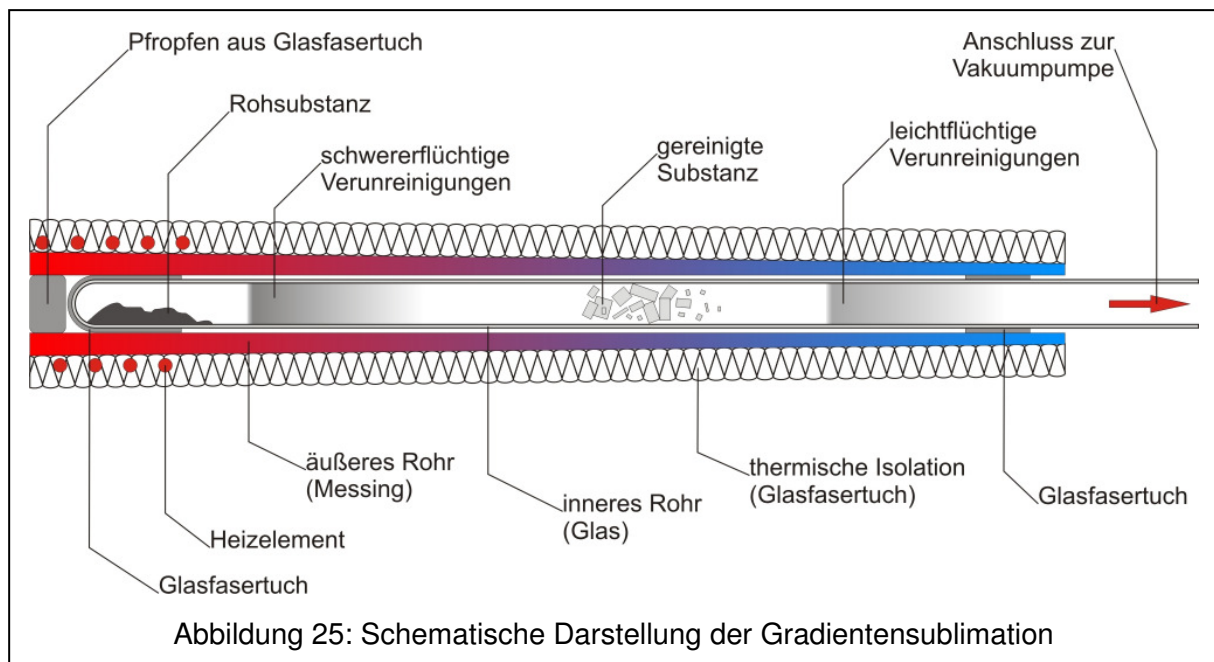
des Halbleiters drastische Auswirkungen auf seine Eigenschaften hat. In Abbildung 24 ist die Ladungsträgerbeweglichkeit von Elektronen und Defektelektronen in Anthracen gegen die Temperatur aufgetragen.<sup>82</sup> Im Falle des oberen Graphen handelt es sich dabei um hochreines Anthracen, während der untere Graph das Verhalten von Anthracen zeigt, das etwa 0.1 ppm Tetracen enthält. Es ist ersichtlich, dass bereits Spuren von Tetracen die Ladungsträgerbeweglichkeit drastisch herabsetzen.



Aus diesem Grund ist es notwendig, hocheffiziente Reinigungsmethoden für organische Halbleiter zu entwickeln. Die Reinigung organischer Halbleiter kann trotz ihres geringen Dampfdrucks oftmals durch Sublimation erfolgen, da viele aromatische Substanzen eine hervorragende thermische Stabilität besitzen. Mit einer einfachen Sublimation ist jedoch nur eine recht grobe Aufreinigung möglich, da die Substanzen sowohl weniger flüchtige als auch stärker flüchtige Verunreinigungen enthalten können.

Eine sehr elegante Möglichkeit, die höhersiedenden und auch die tiefersiedenden Verunreinigungen in einem Durchgang abzutrennen, bietet die Gradientensublimation.<sup>83</sup>

Der schematische Aufbau der dafür verwendeten Apparatur ist in Abbildung 25 gezeigt. Bei diesem Verfahren wird die zu reinigende Substanz in ein Ende eines langen Glasrohres gefüllt, welches dann unter Vakuum in einem langen Ofen erhitzt wird. Die Temperatur des Ofens ist dabei jedoch nicht überall gleich, sondern ist an dem Rohrende, an dem sich am Anfang die Rohsubstanz befindet, am höchsten. Weil nur eine Seite des Ofens beheizt ist, fällt die Temperatur entlang des Rohres langsam ab, so dass zunächst alle flüchtigen Bestandteile der Probe verdampfen. Die Kondensation der Bestandteile findet dann im Idealfall fraktioniert nach Flüchtigkeit an verschiedenen Stellen des Rohres statt.



Darüber hinaus bietet die Gradientensublimation einen weiteren Vorteil. Häufig scheiden sich Substanzen bei diesem Verfahren kristallin ab, wodurch es oft möglich ist, Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Gewisse Schwierigkeiten treten bei der Gradientensublimation lediglich bei Substanzen auf, die einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Diese fallen flüssig an und können sich dann erneut mit den Verunreinigungen vermischen. In derartigen Fällen dürfen entweder nur kleine Substanzmengen destilliert werden, so dass die Adhäsion die Flüssigkeit an der Stelle hält, wo sie kondensiert ist, oder es müssen speziell geformte, mit Einschnürungen versehene Glasrohre verwendet werden.

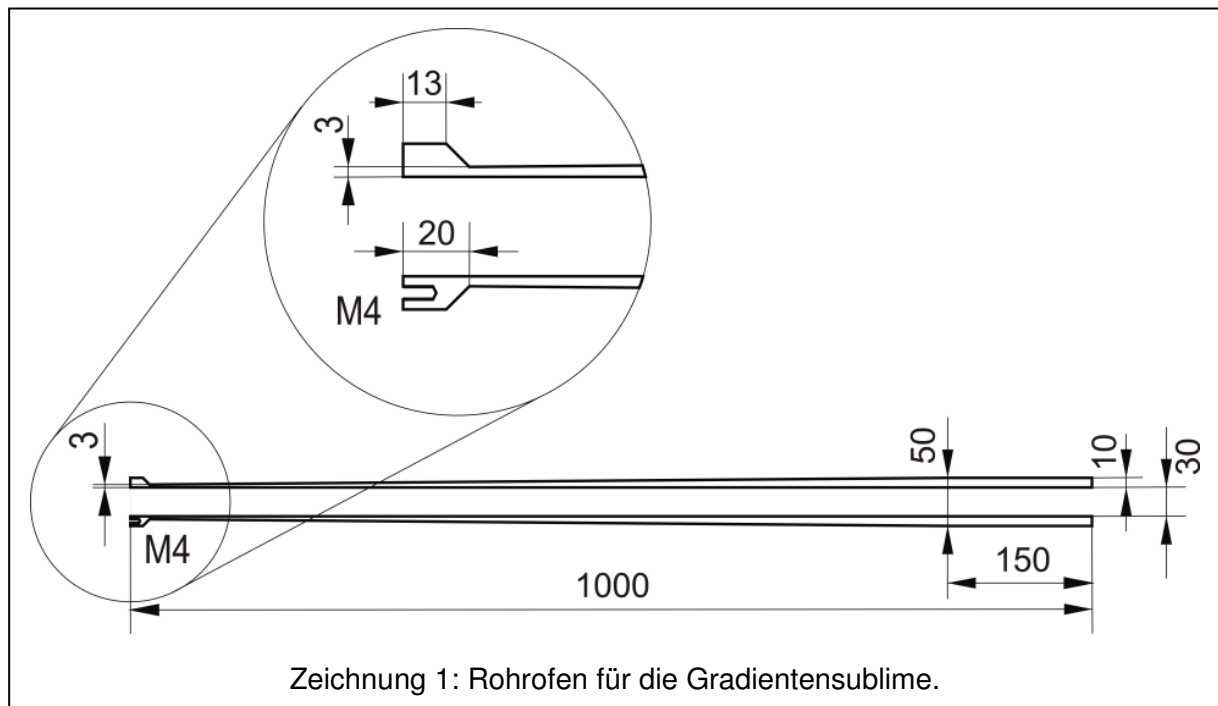
Nicht nur organische Halbleiter lassen sich mittels Gradientensublimation reinigen. Prinzipiell ist das Verfahren bei jeder Substanz anwendbar, die sich unzersetzt

verdampfen lässt. Damit erweitert dieses Verfahren das Repertoire der standardmäßig anwendbaren Methoden zur Aufreinigung von Substanzen.

### 3.1.2 Beschreibung der Anlage

Die in dieser Arbeit beschriebene Anlage zur Gradientensublimation war keine vollständige Neuentwicklung. Als Vorlage diente eine an der Universität Stuttgart betriebene Anlage, die passend zu den Erfordernissen bei der präparativen Arbeit modifiziert wurde. Viele der in Stuttgart verwendeten Bauteile waren nicht erhältlich oder erschienen unpraktisch, so dass zahlreiche Modifikationen vorgenommen wurden.

Das einzige Bauteil, das praktisch unverändert übernommen wurde, ist der Ofen. Dieser besteht aus einem 1 m langen, sich von einer Seite zur anderen verjüngenden Messingrohr. Die Abmaße des Rohres können aus Zeichnung 1 entnommen werden.

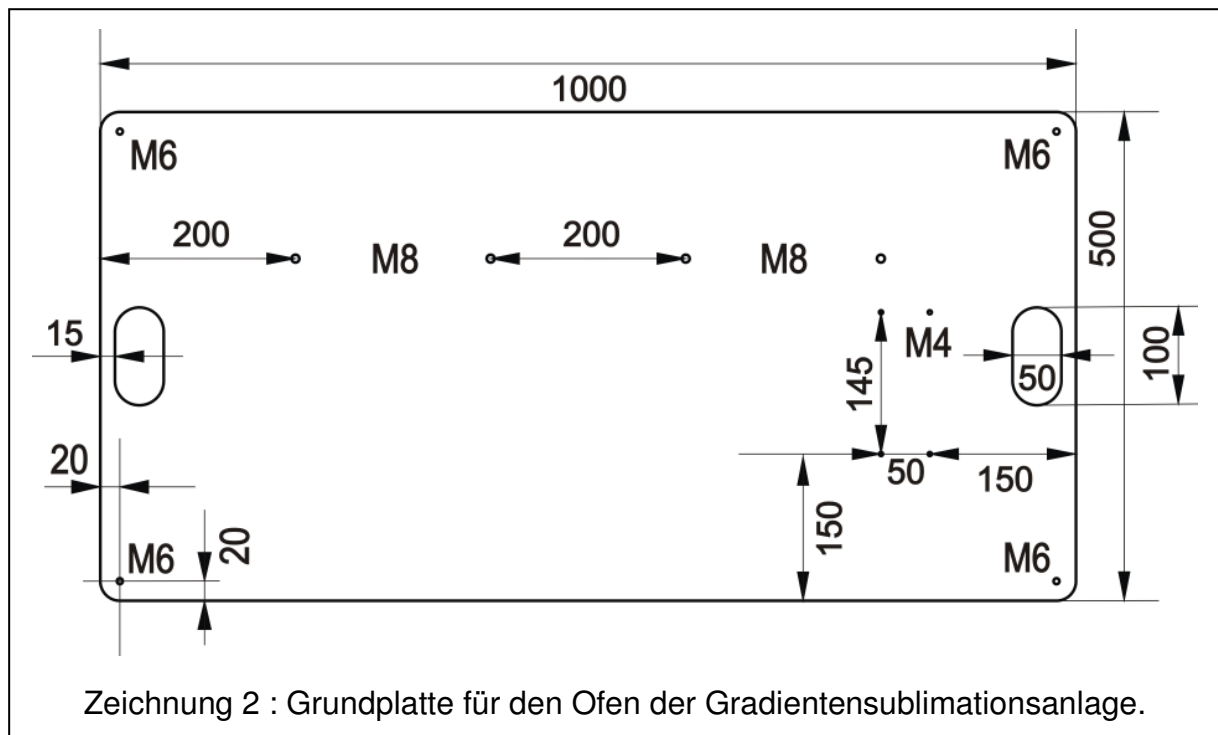


In das Messingrohr ist eine Gewindebohrung M4 eingebracht, die der Anbringung der elektrischen Erdung dient. Zur Beheizung ist das Messingrohr an seinem dickeren Ende auf etwa 10 cm Länge mit einem 1 m langen Quarzheizband der Firma Isopad umwickelt. Die Heizleistung des Bandes beträgt etwa 400 W, wobei die Temperatur-

reglung über einen Regler TN 7050 der Firma Isopad erfolgt. Die für die Regelung notwendige Temperaturmessung erfolgt über einen Temperaturfühler, der sich zwischen dem Heizband und dem Messingrohr befindet. Zur thermischen Isolierung ist der gesamte Ofen einschließlich des Heizbandes etwa 2 cm dick mit Glasfaser-gewebe umwickelt.

Als Halterung für den Ofen dienen handelsübliche Rohrschellen aus verzinktem Stahl. Diese umklammern das Rohr einschließlich der Isolierung an vier Stellen, damit ein Durchbiegen des Rohres bei hohen Betriebstemperaturen ausgeschlossen ist. Die Isolierung verhindert, dass sich die Schellen übermäßig stark erhitzen und Verbrennungsgefahr besteht. Außerdem verhindert die Isolierung, dass sich der Ofen an den Stellen, wo sich die Rohrschellen befinden, punktuell abkühlt, so dass ein gleichmäßiger Temperaturgradient erreicht wird.

Als Grundplatte für die gesamte Anlage dient eine 12 mm starke Aluminiumplatte (Zeichnung 2).



Zur Befestigung des Ofens auf der Grundplatte dienen die Gewindebohrungen der Größe M8. Getragen wird der Ofen von Gewindestangen, die auf der einen Seite in die Rohrschellen und auf der anderen Seite in die Grundplatte geschraubt sind.

An den Gewindebohrungen der Größe M6 wurden handelsübliche GummifüÙe angeschraubt, auf denen die Platte steht. Der Temperaturregler wurde an den M4-

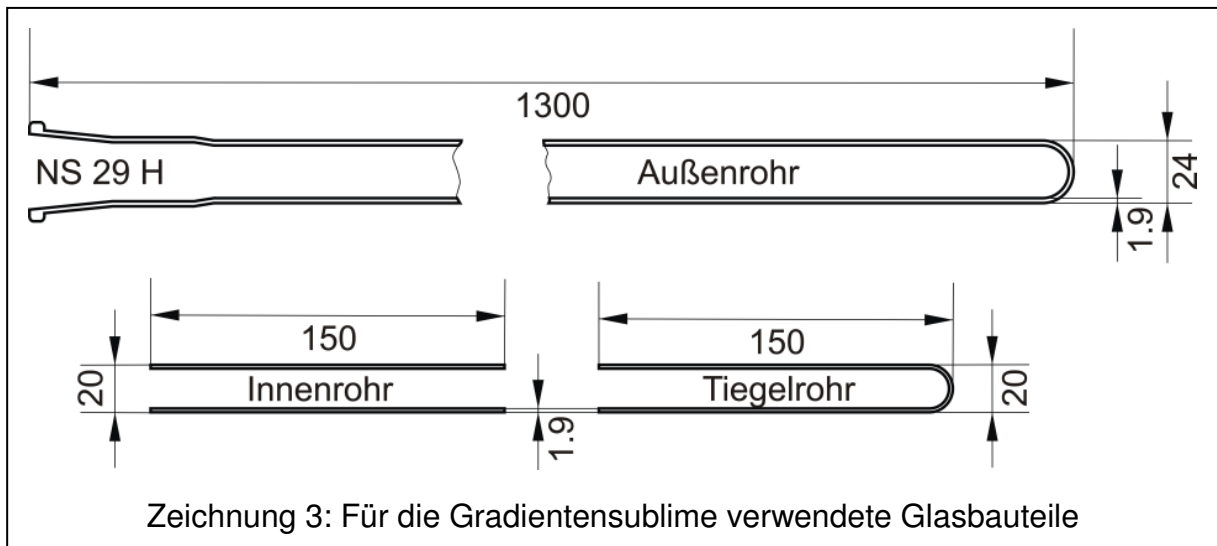


Gewindebohrungen mit der Platte verschraubt. In Abbildung 26 ist ein Bild der gesamten Anlage gezeigt.



Abbildung 26: Apparatur zur Gradientensublimation mit Vakuumpumpstand

Auch sämtliche Glasbauteile wurden für die Anlage neu entwickelt. Die für die Anlage verwendeten Glasbauteile sind in Zeichnung 3 abgebildet.



Bei der Anlage erfolgt die Eingabe der Rohsubstanz über einseitig geschlossene Glasrohre, die im weiteren Text als Tiegelrohr bezeichnet werden. Die Rohsubstanz

wird in das Tiegelrohr eingefüllt, dieses dann mit Glaswolle lose verschlossen und in ein 130 cm langes äußeres Glasrohr gegeben.

Bei den ersten Versuchen erfolgte die Sublimation direkt in den 130 cm langen Außenrohren, die dann zur Entnahme der gereinigten Substanz nach der Sublimation zersägt werden mussten. Anschließend mussten, wenn die Rohre wieder verwendet werden sollten, die Bruchstücke vom Glasbläser neu zusammengesetzt werden. Um dieses unökonomische Verfahren zu umgehen, wurden für das 130 cm lange Glasrohr 15 cm lange, beidseitig offene Innenrohre angefertigt, die möglichst präzise in das lange Glasrohr passen (Zeichnung 3). Die Resublimation der Substanz findet dann in den kurzen Innenrohren statt. Diese können nach der Sublimation einfach zusammen mit der sublimierten Substanz aus dem langen Glasrohr entnommen werden. Durch die Verwendung dieser Methode verschlechtert sich zwar die Effizienz der Trennung etwas, dies wurde aber in Kauf genommen, da das Zersägen des Glasrohres entfällt.

Auf die Möglichkeit der Trägergassublimation wurde verzichtet und stattdessen eine optional zuschaltbare Turbomolekularpumpe verwendet. Dadurch können sehr wenig flüchtige Substanzen im Hochvakuum bei  $p < 10^{-3}$  mbar sublimiert werden. Für flüchtigere Substanzen kann die Vorpumpe verwendet werden, die einen Enddruck von etwa  $10^{-1}$  mbar erreicht.

### **3.1.3 Verwendung der Anlage**

#### **3.1.3.1 Abschätzung der geeigneten Sublimationstemperatur**

Bevor die Reinigung mittels Sublimation in Betracht gezogen werden kann, sollte zunächst mittels Gaschromatographie überprüft werden, ob die zu reinigende Substanz unzersetzt verdampfbar ist. Dazu sollte eine möglichst unpolare Säule (mit Methylsilicon als stationäre Phase) verwendet werden, da diese nach steigenden Siedepunkten trennt und andere Faktoren, wie die Polarität der zu trennenden Substanzen, eher vernachlässigt. Wenn die Substanz für die Gaschromatographie hinreichend flüchtig ist, kann sie in der Regel auch gradientensublimiert werden.

Die gemessene Retentionszeit liefert einen wertvollen Hinweis über die zu verwendende Sublimationstemperatur. Neue Substanzen, die die gleiche

Retentionszeit wie bekannte Substanzen haben, können auch bei der gleichen Temperatur sublimiert werden. In der folgenden Tabelle sind einige Substanzen und die einzustellenden Sublimationstemperaturen aufgelistet.

Substanzen	Temperatur
Ferrocen*, Adamantanthiol*, Perfluorbiphenyl*, 1,4-Dibrombenzol*	RT-50 °C
Biphenyl, Brombiphenyl	50-100 °C
Perfluorterphenyl, Dibrombiphenyl	100-150 °C
Terphenyl, Anthracen, Bromanthracen Perfluorquaterphenyl, Perfluoranthracen	150-200 °C
Quarterphenyl	200-250 °C
Pentacen	250-300 °C

Die mit einem \* gekennzeichneten Substanzen sollten nicht unter Verwendung der Turbopumpe im Hochvakuum ( $p < 10^{-3}$  mbar) sublimiert werden, weil ansonsten nicht mit ihrer Resublimation innerhalb des äußeren Glasrohres zu rechnen ist. Stattdessen sollte die Sublimation mit Hilfe der Vorpumpe bei  $10^{-1}$  mbar durchgeführt werden.

### 3.1.3.2 Durchführung der Sublimation

Die zu sublimierende Substanz wurde in das Tiegelrohr gefüllt, dieses mit etwas Glaswatte verschlossen und in das 130 cm lange Glasrohr gegeben. In das Glasrohr wurden anschließend sechs Innenrohre gegeben. Anschließend wird das befüllte Glasrohr in das Messingrohr des kalten Ofens geschoben. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung wurde das Glasrohr an beiden Enden des Ofens mit etwas Glasfasergewebe umwickelt. Somit wurde verhindert, dass das Glasrohr das Messingrohr berührt. Zusätzlich wurde die Öffnung des Ofens auf der beheizbaren Seite mit einem Glasfaserpfropfen verschlossen (siehe Abbildung 25).

Im nächsten Schritt wurde das Rohr evakuiert, erst danach der Ofen eingeschaltet und am Regler die gewünschte Temperatur eingestellt. Nach etwa 5 – 10 h konnte das Glasrohr wieder entnommen werden. Dazu musste der Ofen nicht zwingend

abgekühlt sein. Die Entnahme der sublimierten Substanzen sollte jedoch erst erfolgen, wenn das Glasrohr abgekühlt ist.

## 3.2 Darstellung von Perfluorterphenylalkanthiolen

### 3.2.1 Veröffentlichungen zum Projekt

**B. Schüpbach**, M. Zharnikov, M. Bolte, A. Terfort, „Grafting Organic n-Semiconductors to Surfaces: (Perfluoro-p-terphenyl-4-yl)alkanethiols“, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 16, 3041-3048.

F. Chesneau, **B. Schüpbach**, K. Szlagowska-Kunstman, N. Ballav, P. Cyganik, A. Terfort, and M. Zharnikov, „Self-assembled monolayers of perfluorterphenyl-substituted alkanethiols: characteristics and odd-even effects“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010** 12(38), 12123-12137.

### 3.2.2 Motivation

Im vorangegangenen Kapitel wurde kurz auf neue Entwicklungen im Bereich der organischen Halbleitermaterialien eingegangen. Dabei wurde das Pentacen als prominentestes Beispiel für diese Substanzen genannt.

Im Gegensatz zum Silicium, bei dem durch gezielte Dotierung die Ladungsträgertransporteigenschaften eingestellt werden können, eignen sich elektronenreiche Aromaten wie Pentacen hauptsächlich als p-Halbleiter.<sup>84,85</sup> Dies liegt daran, dass diese Systeme bedingt durch ihre energetisch hochliegenden LUMOs nur bedingt in der Lage sind, weitere Elektronen aufzunehmen. Um das LUMO eines halbleitenden Moleküls für den Ladungstransport zugänglich zu machen, muss es energetisch abgesenkt werden.

Die Absenkung der Grenzorbitale kann erfolgen, indem Wasserstoffatome im halbleitenden Molekül gegen elektronenziehende Gruppen ausgetauscht werden. Dabei ist die Substitution von Wasserstoffatomen gegen Fluoratome<sup>86-88</sup> besonders

geeignet, da Fluoraromaten chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, die sie zu vielversprechenden Materialien für die Anwendung als organische Halbleiter machen.

Bedingt durch die hohe Bindungsenergie der C-F-Bindung von  $552 \text{ kJ/mol}$ <sup>89</sup> sind perfluorierte Kohlenwasserstoffe thermisch außerordentlich stabil. Darüber hinaus liegt ihr Siede- oder Sublimationspunkt oftmals bei deutlich niedrigerer Temperatur als bei den entsprechenden nichtfluorierten Aromaten. Diese beiden Umstände ermöglichen die Reinigung von Perfluoraromaten durch Sublimation sowie deren Abscheidung auf geeigneten Substraten aus der Gasphase.

Beim Tetracen und insbesondere beim Pentacen liegen die HOMOs so hoch, dass bereits eine Oxidation durch Luftsauerstoff stattfinden kann. Somit sind diese Substanzen, zumindest wenn sie für elektronische Anwendungen benutzt werden sollen, nur unter peinlichstem Luftausschluss handhabbar.

Im Gegensatz dazu ist beispielsweise Perfluorpentacen unter atmosphärischen Bedingungen völlig inert.<sup>90</sup>

Beim Aufbau elektronischer Bauteile auf der Basis organischer Halbleiter tritt häufig das Problem auf, dass diese Materialien kontaktiert werden müssen. Dabei unterscheidet sich die Anordnung der Moleküle an einer Metall-Organik-Grenzfläche oftmals stark von der im Festkörper. Beispielsweise stehen Pentacemoleküle, die eine Monolage auf Gold bilden, nicht senkrecht, sondern liegen flach auf dem Gold auf.<sup>91</sup> Werden dann weitere Lagen von Pentacemolekülen auf das Gold aufgebracht, nehmen sie erst nach mehreren Lagen die gleiche Anordnung wie im Festkörper ein.<sup>92</sup> Dadurch kommt es zur Ausbildung von hohen Ladungsträgerinjektionsbarrieren, worunter letzten Endes die Leistungsfähigkeit der Bauteile leidet. Wenn das Pentacen jedoch auf eine Goldoberfläche aufgebracht wird, die mit einem SAM von Anthracenthiole bedeckt ist, dann entspricht bereits die Morphologie der ersten Pentacenschicht der des Materials im Festkörper.<sup>93,94</sup> Beim Vergleich eines herkömmlich hergestellten Kontaktes, bei dem eine Pentacenschicht direkt auf die Elektrode aufgedampft wurde, mit einem Kontakt, bei dem die Abscheidung des Pentacens auf einem SAM erfolgte, konnte festgestellt werden, dass die Ladungsträgerinjektion im letzteren Fall deutlich effektiver ablief.<sup>93,94</sup> Darüber hinaus können SAMs generell dazu dienen, die Arbeitsfunktion von Metalloberflächen zu modifizieren, um sie an die jeweils verwendeten Halbleiter anzupassen.<sup>95,96</sup>

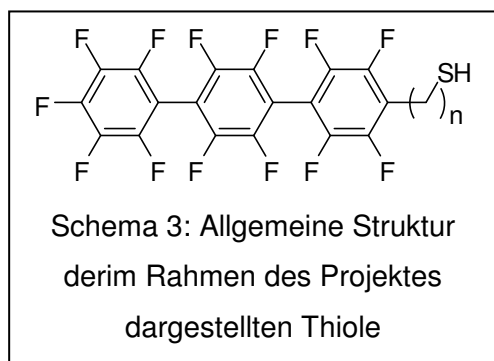
Um nun auch n-Halbleiter auf die gleiche Weise wie p-Halbleiter auf Metalloberflächen aufbringen zu können, wäre es notwendig, Oberflächen herzustellen, die mit einem SAM eines perfluorierten Aromaten bedeckt sind. Überraschenderweise sind, abgesehen von SAMs des Pentafluorthiophenols,<sup>97,98</sup> noch keine SAMs perfluoriertes Aromaten in der Literatur beschrieben worden.

Auch die Reaktivität der Perfluoraromaten wurde, abgesehen von einfachen Systemen wie Hexafluorbenzol,<sup>99-102</sup> noch nicht sehr eingehend untersucht. Über die Reaktivität höherer Homologer der Hexafluorbenzols wie Perfluorbiphenyl,<sup>103,104</sup> -terphenyl,<sup>105</sup> -naphthalin<sup>106</sup> oder -anthracen<sup>107</sup> wurde bisher nur wenig in der Literatur veröffentlicht.

### 3.2.3 Ziele des Projekts

Das übergeordnete Ziel dieses Projektes war die Darstellung von Arylalkanthiolen, bei denen der aromatische Teil des Moleküls perfluoriert ist. Einige unfluorierte Analoga dieser Moleküle wurden bereits erfolgreich synthetisiert. Als aromatische Gerüste kamen dabei das Bi- und Terphenyl sowie das Anthracen zum Einsatz.

Da die Synthese von Perfluoranthracen<sup>107,108</sup> aufwändig und teuer ist, wurde als Grundkörper für die zu synthetisierenden Perfluorarylalkanthiole das verhältnismäßig einfach herstellbare Perfluorterphenyl gewählt. Anschließend sollten Möglichkeiten zur gezielten Funktionalisierung dieses Grundkörpers gefunden werden. Dabei war zunächst auch über die Toleranz von Perfluoraromaten gegenüber typischen Reagenzien, die sonst zur Herstellung nichtfluorierter Arylalkanthiole verwendet



werden, nur wenig bekannt. Während des präparativen Teils dieses Projekts sollten daher zunächst Erfahrungen über die Reaktivität von Perfluoraromaten gesammelt werden.

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, eine praktikable Synthesestrategie zur Darstellung von Perfluorterphenylalkanthiolen zu finden

(Schema 3). Dabei sollte der präparative Zugang zu Verbindungen mit verschiedenen langen Alkylketten zwischen dem aromatischen Teil des Moleküls und dem Schwefelatom gefunden werden. Wenn möglich, sollte die Kristallstruktur eines

Derivates des Perfluorterphenyls ermittelt werden. Zum einen war bisher die Struktur der perfluorierten Terphenyle im Festkörper noch nicht bekannt. Außerdem kann von der Struktur der Aromaten im Festkörper oft auf die Struktur im SAM geschlossen werden. Insbesondere war die Orientierung der einzelnen aromatischen Ringe zueinander von großem Interesse, da davon die spektroskopischen Eigenschaften der Moleküle abhängen. So ist beispielsweise die Orientierung des Übergangsdipolmomentes des  $C1s-\pi^*$ -Überganges bei der NEXAFS-Spektroskopie abhängig von der Konformation.

Sobald diese Moleküle dann verfügbar waren, sollten mittels Ellipsometrie erste Untersuchungen der Monolagen dieser Moleküle auf Gold vorgenommen werden, um die Schichtdicke der SAMs zu bestimmen. Dadurch sollten erste Erkenntnisse hinsichtlich der Ordnung und Integrität der SAMs gewonnen werden.

Weitere, eingehendere Untersuchungen der SAMs dieser Moleküle sollten dann von Kooperationspartnern vorgenommen werden. Dabei sollten sowohl SAMs auf Gold als auch SAMs auf Silber untersucht werden. Zur weiteren Untersuchung sollten die XP-, die NEXAFS- und die IR-Spektroskopie sowie die Rastertunnelmikroskopie angewendet werden.

## **3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse**

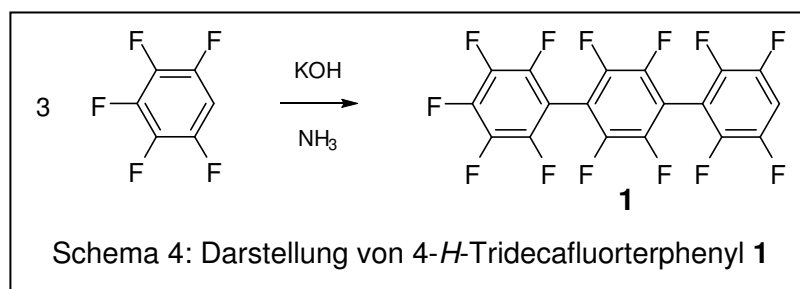
### **3.2.4.1 Präparativer Teil**

Es war im Rahmen des Projektes möglich, Perfluorterphenylalkanthiole mit einer Alkylkette einer Länge  $n=1, 2$  und  $3$  herzustellen. Dabei ging die Synthese in allen drei Fällen vom literaturbekannten 4-*H*-Tridecafluorterphenyl<sup>109</sup> aus.

#### **Optimierung der Darstellung von 4-*H*-Tridecafluorterphenyl**

Bevor mit der Darstellung der gewünschten Moleküle begonnen werden konnte, mussten Synthesebedingungen bei der Herstellung von 4-*H*-Tridecafluorterphenyl **1** optimiert werden, da das Vorgehen nach der Originalvorschrift<sup>109</sup> nur die Darstellung von wenigen Gramm des Produktes erlaubte, da ansonsten immense Mengen an Lösungsmittel benötigt wurden.

Die Darstellung des 4-*H*-Tridecafluorterphenyls erfolgte aus Pentafluorbenzol in flüssigem Ammoniak, wobei Kaliumhydroxid als Base verwendet wurde (Schema 4). In der Originalvorschrift wurde das Kaliumhydroxid in Ammoniak vorgelegt und das Pentafluorbenzol zugegeben. Dabei wurde zur Herstellung von 0.5 g des Produktes etwa 100 mL flüssiger Ammoniak benötigt. Die Ausbeute an 4-*H*-Tridecafluorterphenyl lag bei der Literaturvorschrift bei 52%.



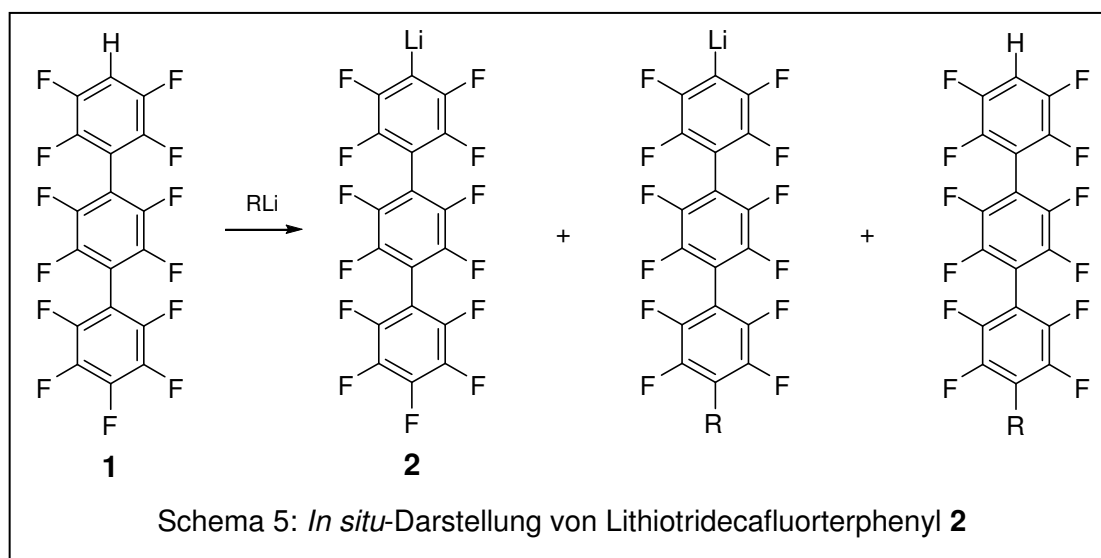
Beim Versuch, die ansonsten gleiche Vorschrift anzuwenden, wobei unter Verwendung der gleichen Menge an Lösungsmittel die fünffache Menge an Kaliumhydroxid und Pentafluorbenzol eingesetzt wurden, ergab reproduzierbar eine deutlich schlechtere Ausbeute von etwa 20-25%. Auch die *in-situ*-Herstellung des Kaliumhydroxids aus Kaliummetall und einer genau stöchiometrischen Menge an Wasser ergab keine Verbesserung.

Eine sehr deutliche Verbesserung wurde erzielt, indem das Pentafluorbenzol in Ammoniak vorgelegt und dann das Kaliumhydroxid langsam mithilfe einer Feststoffschnecke zugesetzt wurde. Dabei zeigte sich, dass auch die optimale Reaktionszeit genau eingehalten werden musste. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Reaktion nach einer Stunde durch Zugabe eines Überschusses von Ammoniumchlorid abgebrochen wurde. Die auf diese Weise erzielte Ausbeute lag bei 55% und war demnach sogar noch etwas besser als die Literatursausbeute von 52%. Um die reinen Produkte zu erhalten, wurde das rohe Produktgemisch mittels Gradientensublimation getrennt, wobei zusätzlich noch kleine Mengen des Biphenyls, des Quarterphenyls und des Quinquephenyls rein erhalten werden konnten.

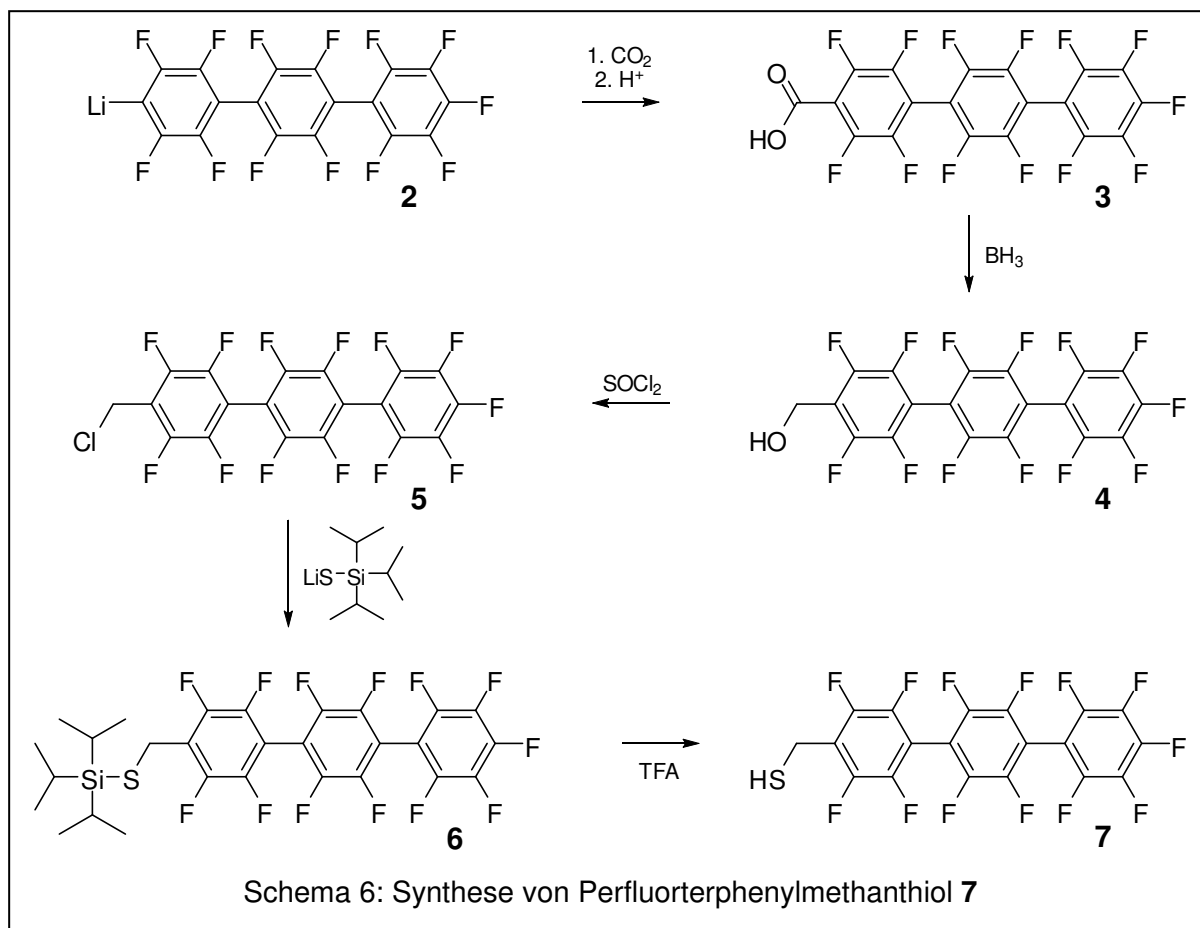


## Synthese der Perfluorterphenylalkanthiole

Die weitere Umsetzung des 4-*H*-Tridecafluorterphenyls **1** erfolgte stets über das Lithiotridecafluorterphenyl **2**, das bei tiefer Temperatur *in situ* erzeugt wurde. Zur Lithiierung wurde dabei nicht, wie sonst üblich, *n*-Butyllithium (*n*-BuLi), sondern *n*-Hexyllithium (*n*-HexLi) verwendet, da sich bei der Lithiierung neben dem gewünschten Produkt stets kleine Mengen der Alkylierungsprodukte bildeten (Schema 5) und diese im Falle der Hexylderivate leichter abtrennbar waren als im Falle der Butyllderivate.

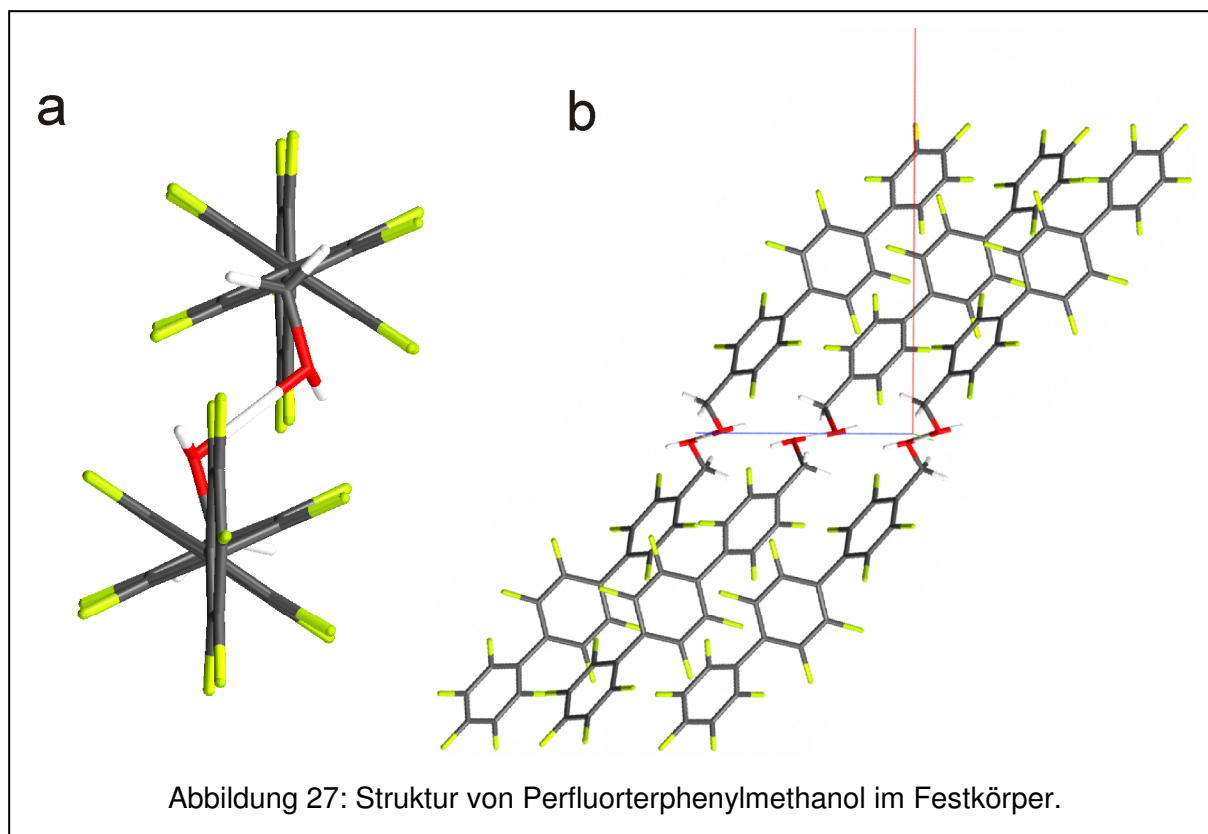


Die weitere Umsetzung des Lithioerfluorterphenyls war dann vom gewünschten Endprodukt, das heißt von der Länge der Alkylkette abhängig.



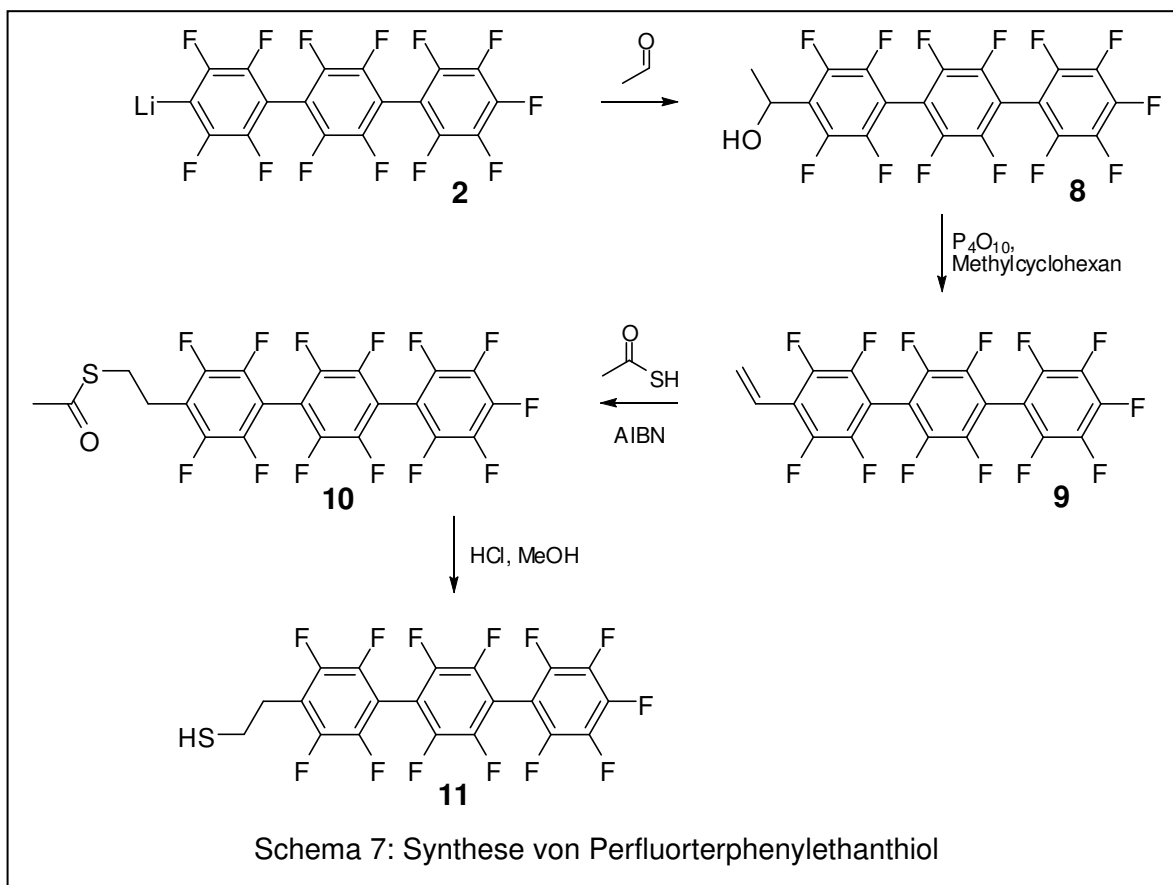
In Schema 6 ist die Synthese des Perfluoroterphenylmethanthiols **7** gezeigt. Dabei wurde das Lithioderivat **2** zunächst analog zu einer Literaturvorschrift<sup>110</sup> in zwei Stufen zum Alkohol **4** umgesetzt. Zuerst wurde durch Umsetzung von **2** mit Kohlendioxid die Carbonsäure **3** erhalten und diese dann ohne weitere Aufreinigung durch Reduktion mit Boran-Dimethylsulfidaddukt in den Alkohol **4** überführt.

Bei der Aufreinigung des Alkohols **4** mittels Gradientensublimation konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung geeignet waren. Die Festkörperstruktur des Alkohols **4** ist in Abbildung 27 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die drei Phenylringe eine helikale Anordnung einnehmen. Der Alkohol bildet über Wasserstoffbrücken Dimere, in denen beide Moleküle eine entgegengesetzte Helicität besitzen, so dass die Gesamtstruktur achiral ist. Die Sauerstoffatome jeder Molekülschicht liegen in einer Ebene, gegenüber der die Terphenyleinheiten verkippt sind. Somit ähnelt die Anordnung der Moleküle im Festkörper der Anordnung, die gemischte aromatisch-aliphatische Thiole in einem SAM einnehmen.<sup>38,39</sup>

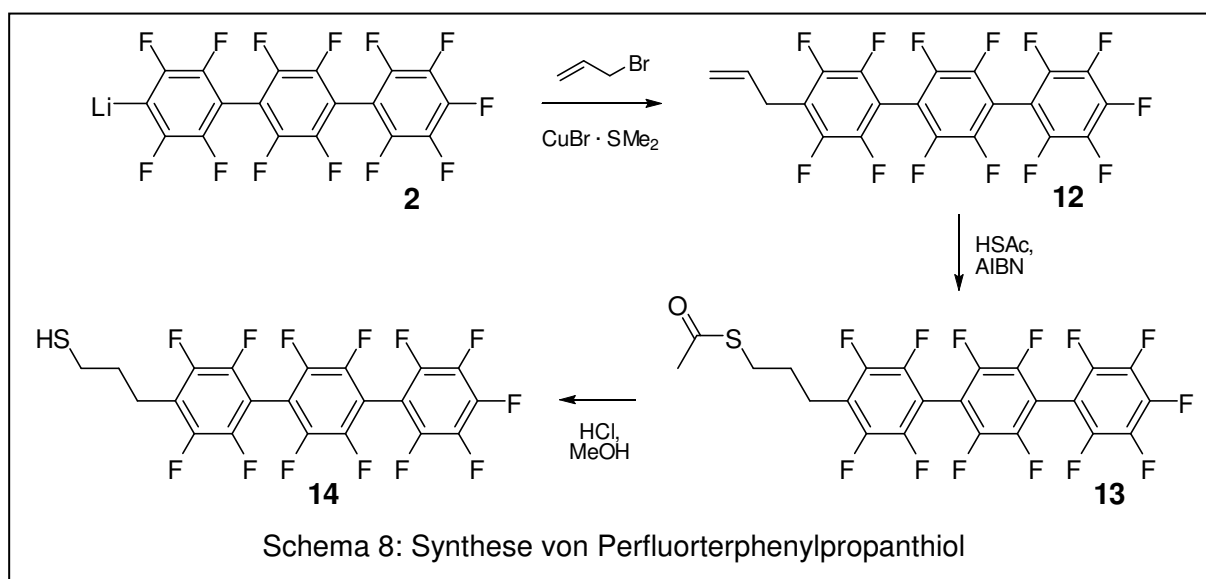


Der erhaltene Alkohol wurde dann durch Umsetzung mit Thionylchlorid in das Chlorid **5** umgewandelt. Die Einführung des Schwefelatoms erfolgte durch nucleophilen Austausch des Chloridions gegen Triisopropylsilanthiolat. Schließlich konnte das gewünschte Thiol **7** durch protolytische Abspaltung der Silanschutzgruppe in **6** mittels Trifluoressigsäure erhalten werden.

Nachdem das Thiol **7** mit einer Länge der Alkylkette von  $n=1$  erhalten worden war, sollte das Perfluoroterphenylethanthiol **11** mit  $n=2$  hergestellt werden. In Schema 7 ist die Synthesesequenz dargestellt. Zunächst wurde das Lithioerfluoroterphenyl **2** bei tiefer Temperatur mit Acetaldehyd zum Alkohol **8** umgesetzt. Anschließend erfolgte die Eliminierung von Wasser aus dem erhaltenen sekundären Alkohol **8**. Aus dem auf diese Weise gewonnenem Olefin **9** wurde dann durch radikalische Anlagerung von Thioessigsäure der Thioester **10** hergestellt. Zur Synthese des gewünschten Thiols **11** wurde der Thioester unter Verwendung von Salzsäure in Methanol säurekatalysiert gespalten.



Als letztes sollte das Perfluoroterphenylpropanthiol **14** mit  $n=3$  hergestellt werden (Schema 8). Dazu wurde das Lithio-perfluoroterphenyl **2** zunächst in Anwesenheit eines Kupferkatalysators mit Allylbromid umgesetzt. Anschließend wurde analog zur Darstellung von Perfluoroterphenylethanthiol das gebildete Olefin **12** mit Thioessigsäure umgesetzt und der so erhaltene Thioester **13** mit Salzsäure in Methanol säurekatalysiert gespalten.



Nachdem drei Perfluorterphenylalkanthiole mit verschiedenen Längen der Alkylketten erhalten worden waren, wurden die Substanzen für die Darstellung von SAMs verwendet.

### **3.2.4.2 Physikalische Untersuchung der SAMs**

Die SAMs der dargestellten Perfluorterphenylthiole auf Gold wurden zunächst mit Hilfe der Ellipsometrie untersucht.

Die weitere Charakterisierung der SAMs von Perfluorterphenylethanthiol **11** und Perfluorterphenylpropanthiol **14** wurde im Anschluss von Kooperationspartnern durchgeführt. Es wurden sowohl SAMs auf Gold als auch SAMs auf Silber untersucht. Dabei kamen neben der Ellipsometrie auch Kontaktwinkelmessungen, Infrarot- und NEXAFS-Spektroskopie, XPS sowie STM zum Einsatz.

#### **Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Bei der Untersuchung der Schichten mit Hilfe der XPS wurden hochaufgelöste Spektren vom S2p, C1s und F1s-Bereich aufgenommen. Darüber hinaus wurden die Au4f- und die Ag3d-Spektren ausgewertet, um die Dicke der SAMs zu bestimmen.

Die S2p-Spektren zeigten eine deutliche Emission bei 161.8-161.9 eV, also im typischen Bereich für Thiolat-Spezies. Darüber hinaus ist im Bereich von 161.0 eV ein deutlich weniger intensives Signal erkennbar, das wahrscheinlich von Schwefelatomen herrührt, die auf der Oberfläche einen anderen Adsorptionsplatz einnehmen als der Hauptteil der Schwefelatome.

Im Falle der C1s-Spektren sind in allen Fällen drei Signale erkennbar, die den aliphatischen, den quartären aromatischen und den fluorsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden konnten.

In den F1s-Spektren ist jeweils nur ein Signal erkennbar, das den Fluoratomen zugeordnet werden kann, die am aromatischen System gebunden sind.

Die Bestimmung der Schichtdicken ergab auf Gold eine Dicke von 1.68 nm für das Thiol **11** und 2.04 nm für Thiol **14**. Auf Silberoberflächen ist der Effekt wie erwartet umgekehrt (siehe Kapitel 2.1.1.3). Dort wurde eine Schichtdicke von 1.97 nm für das Thiol **11** und eine Schichtdicke von 1.56 nm für Thiol **14** gemessen. Diese Ergebnisse deuten auf einen ausgeprägten *odd-even*-Effekt hin, der auf Silber für

eine höhere Schichtdicke der Thiole mit gerader und auf Gold eine höhere Schichtdicke für Thiole mit ungerader Parität erwarten lässt.

### **Ellipsometrie**

Der in den XP-Spektren beobachtete *odd-even*-Effekt kann auch bei der Ellipsometrie beobachtet werden. Für Goldoberflächen wurde eine Dicke von 1.49 nm für das Thiol **11** und eine Dicke von 2.00 nm für das Thiol **14** gemessen. Auf Silber ist der Trend wieder umgekehrt. Dort wurde eine Dicke von 1.64 nm für **11** und eine Dicke von 1.21 nm für **14** gemessen.

Die Werte auf Silber weichen zwar von denen ab, die mittels XPS bestimmt worden sind, unterstreichen aber trotzdem das Vorhandensein des erwarteten *odd-even*-Effekts. Nach der Herstellung frischer Substrate erfolgt bei Silber eine rasche Oxidation der Oberfläche, während sich frische Goldoberflächen nur sehr langsam verändern. Bei der Ermittlung der Substratparameter mittels Ellipsometrie liegt dann unter Umständen keine völlig reine Silberoberfläche mehr vor. Entsprechend können nach der Belegung mit einem SAM die ermittelten Werte für die Schichtdicke von der Erwartung abweichen.

### **Kontaktwinkelmessungen**

Auf den SAMs der Perfluorterphenylalkanthiole wurde sowohl auf Silber als auch auf Gold der Kontaktwinkel von Wasser bestimmt. Dabei wurde für alle Systeme ein voranschreitender Kontaktwinkel von 109-110° gemessen, ohne dass ein ausgeprägter *odd-even*-Effekt feststellbar war. Dieser Wert entspricht in etwa dem Kontaktwinkel, der auf SAMs nichtfluorierter, methylterminierter Alkanthiole gemessen wird<sup>111,112</sup> und ist damit deutlich höher als im Falle von nichtfluorierten Terphenylalkanthiolen, bei denen Kontaktwinkel von etwa 90° gemessen werden.<sup>113</sup> Wie im Falle der SAMs perfluorierter Alkanthiole, auf denen ein Kontaktwinkel von 119° gemessen wird,<sup>112</sup> kann auch im Falle der perfluorierten Aromaten ein hydrophobisierender Effekt der Fluorsubstitution beobachtet werden.

Der gemessene Kontaktwinkel spricht für eine sehr dichte und geschlossene Packung der Moleküle innerhalb des SAMs. Diese Interpretation wird auch durch die geringe Kontaktwinkelhysterese untermauert. Der zurückziehende Kontaktwinkel beträgt in allen Fällen 98-100°, was einer Kontaktwinkelhysterese von lediglich 10° entspricht, was ebenfalls die hohe Qualität der SAMs unterstreicht.

## NEXAFS-Spektroskopie

Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie wurde die molekulare Orientierung der Moleküle **11** und **14** innerhalb der SAMs ermittelt. Dazu wurden Spektren bei verschiedenen Einfallswinkeln zwischen  $20^\circ$  und  $90^\circ$  gemessen. Durch Subtraktion der Spektren wurden die Differenzspektren erhalten. In den Differenzspektren zeigen die  $\pi^*$ -Übergänge positive und die  $\sigma^*$ -Übergänge negative Vorzeichen. Daraus ist ersichtlich, dass die Moleküle innerhalb des SAMs hochgradig aufrecht orientiert sind.

Um eine quantitative Aussage über die Orientierung der Moleküle zu ermöglichen, wurde im Anschluss mit Hilfe von Gleichung 25 (siehe Seite 41) die Orientierung des Übergangsdipolmoments bestimmt. Sowohl die F1s-Kantenspektren als auch die C1s-Kantenspektren wurden dazu verwendet und in beiden Fällen ähnliche Ergebnisse erhalten.

Laut Gleichung 26 (siehe Seite 42) hängt die Orientierung des Übergangsdipolmomentes  $\alpha$ , sowohl vom Kippwinkel  $\beta$  und dem Twistwinkel  $\gamma$  ab. Im Falle der nichtfluorierten Oligophenyle wurde der Twistwinkel aus der Festkörperstruktur zur Berechnung des Kippwinkels verwendet.<sup>113</sup>

Auch im Rahmen des präparativen Teils des Projektes konnten Einkristalle des Perfluorterphenylmethanols erhalten werden. Die Strukturaufklärung ergab, dass die Konformation des Perfluorterphenylgerüsts helikal ist. Aufgrund dieser Helikalität kann bei der Berechnung des Kippwinkels aus dem Übergangsdipolmoment eine Näherung des Terms  $\cos \gamma$  aus Gleichung 26 vorgenommen werden. Bei einer helikalen Anordnung dreier Phenylringe ist die Orientierung der Übergangsdipolmomente aller drei Ringe unterschiedlich, wobei je nach Drehung der Helix um die molekulare Achse jeweils verschiedene Beiträge der einzelnen Ringe zum resultierenden Übergangsdipolmoment auftreten. Das resultierende Übergangsdipolmoment ist jedoch praktisch unabhängig von der genauen Orientierung der einzelnen Ringe. Somit kann für den Term  $\cos \gamma$  näherungsweise ein Wert von 0.63 angenommen werden.  $\cos \gamma$  ist somit im Rahmen der Messgenauigkeit des NEXAFS-Experiments praktisch konstant, so dass der Kippwinkel der Moleküle bestimmt werden konnte.

Bei Thiol **14** auf Gold und Thiol **11** auf Silber ist eine eher aufrechte Orientierung der aromatischen Gerüste zu erwarten. Im Falle des Thiols **11** auf Gold und des Thiols

**14** auf Silber wurde eine Erhöhung des Kippwinkels erwartet. Die NEXAFS-Untersuchung konnte die Erwartungen vollständig bestätigen.

Der gemessene Kippwinkel von Thiol **14** auf Gold und Thiol **11** auf Silber betrug etwa  $26^\circ$  während für das Thiol **11** auf Gold und das Thiol **14** auf Silber mit  $38^\circ$  ein höherer Kippwinkel gemessen wurde. Somit untermauern die NEXAFS-Daten auch die Ergebnisse der XPS-Messungen und der Ellipsometrie, bei denen für Thiol **14** auf Gold und Thiol **11** auf Silber eine höhere Schichtdicke als für Thiol **11** auf Gold und Thiol **14** auf Silber erhalten wurde.

### **Infrarotspektroskopie**

Zur Ermittlung der Orientierung mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurden Spektren der *Bulk*-Substanz aufgenommen. Darüber hinaus wurden auch Infrarotspektren der SAMs gemessen. Die verschiedenen Schwingungen, die in den Infrarotspektren beobachtet werden können, sowie die Orientierung der jeweiligen Übergangsdipolmomente, sind in der Literatur<sup>72</sup> tabellarisch zusammengefasst. Aufgrund der Oberflächenauswahlregeln (siehe Kapitel 2.3.3.2) sind einige der Signale in den Oberflächenspektren deutlich sichtbar, die in den *Bulk*-Spektren fast unsichtbar sind und umgekehrt. Dieser Befund spricht erneut für das Vorhandensein hochgradig orientierter Schichten mit aufrechter Orientierung der aromatischen Rückgrate.

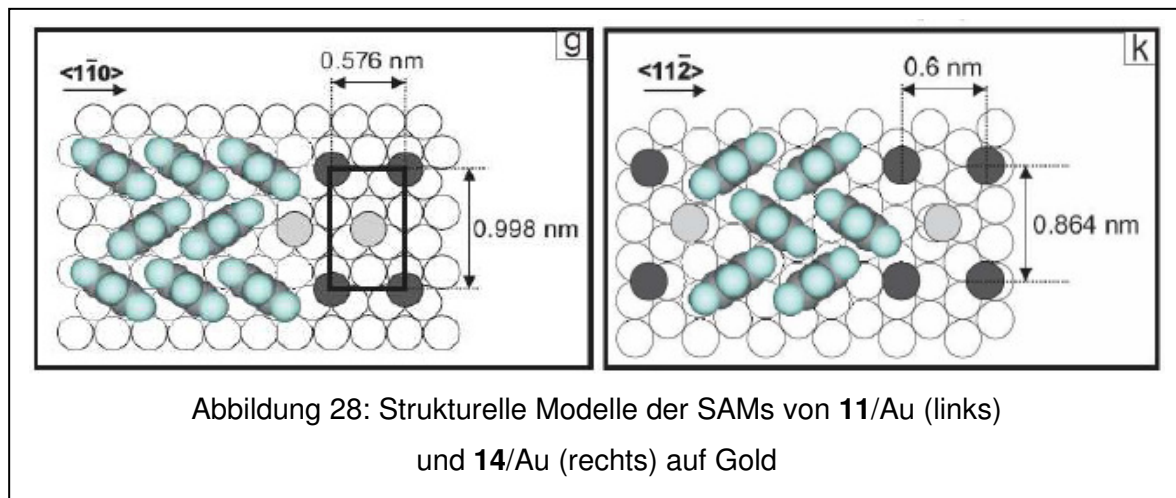
Beim Vergleich der Intensitäten einzelner Signale konnte festgestellt werden, dass Übergänge mit einem Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse im Falle von **11/Ag** und **14/Au** intensiver sind als bei **11/Au** und **14/Ag**. Auf der anderen Seite waren Signale mit einem Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülachse im Falle des **11/Au** und des **14/Ag** intensiver als bei **11/Ag** und **14/Au**. Diese Beobachtung ist ein weiterer wichtiger Hinweis auf die vergleichsweise stärkere Verkipfung des aromatischen Gerüsts relativ zur Oberflächennormale, die im Falle von **11/Au** und des **14/Ag** auftritt.

### **Rastertunnelmikroskopie**

Die mikroskopische Abbildung der Oberflächentopologie war im Falle der Perfluoroterphenyle außerordentlich schwierig. Dies lag höchstwahrscheinlich darin begründet, dass die Anwesenheit der elektronenziehenden fluorierten Adsorbatmoleküle die Arbeitsfunktion des Metalls<sup>95</sup> und damit die Tunnelbarriere erhöhte und die Tunnelwahrscheinlichkeit erniedrigte.



Trotzdem war es zumindest für die SAMs auf Gold möglich, STM-Aufnahmen zu erhalten und strukturelle Modelle der Packung auf der Oberfläche zu erstellen. Die Anordnung der Moleküle ist in Abbildung 28 schematisch gezeigt.



Wie erwartet, war die Schicht von **14**, bedingt durch den *odd-even*-Effekt und dem damit einhergehenden geringeren Kippwinkel des aromatischen Gerüsts, geringfügig dichter gepackt als die Schicht des Thiols **11**. Dieser Befund untermauert ebenfalls die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen, die einen geringeren Kippwinkel und eine höhere Schichtdicke für das System **14**/Au als für das System **11**/Ag nahelegen.

## 3.3 Darstellung von nitrilterminierten Oligophenylalkanthiolen

### 3.3.1 Veröffentlichungen zum Projekt

N. Ballav, **B. Schüpbach**, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, "Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers." *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(50), 15416–15417.

N. Ballav, **B. Schüpbach**, S. Neppl, P. Feulner, A. Terfort, and M. Zharnikov, "Biphenylnitrile-based self-assembled monolayers on Au(111): spectroscopic characterization and resonant excitation of the nitrile tail group", *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12719-12727.

### 3.3.2 Motivation

Wie in der Einleitung beschrieben, kommen bei der Ermittlung der strukturellen Parameter eines SAMs verschiedene Methoden zum Einsatz. Die Ermittlung der lateralen Topologie kann mittels Rastertunnelmikroskopie erfolgen. Darüber hinaus besteht bei sehr hoch geordneten SAMs mit entsprechend weitreichender Translationssymmetrie die Möglichkeit der Anwendung von Beugungsmethoden. Sowohl die Mikroskopie als auch die Beugungsmethoden ermöglichen in erster Linie Einblicke in den zweidimensionalen (lateralen) Aufbau des SAMs. Für viele Anwendungen ist auch die Kenntnis der Struktur des SAMs in der dritten Dimension, das heißt der molekularen Orientierung und der Konformation unerlässlich. Diese strukturellen Parameter werden bei der umfassenden Charakterisierung eines SAMs mit Hilfe spektroskopischer Methoden bestimmt.

Wie in Abbildung 22 auf Seite 41 gezeigt, kann die Orientierung des aromatischen Gerüsts in SAMs aus Oligophenylalkanthiolen durch zwei Winkel beschrieben werden. Zum einen können die Moleküle gegenüber der Oberflächennormale

verkippt sein. Der Winkel zwischen molekularer Achse und Oberflächennormale wird als Kippwinkel  $\beta$  bezeichnet. Darüber hinaus kann das gesamte molekulare Rückgrat gegenüber einer Fläche, die von der Oberflächennormale und der molekularen Achse aufgespannt wird, verdreht sein. Der entsprechende Winkel  $\gamma$  wird als Twistwinkel bezeichnet.

Die Bestimmung des Kippwinkels kann sowohl mittels Oberflächen-Infrarot-Spektroskopie als auch mittels NEXAFS-Spektroskopie erfolgen. Auf beide Methoden wurde bereits im Theorieteil detailliert eingegangen. Leider sind die Ergebnisse bei der Bestimmung des Kippwinkels mittels NEXAFS-Spektroskopie nur eindeutig, wenn der Twistwinkel bekannt ist. Da bisher keine Methoden bekannt waren, mit denen beide Winkel unabhängig voneinander bestimmt werden können, musste der Twistwinkel in der Vergangenheit abgeschätzt werden. Häufig wurde ein Twistwinkel von  $32^\circ$  zugrunde gelegt, wie er bei vielen Aromaten im Festkörper gefunden wird.<sup>113-116</sup>

Weil diese Verfahrensweise modellbehafet ist, sind die erhaltenen Winkel nur bedingt aussagekräftig. Aus diesem Grund war es wünschenswert, eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht, mittels NEXAFS-Spektroskopie gleichzeitig sowohl den Kippwinkel  $\beta$  als auch den Twistwinkel  $\gamma$  zu ermitteln.

### 3.3.3 Ziele des Projekts

Um die Verkipfung und die Verdrehung der Oligophenyleinheiten innerhalb eines SAMs bestimmen zu können, wurde eine spektroskopische Sonde benötigt, die an die Oligophenylalkanthiole angebunden werden konnte. An die Sonde wurden dabei folgende Anforderungen gestellt:

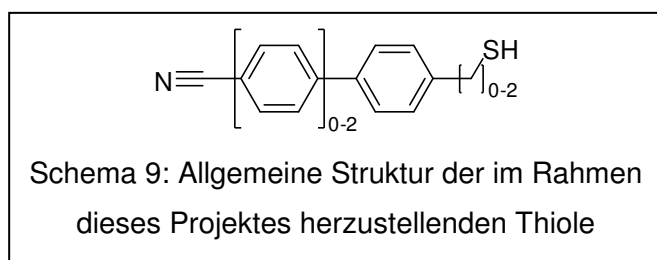
1. Die Sonde darf keinen ausgeprägten Einfluss auf die laterale Packung der Oligophenyleinheiten ausüben. Deswegen kommen sterisch anspruchsvolle Gruppen nicht in Betracht.
2. Die Gruppe darf kein guter Wasserstoffbrückendonator oder -Akzeptor sein, da die laterale Ausbildung von Wasserstoffbrücken die Struktur des SAMs beeinflussen könnte

3. Sie muss in Bezug auf das Oligophenylrückgrat eine definierte Orientierung einnehmen.
4. Darüber hinaus muss sie deutlich identifizierbare Signale im NEXAFS-Spektrum liefern, die sich von den Signalen der restlichen Komponenten des SAMs unterscheiden lassen.

Als ideale funktionelle Gruppe, die alle diese Anforderungen erfüllt, wurde die Nitril-Gruppe identifiziert. Diese Gruppe ist sterisch nicht anspruchsvoll, und ist kein Wasserstoffbrückendonator beziehungsweise nur ein schwacher Akzeptor. Bedingt durch die sp-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms nimmt die Nitrilgruppe eine starre Konformation an, wenn sie direkt an einen Aromaten gebunden wird.

Wenn der Rest des Moleküls keine weiteren Stickstoffatome enthält, können sämtliche Signale im N-NEXAFS-Spektrum eindeutig der Nitrilgruppe zugeordnet werden.

Nachdem die Nitrilgruppe als geeignete spektroskopische Sonde identifiziert worden war, sollten diverse nitrilterminierten Thiole mit aromatischem Rückgrat dargestellt



werden. Dabei sollte sowohl die Länge des aromatischen Teils als auch die des aliphatischen Teils des Moleküls variiert werden, um den Einfluss des jeweiligen Molekülteils auf die Struktur des SAMs und auf

seine spektroskopischen Eigenschaften studieren zu können. Die allgemeine Struktur der herzustellenden Moleküle ist in Schema 9 gezeigt.

Darüber hinaus sollte eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, die einen schnellen und systematischen Zugang zu einer Vielzahl von gemischt aromatisch/aliphatischen Thiolen erlaubt, da die bisher benutzten Synthesestrategien immer nur auf die Darstellung einzelner Verbindungen zugeschnitten waren.

### 3.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

#### 3.3.4.1 Präparativer Teil

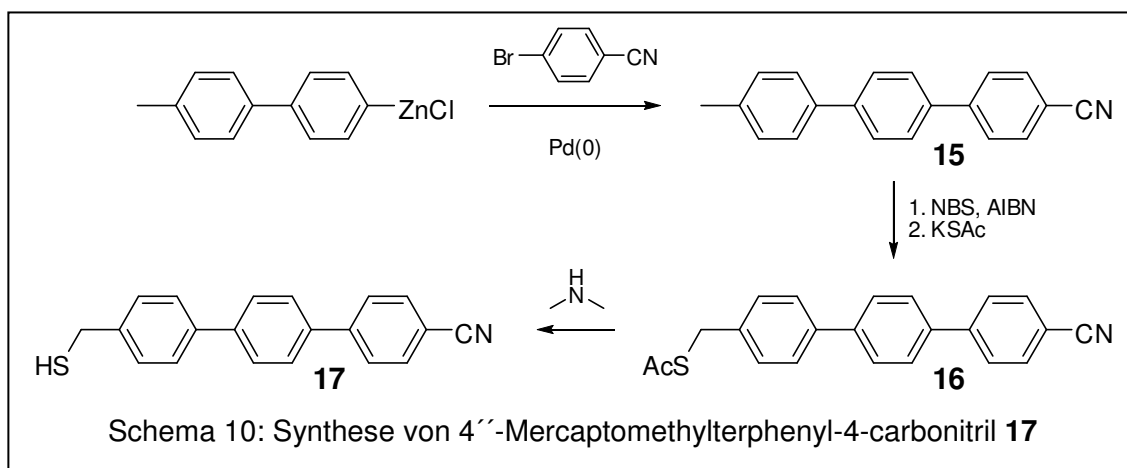
Im Rahmen des Projektes konnten verschiedene nitrilterminierte Bi- und Terphenylalkanthiole hergestellt werden. Die exakten Synthesevorschriften wurden in der oben angegebenen Literatur veröffentlicht.<sup>117</sup> Außerdem wurde auch das literaturbekannte Mercaptomethylbenzonitril<sup>118</sup> hergestellt, da es für die Fortführung des Projektes benötigt wurde.

In der Literatur sind zahlreiche Synthesestrategien für Derivate des Biphenylcarbonitrils beschrieben worden.<sup>119-122</sup> Dies ist darin begründet, dass Alkylbiphenylcarbonitrile flüssigkristalline Eigenschaften zeigen und deswegen technische Bedeutung besitzen.

In den meisten Fällen wird bei der Synthese dieser Verbindungsklasse zunächst das Kohlenstoffgerüst aufgebaut und erst dann die Cyanogruppe eingeführt.<sup>119,120</sup> Diese Strategie besitzt den Nachteil, dass sie ausgesprochen linear und somit zur Darstellung von Derivaten mit unterschiedlicher Länge der Alkylkette ungeeignet ist.

Alternativ dazu können auch Kreuzkupplungsreaktionen angewendet werden, wobei ein Fragment, das bereits die Cyanogruppe enthält, mit einem Fragment gekuppelt wird, das die Alkylkette enthält.<sup>121,122</sup> Diese Methode ist deutlich effizienter und wurde zu einem späteren Zeitpunkt im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich aufgegriffen.

Bei der Synthese von 4''-Mercaptomethylterphenyl-4-carbonitril **17** wurde eine Methode verwendet, die in der Arbeitsgruppe Terfort schon früher entwickelt wurde, um funktionalisierte Terphenyle darzustellen (Schema 10).<sup>43</sup>



Dazu wurde zunächst 4-Brom-4'-methylbiphenyl in das entsprechende Organozinkreagenz überführt. Wenn ein Grignard-Reagenz verwendet worden wäre, würde dieses im Sinne einer Additionsreaktion mit der Nitrilgruppe reagieren, wodurch nach wässriger Aufarbeitung ein Keton entstehen würde. Im Gegensatz dazu sind die Organozinkreagenzien inert gegenüber weniger reaktiven Carbonylverbindungen, zu denen beispielsweise Ester, tertiäre Amide und Nitrile zählen.

Das aus dem 4-Brom-4'-methylbiphenyl dargestellte Zinkorganyl wurde dann in Anwesenheit eines Palladium-(0)-Komplexes im Sinne einer Negishi-Reaktion mit 4-Brombenzonnitril umgesetzt.

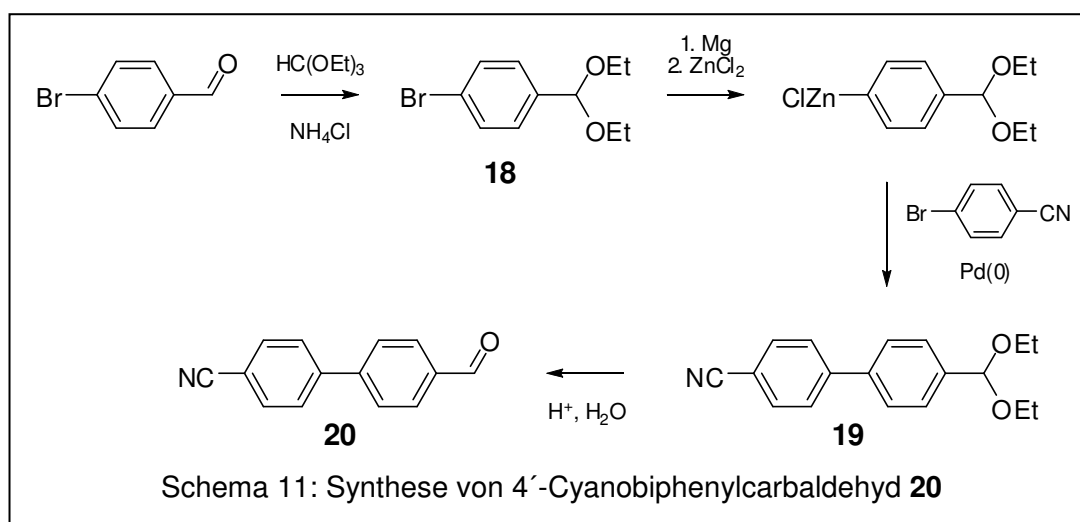
Im nächsten Schritt wurde das erhaltene 4''-Methylterphenyl-4-carbonitril in Anwesenheit eines Radikalstarters mit *N*-Bromsuccinimid bromiert und die intermediäre Bromverbindung mit Kaliumthioacetat zum (4'-Cyanoterphenyl-4-yl)methyl thioacetat **16** umgesetzt.

Die bis hierher geschilderten Syntheseschritte wurden in ähnlicher Weise bereits früher in der Gruppe Terfort durchgeführt, allerdings bestand bisher stets das Problem der Abspaltung der Acetylgruppe. Die Abspaltung wurde in aller Regel durch Verseifung mit ethanolischer Natronlauge vorgenommen. Leider ist die Nitrilgruppe unter diesen Bedingungen nicht inert, so dass es immer zur Bildung signifikanter Mengen des entsprechenden Amids kam. Um dies zu verhindern, wurde die Abspaltung der Schutzgruppe in diesem Fall mit Dimethylamin durchgeführt, wodurch die Bildung des Amids verhindert werden konnte.

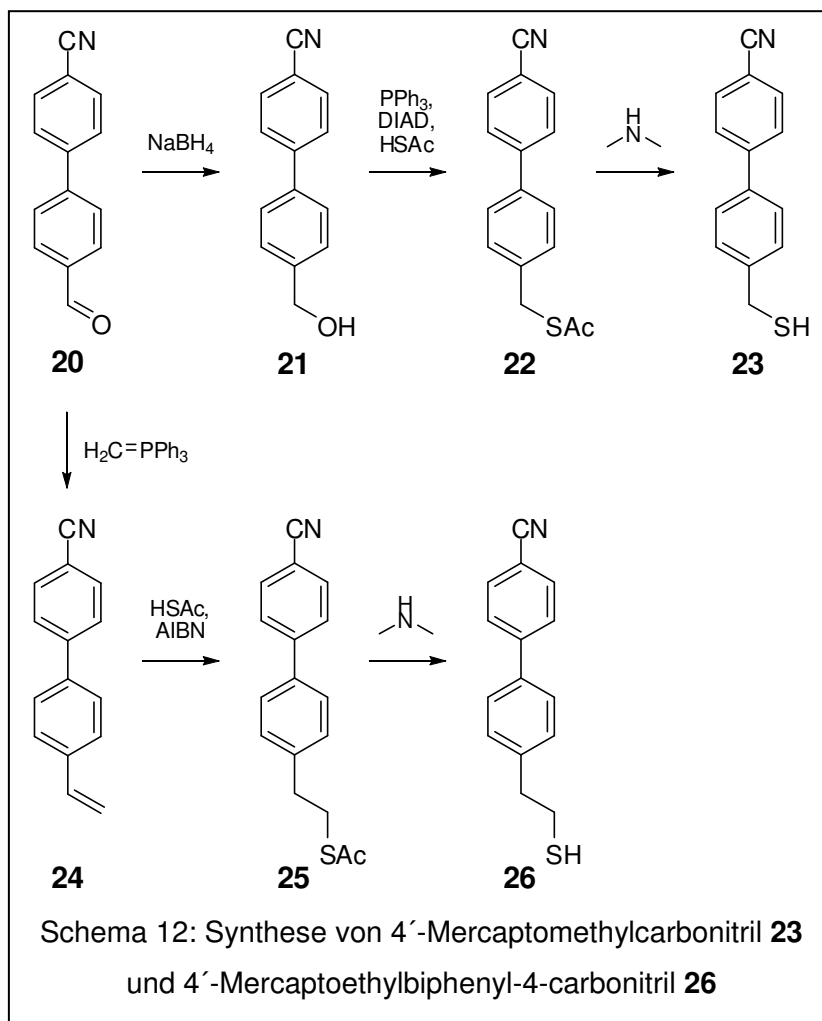
Diese Synthesestrategie zur Darstellung von 4''-Mercaptomethylterphenyl-4-carbonitril **17** zeigte jedoch einige Schwächen. Zunächst war die Synthese mehrstufig und damit zeitaufwändig. Darüber hinaus bewirkte die Mehrstufigkeit eine relativ geringe Gesamtausbeute. Die Kopfgruppe wurde am Anfang der Synthesesequenz eingeführt und musste deswegen mit allen folgenden Stufen kompatibel sein. Das größte Problem bei dieser Synthesestrategie ist jedoch ihre mangelnde Flexibilität: Bereits zu Beginn der Synthese sind sowohl die Kopfgruppe als auch die Länge der Alkylkette praktisch festgelegt. Sollen Moleküle mit längerer Alkylkette dargestellt werden, muss der Rest der Strategie darauf angepasst werden. Außerdem tritt bei der Durchführung der Synthese noch ein Problem auf, dass eher technischer Natur ist: Die meisten Zwischenprodukte bei der Darstellung des funktionalisierten Terphenylthiols sind schwer löslich.

Aus diesen Gründen wurde versucht, eine möglichst universell einsetzbare Strategie zur Darstellung von funktionalisierten Arylalkanthiolen zu finden. Die Synthese aller darzustellenden Produkte sollte ausgehend von einem einzigen, geeignet funktionalisierten Precursor aus erfolgen. Dieser Precursor sollte bereits die Nitrilkopfgruppe enthalten und mit Alkylketten unterschiedlicher Länge verknüpft werden. Die Alkylketten sollten dabei bereits eine Funktionalität enthalten, die die spätere Einführung des Schwefelatoms erlaubt.

Als Vorstufe zur Darstellung der Mercaptoalkylbiphenylcarbonitrile sollte der 4'-Cyanobiphenyl-4-carbaldehyd **20** dienen. Dieser Aldehyd wurde in einer Ausbeute von 50% aus 4-Brombenzaldehyd dargestellt. Dazu wurde der Brombenzaldehyd zunächst in das Diethylacetal **18**<sup>123,124</sup> und dieses in das entsprechende Zinkorganyl überführt. Durch anschließende palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit 4-Brombenzonitril und saurer wässriger Aufarbeitung wurde der 4'-Cyanobiphenyl-4-carbaldehyd **20** erhalten (Schema 11).



Aus diesem Aldehyd sollten dann zuerst die 4''-Mercaptoalkylbiphenyl-4-carbonitrile mit Methylen- und Ethylenkette zwischen dem Biphenylgerüst und der Ankergruppe dargestellt werden. Die dabei verwendeten Syntheseschritte sind in Schema 12 gezeigt.



Zur Darstellung des Methylenderivats wurde die Aldehydgruppe zunächst mit Natriumborhydrid reduziert. Dieses komplexe Metallhydrid zeigt ähnliche Reaktivitäts- und Kompatibilitätseigenschaften wie Organozinkreagenzien: Reaktive Carbonylverbindungen wie Aldehyde oder Ketone werden zu den entsprechenden Alkoholen reduziert, während weniger reaktive Carbonylverbindungen wie Ester oder Nitrile in der Regel inert sind. Der benzyliche Alkohol **21** wurde dann in einer Thio-Mitsunobu-Reaktion mit Thioessigsäure zum Thioacetat **22** umgesetzt.

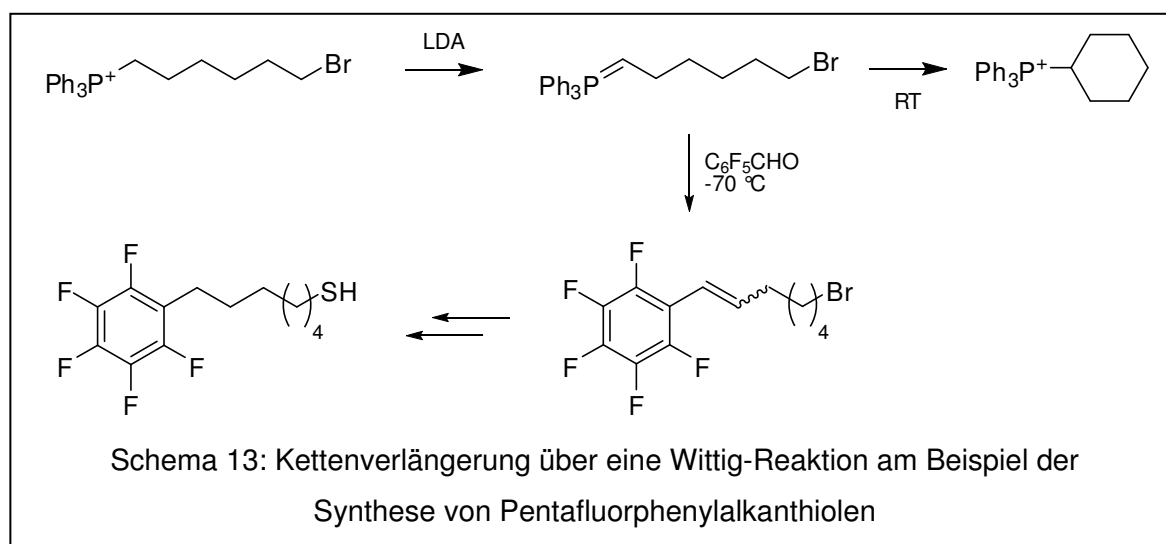
Zur Darstellung des Ethylenderivats kam zunächst die Wittig-Reaktion zum Einsatz. Durch Umsetzung des Aldehyds mit Methyliden(triphenyl)phosphoran wurde zunächst das 4'-Vinylbiphenylcarbonitril **24** erhalten. Im zweiten Schritt konnte dann durch radikalische Addition von Thioessigsäure an die Doppelbindung der Thioester **25** erhalten werden.



Zuletzt wurden die erhaltenen Thioester **22** und **25** mit Dimethylamin behandelt, um die freien Thiole **23** und **26** darzustellen. Beide Thiole konnten dabei in Ausbeuten von 71% (**23**) und 25% (**26**) erhalten werden.

Als nächstes sollte der 4'-Cyanobiphenyl-4-carbaldehyd als Edukt zur Synthese des Mercaptobutylbiphenylcarbonitrils sowie seiner höheren Homologen dienen. Die Alkylketten sollten dabei über Wittig-Reaktionen eingeführt werden.

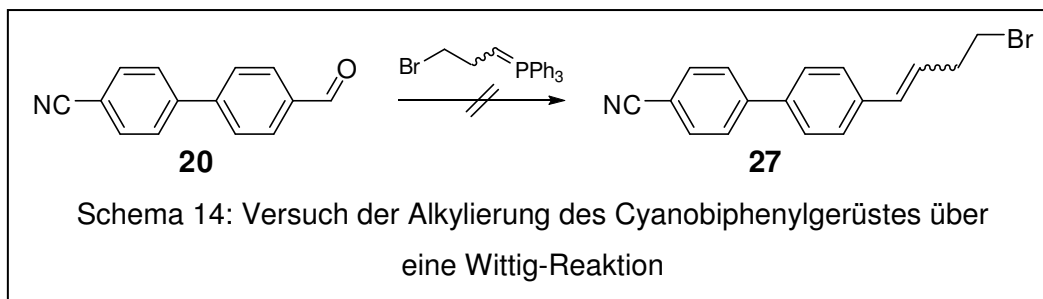
Die Synthese langkettiger Arylalkanthiole kann aus den literaturbekannten  $\omega$ -Bromalkyltriphenylphosphoniumbromiden<sup>125</sup> erfolgen. Diese Phosphoniumsalze können durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid in die Ylene überführt und anschließend mit einem Aldehyd zu den Olefinen umgesetzt werden. Diese Olefine können anschließend katalytisch hydriert werden. Zuletzt wird dann das verbliebene Bromatom gegen eine Mercaptogruppe ausgetauscht.



Diese Synthesestrategie wurde bereits erfolgreich bei der Darstellung von Pentafluorphenylheptanthiol aus Pentafluorbenzaldehyd angewendet (Schema 13).<sup>126</sup> Dabei zeigte sich, dass die Darstellung der Ylene und ihre weitere Umsetzung unbedingt bei tiefer Temperatur erfolgen müssen, da ansonsten ihre Cyclisierung unter Bildung der Cycloalkyltriphenylphosphoniumbromide erfolgt.

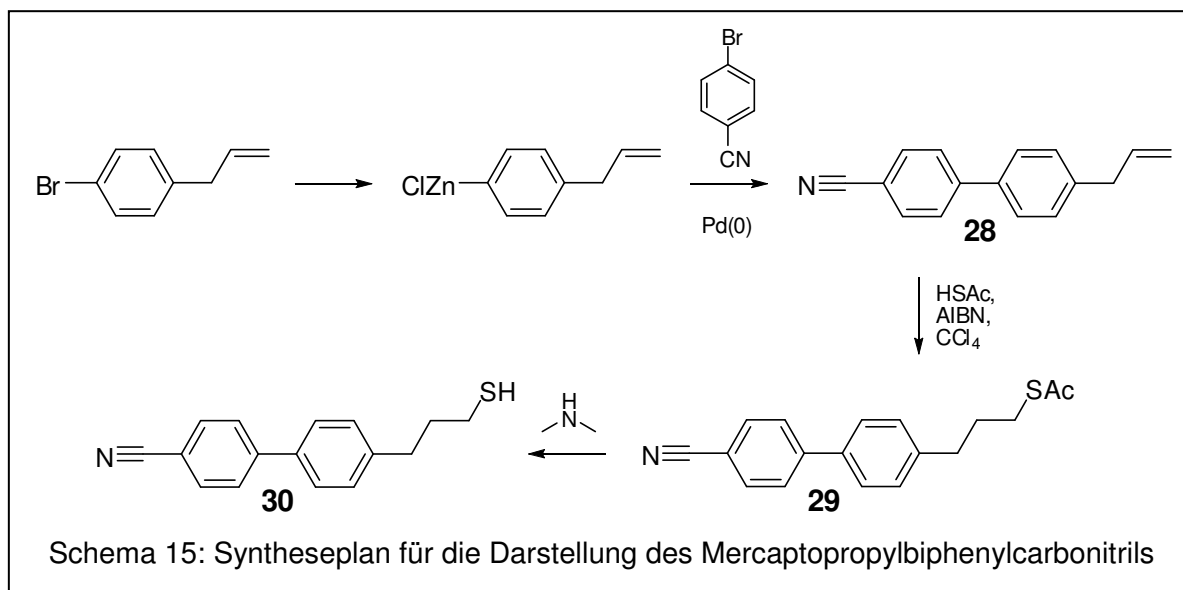
Da diese Cyclisierung besonders bei den Brompentyl- und -hexylderivaten des Ylens begünstigt ist (es bilden sich die ungespannten und damit sehr stabilen Fünf- und Sechsringe) wurde zunächst versucht, das Mercaptobutylderivat des Biphenylcarbonitrils zu synthetisieren. Das Ylen müsste in diesem Fall zum extrem gespannten und damit energetisch ungünstigen Cyclopropylderivat cyclisieren. Das auf diese

Weise erhaltene Olefin sollte danach analog zum Pentafluorphenylderivat weiter zum Thiol umgesetzt werden. Allerdings versagte die Reaktion, die bei Pentafluorbenzaldehyd hervorragende Ergebnisse geliefert hatte, bei der analogen Umsetzung des Cyanobiphenylcarbaldehyds.



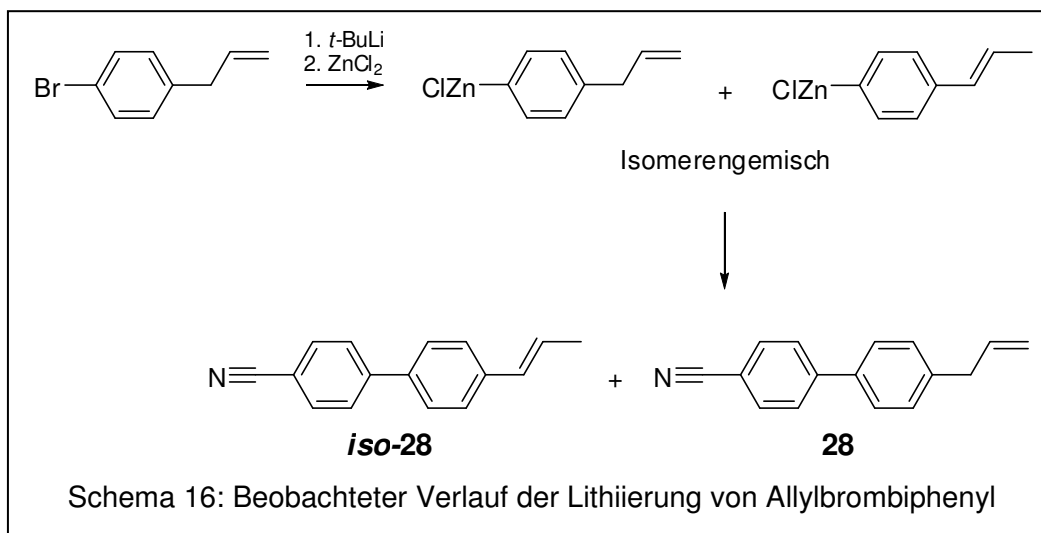
Für dieses Versagen kommen zwei potentielle Gründe in Betracht: Erstens ist die Löslichkeit von Pentafluorbenzaldehyd insbesondere bei tiefen Temperaturen deutlich besser als die von Cyanobiphenylcarbaldehyd. Wegen der geringen Löslichkeit wird der Cyanobiphenylcarbaldehyd der Reaktion entzogen, so dass die Cyclisierung des Ylens bevorzugt ist. Zweitens ist die Aldehydgruppe im Pentafluorbenzaldehyd durch den elektronenziehenden Effekt der Fluoratome deutlich elektronenärmer und damit elektrophiler als Cyanobiphenylcarbaldehyd. Einen deutlichen Hinweis auf die ungewöhnlich hohe Elektrophilie elektronenarmer Carbonylverbindungen liefert die Reaktion von Trifluoroacetaten mit Phosphoryliden. Trifluoroacetate zählen, neben Formiaten, zu den wenigen Estern, die Wittig-Reaktionen eingehen können.<sup>127</sup>

Da das Mercaptobutylbiphenylcarbonitril **27** und seine höheren Homologen nicht aus dem Aldehyd **20** dargestellt werden konnten, wurde als nächstes versucht, das Mercaptopropylbiphenylcarbonitril **30** herzustellen. Als Ausgangsstoff für diese Synthese sollte 4-Allylbrombenzol<sup>128</sup> dienen. Bereits in früheren Arbeiten der Gruppe Terfort wurde dieser Baustein erfolgreich bei der Synthese von Terphenyl-4-ylpropanthiol eingesetzt.<sup>129</sup> Zur Umsetzung dieses Bausteins zum Mercaptopropylbiphenylcarbonitril sollte dieser zunächst über die entsprechende Grignard-Verbindung in das Zinkorganyl umgewandelt und im Sinne einer Negishi-Reaktion in Anwesenheit eines Palladium-(0)-Katalysators mit 4-Brombenzonitril gekoppelt werden. Anschließend sollte, wie im Falle des Mercaptoethylderivats **24**, Thioessigsäure an die Doppelbindung addiert und im letzten Schritt die Acetylgruppe durch Dimethylamin abgespalten werden (Schema 15).



Überraschenderweise konnte die Grignard-Reaktion des Allylbrombenzols nicht erfolgreich durchgeführt werden, obwohl dies in der Vergangenheit problemlos möglich war.<sup>129</sup> Höchst wahrscheinlich enthielt das Edukt Verunreinigungen wie Wasser, die die Reaktion störten. Auch die Umsetzung des Edukts mit Magnesiumanthracen, eigentlich eine äußerst zuverlässige Methode zur Darstellung ansonsten schwierig darstellbarer Grignard-Reagenzien,<sup>130,131</sup> versagte. In beiden Fällen wurde durch Gaschromatographie nachgewiesen, dass sich das Edukt nicht umgesetzt hatte.

Alternativ wurde versucht, das benötigte Organozinkreagenz aus dem Lithiumaryl herzustellen. Derartige Lithiumorganyle sind üblicherweise gut aus Bromaromaten und Lithiumalkylen wie *n*- oder *t*-Butyllithium zugänglich. In diesem Fall konnte das Allylbrombenzol erfolgreich lithiiert, in das Zinkorganyl überführt und mit Brombenzonitril gekuppelt werden (Schema 16). Allerdings zeigte die Untersuchung des Produktes mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, dass unter den Reaktionsbedingungen teilweise die Isomerisierung der Doppelbindung aufgetreten war, wodurch ein untrennbares und somit unnützes Produktgemisch erhalten wurde. Die Isomerisierung von allylischen Doppelbindungen an Aromaten mit Hilfe von Basen ist eine wohlbekannt Reaktion, die bei der technischen Synthese des Vanillins<sup>132</sup> sowie bei der Synthese einiger pharmakologisch wirksamer Substanzen Bedeutung besitzt,<sup>133</sup> und typischerweise bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden durchgeführt wird. In diesem Fall trat die Isomerisierung leider auch bei tiefen Temperaturen auf.



Nach diesem erneuten Fehlschlag wurde von weiteren Versuchen der Darstellung des Mercaptopropylderivats **30** abgesehen.

Das vierte Mercaptobiphenylcarbonitril, das erfolgreich hergestellt werden konnte, war das Derivat, bei dem das Schwefelatom direkt an den aromatischen Ring gebunden ist.

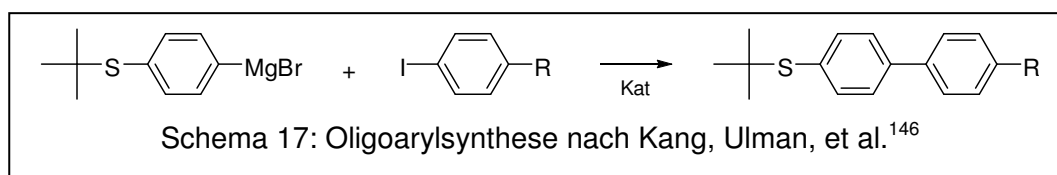
Für die Darstellung dieser Verbindung musste eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, da zwar viele Darstellungsmöglichkeiten für Thiophenole bekannt sind, die meisten davon jedoch nicht mit der Anwesenheit von vielen funktionellen Gruppen vereinbar sind. Folgende Synthesestrategien kommen bei der Darstellung von Thiophenolen am häufigsten zum Einsatz:

1. Umsetzung eines Aromaten mit Chlorschwefelsäure,<sup>134,135</sup> gefolgt von der Reduktion des als Zwischenprodukt auftretenden Sulfonylchlorids mit starken Reduktionsmitteln wie Lithiumaluminiumhydrid oder Zink.<sup>136</sup>
2. Umsetzung eines Brom- oder Iodaromaten mit Alkalimetallalkanthiolaten.<sup>137</sup>
3. Halogen-Metallaustausch in Brom- oder Iodaromaten gefolgt von der Umsetzung des Metallaryls mit Schwefel.<sup>138,139</sup>
4. Umsetzung eines Diazoniumsalzes mit einem Schwefelnucleophil.<sup>140,141</sup>
5. Übergangsmetallkatalysierter Austausch von guten Abgangsgruppen gegen Schwefelnucleophile.<sup>142-144</sup>

Die ersten drei Methoden benötigen Reagenzien, die mit der Anwesenheit von Nitrilgruppen inkompatibel sind. Bei der vierten Methode wären mehrere Syntheseschritte nötig, um zunächst Aminobiphenylcarbonitril<sup>145</sup> herzustellen, so dass auch diese nicht durchgeführt wurde. Die fünfte Möglichkeit ist die modernste

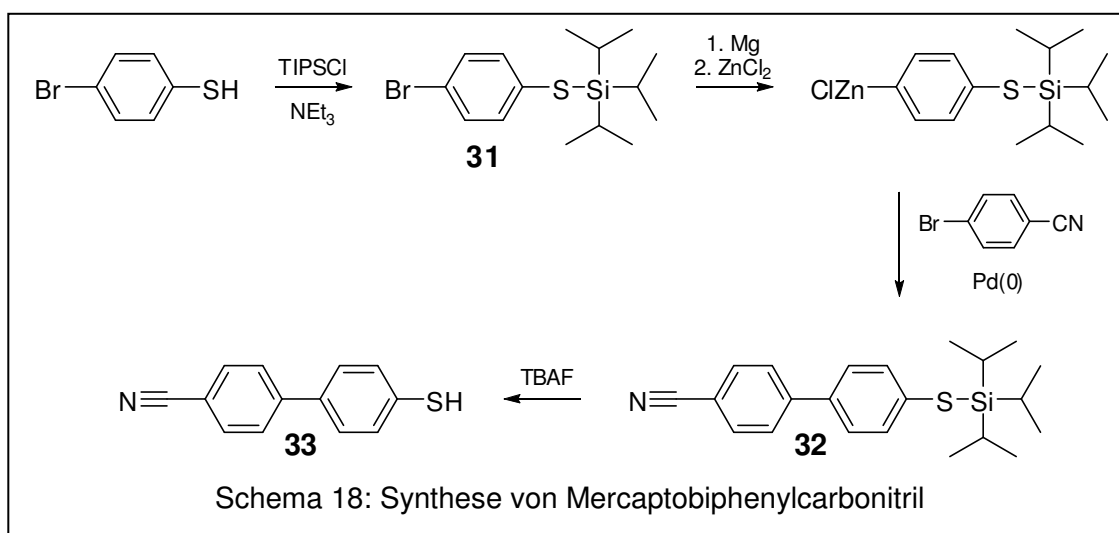
Methode zur Herstellung aromatischer Thiole. Diese Methode ist wahrscheinlich eine ernstzunehmende Alternative zur später tatsächlich durchgeführten.

Wie schon vor einigen Jahren von Kang, Ulman und anderen<sup>146</sup> gezeigt wurde, kann bei der Darstellung von Biphenylthiolen das Schwefelatom auch vor dem Aufbau des Biphenylgerüsts eingeführt werden. Problematisch ist in diesem Fall die gleichzeitige Anwesenheit einer Schwefel-(II)-Verbindung und eines Übergangsmetallkatalysators. Aufgrund der starken Affinität des Schwefels zu späten Übergangsmetallen wie Nickel oder Palladium können divalente Schwefelverbindungen als Katalysatorgifte fungieren. Um die Vergiftung des Katalysators zu verhindern, ist der Einsatz von Schutzgruppen notwendig. Die Schutzgruppe, die dabei von Kang, Ulman und anderen zuerst benutzt wurde, war die *tert*-Butylgruppe. Zum Aufbau des Biphenylgerüsts wurde das geschützte Bromthiophenol zunächst in das Grignard-Reagenz überführt und dieses dann unter Katalyse eines Palladium-(0)-Komplexes mit Iodaromaten gekuppelt, wobei verschiedene Biphenyl-*tert*-butylthioether erhalten wurden (Schema 17).



Problematisch bei dieser Reaktion ist nicht nur die Verwendung der reaktiven aber sehr teuren Iodaromaten. Der weitaus größere Nachteil der Strategie tritt bei der Abspaltung der Schutzgruppe auf. Bei der von Kang und Ulman verwendeten Methode wurde der Thioether zunächst mit Quecksilber-(II)-perchlorat zum Quecksilberthiolat umgesetzt. Das Thiol muss dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff freigesetzt werden. Die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe gelingt auch in Anwesenheit von Trifluormethansulfonsäure.<sup>147,148</sup> Darüber hinaus kann sie in einer Friedel-Crafts-Reaktion auf Toluol übertragen werden, das bei der Entschützung als Reagenz und als Lösungsmittel dient. Die Übertragung wird dabei durch Aluminiumchlorid katalysiert.<sup>149</sup> Alle diese Methoden sind mehr oder weniger unbefriedigend, da sie entweder harsche Reaktionsbedingungen, gefährliche Reagenzien oder beides benötigen. Weil die *tert*-Butylschutzgruppe diese Nachteile besitzt, ist die Suche nach guten Schutzgruppen für Thiole immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung.<sup>150,151</sup>

Eine gute Schutzgruppe sollte sich leicht einführen lassen, bei der durchzuführenden Reaktion stabil sein und sich auch leicht wieder entfernen lassen. Die ersten beiden Anforderungen werden von der *tert*-Butylgruppe sehr gut erfüllt. Aus diesem Grund wurde eine Schutzgruppe gesucht, die in diesen beiden Punkten der *tert*-Butylgruppe ähnelt, aber leichter abgespalten werden kann. Hydroxylgruppen werden sehr oft als Silylether geschützt.<sup>152</sup> Die Silylgruppen können danach sehr leicht durch Säuren oder Fluoridionen abgespalten werden. Dieses Konzept sollte auf Schwefelverbindungen übertragen werden. In der Literatur war bereits die Verwendung von Triisopropylsilyl- (TIPS)-Schutzgruppen für Mercaptofunktionen beschrieben worden.<sup>153</sup> Die Autoren konnten auch zeigen, dass sich  $\omega$ -Bromalkyl(triisopropylsilyl)thioether in ihre entsprechenden Grignard-Verbindungen überführen lassen.



Zur Darstellung des Mercaptobiphenylcarbonitrils **33** (Schema 18) wurde zunächst, analog zum Vorgehen von Kang, Ulman und anderen, ebenfalls von Bromthiophenol ausgegangen. Das Bromthiophenol wurde dann jedoch nicht in den *tert*-Butylthioether sondern mit Triisopropylchlorsilan (TIPSCl) zum Silathioether **31** überführt.

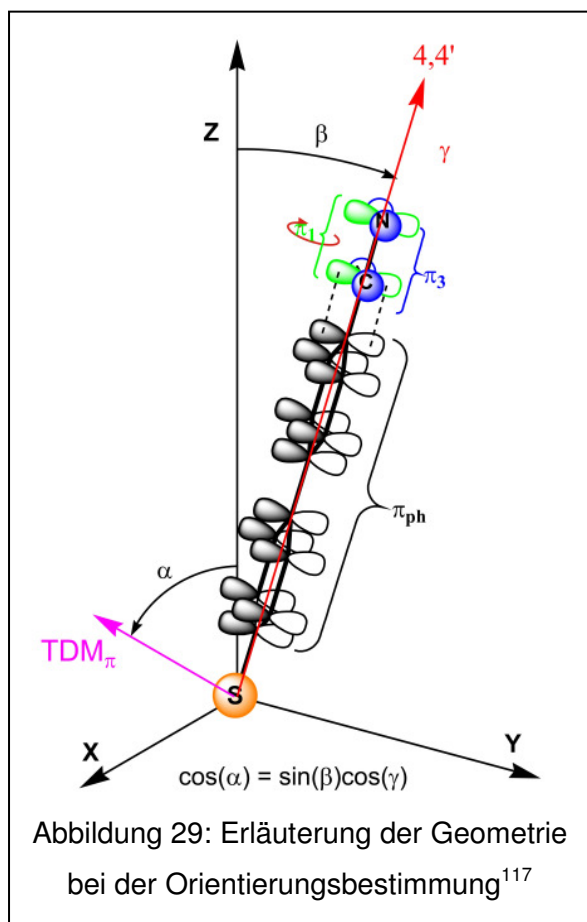
Im nächsten Schritt wurde das geschützte Bromthiophenol dann ebenfalls in das Grignardreagenz überführt. Da das Grignard-Reagenz selbst zu reaktiv war für die Umsetzung mit Brombenzonitril, wurde es anschließend in das Organozinkreagenz überführt. Durch Kupplung mit Brombenzonitril in Gegenwart eines Palladium-(0)-Komplexes wurde das Biphenylgerüst aufgebaut. Zuletzt konnte die Schutzgruppe durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) abgespalten und das

Zielprodukt in einer akzeptablen Ausbeute von 55% über beide Stufen isoliert werden.

Alle vier Thiole wurden anschließend an einen Kooperationspartner weitergegeben, der die SAMs dieser Thiole mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie näher untersuchen konnte.

### Zusammenfassung der Ergebnisse der NEXAFS-Untersuchungen

Von allen vier dargestellten Molekülen wurden SAMs präpariert und von den SAMs winkelabhängige NEXAFS-Spektren im Bereich der C1s-K-Kante und der N1s-K-Kante gemessen. Erwartungsgemäß zeigte sich in den Spektren eine ausgeprägte



Richtungsabhängigkeit der Röntgenabsorption. Dies ließ zunächst qualitativ auf das Vorliegen hochgradig orientierter, geordneter SAMs schließen.

Die Bestimmung des Kippwinkels und des Twistwinkels erfolgte über die Auswertung der N1s-K-Kantenspektren. In den Spektren waren zwei N1s- $\pi^*$ -Übergänge bei einer Photonenenergie von 398.7 und 399.6 eV sichtbar. Diese Beobachtung entsprach den Erwartungen, da die Nitrilgruppe zwei orthogonale, antibindende Orbitale besitzt (Abbildung 29). Eines dieser  $\pi$ -Orbitale ist mit dem gesamten  $\pi$ -System des Moleküls konjugiert. Im Gegensatz dazu ist das dazu senkrecht orientierte, antibindende  $\pi$ -Orbital auf der Nitrilgruppe lokalisiert. Beide Orbitale be-

sitzen unterschiedliche Energien und zeigen somit unterschiedliche Resonanzen im NEXAFS-Spektrum.

Wie in der Einführung über NEXAFS-Untersuchungen beschrieben worden ist, kann der Winkel der Übergangsdipolmomente  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  der beiden Resonanzen relativ zur Oberflächennormale jeweils mit der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$I(\alpha, \theta) = A \left\{ P \times \frac{1}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \times (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] + (1 - P) \cdot \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right\} \quad (25)$$

Der Zusammenhang zwischen Kippwinkel, Twistwinkel und Winkel des Übergangsdipolmoments  $\alpha_1$  ist gegeben durch:

$$\cos \alpha_1 = \sin \beta \cdot \cos \gamma \quad (26)$$

Die Gleichung 26 beschreibt die Verhältnisse für die N1s- $\pi_1^*$ -Resonanz. Weil das Übergangsdipolmoment für die N1s- $\pi_3^*$ -Resonanz senkrecht zu dem der ersten steht, kann Gleichung 26 für diese Resonanz umformuliert werden zu:

$$\cos \alpha_2 = \sin \beta \cdot \cos(\pi/2 - \gamma) \quad (29)$$

Aus Gleichung 26 und 29 kann ein Gleichungssystem mit zwei Variablen erhalten werden, das nach  $\beta$  und  $\gamma$  aufgelöst werden kann. Da der Twistwinkel der Moleküle nun bekannt war, konnten auch die Kohlenstoffnahkantenspektren benutzt werden, um den Kippwinkel der Moleküle zu bestimmen. Die Berechnung erfolgte wiederum unter Verwendung von Gleichung 25.

Die aus den Stickstoff- und Kohlenstoffnahkantenspektren erhaltenen Kipp- und Twistwinkel für die dargestellten Thiole sind tabellarisch zusammengefasst:

Thiol	$\gamma$ aus N-NEXAFS	$\beta_N$ aus N-NEXAFS	$\beta_C$ aus C-NEXAFS
<b>33</b>	40.8°	38.7°	40.4°
<b>23</b>	49.8°	36.3°	36.7°
<b>26</b>	47.0°	37.3°	41.7°
<b>17</b>	47.1°	33.3°	34.5°

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die aus den Stickstoff- und den Kohlenstoffnahkantenspektren ermittelten Kippwinkel  $\beta_N$  und  $\beta_C$  im Rahmen der Messgenauigkeit gut übereinstimmen, wobei die Abweichung jeweils nur wenige Grad beträgt. Es konnte im Rahmen des Projektes erneut experimentell untermauert werden, dass Oligophenylalkanthiole auf Oberflächen signifikant verkippt vorliegen. In früheren Veröffentlichungen wurden bisher jedoch angenommen, dass die



Moleküle im SAM einen ähnlichen Twistwinkel einnehmen, wie Oligophenyle im Festkörper.<sup>36,38,39</sup> Beispielsweise beträgt der Twistwinkel von Biphenyl im Festkörper 32°. <sup>114</sup> Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie konnten erstmalig Twistwinkel und Kippwinkel gleichzeitig gemessen werden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass der Twistwinkel im SAM deutlich höher sein kann, als im Festkörper. Darüber hinaus sind beide Winkel deutlich größer, als dies bisher für Oligophenylalkanthiole auf Gold angenommen wurde.

## 3.4 Entwicklung eines universellen Baukastensystems zur Darstellung funktionalisierter Oligophenylalkanthiole

### 3.4.1 Veröffentlichungen zum Projekt

**B. Schüpbach**, A. Terfort, "A divergent synthesis of oligoarylalkanethiols with basic N-donor termini", *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8(15), 3525-3562.

J. Liu, **B. Schüpbach**, A. Bashir, O. Shekhah, A. Nefedov, M. Kind, A. Terfort, Ch. Wöll, "Structural characterization of self-assembled monolayers of pyridine-terminated thiolates on gold", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4459-4472.

P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, **B. Schüpbach**, A. Bashir, C. Wöll, A. Terfort, W. E. S. Unger, „Self-Assembled Monolayers of Aromatic  $\omega$ -Aminothiols on Gold: Surface Chemistry and Reactivity.“ *Langmuir* **2010**, 26 (6), 3949–3954.

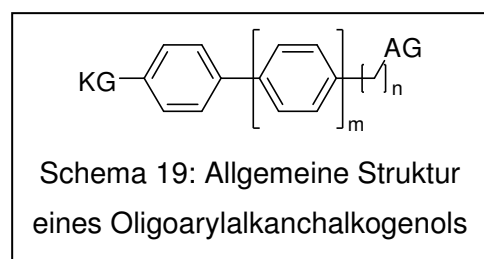
P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, S. Krakert, **B. Schüpbach**, A. Terfort, W. E. S. Unger, "Amine species on self-assembled monolayers of  $\omega$ -aminothiols on gold as identified by XPS and NEXAFS spectroscopy", *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42(6-7), 1184-1187.

O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, **B. Schüpbach**, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, "Controlling interpenetration in metal–organic frameworks by liquid-phase epitaxy." *Nat. Mat.* **2009**, 8, 481–484.

D. Zacher, K. Yussenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, **B. Schüpbach**, T. de los Arcos, M. Meilikhov, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, "Liquid phase epitaxy of multi-component layer-based porous coordination polymer [M(L)(P)<sub>0.5</sub>]: Importance of deposition sequence on the oriented growth", *Chem Eur J*, eingereicht.

### 3.4.2 Motivation

In Schema 19 ist eine allgemeine molekulare Struktur von Oligoarylalkanchalkogenolen gezeigt.

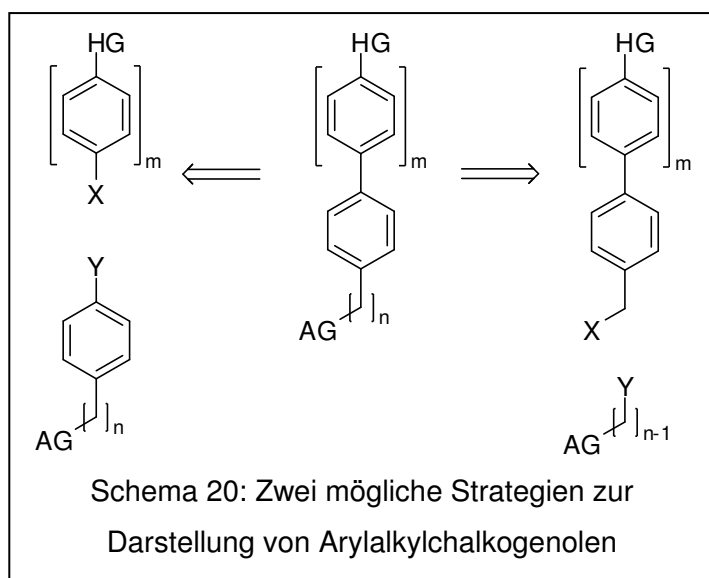


Beim Aufbau dieser Klasse von Molekülen können vier Parameter variiert werden, wie im Schema gezeigt. Zunächst ist es möglich, die Kopfgruppe KG zu variieren. Als Kopfgruppe kommt praktisch jede funktionelle Gruppe in

Betracht, die mit dem Rest des Moleküls chemisch kompatibel ist. Außerdem kann auch die Ankergruppe AG variiert werden. Als Ankergruppe kommen bei der Verwendung von Goldsubstraten nicht nur zweiwertige Schwefelfunktionalitäten in Frage. Im Rahmen früherer Arbeiten konnte gezeigt werden, dass höhere Chalkogenole ebenfalls in der Lage sind, hervorragend geordnete SAMs zu bilden.<sup>116,154</sup> Die dritte Variable ist die Länge m des Oligoarylgerüsts und die vierte Variable n die Anzahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen in der Alkylkette.

In der Vergangenheit wurden zumeist lineare Synthesestrategien verwendet, das heißt, die Strategien waren auf die Synthese eines einzelnen Moleküls ausgerichtet. Bei einer solchen linearen Strategie stehen alle vier Variablen praktisch von Beginn der Synthese an fest. Im vorangegangenen Kapitel klang bereits an, dass eine solche Vorgehensweise nicht sehr effizient ist.

Im Schema 20 sind zwei prinzipielle Möglichkeiten für den Aufbau von Oligophenylalkanchalkogenolen dargestellt.



Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Strategie gezeigt, die bei der Synthese der nitrilterminierten Biphenyle verwendet werden sollte. Nachteilig bei dieser Herangehensweise ist die Notwendigkeit, die Kupplungschemie an die Länge der Alkylkette zu adaptieren. So waren bei der Synthese der

Biphenylcarbonitrile die Kettenlängen mit  $n = 0$  und  $n = 3$  mit der gewählten Strategie nicht zugänglich und bei  $n \geq 4$  traten Probleme auf, die möglicherweise unüberbrückbar sind.

Im linken Teil des Schemas ist die Strategie dargestellt, die zur Synthese des Mercaptonitrils ohne Alkylkette verwendet wurde. Bei dieser Strategie wurde ein Baustein, der schon die Ankergruppe und einen Teil des aromatischen Gerüsts enthielt, mit einem Baustein gekoppelt, der den Rest des aromatischen Gerüsts und die Kopfgruppe enthielt.

In diesem Projekt sollte diese Strategie auf Baugruppen mit verschiedenen Variablen (KG, AG, m und n) angewendet werden. Eine solche Strategie wäre ausgesprochen effizient, weil die Kupplung beider Fragmente, unabhängig von den verwendeten Bausteinen, immer gleich abläuft. Zu diesem Zweck müssten die verwendeten Bausteine nur einmal synthetisiert und anschließend in der gewünschten Art verknüpft werden. Sobald eine Bibliothek von Bausteinen verfügbar ist, wäre die rasche und systematische Synthese einer Vielzahl von Verbindungen möglich.

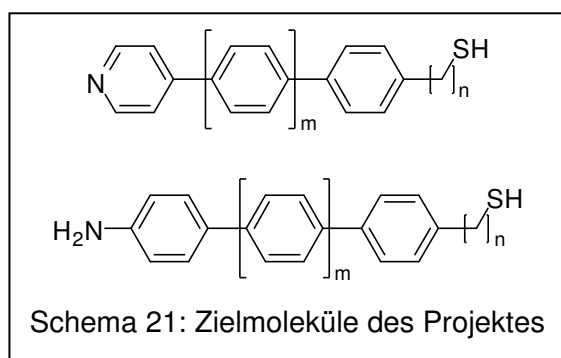
An die zu entwickelnde Strategie wurden darüber hinaus noch einige andere Anforderungen gestellt: Zunächst sollte die Methode flexibel sein und sich leicht an alle möglichen Systeme und Zielmoleküle anpassen lassen. Selbstverständlich sollte die Strategie auch gute Ausbeuten liefern und einfach durchführbar sein. Weiterhin sollte die Darstellung der Zielmoleküle in wenigen Schritten erfolgen können. Eine weitere wünschenswerte, eher „technische“ Eigenschaft einer guten Synthesestrategie ist das Vermeiden schwer löslicher Zwischenprodukte. Gerade bei der

Synthese von Derivaten des *para*-Terphenyls hatte die geringe Löslichkeit vieler Zwischenprodukte in der Vergangenheit zu Schwierigkeiten geführt. Als Faustregel gilt, dass jeder weitere Phenylring in einem *para*-Oligophenylderivat die Löslichkeit um eine bis zwei Größenordnungen sinken lässt.<sup>155</sup> Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch bei den Löslichkeiten der Oligoacene beobachten.<sup>156</sup>

### 3.4.3 Ziele des Projektes

Zunächst sollte eine neue Synthesestrategie basierend auf einem divergenten Baukastensystem entwickelt und die Leistungsfähigkeit dieser Strategie ermittelt werden. In dem Zusammenhang sollte auch die Synthese verschiedener, häufig benötigter Bausteine erfolgen. Außerdem war es notwendig, die Leistungsfähigkeit der Methode eingehend zu untersuchen.

Sobald eine geeignete Strategie gefunden worden war, sollte diese Strategie genutzt



werden, um pyridin- und aminoterminierte Arylalkanthiole darzustellen (Schema 21). In der Vergangenheit wurde in der Gruppe Terfort bereits erfolglos versucht, Pyridyl-arylalkanthiole darzustellen. Dabei kamen die klassischen Synthesemethoden zum Einsatz, mit denen beispielsweise auch das

Mercaptomethylterphenylcarbonitril dargestellt wurde.

Sobald die Amino- und Pyridinthiole verfügbar waren, sollten sie an Kooperationspartner weitergegeben werden, die dann eine möglichst umfassende physikalische Charakterisierung der SAMs dieser Moleküle vornehmen sollten. Dabei sollten Methoden wie XP-, IR- und NEXAFS-Spektroskopie und AFM zum Einsatz kommen.

## 3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

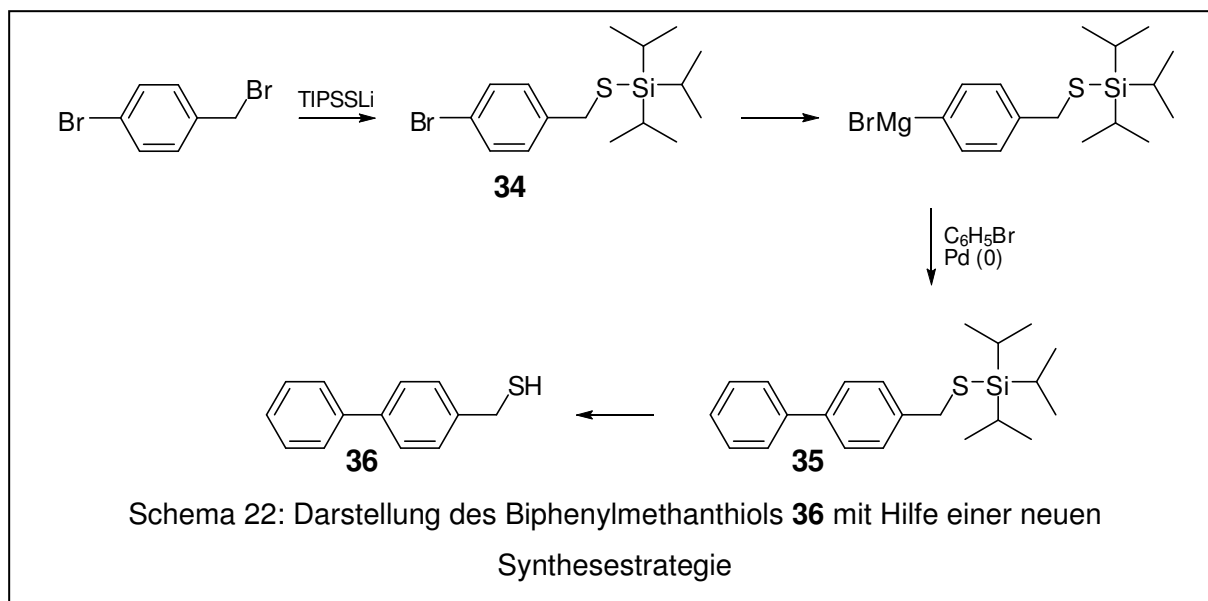
### 3.4.4.1 Präparativer Teil<sup>157</sup>

Um eine generell anwendbare Synthesestrategie zu entwickeln, wurde die bei der Synthese des Mercaptobiphenylcarbonitrils **33** angewendete Strategie erneut aufgegriffen. Bei dieser Strategie wurde ein Baustein, der bereits die Kopfgruppe des fertigen Thiols enthielt, mit einem Baustein gekoppelt, der die Schwefelankergruppe enthielt. Auf diese Weise war es möglich, sehr rasch, mit nur zwei Synthesestufen, das gewünschte Produkt zu erhalten.

Als erstes wurde untersucht, ob diese Strategie auch auf geschützte Bromphenylalkanthiole (mit Alkylkette zwischen dem aromatischen Teil und der Ankergruppe) anwendbar ist. Zu diesem Zweck wurde das TIPS-geschützte Thiol **34** hergestellt, bei dem sich das Schwefelatom in benzylicher Position befindet. Dieses Molekül stellt in gewisser Weise das „*worst case scenario*“ dar, weil Heteroatome in benzylicher Position außergewöhnlich reaktiv sind. Darüber hinaus sind die benzylichen Protonen speziell in Nachbarschaft eines Schwefelatoms verhältnismäßig sauer. Wenn also die Darstellung des Grignard-Reagenzes und die anschließende Kupplung des benzylichen Derivats gelingen sollten, könnte man davon ausgehen, dass diese Umsetzungen auch mit geschützten Bromphenylalkanthiolen mit längerer Alkylkette gelingen.

Die Synthese des TIPS-geschützten Benzylthiols **34** erfolgte aus kommerziell erhältlichem Brombenzylbromid. Triisopropylsilathiol (TIPSSH) wurde analog einer Literaturvorschrift<sup>158</sup> aus Triisopropylsilan und Schwefel hergestellt.

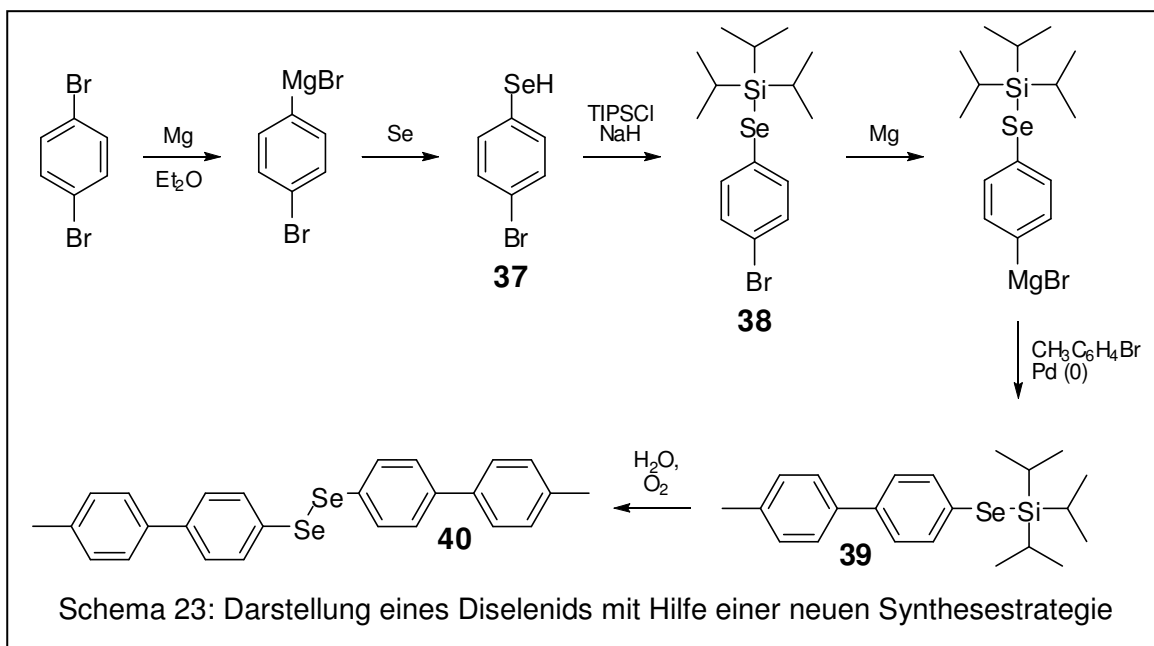
Brombenzylbromid wurde mit dem Lithiumsalz des Triisopropylsilanthiols umgesetzt. Als nächstes wurde der so erhaltene Baustein in das entsprechende Grignard-Reagenz überführt und in Anwesenheit eines Palladium-(0)-Katalysators mit Brombenzol gekoppelt (Schema 22). Tatsächlich konnte das Kupplungsprodukt **35** isoliert und in einer Ausbeute von 63% über zwei Stufen in das freie Thiol **36** überführt werden.



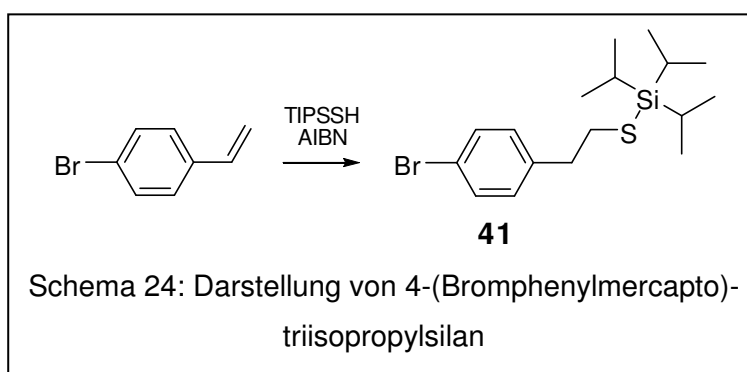
Darüber hinaus konnte die Leistungsfähigkeit dieser Methode demonstriert werden, indem die Strategie auch auf Selenverbindungen angewendet wurde. Zu diesem Zweck wurde zunächst das Bromphenylselenol **37** dargestellt. Diese Substanz konnte in einer Ausbeute von 43% aus Dibrombenzol synthetisiert werden (Schema 23). 1,4-Dibrombenzol hat sich generell als hervorragendes Edukt zur Darstellung von 1,4-disubstituierten Aromaten bewährt. Dieses ausgesprochen billige Edukt kann sehr leicht und in guter Selektivität in das Mono-Grignard-Reagenz umgesetzt werden. Aus diesem Reagenz ist dann eine Vielzahl weiterer wertvoller Produkte zugänglich. Beispielsweise ergibt dessen Umsetzung mit grauem Selen nach wässriger Aufarbeitung das bereits literaturbekannte<sup>159,160</sup> Bromphenylselenol.

Das Bromphenylselenol konnte dann in Anwesenheit von Natriumhydrid mit TIPS-Chlorid in das geschützte Derivat **38** überführt werden.

Anschließend konnte das geschützte Bromphenylselenol **38** analog zur entsprechenden Schwefelverbindung **31** in das entsprechende Grignard-Reagenz überführt werden, das dann in Anwesenheit eines Palladium-(0)-Katalysators mit Bromtoluol gekuppelt wurde. Das Primärprodukt **39**, das noch die Schutzgruppe enthielt, war bei der wässrigen Aufarbeitung nicht inert, so dass dessen Hydrolyse zum Selenol eintrat. Weil Selenole deutlich luftempfindlicher sind als Thiole, wurde lediglich das inerte, literaturbekannte<sup>161</sup> Diselenid **40** erhalten, das in einer Ausbeute von 34% isoliert werden konnte (Schema 23).

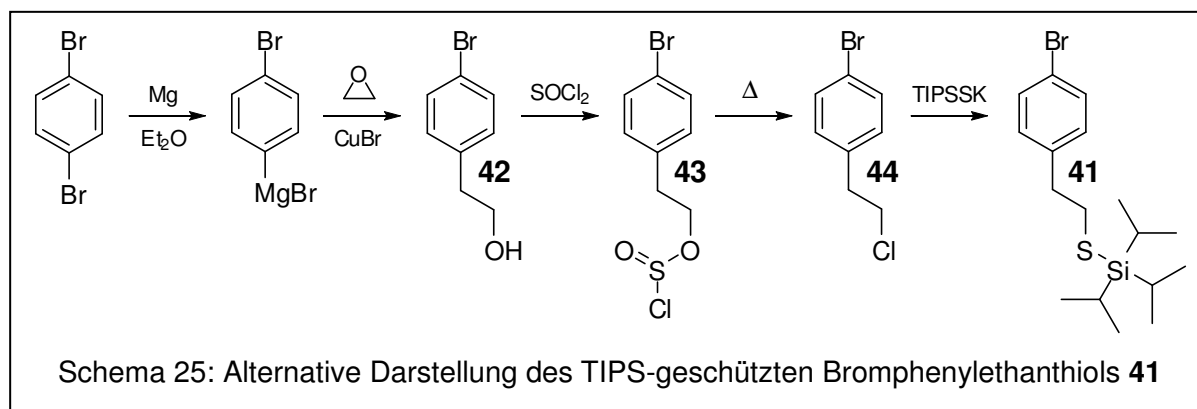


Nachdem die Strategie ihre Leistungsfähigkeit gezeigt hatte, wurden als nächstes die Bausteine mit längeren Alkylketten dargestellt. Wie schon im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, addieren Thiole und Thiosäuren in Gegenwart eines Radikalstarters wie AIBN sehr leicht an C-C-Doppelbindungen. Zur Darstellung des Mercaptoethylderivats **41** wurde deshalb zunächst vom kommerziell erhältlichen (aber sehr teuren) Bromstyrol ausgegangen (Schema 24). Die radikalische Umsetzung von Bromstyrol mit Triisopropylsilanthiol (TIPSSH) in Tetrachlormethan erfolgte jedoch äußerst schleppend und ergab selbst nach einer Woche Reaktionszeit unter täglicher Zugabe frischen Radikalstarters nur etwa 50% Umsatz. Darüber hinaus war das Produkt nach der Aufreinigung noch verunreinigt.



Weil die Darstellung des TIPS-geschützten Bromphenylethanthiols aus Bromstyrol unbefriedigend verlief, wurde eine alternative Darstellungsmethode gesucht. Die Synthese sollte von möglichst billigen Edukten ausgehen, im Multigrammaßstab

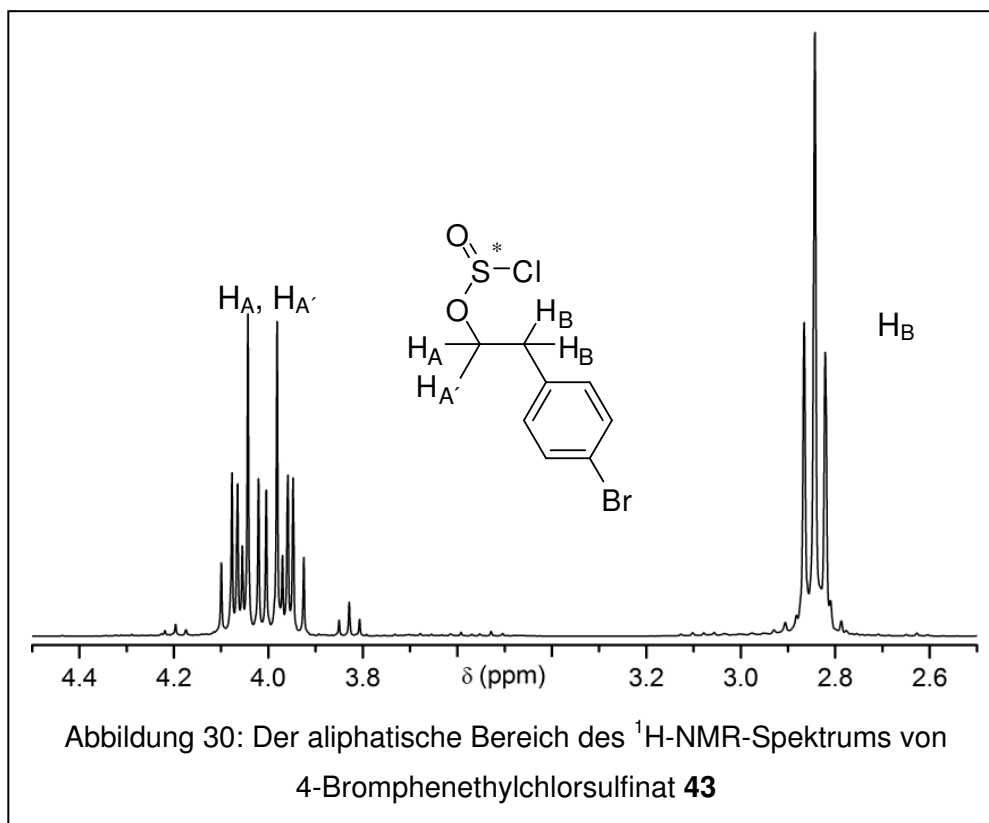
durchführbar sein und reine Produkte liefern. Zur alternativen Darstellung des TIPS-geschützten Bromphenylethanthiols **41** wurde wieder von Dibrombenzol ausgegangen (Schema 25).



Daraus wurde das Mono-Grignard-Reagenz hergestellt und dieses in Anwesenheit eines Kupfer-(I)-Katalysators mit Ethylenoxid umgesetzt. Die Reaktion von Organometallreagenzien mit Epoxiden ist eine wohlbekannte Methode zur Darstellung der um zwei Kohlenstoffatome verlängerten Alkohole.<sup>162</sup> Der auf diese Weise erhaltene p-Bromphenylethanol **42** wurde dann mit Thionylchlorid zum Bromphenylchlorethan **44** umgesetzt. Dabei tritt als isolierbares Zwischenprodukt ein Chlorsulfinylester **43** auf, der jedoch in diesem Fall direkt zum Chlorid **44** weiter umgesetzt wurde.

Die Bildung des Chlorsulfinylesters ließ sich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachweisen. Besonders auffällig war dabei die Diastereotopie der Protonen in der Alkylkette, die vom Chiralitätszentrum am Schwefelatom verursacht wird (Abbildung 30).

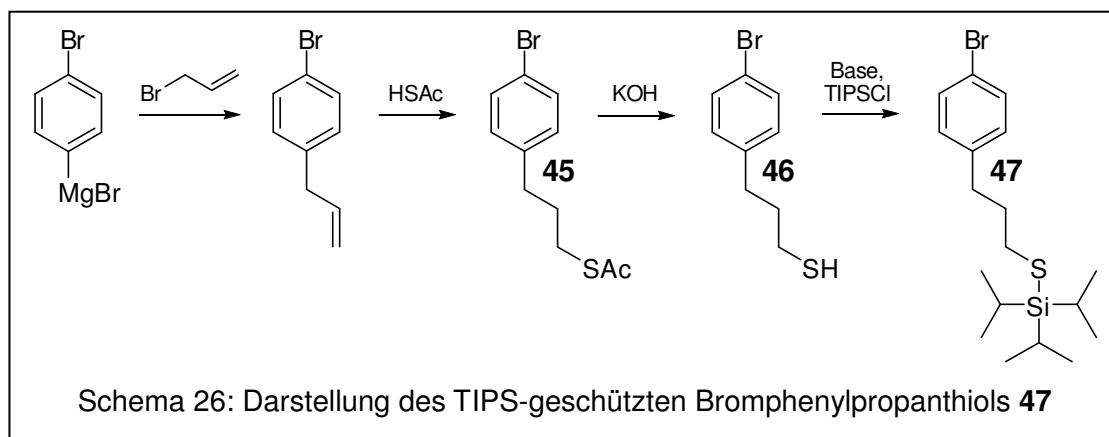




Das erhaltene 4-Bromphenylchloroethan **44** wurde schließlich im letzten Schritt mit dem Kaliumsalz des TIPS-Thiols umgesetzt, wodurch das TIPS-geschützte Bromphenylethanthiol erhalten wurde. Die Gesamtausbeute der Reaktion ist zwar mit 29% geringer als bei der radikalischen Addition von TIPSSH an Bromstyrol, allerdings war das erhaltene Produkt rein und bis auf das TIPSSH alle verwendeten Chemikalien billig, was die Durchführung im großen Maßstab ermöglichte (Schema 25).

Als letzter Synthesebaustein sollte das TIPS-geschützte Bromphenylpropanthiol **47** hergestellt werden (Schema 26). Die Synthese ging wieder vom Dibrombenzol aus, aus dem zunächst in einer literaturbekannten Synthese<sup>128</sup> das 4-Allylbrombenzol dargestellt wurde. Zunächst wurde wieder versucht, das Endprodukt durch radikalische Addition von TIPSSH an die Doppelbindung des Allylbrombenzols herzustellen. Diese Reaktion, die im Falle der Bromstyrols schleppend ablief, fand im Falle des Allylbrombenzols gar nicht statt. Stattdessen wurde zunächst Thioessigsäure an die Doppelbindung addiert. Diese Reaktion wurde an der Luft in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt. Überraschenderweise sprang die deutlich exotherme Reaktion noch vor der Zugabe eines Radikalstarters von selbst an. Das so erhaltene Thioacetat wurde durch Destillation gereinigt und zum Thiol

verseift. Im letzten Schritt der Synthese wurde das Thiol schließlich geschützt. Zunächst wurde versucht, die Schutzgruppe durch Umsetzung mit TIPSCI in Gegenwart von Triethylamin einzuführen. Diese Methode hatte sich im Falle des geschützten Bromthiophenols hervorragend bewährt. Entgegen der Erwartung war es jedoch in diesem Fall nicht möglich, einen Umsatz von mehr als 50% zu erreichen. Trotzdem konnte das gebildete Produkt in einer Ausbeute von 46% isoliert und des restliche nicht umgesetzte Edukt zum größten Teil zurückerhalten werden.



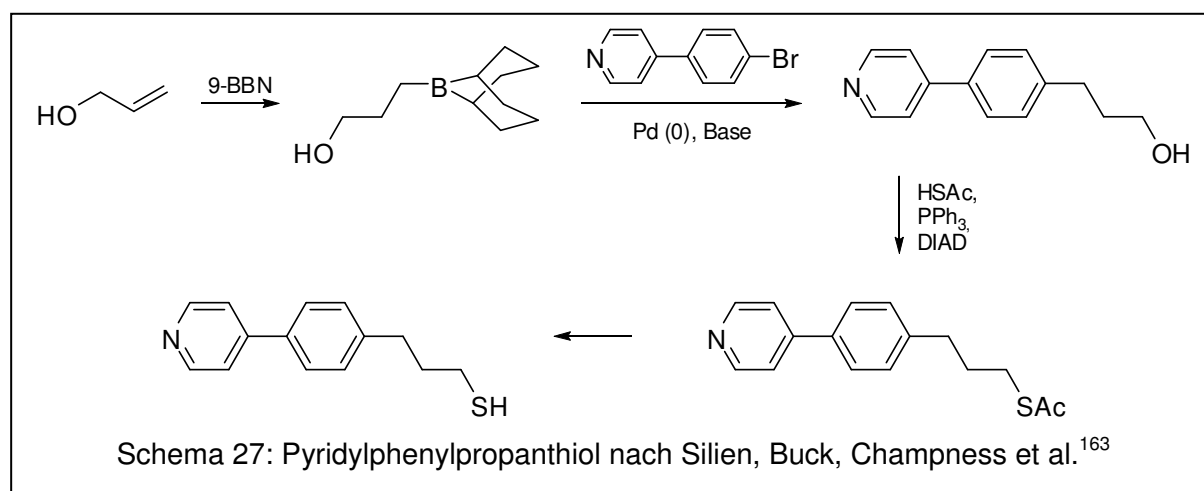
Möglicherweise war die deutlich geringere Acidität des Bromphenylpropanthiols im Vergleich zum Bromthiophenol verantwortlich für die schlechte Umsetzung. Während das recht acide Bromthiophenol von Triethylamin praktisch vollständig deprotoniert wird, liegt unter den gleichen Bedingungen nur ein kleiner Teil des Bromphenylpropanthiols als Thiolat vor. Da nur das Thiolat in der Lage ist, mit TIPSCI zu reagieren, läuft die Reaktion im zweiten Fall sehr langsam ab.

Aus diesem Grund wurde versucht, das Bromphenylpropanthiol durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium vollständig in das Thiolat zu überführen und es dann mit TIPSCI umzusetzen. In diesem Fall erfolgte die Reaktion zwar rasch, allerdings trat auch im nennenswerten Umfang der Halogen-Metallaustausch am Bromaromaten auf, so dass die Ausbeute mit 52% nur wenig besser war als bei der Umsetzung in Gegenwart von Triethylamin. Weiterhin war es nicht möglich, unumgesetztes Edukt zurück zu gewinnen.

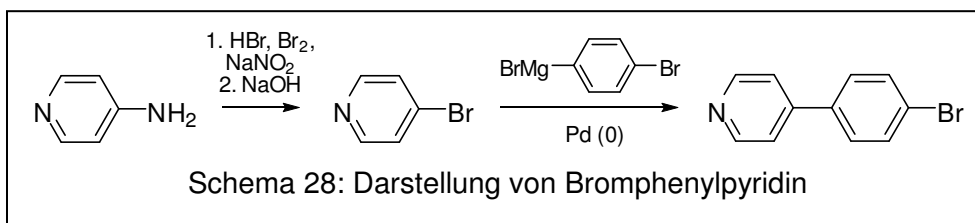
Weil sowohl die Nutzung von Butyllithium als auch die von Triethylamin keine überzeugenden Ergebnisse brachten, wurde weiter nach einer Base gesucht, die in der Lage ist, ein Thiol vollständig zu deprotonieren. Darüber hinaus sollten sowohl die Base als auch die korrespondierende Säure nicht nucleophil sein. Deshalb wurde

anschließend zur Deprotonierung des Thiols Natriumhydrid benutzt. Die Umsetzung des Natriumthiolats mit TIPSCl erfolgte ebenso rasch wie bei der Verwendung von Butyllithium, allerdings ohne unerwünschte Nebenreaktionen. Somit konnte das gewünschte Produkt in einer guten Ausbeute von 83% isoliert werden.

Nachdem die Bausteine mit  $n = 1-3$  hergestellt worden waren, sollte eine Reihe von pyridinterminierten Thiolen dargestellt werden. Von Silien, Buck, Champness und anderen<sup>163</sup> wurde bereits die Synthese von Pyridylphenylpropanthiol veröffentlicht (Schema 27). Die dabei verwendete Synthesestrategie war ebenfalls linear, und darüber hinaus mit vier Stufen relativ lang. Die Autoren gingen von Bromphenylpyridin aus, das im ersten Schritt alkyliert wurde. Erst danach wurde über eine Thio-Mitsunobu-Reaktion das Schwefelatom eingeführt, wobei der Thioester erhalten wurde. Zuletzt erfolgte die Hydrolyse des Thioesters unter Freisetzung des Thiols.

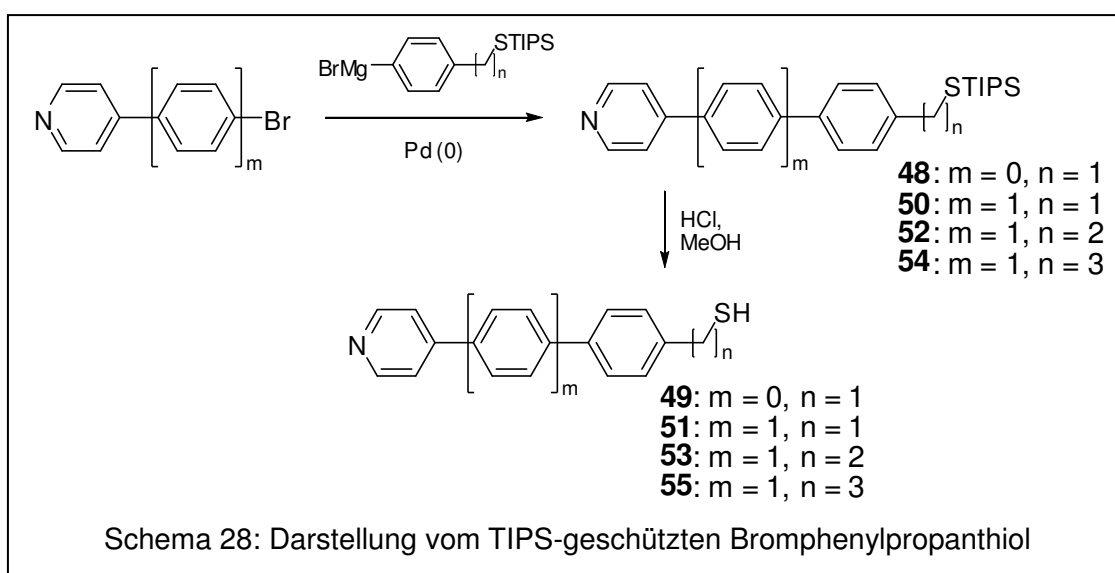


Um die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Methode erneut unter Beweis zu stellen, sollte untersucht werden, ob diese Strategie einen schnelleren und effizienteren Zugang zu pyridinterminierten Oligophenylalkanthiolen ermöglicht als die Methode nach Silien, Buck und Champness. Zu diesem Zweck wurden zusätzliche Bausteine benötigt, die die Pyridylgruppe enthielten. Für die Darstellung von Pyridylphenylalkanthiolen wurde 4-Brompyridin verwendet, das als Hydrochlorid kommerziell erhältlich ist. Zur Darstellung der Homologen mit Pyridylbiphenylrückgrat wurde Bromphenylpyridin benötigt, das laut einer Literaturvorschrift<sup>164</sup> aus 4-Brompyridin dargestellt werden kann. Für die Synthese größerer Mengen dieses Zwischenproduktes ist das Brompyridiniumhydrochlorid allerdings zu teuer. Deshalb wurde Brompyridin nach einer Literaturvorschrift<sup>165</sup> aus dem deutlich billigeren Aminopyridin hergestellt und weiter zu Bromphenylpyridin umgesetzt (Schema 28).



Brompyridin ist ein vinyloges Säurehalogenid und als ein solches überaus reaktiv. Es kann zwar bei  $-20\text{ °C}$  für lange Zeit gelagert werden, bei Raumtemperatur kommt es aber üblicherweise innerhalb weniger Stunden unter Bildung eines wasserlöslichen roten Feststoffs zur Zersetzung. Gelegentlich tritt die Zersetzung auch ohne ersichtlichen Anlass sehr rasch, innerhalb weniger Sekunden ein. Die deutliche Wärmetönung der Reaktion führt dann zum Aufsieden und Verspritzen des noch nicht zersetzten Brompyridins. Erfahrungsgemäß sollte von der gleichzeitigen Handhabung von mehr als etwa 20 g der Substanz abgesehen werden. Die Handhabung und Lagerung sollte vorzugsweise in kleinen Portionen von wenigen Gramm erfolgen, da die Zersetzung dann nicht den gesamten Vorrat verdirbt.

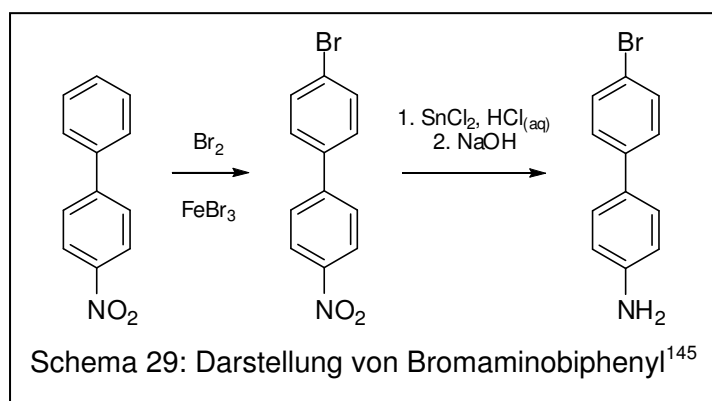
Schema 28 zeigt die Umsetzung der Silathioether **34**, **41** und **47** zu den Silathioethern **48**, **50**, **52** und **54** sowie die sich anschließende Umsetzung zu den Pyridyl-oligophenylalkanthiolen **49**, **51**, **53** und **55**.



Die Entschützung der Silathioether zu den freien Thiolen erfolgte durch Salzsäure in Methanol. Die Ausbeuten bei der Synthese der Silathioether sowie der freien Thiolen sind tabellarisch zusammengefaßt:

Silathioether	Ausbeute	Thiol	Ausbeute
<b>48</b>	52%	<b>49</b>	62%
<b>50</b>	42%	<b>51</b>	82%
<b>52</b>	34%	<b>53</b>	72%
<b>54</b>	72%	<b>55</b>	55%

Bei den Pyridinthiolen handelt es sich um im festen Zustand luftstabile Substanzen, die allerdings in Lösung etwas oxidationsempfindlicher sind als unfunctionalisierte Thiole, da die basische Pyridyleinheit die Mercaptofunktion anteilig deprotoniert. Das dadurch entstehende Thiolat-Anion ist in hohem Maße luftempfindlich.

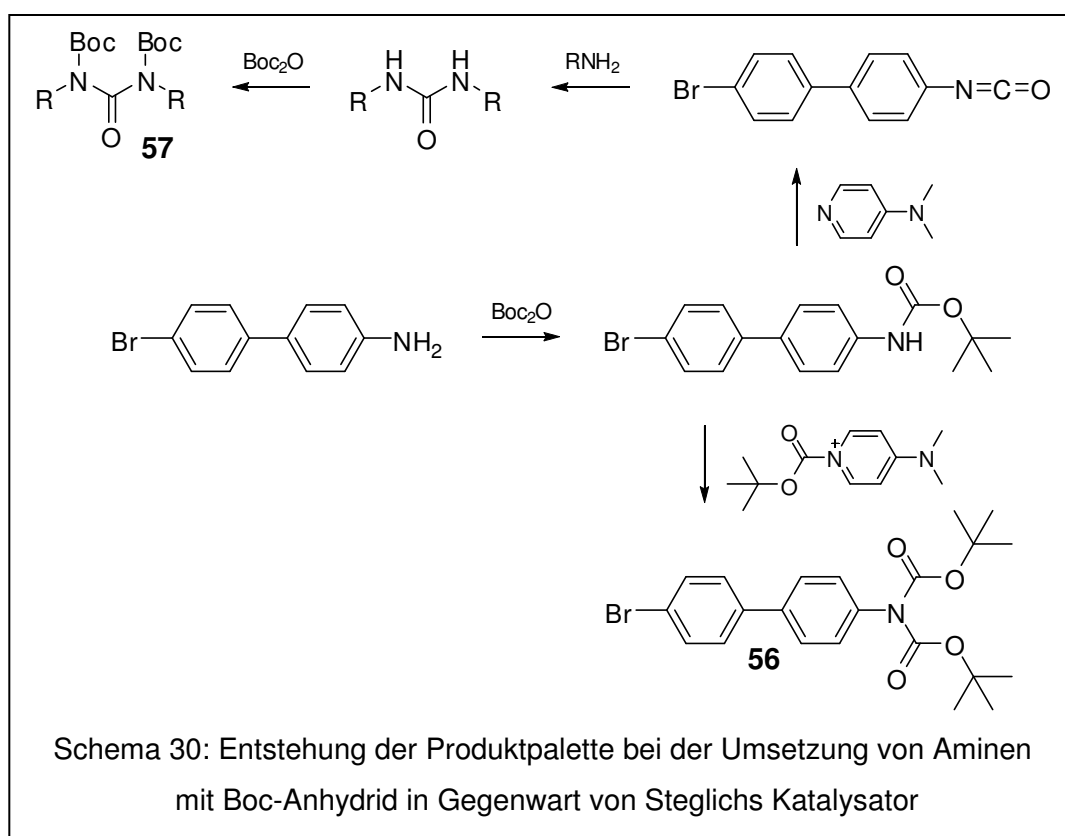


Neben den Pyridinthiolen sollten auch die Aminoterphenylthiole hergestellt werden, wobei die Synthese wieder unter Verwendung der neu entwickelten Strategie erfolgen sollte. Bevor die Darstellung der Zielmoleküle durchgeführt werden konnte,

wurde jedoch wieder der Baustein benötigt, der die Kopfgruppe enthielt. In diesem Fall musste daher zunächst Aminobrombiphenyl hergestellt werden, wobei die Synthese in zwei Schritten gemäß einer Literaturvorschrift<sup>145</sup> aus 4-Nitrobiphenyl erfolgte.

Wie bei der Synthese der Pyridinthiole sollte wieder in einem Schritt das aromatische Gerüst aufgebaut und gleichzeitig das Schwefelatom und die Kopfgruppe eingeführt werden. Allerdings machte die Anwesenheit der Aminogruppe einige Änderungen bei der Synthese notwendig. Zunächst würden die aciden Wasserstoffatome an der Aminogruppe zur Zersetzung von Organometallreagenzien führen, indem sie diese protonieren. Aus diesem Grund musste die Aminogruppe mit einer Schutzgruppe versehen werden, die keine protischen Funktionalitäten enthielt. Vorzugsweise sollte dabei eine Schutzgruppe verwendet werden, die unter den gleichen Bedingungen wie die TIPS-Gruppe abgespalten werden kann, um die Anzahl der notwendigen Syntheseschritte möglichst gering zu halten.

Eine der bekanntesten Schutzgruppen für Aminogruppen ist die *tert*-Butoxycarbonyl- (Boc)-Schutzgruppe.<sup>166</sup> Diese Schutzgruppe lässt sich, ähnlich wie die TIPS-Gruppe, säurekatalysiert abspalten. Allerdings sind Boc-Amide primärer Amine nicht kompatibel gegenüber Organometallreagenzien, da das verbleibende Wasserstoffatom sogar noch acider ist als in den freien Aminen. Statt des Boc-Amids wurde deshalb das Di-boc-Imid des Aminobrombiphenyls hergestellt. Die Darstellung dieses Eduktes bereitete jedoch einige Schwierigkeiten. Laut einer Literaturvorschrift<sup>167</sup> sind Di-boc-Imide aus Aminen und Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc-Anhydrid, Boc<sub>2</sub>O) zugänglich. In Abwesenheit eines Katalysators ergeben Amine und Boc-Anhydrid üblicherweise die Boc-Amide. In Anwesenheit katalytischer Mengen an Steglich-Katalysator<sup>168</sup> (4-Dimethylaminopyridin, 4-DMAP) reagieren die Amide jedoch weiter. Leider entstehen bei diesen Folgereaktionen nicht nur die Di-boc-Imide, sondern abhängig vom eingesetzten Amin auch andere Produkte (Schema 30).<sup>167</sup>

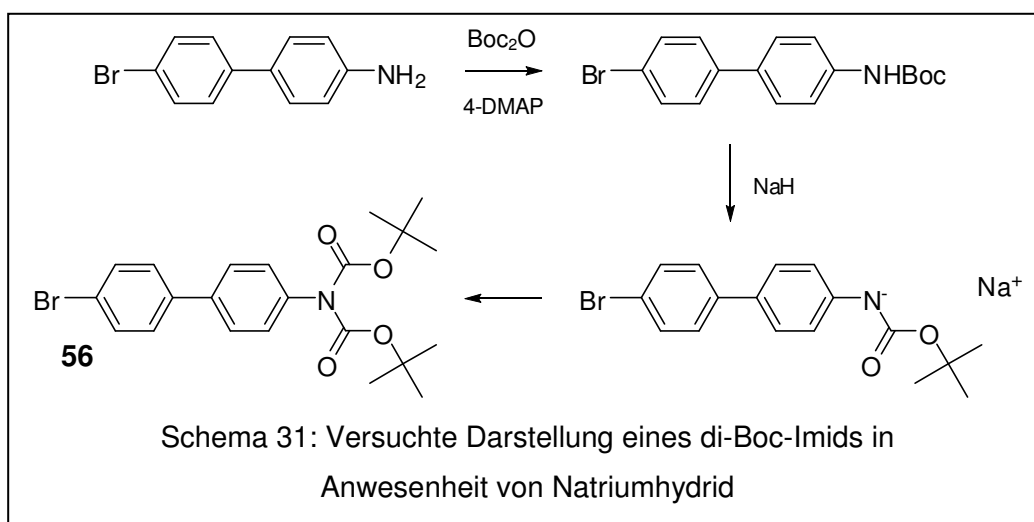


Durch die Anwesenheit des DMAPs kommt es auch im nennenswerten Umfang zur Bildung von Isocyanaten, die dann mit noch nicht umgesetztem Amin zu einem Harnstoffderivat abreagierten. Die verbliebenen Wasserstoffatome am Harnstoffderivat

wurden dann teilweise gegen Boc-Gruppen ausgetauscht, wobei signifikante Mengen an **57** gebildet wurden.

Das Isocyanat kann auch mit *tert*-Butylcarbonat reagieren, wobei die Iminoanhydride gebildet werden, die dann ebenfalls Folgereaktionen eingehen. In der Konsequenz konnte deshalb das gewünschte Di-boc-Imid **56** nur in einer sehr schlechten Ausbeute von 16% isoliert werden.

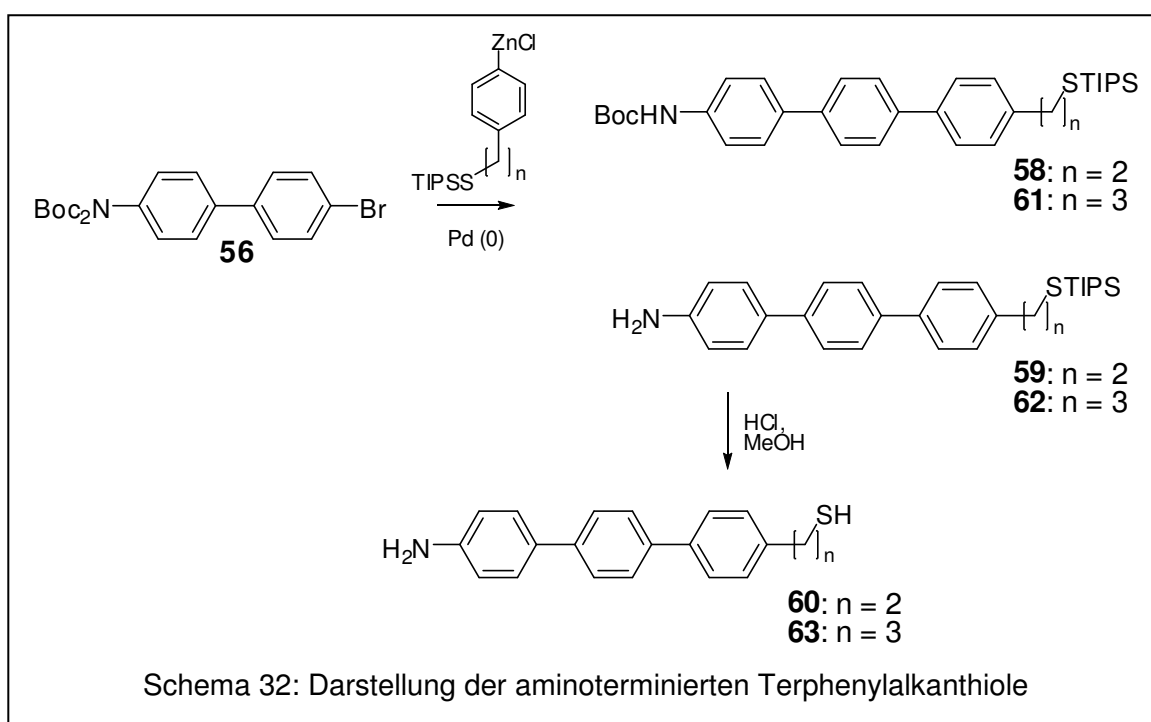
Um die Ausbeute zu verbessern, wurde untersucht, ob in Anwesenheit einer starken Base die Bildung des Di-boc-Imids auch ohne Steglich-Katalysator abläuft. Dazu wurde das Aminobrombiphenyl in Anwesenheit von Natriumhydrid mit Boc-Anhydrid umgesetzt. Das Natriumhydrid sollte dabei das sich bildende Boc-Amid deprotonieren, woraufhin das deprotonierte Boc-Amid mit einem weiteren Äquivalent Boc-Anhydrid zum Di-boc-Imid reagieren sollte (Schema 31).



Leider schien die Anwesenheit des Natriumhydrids keinerlei Einfluss auf das Reaktionsgeschehen zu haben. Stattdessen bildete sich im Laufe einiger Tage das Boc-Amid, das sich auch in Abwesenheit von Natriumhydrid gebildet hätte. Um das Di-boc-Imid trotzdem isolieren zu können, wurde anschließend 4-DMAP zugegeben. Nach der Aufarbeitung wurde das Di-boc-Imid in einer Ausbeute von 51% statt nur 16% isoliert. Als Nebenprodukt wurde außerdem in einer Ausbeute von 34% der Di-boc-Harnstoff **57** isoliert. Offensichtlich wird die Bildung von Harnstoffderivaten von DMAP selbst dann katalysiert, wenn kein freies Amin mehr in der Lösung vorliegt. Es muss also noch einen weiteren Mechanismus für die Bildung des Harnstoffs geben, der entweder ohne die Anwesenheit des freienamins auskommt oder einen Mechanismus, der aus dem Boc-Amid oder dem di-Boc-Imid das Amin freisetzt.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Synthese konnte das Di-boc-Imid in genügender Menge isoliert werden, so dass im nächsten Schritt das Gerüst der aminoterminierten Terphenylalkanthiole aufgebaut werden konnte. Dazu wurden die TIPS-geschützten Bromphenylalkanthiole wie üblich in die Grignard-Reagenzien überführt. Die Grignard-Reagenzien waren jedoch für die folgende Umsetzung zu reaktiv, so dass sie an die Carbonylgruppe der di-Boc-Imide addieren würden. Daher wurden die Grignard-Verbindungen, wie im Falle der Synthese der Oligophenylcarbonitrile geschehen, zunächst in die Organozink-Reagenzien überführt und erst danach mit dem Di-boc-Imid des Aminobrombiphenyls gekoppelt.

Überraschenderweise wurden bei der sich anschließenden wässrigen Aufarbeitung nicht die di-Boc-Imide des Aminoterphenyls isoliert. Stattdessen konnte bei der Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch eine sofort einsetzende Gasentwicklung beobachtet werden. Die chromatographische Trennung der Produkte und ihre Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie zeigten, dass sich bei der Reaktion ein Gemisch aus dem Boc-Amid und dem freien Amin gebildet hatte. Dies wurde höchst wahrscheinlich vom im Reaktionsgemisch vorhandenen Lewis-saurem Zinkchlorid bewirkt. Glücklicherweise konnten gezeigt werden, dass sowohl die Boc-Amide als auch die freien Amine erfolgreich am Schwefelatom entschützt werden können, so dass aus beiden Substanzklassen in ähnlich guter Ausbeute die Thiole zugänglich waren (Schema 32).





Die Ausbeuten der Synthesen sind tabellarisch zusammengefasst:

n	Nr.	Ausbeute	Nr.	Ausbeute	Nr.	Ausbeute
2	<b>58</b>	41%	<b>59</b>	27%	<b>60</b>	aus <b>58</b> : 65%
3	<b>61</b>	38%	<b>62</b>	28%	<b>63</b>	aus <b>61</b> : 100%
3					<b>63</b>	aus <b>62</b> : 76%

Auch anhand der Darstellung von pyridin- und aminoterminierten Oligophenylalkanthiolen konnte die neue Synthesemethode ihre Leistungsfähigkeit unter Beweis stellen. Die dabei erzielten Ausbeuten waren stets akzeptabel bis gut. Durch ihre Divergenz kann die Strategie ausgesprochen flexibel angewendet werden. Dadurch ist eine rasche und effiziente Synthese einer Vielzahl von Substanzen möglich. Ein weiterer Vorteil der Methode ist die Kürze der Reaktionssequenz. Sobald der Baustein, der die Kopfgruppe des Thiols enthält, verfügbar ist, werden lediglich zwei Synthesestufen benötigt, um die Zielmoleküle darzustellen. Darüber hinaus ist das intermediäre Produkt, das die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe am Schwefelatom enthält, in aller Regel außerordentlich gut löslich. Dies erleichtert in vielen Fällen die Aufreinigung immens. Die ausgezeichnete Löslichkeit könnte in Zukunft auch die Darstellung von höheren Homologen des Terphenyls ermöglichen.

#### 3.4.4.2 Charakterisierung pyridinterminierter Thiolat-SAMs<sup>169</sup>

Die physikalische Untersuchung der Monolagen der dargestellten Pyridinthiole wurde von Kooperationspartnern vorgenommen. Dabei wurden verschiedene Methoden angewendet, um zu überprüfen, ob die erzielten Ergebnisse konsistent sind.

##### IR-Spektroskopie

Die SAMs der pyridinterminierten Thiole wurden mittels Infrarotspektroskopie im Ultrahochvakuum untersucht. Im Anschluss wurden die IR-Spektren der SAMs mit den im Festkörper gemessenen verglichen. Dieser Vergleich erlaubte einige qualitative Aussagen bezüglich der Struktur der Monoschichten. Erwartungsgemäß konnte das Signal der SH-Streckschwingung nicht mehr beobachtet werden, da diese Bindung bei der Adsorption der Moleküle auf dem Gold gebrochen wird.

Abgesehen davon wurden sämtliche auf der Oberfläche gemessenen Signale auch im Festkörperspektrum beobachtet. Allerdings sind, bedingt durch die Oberflächenauswahlregeln, die Intensitäten der Signale im Oberflächen- und im Festkörperspektrum unterschiedlich. Dies zeigt, dass die Moleküle im SAM eine Vorzugsorientierung besitzen müssen, da beim Vorliegen einer isotropen Probe kein Einfluss der Oberflächenauswahlregeln auf die Intensität der Signale zu beobachten wäre.

Zur qualitativen Bestimmung der molekularen Orientierung im SAM muss die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der beobachteten Schwingungen mitbetrachtet werden.

Zu diesem Zweck können die beiden prominentesten Signale im Spektrum der SAMs der Pyridinthiole betrachtet werden. Dies sind die Signale bei knapp  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C-N-Valenzschwingungen im Pyridin) und bei circa  $1470\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Biegeschwingungen in Aromaten). Die Übergangsdipolmomente dieser Schwingungen liegen parallel zur langen Molekülachse, die vom Stickstoffatom und den quartären C-Atomen der Aromaten aufgespannt wird. Beide Signale sind auch im Festkörper-IR vergleichsweise intensiv. Weil diese Signale im IRRA-Spektrum prominent sind, und eine isotrope Ausrichtung praktisch ausgeschlossen werden kann, ist eine aufrechte Orientierung der Moleküle im SAM wahrscheinlich.

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit Hilfe dieser Methode wurde in erster Linie die Schichtdicke bestimmt. Dazu wurde die Intensität der bei der Anregung aus dem Au4f-Niveau emittierten Photoelektronen verwendet. Die Dickenbestimmung erfolgte durch den Vergleich der Intensitäten bei einem SAMs mit bekannter Dicke (Dodecanthiol) mit der Intensität der Signale bei den pyridinterminierten SAMs. Aus den Intensitäten konnten die Schichtdicken bestimmt werden:

Substanz	Schichtdicke (XPS)	Moleküllänge	Kippwinkel
<b>49</b>	$10.4 \pm 1\text{ \AA}$ ,	11.5 Å	25°
<b>51</b>	$14.4 \pm 1\text{ \AA}$	15.8 Å	24°
<b>53</b>	$14.8 \pm 1\text{ \AA}$	17.0 Å	29°
<b>55</b>	$17.2 \pm 1\text{ \AA}$	18.4 Å	21°

Da die ungefähre Länge der Moleküle bekannt ist, lässt sich aus den gemessenen Schichtdicken der Kippwinkel der Moleküle innerhalb des SAMs abschätzen.

Aus den Daten ist ein *odd-even*-Effekt erkennbar. Bei der Substanz **53** ist die gemessene Schichtdicke trotz der längeren Alkylkette nur geringfügig größer als bei **51**. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass der Kippwinkel bei **53** deutlich größer ist als bei **51** und **55**. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da die Alkylkette mit ungerader Anzahl von C-Atomen den aromatischen Teil des Moleküls in eine stark gegen die Oberflächennormale verkippte Konformation zwingt. Diese Beobachtung wurde auch durch andere Untersuchungsmethoden untermauert.

### NEXAFS-Spektroskopie

Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie konnte die Orientierung der Moleküle in den SAMs ermittelt werden. Erwartungsgemäß zeigen die Intensitäten der Signale bei allen Molekülen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel der Röntgenstrahlung.

Zur Bestimmung der Orientierung wurden sowohl die an der Kohlenstoff-K-Kante als auch die an der Stickstoff-K-Kante gemessenen Spektren verwendet. Bei der Bestimmung der Orientierung des Übergangsdipolmoments in Bezug auf die Oberflächennormale wurden bei der Berechnung aus dem Kohlenstoff-K-Kantenspektrum etwas andere Ergebnisse gefunden als bei der Berechnung aus dem Stickstoff-K-Kantenspektrum. Die gemessenen Winkel  $\alpha$  für das Übergangsdipolmoment sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Substanz (Kürzel)	$\alpha_N$	$\alpha_C$
<b>49</b>	61°	67°
<b>51</b>	61°	68°
<b>53</b>	58°	64°
<b>55</b>	59°	65°

Die Winkel  $\alpha_N$  wurden aus dem Stickstoff-Spektrum und die Winkel  $\alpha_C$  aus dem Kohlenstoff-Spektrum ermittelt. Dabei fiel auf, dass die aus dem Stickstoffspektrum ermittelten Winkel stets um einige Grad kleiner waren als die aus den Kohlenstoffspektren. Dieser Befund kann mit der Annahme erklärt werden, dass die aromatischen Ringe innerhalb des SAMs nicht coplanar sondern gegeneinander

verdrillt sind. Somit repräsentiert der Winkel  $\alpha_N$  die Orientierung des Übergangsdipolmoments des Pyridinrings, während  $\alpha_C$  die durchschnittliche Orientierung der Übergangsdipolmomente aller aromatischen Ringe repräsentiert.

Der Torsionswinkel  $\omega$  konnte aus dem Kohlenstoff-K-Kantenspektrum des Pyridylphenylmethanthiols **49** bestimmt werden. Die C1s- $\pi^*$ -Resonanz dieses Spektrums ist keine scharfe Linie, sondern eine Überlagerung mehrerer Linien. Zur Erklärung dieses Befundes wurde die Anwesenheit chemisch unterschiedlicher Kohlenstoffspezies innerhalb der aromatischen Gerüste angenommen. Nimmt man an, dass die Energien aller C1s-Niveaus ähnlich sind, die Anregung aber in energetisch unterschiedliche  $\pi^*$ -Niveaus stattfindet, können diese Niveaus dem  $\pi^*$ -Orbital des Pyridinrings und den  $\pi^*$ -Orbitalen der Phenylringe zugeordnet werden.<sup>163</sup> Eine andere Interpretation ist die Annahme eines  $\pi^*$ -Orbitals und energetisch unterschiedlichen Grundzuständen (C1s-Niveaus) aus denen die Anregung erfolgt. Dieser Ansatz wurde benutzt, um den Torsionswinkel beider aromatischen Ringe im Thiol **49** zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die C1s-Spektren beim magischen Winkel von  $55^\circ$  gemessen, da bei diesem Winkel keine Abhängigkeit der Intensität der Röntgenabsorption von der Orientierung des Übergangsdipolmoments auftritt. Die beim magischen Winkel gemessenen Spektren gleichen somit den Spektren einer isotropen Probe.

Darüber hinaus wurden die C1s- $\pi^*$ -Spektren von **49** theoretisch berechnet, wobei der Torsionswinkel bei den Rechnungen variiert wurde. In der Tat zeigte der Torsionswinkel in der Simulation einen deutlichen Einfluss auf die relative Intensität der Signale, aus denen die C1s- $\pi^*$ -Resonanz zusammengesetzt ist. Es wurde festgestellt, dass bei einem Torsionswinkel von  $18^\circ$  die Übereinstimmung von Modell und Experiment am besten ist. Dieser Wert ist auch in guter Übereinstimmung mit dem Wert des Torsionswinkels, der in vielen Bi- und Terphenylen im Festkörper eingenommen wird und der typischerweise bei circa  $15^\circ$  liegt.<sup>114</sup>

Mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie konnte auch der Kippwinkel der Moleküle von Thiol **49** auf der Oberfläche abgeschätzt werden. Dabei wurde ein Kippwinkel von etwa  $15^\circ$  zwischen der Molekülachse und der Oberflächennormalen bestimmt. Dieser Kippwinkel weicht um etwa  $10^\circ$  vom Kippwinkel ab, der mittels XPS festgestellt worden war. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass sowohl im Falle der Bestimmung mittels NEXAFS-Spektroskopie als auch im Falle der Bestimmung mittels XPS einige Schätzungen und Näherungen angewendet worden sind. Beispielsweise üben

Torsionswinkel, Kippwinkel und Twistwinkel einen Einfluss auf die Absorption von Röntgenstrahlung aus, so dass eine exakte quantitative Bestimmung der Schichtdicke mittels NEXAFS-Spektroskopie Schwierigkeiten bereitet.

Bei den anderen Molekülen wurde der Kippwinkel nicht bestimmt. Allerdings legt der sehr ähnliche Dichroismus in den NEXAFS-Spektren nahe, dass die Kippwinkel zumindest im Fall von **51** und **55** ähnlich sein sollten.

### **Rastertunnelmikroskopie**

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie ist es möglich, die Packung der Moleküle auf der Oberfläche mit molekularer Auflösung sichtbar zu machen. Die Ergebnisse der Untersuchung legten wiederum einen ausgeprägten *odd-even*-Effekt nahe. Während alle Moleküle mit ungerader Anzahl an Methylengruppen auf der Oberfläche eine  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ausbildeten, bildet **53** als einziges der vier Moleküle eine  $(5\sqrt{3} \times 3)rect$ -Struktur aus. Die Packung der Moleküle des Thiols **53** ist dabei weniger dicht als die der anderen Moleküle. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen der Untersuchung mittels XPS.

### **Protonierungsversuche an pyridinterminierten SAMs**

Zur Untersuchung der Protonierung der SAMs wurde zunächst verdünnte Schwefelsäure verwendet, da die Verwendung dieser Säure bereits für das Pyridylphenylpropanthiol in der Literatur<sup>163</sup> beschrieben worden war. Überraschenderweise gelang es nicht, dieses Ergebnis zu reproduzieren. Stattdessen konnte die Protonierung des SAMs nur dann beobachtet werden, wenn statt verdünnter Schwefelsäure die stärkere Trifluormethansulfonsäure und ein nichtwässriges Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff/Acetonitril 9:1) verwendet wurde.

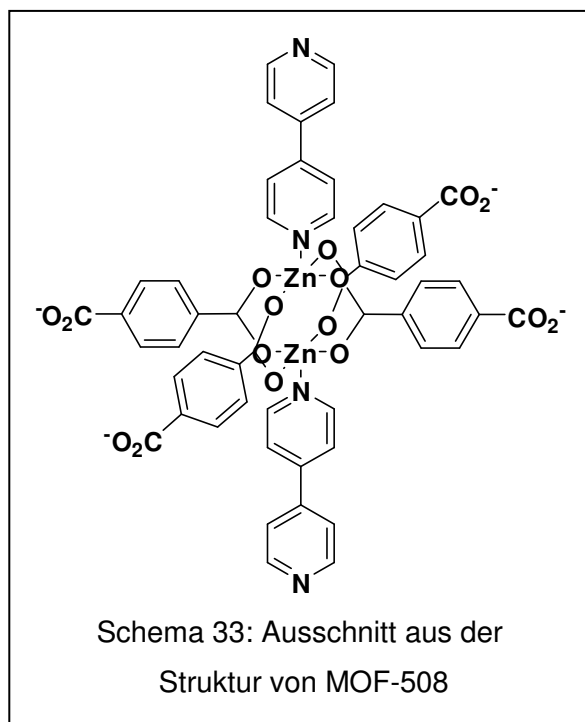
Die Protonierung des SAMs wurde mittels IR-Spektroskopie anhand der Lage des Signals der C-C-Streckschwingung des Pyridinrings nachgewiesen. Im unprotonierten Pyridin-SAM konnte dieses Signal bei knapp 1600 Wellenzahlen beobachtet werden. Nach dem Behandeln der SAMs mit Trifluormethansulfonsäure wurde das Signal dagegen bei etwa 1690 Wellenzahlen beobachtet.

### 3.4.4.3 Abscheidung von porösen metallorganischen Netzwerken (MOFs) auf pyridinterminierten SAMs<sup>170,171</sup>

Ein Problem, das bei der Herstellung von MOFs häufig auftritt, ist die Interpenetration zweier Netzwerke. Sobald die Poren eines MOFs groß genug sind, kann ein zweites, identisches Netzwerk in das erste Netzwerk einwachsen. Durch das zweite Netzwerk wird das Porenvolumen drastisch reduziert, so dass der MOF für viele potentielle Anwendungen ungeeignet wird.

Dieses Verhalten ist bereits von Yaghi und Mitarbeitern beschrieben worden.<sup>45,47</sup> In der klassischen solvothermalen Synthese wird häufig versucht, die Interpenetration zu verhindern, indem einer der Reaktanden stark verdünnt eingesetzt wird, oder indem Template verwendet werden, die die Poren während der Synthese offen halten.<sup>172</sup> Leider können diese Maßnahmen die Interpenetration nicht immer verhindern, weil beide Netzwerke bedingt durch ihre Translationssymmetrie energetisch gleichwertig sind. Erwartungsgemäß ist die Interpenetration immer dann sehr wahrscheinlich, wenn die Elementarzelle des MOFs tetragonal ist, und die Poren sehr groß sind.<sup>173</sup>

Die Symmetrieäquivalenz der beiden Netzwerke wird jedoch aufgebrochen, wenn das Wachstum nicht mehr in Lösung, sondern auf einer Oberfläche stattfindet. In



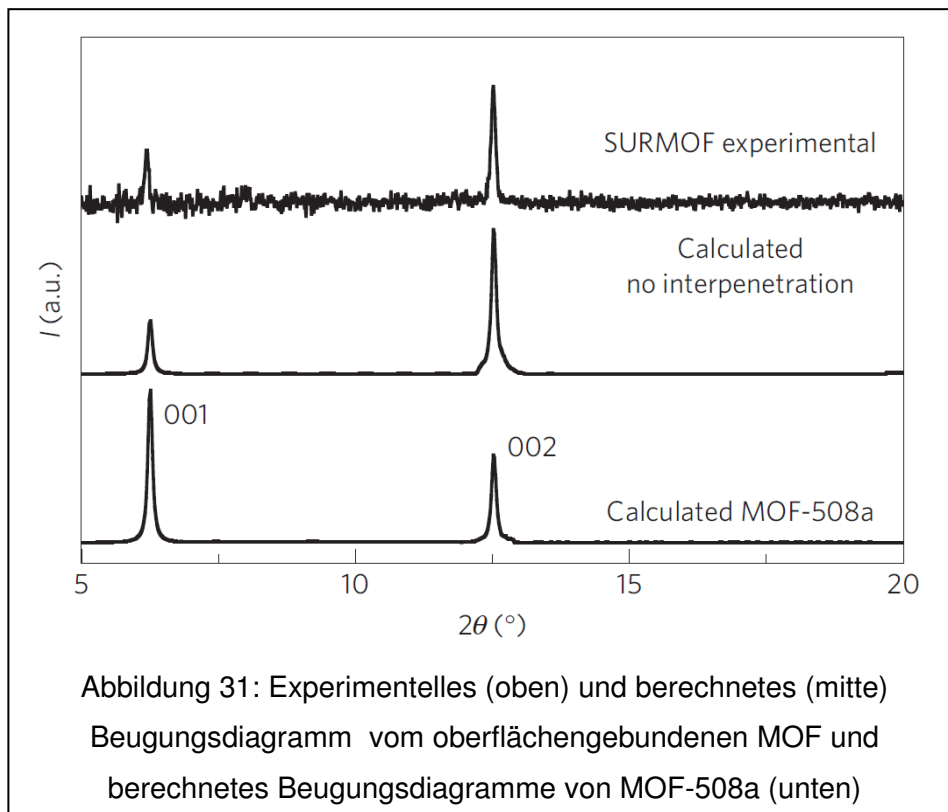
diesem Fall ist die Nucleation desjenigen Netzwerks, das an die Oberfläche gebunden ist, energetisch bevorzugt.

Ein MOF, der in der solvothermalen Synthese in der interpenetrierten Form gebildet wird, ist MOF-508 (Zn<sub>2</sub>-bdc<sub>2</sub>-(4,4'-bipy)), (Schema 33).<sup>174</sup> Dieser MOF ist schichtweise aufgebaut. Die Schichten bestehen aus Zn<sub>2</sub>-Dimeren, die von Benzol-1,4-dicarbonsäure zusammengehalten werden. Darüber hinaus sind die einzelnen Schichten untereinander durch Bipyridineinheiten verbunden. In Abbildung ist ein Teil der Struktur von MOF-

508 gezeigt. MOF-508, der mit Hilfe der Solvothermalsynthese dargestellt wurde,

bildet in Abhängigkeit der Anwesenheit von Gastmolekülen zwei verschiedene Strukturen aus, die röntgenographisch unterschieden werden können. Direkt nach der Synthese ist der MOF mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Diese Form besitzt recht große Kavitäten und wird als MOF-508a bezeichnet. Durch Entfernen des eingelagerten Lösungsmittels verschieben sich die Netzwerke gegeneinander, wodurch sich die Kavitäten schließen.

Um MOF-508 interpenetrationsfrei erhalten zu können, muss die Symmetrie der beiden Netzwerke gebrochen werden. Dies wurde erreicht, indem der MOF mit Hilfe der *Layer-by-Layer*-Technik auf einen SAM von Pyridylphenylmethanthiol **49** abgeschieden wurde. Da die erhaltene Schicht des MOFs nur etwa 40 nm stark war, konnte keine klassische Röntgenbeugungsuntersuchung vorgenommen werden, bei der eine sichtbare Menge des Materials vorhanden sein muss. Stattdessen wurde die Röntgenbeugungsuntersuchung direkt am an der Oberfläche gebundenen MOF durchgeführt. Die gemessenen Reflexe konnten als [100]- und [200]-Reflexe identifiziert werden und erscheinen beim oberflächengebundenen MOF bei den gleichen Winkeln wie bei MOF-508a. Allerdings ist die relative Intensität der Reflexe bei MOF-508a und beim oberflächengebundenen MOF unterschiedlich. Leider reichte die Intensität der Reflexe nicht aus, um die Struktur des oberflächengebundenen MOFs direkt zu bestimmen. Stattdessen wurde die Lage und die Intensität der [100]- und der [200]- Reflexe für den nicht interpenetrierten MOF-508 und für MOF-508a theoretisch berechnet. Durch Vergleich des gemessenen Beugungsdiagramms mit den berechneten konnte gezeigt werden, dass auf der Oberfläche tatsächlich der MOF-508 ohne Interpenetration vorliegt (Abbildung 31).



Darüber hinaus wurde die innere Oberfläche des oberflächengebundenen MOFs mit Hilfe der Krypton-BET-Methode bestimmt. Der interpenetrierte MOF-508a besitzt eine innere Oberfläche von  $930 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .<sup>174</sup> Die Messung am oberflächengebundenen MOF-508 ergab stattdessen eine innere Oberfläche von  $627 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . Dieser Wert entspricht weitestgehend der Erwartung, da im interpenetrationfreien MOF kein zweites Netzwerk anwesend und daher die innere Oberfläche reduziert ist. Dass die innere Oberfläche des interpenetrierten MOFs nicht exakt doppelt so groß ist wie die des nicht interpenetrierten, kann damit erklärt werden, dass die beiden Netzwerke im MOF-508a sich an einigen Stellen berühren. An diesen Stellen kann dann keine Adsorption von Gasatomen erfolgen.

#### 3.4.4.4 Untersuchung von Struktur und Reaktivität der SAMs von Aminoterphenylalkanthiolen<sup>175,176</sup>

Oberflächen, auf denen primäre Aminogruppen exponiert sind, besitzen einige Bedeutung im Bereich der Biochemie. Derartige Oberflächen wurden in der Vergangenheit verwendet, um Proteine,<sup>177</sup> Kohlenhydrate<sup>13</sup> oder Nucleinsäuren<sup>178</sup> zu immobilisieren. Sehr häufig kamen dabei aminoterminierte SAMs zum Einsatz.

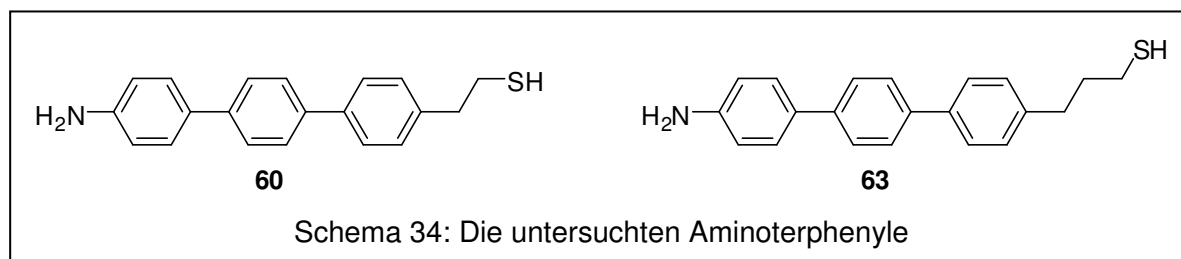


Solche SAMs wurden in aller Regel dargestellt, indem einfache Aminoalkanthiole auf Gold abgeschieden wurden. Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, sind derartige SAMs in aller Regel ungeordnet, da die Aminogruppen untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden. Somit ist die Reaktivität der Aminofunktionen nicht exakt reproduzier- und vorhersagbar.

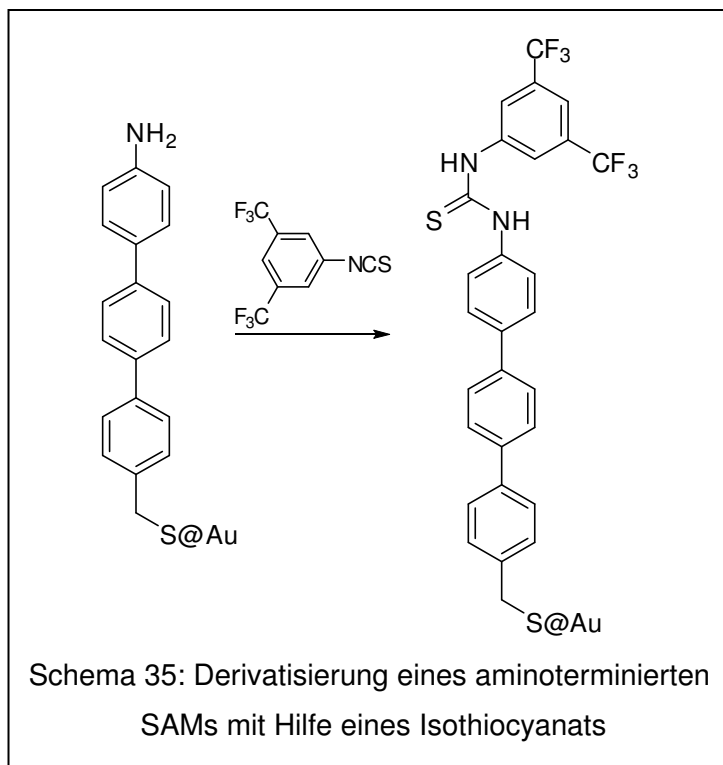
Wie in der Vergangenheit gezeigt wurde, kann dieses Problem umgangen werden, indem Thiole benutzt werden, die ein unflexibles aromatisches Rückgrad besitzen, an das die funktionelle Gruppe gebunden ist.

Darüber hinaus bringt die direkte Anbindung der Aminogruppe an das aromatische Gerüst einen weiteren Vorteil. Aliphatische Amine sind so stark basisch, dass freie Mercaptogruppen deprotoniert werden. Die dadurch entstehenden Thiolat-Anionen sind äußerst oxidationsempfindlich. Aus diesem Grund sind die Darstellung und die Handhabung freier Aminoalkanthiole äußerst schwierig. Im Gegensatz dazu ist die Basizität aromatischer Amine sehr viel geringer als die aliphatischer Amine. Dadurch ist es möglich, die freie Aminogruppe und die Mercaptogruppe in einem Molekül zu vereinigen, ohne dass die Deprotonierung der Mercaptogruppe im nennenswerten Umfang eintritt.

Aus diesem Grund wurden die beiden aminoterminierten Terphenyle **60** und **63** synthetisiert. Bei diesen Terphenylen handelte es sich um die Derivate mit Ethyl- und mit Propylkette zwischen dem Terphenylgerüst und dem Schwefelatom. Beide Terphenyle sind in Schema 34 gezeigt.



Die SAMs der Aminoterphenyle wurden von Kooperationspartnern mit Hilfe der XP-



und NEXAFS-Spektroskopie eingehend untersucht. Darüber hinaus wurde die Reaktivität der Aminogruppe untersucht. Dazu wurden SAMs der Aminothiole mit einem Isothiocyanat behandelt. Dadurch kam es zur Bildung eines Thioharnstoffs, der sich spektroskopisch vom freien Amin unterscheiden ließ. Mit Hilfe von NEXAFS-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) konnte gezeigt werden, dass

tatsächlich eine Derivatisierung der Aminogruppen stattgefunden hatte.

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zunächst wurden die frisch präparierten SAMs der Aminoterphenylthiole mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei wurden die Photoelektronen aus den C1s-, N1s- und S2p-Niveaus beobachtet. Die C1s-Spektren entsprechen weitestgehend den Erwartungen. In den Spektren sind Beiträge von sämtlichen verschiedenen Kohlenstoffspezies sichtbar, die in den Molekülen vorhanden sind.

Bei den N1s- und S2p-Spektren treten einige Auffälligkeiten auf: Sowohl im N1s- als auch im S2p-Spektrum ist nicht, wie zu erwarten, ein Signal, sondern zwei Signale sichtbar. Die chemische Verschiebung sprach im Falle des N1s-Spektrums für die Anwesenheit von Ammoniumgruppen und im Falle der S2p-Spektren für die Anwesenheit von freien Mercaptogruppen. Auffällig war auch, dass die Intensitätsverteilung der Signale in den N1s- und in den S2p-Spektren ähnlich war. Möglicherweise kann diese Beobachtung mit der partiellen Ausbildung von Bilagen erklärt werden. Die Bildung solcher Bilagen ist im Falle der SAMs carboxyl-terminierter Terphenylthiole ein wohlbekannter Effekt, der auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Lagen beruht.<sup>43,44</sup>

Nach der Derivatisierung des SAMs war im C1s-XP-Spektrum das Signal einer neuen Spezies sichtbar. Dabei handelte es sich um Signale, die von den CF<sub>3</sub>-Gruppen stammten. Weiterhin konnte auch im N1s-Spektrum die Bildung einer neuen Spezies beobachtet werden, während die Intensität des von den freien Aminogruppen stammenden Signals stark abnahm. Im S2p-Spektrum konnte keine neue Spezies beobachtet werden, obwohl dies durch die Anwesenheit der Thiocarbonylfunktion zu erwarten gewesen wäre. Allerdings sank erwartungsgemäß das Intensitätsverhältnis zwischen dem Au4f- und dem S2p-Signal. Darüber hinaus konnte nach der Derivatisierung ein F1s-Signal beobachtet werden. Die Verschiebung dieses Signals lag, wie zu erwarten war, in einem Bereich, der typisch ist für Trifluormethylaromaten.

Zusammenfassend konnte mit Hilfe der XP-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Monolagen aminoterminierter Thiole zur weiteren Funktionalisierung geeignet sind.

### **NEXAFS-Spektroskopie**

Neben der Untersuchung mittels XPS wurden die Schichten auch mittels NEXAFS-Spektroskopie untersucht, um detailliertere strukturelle Informationen zu erhalten. Die C1s-Kantenspektren sowohl der nicht derivatisierten als auch der derivatisierten SAMs zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Intensität der Übergänge vom Einstrahlwinkel. Das prominenteste Signal in den C1s-Kantenspektren ist der C1s- $\pi^*$ -Übergang. Dieses Signal ist bei einem Einstrahlwinkel von 90° deutlich intensiver als bei einem Einstrahlwinkel von 20°. Diese Beobachtung ließ darauf schließen, dass die Terphenyleinheiten näherungsweise senkrecht auf der Oberfläche stehen.

Nach der Derivatisierung erschienen in den C1s-Kantenspektren zwei weitere Signale, die dem C1s- $\pi^*$ -Übergang im Bis(trifluormethyl)benzol und in der Thiocarbonylgruppe zugeordnet werden konnten.

Auch in den N1s-Kantenspektren kam es bei der Derivatisierung zu deutlich sichtbaren Veränderungen. Im nicht derivatisierten SAM waren lediglich der N1s- $\pi^*$ -Übergang als scharfes Signal und die N1s- $\sigma^*$ -Übergänge als breites Signal erkennbar. Nach der Derivatisierung erscheinen weitere scharfe Signale, die einem Übergang vom N1s-Orbital in das  $\pi^*$ -Orbital der Thiocarbonylgruppe zugeordnet werden konnten.

Darüber hinaus wurden nach der Derivatisierung auch Spektren an der Fluor-Kante aufgenommen. Diese zeigen nur ein breites Signal, das dem F1s- $\sigma^*$ -Übergang zugeordnet werden konnte.

Die Untersuchung mittels NEXAFS-Spektroskopie zeigte, dass die Schichten der Aminothiole hoch geordnet sind. Darüber hinaus blieb die Ordnung auch bei der weiteren Funktionalisierung der Moleküle auf der Oberfläche erhalten.

## 3.5 Darstellung von Triptycenthiolen

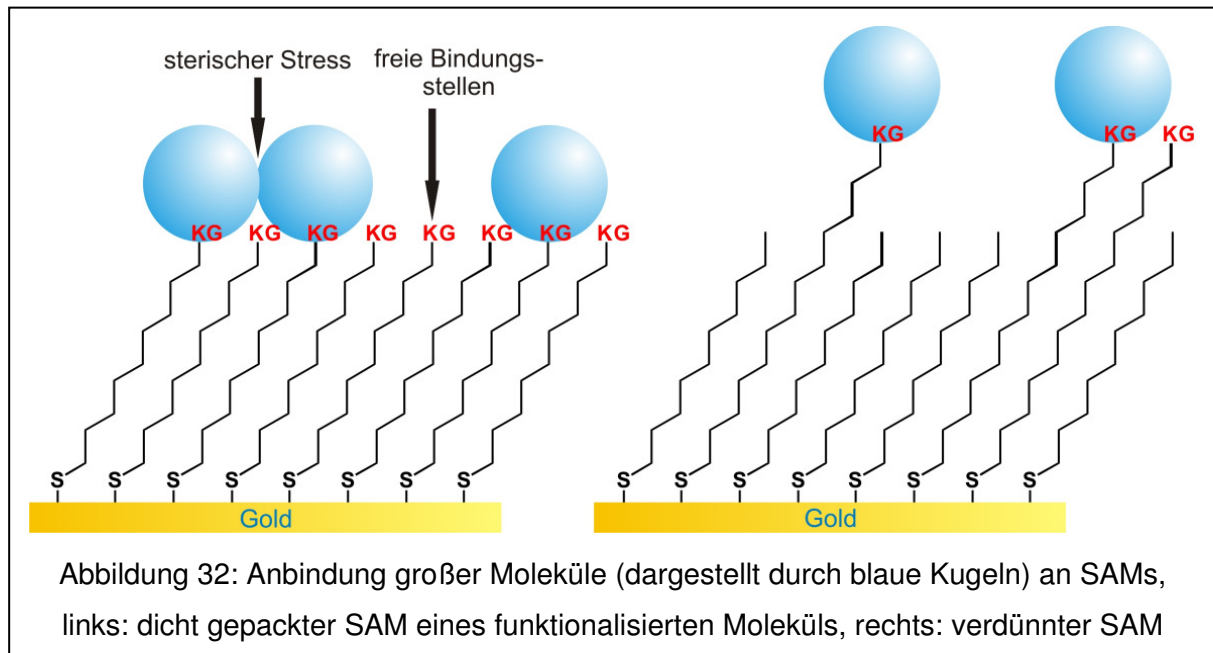
### 3.5.1 Motivation

Bei vielen Anwendungen selbstanordnender Monoschichten ist es notwendig, andere Moleküle auf dem SAM zu immobilisieren. So wird bei der Immobilisierung von Biomolekülen häufig von der so genannten Click-Reaktion<sup>13</sup> Gebrauch gemacht. Bei dieser Reaktion wird in aller Regel zunächst ein mit einer C-C-Dreifachbindung terminierter SAM aufgebaut. Dieser SAM kann dann anschließend in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit verschiedenen Organoaziden umgesetzt werden. Die Organoazide können dann diverse funktionelle Gruppen oder sogar komplexe Biomoleküle tragen.

Bei der Anbindung von Molekülen an SAMs treten einige Probleme auf. Da die anzubindenden Moleküle in aller Regel deutlich größer sind als die Moleküle, die den SAM bilden, kommt es zu starken sterischen Wechselwirkungen, die die Ausbildung einer geordneten Schicht verhindern. Darüber hinaus sind bei wachsender Bedeckung des SAMs nicht mehr alle Bindungsstellen äquivalent, wodurch es schwierig wird, die Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Anbindung erfolgt, vorherzusagen.

Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der zur Anbindung verwendeten Funktionalitäten zu erreichen, werden oftmals verdünnte SAMs verwendet.<sup>179</sup> Dabei werden die Moleküle, die eine funktionelle Kopfgruppe enthalten, mit Molekülen verdünnt, die keine enthalten. Auf diese Weise sollte erreicht werden, dass die Funktionalitäten isoliert auf der Oberfläche vorliegen und somit die Anbindung

weiterer, größerer Moleküle nicht durch sterische Wechselwirkungen gestört ist (Abbildung 32).



Die bei der Anbindung großer Moleküle an SAMs auftretenden Probleme können durch die Verwendung verdünnter SAMs nicht immer in befriedigender Weise gelöst werden. Dies liegt zumeist daran, dass die Verteilung des Thiols, das die aktive Gruppe trägt, statistisch ist. Auf diese Weise können auf der Oberfläche chemisch nicht äquivalente Funktionalitäten vorliegen.

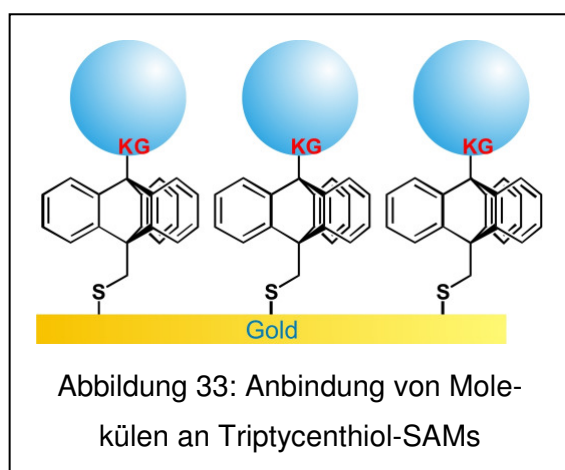
Ein weiteres potentiell Problem kann durch die unterschiedlichen Affinitäten der Moleküle mit funktioneller Kopfgruppe und der Verdünnungsmoleküle zum Substrat verursacht werden. In der Folge entspricht das Verhältnis des Einbaus beider Moleküle in den SAMs nicht notwendigerweise dem Konzentrationsverhältnis der Moleküle in der Lösung, aus der sie abgeschieden worden sind. Somit ist es schwierig vorherzusagen, wie viele aktive Moleküle im SAM vorhanden sind. Im schlimmsten Fall kann das aktive Molekül sogar vollständig vom Verdünnungsmolekül verdrängt werden. Darüber hinaus ist es auch denkbar, dass sich beide Moleküle nicht mischen, sondern Domänen auf der Oberfläche ausbilden.

Um eine definierte Anbindung von Molekülen auf SAMs zu ermöglichen, sollte jede Bindungsstelle auf dem SAM äquivalent sein. Dazu müssen SAMs aus Molekülen hergestellt werden, die auf der Oberfläche mehr Raum einnehmen als dies bei einfachen, stäbchenförmigen Thiolen wie den Alkanthiolen, der Fall ist. Wenn dann

jedes Molekül nur eine funktionelle Kopfgruppe trägt, resultiert daraus eine weniger dichte Verteilung der funktionellen Gruppe auf der Oberfläche.

Bei der Umsetzung dieses Ansatzes wurden in der Vergangenheit verschiedene Strategien verfolgt. Es wurden zum Beispiel Moleküle verwendet, die mehrere Ankergruppen besitzen und deshalb auf der Oberfläche mehr Raum einnehmen als einfache Thiole. Beispielsweise wurden bereits Adamantantrithiole dargestellt, die in der Lage sind, geordnete Schichten auszubilden.<sup>180,181</sup> Darüber hinaus wurden ähnliche Systeme veröffentlicht, bei denen Tris(phenylmercaptomethyl)methan- oder silanderivate auf Oberflächen abgeschieden worden sind.<sup>182</sup>

Ein gänzlich anderes Konzept verfolgen Herges und Mitarbeiter.<sup>183</sup> Bei ihnen erfolgt die Anbindung nicht über ein Chalkogenatom, sondern über einen annähernd planaren, aromatischen „Fuß“, der über Physisorption an die Goldoberfläche adsorbiert wird und an den der funktionale Teil des Moleküls gebunden ist.



Ein weiteres, in der Gruppe Terfort entwickeltes Konzept nutzt Moleküle, die zwar nur eine Ankergruppe besitzen, deren strukturelbender Teil jedoch sterisch anspruchsvoll und in erster Näherung zylinderförmig ist (Abbildung 33). An einen SAM eines derartigen Moleküls können dann andere Moleküle angebunden werden, ohne dass es zu störenden Wechselwirkungen

zwischen den gebundenen Molekülen kommt. Als Baustein, der dieser Anforderung entspricht, wurde das Triptycen-Molekül identifiziert. In einer früheren Veröffentlichung wurde über die Synthese einiger Triptycenthiole berichtet, von denen die meisten jedoch keine funktionelle Kopfgruppe trugen, mit Ausnahme eines Triptycenthiols, das eine Nitrilkopfgruppe enthielt.<sup>184</sup>

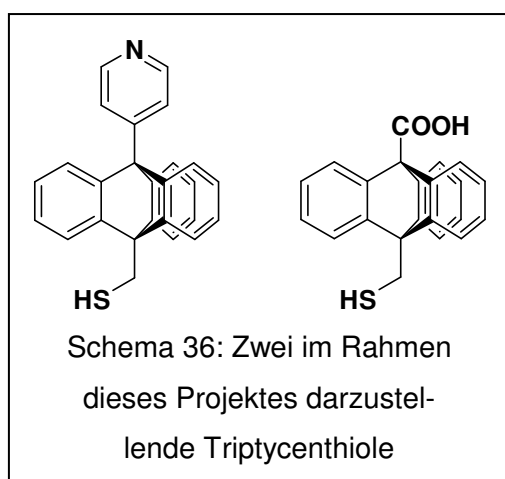
Zur Anbindung weiterer Moleküle an den SAM ist die Nitrilgruppe jedoch eher ungeeignet, da sie chemisch relativ inert ist. Aus diesem Grund sollten Triptycene hergestellt werden, die andere funktionelle Gruppen als die Nitrilgruppe tragen.

Besser geeignet zur weiteren Funktionalisierung sind reaktive Gruppen, wie die Carboxylgruppe. Diese funktionelle Gruppe könnte zum Beispiel genutzt werden, um Peptide auf Oberflächen zu immobilisieren.

Darüber hinaus ist es interessant, organisch funktionalisierte Oberflächen herzustellen, die sich zur Anbindung von Metallatomen eignen. Ein sehr prominenter Ligand in der Übergangsmetallchemie ist das Pyridinmolekül. Die Anbindung von Metallatomen an pyridinterminierte Oberflächen ist deshalb ebenfalls eine hocheffiziente Methode, um eine weitere Funktionalisierungen von Oberflächen vorzunehmen.

### 3.5.2 Ziele des Projektes

Bei der Synthese eines nitrilterminierten Triptycens konnte in der Vergangenheit ein erster Einblick in die recht ungewöhnliche Reaktivität dieser Körper erhalten werden.



Im Rahmen dieses Projektes sollten die dabei gesammelten Erfahrungen genutzt werden, um zunächst Triptycenthiole mit anderen funktionellen Gruppen herzustellen. Aufgrund ihrer Relevanz für die weitere Funktionalisierung von SAMs sollten die Triptycene mit Carboxyl- und Pyridylfunktion dargestellt werden. Da noch keinerlei Erfahrungen über die Kompatibilität beider funktioneller Gruppen unter den

Bedingungen der Triptycenaufbildung vorlagen, mussten auch Untersuchungen in diese Richtung vorgenommen werden. Die darzustellenden Zielmoleküle sind in Schema 36 gezeigt.

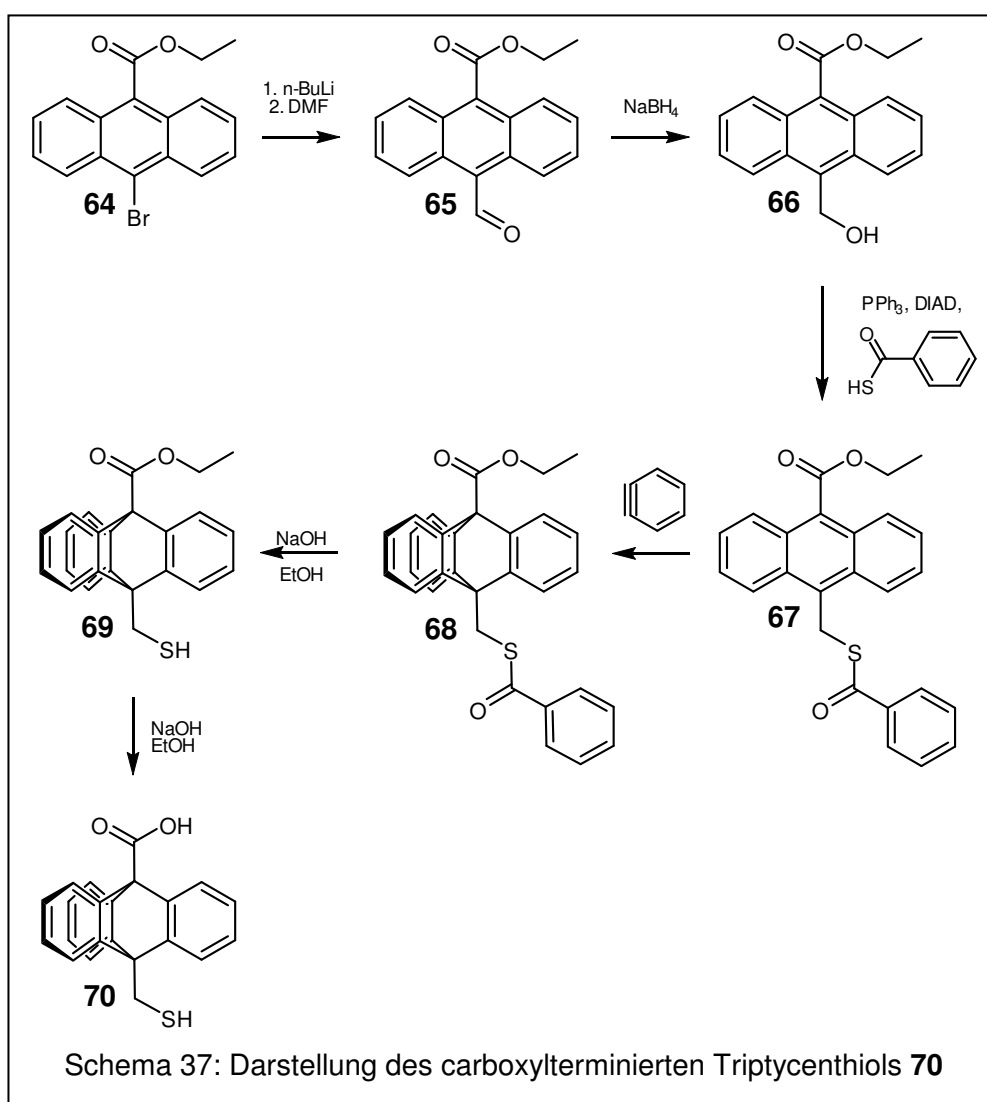
Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese sollten Schichten der beiden Moleküle auf Gold hergestellt werden. Die erhaltenen Schichten sollten anschließend möglichst umfassend charakterisiert werden. Dabei sollte untersucht werden, ob sich die SAMs von Triptycenthiole hinsichtlich ihrer Reaktivität von denen anderer Thiole unterscheiden.

### 3.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

#### 3.5.3.1 Präparativer Teil

##### Carbonsäureterminiertes Triptycenthiol:

Zur Synthese dieses Moleküls musste zunächst ein geeignetes Edukt gefunden werden. Aus einem früheren Projekt war noch das literaturbekannte,<sup>185</sup> in vier Stufen aus Anthracen zugängliche Ethyl-(10-bromanthryl)-9-carboxylat **64** vorhanden. Es wurde deshalb von diesem Edukt ausgegangen, um das Zielmolekül gemäß Schema 37 in sechs weiteren Stufen darzustellen.



Der erste Schritt war gleichzeitig der kritischste Schritt in der Darstellung des carboxylterminierten Triptycens. In diesem ersten Schritt sollte das Kohlenstoffatom



eingeführt werden, das die spätere Ankergruppe trägt. Dazu sollte zunächst das am Anthracengerüst verbliebene Bromatom in einer Halogen/Metallaustauschreaktion gegen ein Lithiumatom ausgetauscht werden. Durch Abfangen des Lithioaromaten mit Dimethylformamid gefolgt von der wässrigen Aufarbeitung sollte zunächst der entsprechende Aldehyd **65** erhalten werden. Bei dieser Umsetzung konnte als unerwünschte Nebenreaktion die Addition des Lithiumalkyls an die Carboxylfunktion eintreten. Um diese Nebenreaktion zu verhindern, wurde der Halogen-Metallaustausch bei tiefer Temperatur durchgeführt. Als weitere Nebenreaktion konnte die intermediär gebildete Aryllithiumspezies ebenfalls mit der Esterfunktion reagieren, so dass auch die Umsetzung mit DMF bei tiefen Temperaturen erfolgen musste.

Zunächst wurde der Halogen/Metallaustausch in Diethylether bei einer Temperatur unterhalb  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Verwendung von *tert*-Butyllithium durchgeführt. Nach der Zugabe des DMF wurde die Lösung auf etwa  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und dann aufgearbeitet. Dabei konnte das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von etwa 45-50% isoliert werden. Die Untersuchung des rohen Reaktionsgemisches mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zeigte jedoch auch, dass sich eine Vielzahl von unerwünschten Nebenprodukten gebildet hatte.

Aus diesem Grund wurde der Halogen-Metallaustausch im nächsten Schritt mit Hilfe von *n*-Butyllithium durchgeführt. Überraschender Weise wurde festgestellt, dass der Austausch bei Temperaturen um  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  praktisch nicht stattfindet, so dass nur das Edukt isoliert werden konnte. Stattdessen musste die Temperatur nach der Zugabe des Butyllithiums erst langsam auf etwa  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  steigen. In diesem Fall konnte das Zielprodukt **65** nach der Zugabe des DMFs und der Aufarbeitung in einer Ausbeute von 66 % isoliert werden.

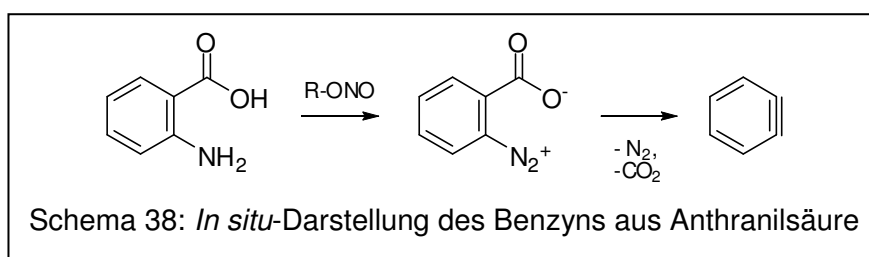
Im nächsten Schritt erfolgte die Reduktion der Aldehydgruppe mit Hilfe von Natriumborhydrid. Dieses komplexe Metallhydrid hatte sich als mildes und selektives Reduktionsmittel bewährt, das zwar Aldehyde und Ketone rasch reduziert, weniger reaktive Carbonylverbindungen wie Ester oder Nitrile jedoch unangetastet lässt. Bei der Reduktion konnte dann der entsprechende Alkohol **66** in quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Als nächstes sollte dann das Schwefelatom in das Molekül eingeführt werden. Dabei sollte die Einführung so erfolgen, dass das Schwefelatom gleich mit einer geeigneten Schutzgruppe für die sich anschließende Triptycenbildung versehen ist. In einer

früheren Arbeit<sup>184</sup> wurde die Benzoylgruppe als sehr gut geeignete Schutzgruppe für diesen Zweck identifiziert.

In der Vergangenheit wurde für den Austausch einer Hydroxylgruppe gegen eine Thioacylfunktion zumeist die Thio-Mitsunobu-Reaktion verwendet. Diese Reaktion wurde auch in diesem Fall eingesetzt, woraufhin der Thioester **67** in einer Ausbeute von 74% isoliert werden konnte.

Danach wurde das Triptycengerüst aufgebaut, indem das Anthracenderivat **67**, das nach der Thio-Mitsunobu-Reaktion erhalten worden war, mit *in situ* gebildetem Benzyn umgesetzt wurde. Die Darstellung des Benzyns erfolgte dabei aus einem Diazoniumsalz, das wiederum durch Einwirkung eines Salpetrigsäureesters auf Anthranilsäure zugänglich war. Das intermediär erzeugte Diazoniumsalz konnte trotz seiner Instabilität isoliert werden (Schema 38). Durch Erwärmung zerfällt es unter Abspaltung von Kohlendioxid und Stickstoff in das Benzyn, das dann an den mittleren Ring des Anthracens addieren kann.



Bei dieser Additionsreaktion üben die an das Anthracen gebundenen Substituenten einen signifikanten Einfluss auf die erzielbare Ausbeute und sogar auf die Regioselektivität aus.<sup>186</sup> Dabei gilt, dass die Reaktion durch elektronenschiebende Substituenten am Anthracen beschleunigt und durch elektronenziehende Substituenten verlangsamt oder sogar komplett unterbunden wird. Benzyn dimerisiert in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner zu Biphenylen.<sup>187</sup> Darüber hinaus läuft bei elektronenarmen Anthracenderivaten die Cycloaddition auch im merklichen Umfang in 1,4-Position ab.

Trotz der Anwesenheit der elektronenziehenden Carboxylfunktion konnte das Triptycen **68** in einer Ausbeute von 66% isoliert werden.

Zuletzt sollten dann die Schutzgruppen von der Carboxylfunktion sowie vom Schwefelatom entfernt werden. Beide Schutzgruppen sind dabei nicht-orthogonal, das bedeutet, ihre Abspaltung kann unter den gleichen Bedingungen erfolgen. Als

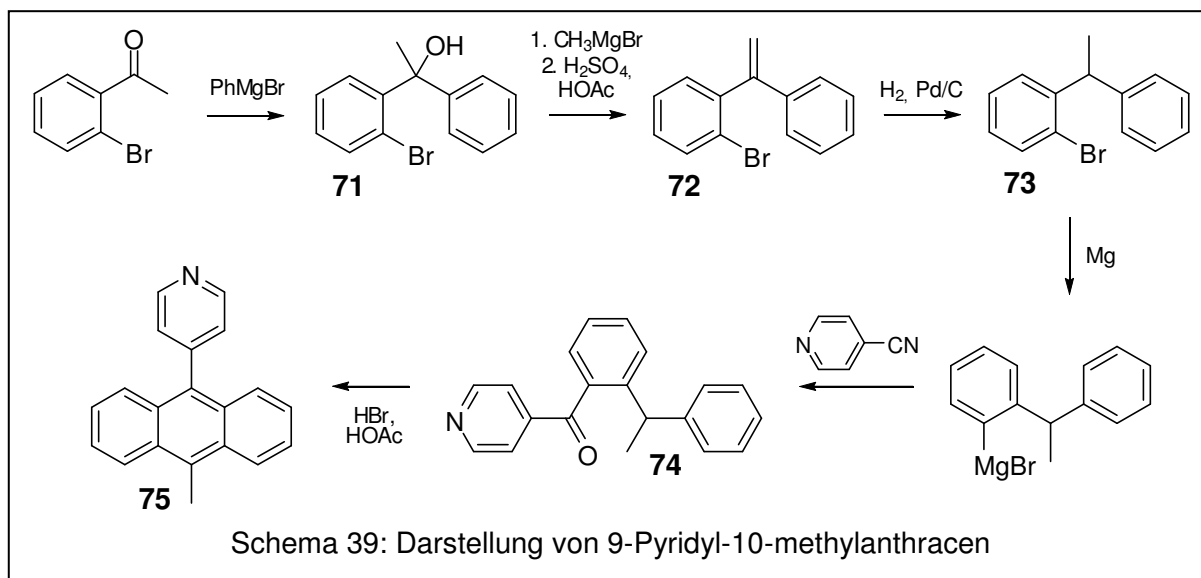
Reagenz ist dabei Natriumhydroxid in Ethanol geeignet. Dabei wird sowohl die Esterfunktion als auch die Thioesterfunktion verseift.

Leider wurde nach der Verseifung der Schutzgruppen festgestellt, dass die Abtrennung der gebildeten Benzoesäure vom Produkt nicht trivial ist. Aus diesem Grund wurde die unterschiedliche Kinetik der Verseifung der Thiobenzoylgruppe und der Ethylestergruppe ausgenutzt. Die Thiobenzoylgruppe ist nicht direkt an das Triptycengerüst gebunden und daher sterisch nur wenig gehindert. Die Verseifung dieser Funktionalität erfolgt daher rasch, während die Verseifung des direkt an das Triptycengerüst gebundenen Ethylesters sehr langsam erfolgt.

Somit wurde im zweiten Versuch die Verseifung in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurde das Edukt nur so lange mit ethanolischer Natronlauge behandelt, bis die Schutzgruppe am Schwefelterminus komplett abgespalten war. Danach wurde das gebildete Thiol **70** mit Hilfe einer einfachen Säulenfiltration von der sehr polaren Benzoesäure abgetrennt und in einer Ausbeute von 60% isoliert. Erst im zweiten Schritt erfolgte auch die Spaltung des Ethylesters, woraufhin das Endprodukt **70** in einer Ausbeute von 68% isoliert werden konnte.

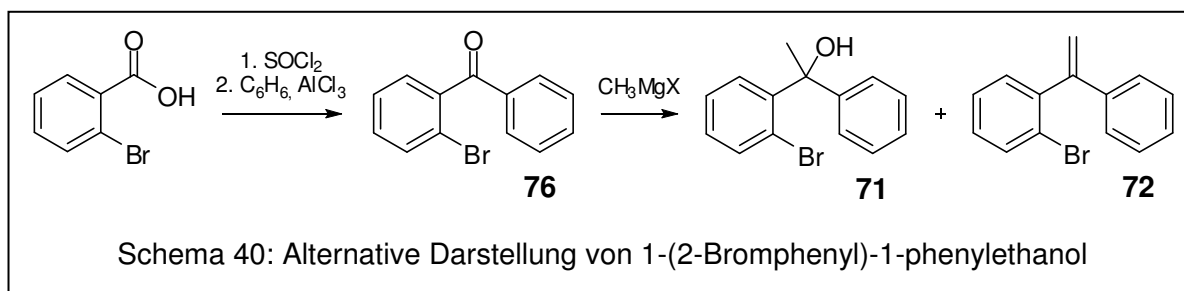
### **Pyridinterminiertes Triptycenthiol:**

Nachdem das Triptycenthiol mit Carboxylkopfguppe erfolgreich dargestellt worden war, sollte im Anschluss ein Triptycen mit Pyridylkopfguppe dargestellt werden. Zu diesem Zweck sollte zunächst 9-Pyridyl-10-methylantracen **75** hergestellt werden. Die Herstellung dieses Eduktes kann ausgehend von 2-Bromacetophenon erfolgen. Das Bromacetophenon wurde dabei zunächst mit Phenylmagnesiumbromid zum 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol **71** umgesetzt. Anschließend wurde dieser Alkohol säurekatalysiert in das Olefin **72** überführt und dann katalytisch hydriert. Das auf diese Weise erhaltene 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethan **73** wurde mit Magnesium in das Grignard-Reagenz überführt und dann durch Umsetzung mit Pyridyl-4-carbonitril zum Keton **74** umgesetzt. Derartige Ketone können durch säurekatalysierte Cyclisierung in Gegenwart von Bromwasserstoff<sup>188</sup> in exzellenter Ausbeute in die entsprechenden Anthracenderivate überführt werden (Schema 39).



Leider verlief der erste Schritt in dieser Sequenz, die Umsetzung von 2-Bromacetophenon mit Phenylmagnesiumbromid äußerst schleppend und in dürftigen Aufbeuten. Darüber hinaus ist 2-Bromacetophenon teuer. Deshalb wurde eine effizientere Synthese zur Herstellung von 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol gesucht.

Die Darstellung dieses Alkohols konnte auch ausgehend von der relativ preiswerten 2-Brombenzoesäure erfolgen. Diese Säure wurde dabei zunächst in das Säurechlorid überführt und im Anschluss daran in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol umgesetzt, das dabei gleichzeitig als Lösungsmittel diente.<sup>189</sup> Das Produkt 2-Brombenzophenon **76** konnte in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Der nächste Schritt war dann die Umsetzung des Brombenzophenons mit einem Methylmagnesiumhalogenid, wobei die Methylgruppe eingeführt wurde, die später die Ankergruppe tragen sollte.<sup>190</sup> Dabei kam sowohl kommerzielles Methylmagnesiumchlorid als auch selbst hergestelltes Methylmagnesiumiodid zum Einsatz. In beiden Fällen konnte in sehr guter Ausbeute ein Gemisch aus 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol **71** und dem Olefins **72** isoliert werden (Schema 40).

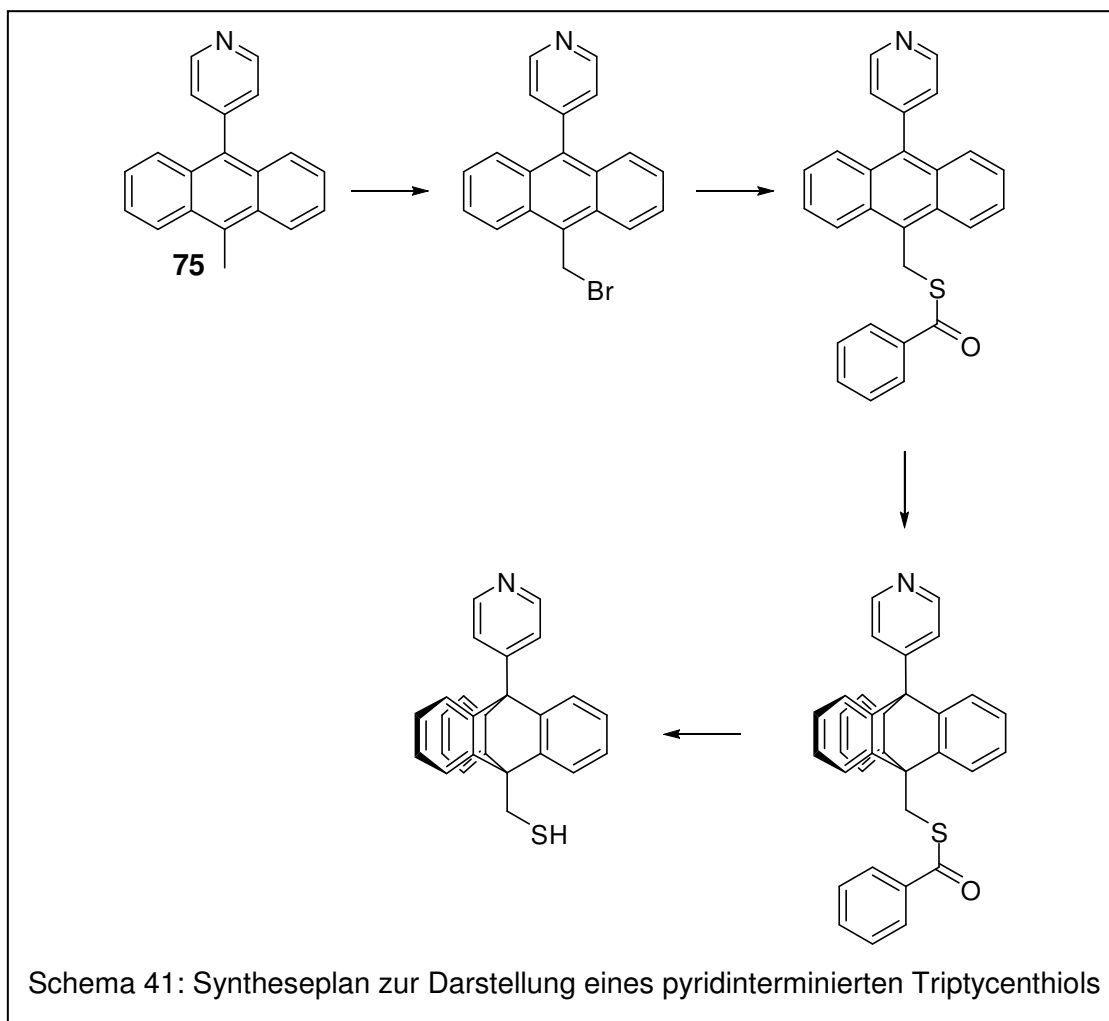


Zur Darstellung des reinen Olefins wurde das Gemisch aus Alkohol **71** und Olefin **72** mit Schwefelsäure in Eisessig behandelt, wodurch in nahezu quantitativer Ausbeute das reine Olefin **72** erhalten wurde. Es war darüber hinaus auch möglich, beide Substanzen säulenchromatographisch zu trennen, da sie sich in ihrer Polarität stark unterscheiden.

Im nächsten Schritt, der katalytischen Hydrierung des Olefins **72**,<sup>191</sup> zeigte sich, dass die Hydrierung nach der Verwendung von Methylmagnesiumbromid problemlos verlief, wären die Verwendung von Methylmagnesiumiodid zu Schwierigkeiten führte. In diesem Fall enthielt das Edukt Spuren von Iodverbindungen, die als Katalysatorgift wirkten, so dass die Hydrierung schlecht verlief.<sup>192</sup> Teilweise konnte das Olefin nur durch Erhitzen unter Druck in den gesättigten Kohlenwasserstoff überführt werden, wobei dann jedoch die Abspaltung des Bromatoms im merklichen Maße auftrat. Aus diesem Grund sollte die Darstellung von Alkohol **71** und Olefin **72** nur unter Verwendung von Methylmagnesiumchlorid oder –bromid erfolgen.

Die weitere Umsetzung zum 9-Pyridyl-10-methylantracen **75** konnte dann völlig analog zur Umsetzung ausgehend vom 2-Bromacetophenon erfolgen.

Dieses Anthracenderivat enthielt bereits sowohl die Pyridylgruppe als auch das Kohlenstoffatom, das später die Ankergruppe tragen sollte. Im nächsten Schritt würden dann die Wohl-Ziegler-Bromierung von **75** und danach die Umsetzung mit Kaliumthiobenzoat erfolgen. Der so erhaltene Thioester sollte dann analog zur Synthese des carboxylterminierten Triptycens weiter umgesetzt werden (Schema 41).



Bevor jedoch diese relativ aufwändigen Syntheseschritte erfolgten, sollte zunächst überprüft werden, ob die Anwesenheit der Pyridyleinheit kompatibel mit den Reaktionsbedingungen der Triptycenbildung ist. Leider musste dabei festgestellt werden, dass die standardmäßig verwendeten Bedingungen, bei denen das Diazoniumsalz zunächst isoliert und anschließend langsam zum Anthracenderivat gegeben wird, in diesem Fall komplett versagte. Stattdessen konnte nur ein unbrauchbares Gemisch aus Zersetzungsprodukten erhalten werden.

Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, dass die Pyridyleinheit inkompatibel mit Benzynen ist. Sowohl Benzynen als auch Diazoniumsalze sind ausgeprägte Elektrophile, die in Abwesenheit anderer Reaktionspartner auch mit sehr schwachen Nucleophilen reagieren. Die Pyridylgruppe wiederum besitzt nucleophile Eigenschaften und könnte somit mit dem Benzyn reagiert haben. Es wurde daher als nächstes versucht, die Nucleophilie der Pyridylgruppe zu erniedrigen, indem sie protoniert wurde. Dazu wurde das 9-Pyridyl-10-methylantracen zunächst mit einem

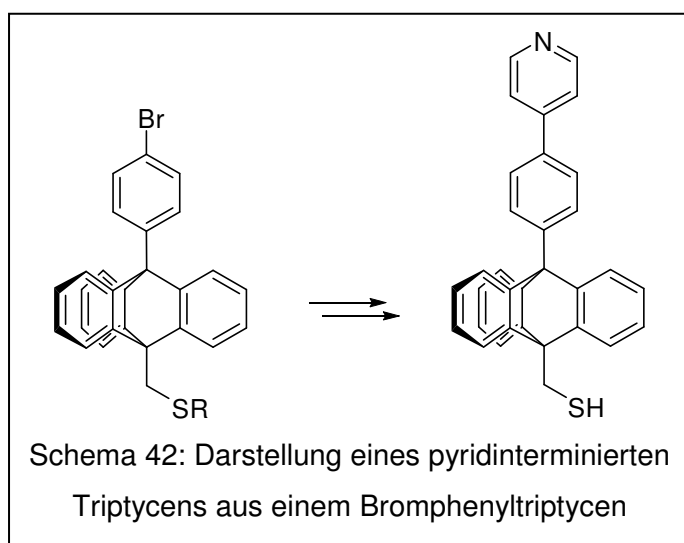
Überschuss an Trifluoressigsäure behandelt. Anschließend wurde die überschüssige Säure im Vakuum entfernt, so dass das Pyridiniumtrifluoracetat erhalten wurde. Der Versuch der anschließenden Überführung in das Triptycen ergab wiederum ein unbrauchbares Gemisch verschiedener Substanzen.

Im nächsten Versuch wurde überprüft, ob die Anwesenheit eines hohen Überschusses an Trifluoressigsäure während der Triptycenylierung die Bildung von Nebenprodukten zurückdrängen kann. In diesem Fall wurde festgestellt, dass sich das Edukt praktisch nicht umgesetzt hatte.

Um auszuschließen, dass die Anwesenheit der Trifluoressigsäure die Reaktion verhindert, wurde die nächste Umsetzung nicht in Gegenwart von TFA durchgeführt, sondern ein Überschuss an Anthranilsäure zum 9-Pyridyl-10-methylantracen gegeben und das Diazoniumsalz *in situ* hergestellt. Auch in diesem Fall konnte bei der Triptycenylierung keine signifikante Umsetzung des Anthracens festgestellt werden.

Zuletzt wurde versucht, das Pyridin als *N*-Benzoyl-pyridiniumsalz zu schützen. Die Bildung derartiger Salze ist eine wohlbekannte Reaktion des Pyridins. Dazu wurde das 9-Pyridyl-10-methylantracen vor der Umsetzung mit Benzyn mit einem leichten Überschuss an Benzoylchlorid versetzt. Auch in diesem Fall konnte keine Reaktion des Anthracenderivats mit Benzyn festgestellt werden.

Weil alle Versuche der Triptycenylierung in Anwesenheit der Pyridylgruppe gescheitert waren, wurde das in Schema 41 skizzierte Synthesekonzept nicht weiter verfolgt. Stattdessen sollte eine Strategie erarbeitet werden, bei der die Pyridyl-

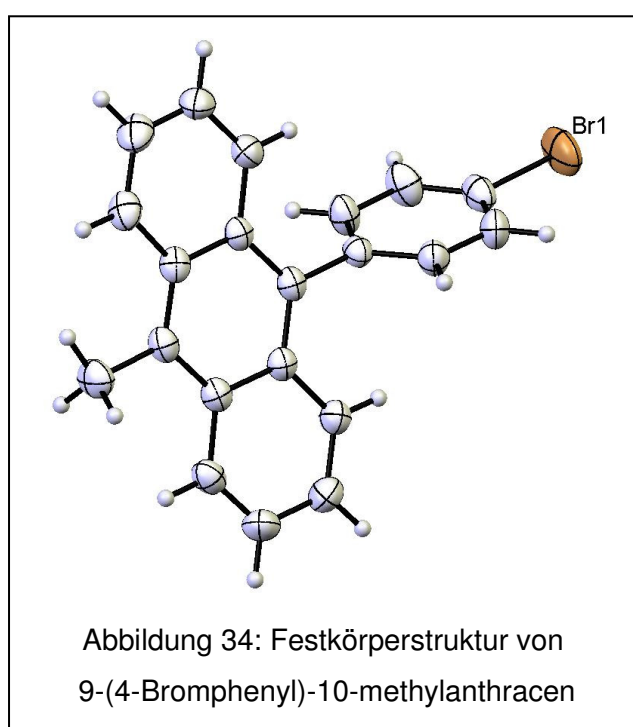


gruppe erst nach der Bildung des Triptycengerüsts in das Molekül eingeführt werden sollte. Allerdings war es durch diese Bedingung nicht mehr möglich, das Pyridin direkt an das Triptycengerüst zu binden. Problematisch ist in diesem Fall die hohe sterische Hinderung am Triptycengerüst, die eine weitere Funktionalisierung des Gerüsts stark erschwert. Aus diesem

Grund musste ein geeignetes Triptycenderivat dargestellt werden, das die Anknüp-

fung des Pyridinrings mit Hilfe einer Kreuzkupplungsreaktion ermöglicht. Bei der Synthese des pyridinterminierten Triptycens wurde die Strategie aus Kapitel 3.4 wieder aufgegriffen. Die Synthese erfolgte über ein geschützte Triptycenthiol-Derivat (Schema 42).

Bevor diese Strategie verfolgt werden konnte, musste zunächst einmal der Vorläufer **81** hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurde die gleiche Strategie verwendet, die schon für 9-Pyridyl-10-methylantracen **75** verwendet wurde, wobei lediglich statt Pyridyl-4-carbonitril das 4-Brombenzonitril verwendet wurde (Schema 43). Bei der Synthese des 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracens konnten, wie im Falle des Pyridinderivats, eine exzellente Ausbeute von 91% erzielt werden.



Es war darüber hinaus möglich, vom 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen **78** Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 34 ist die Struktur gezeigt.

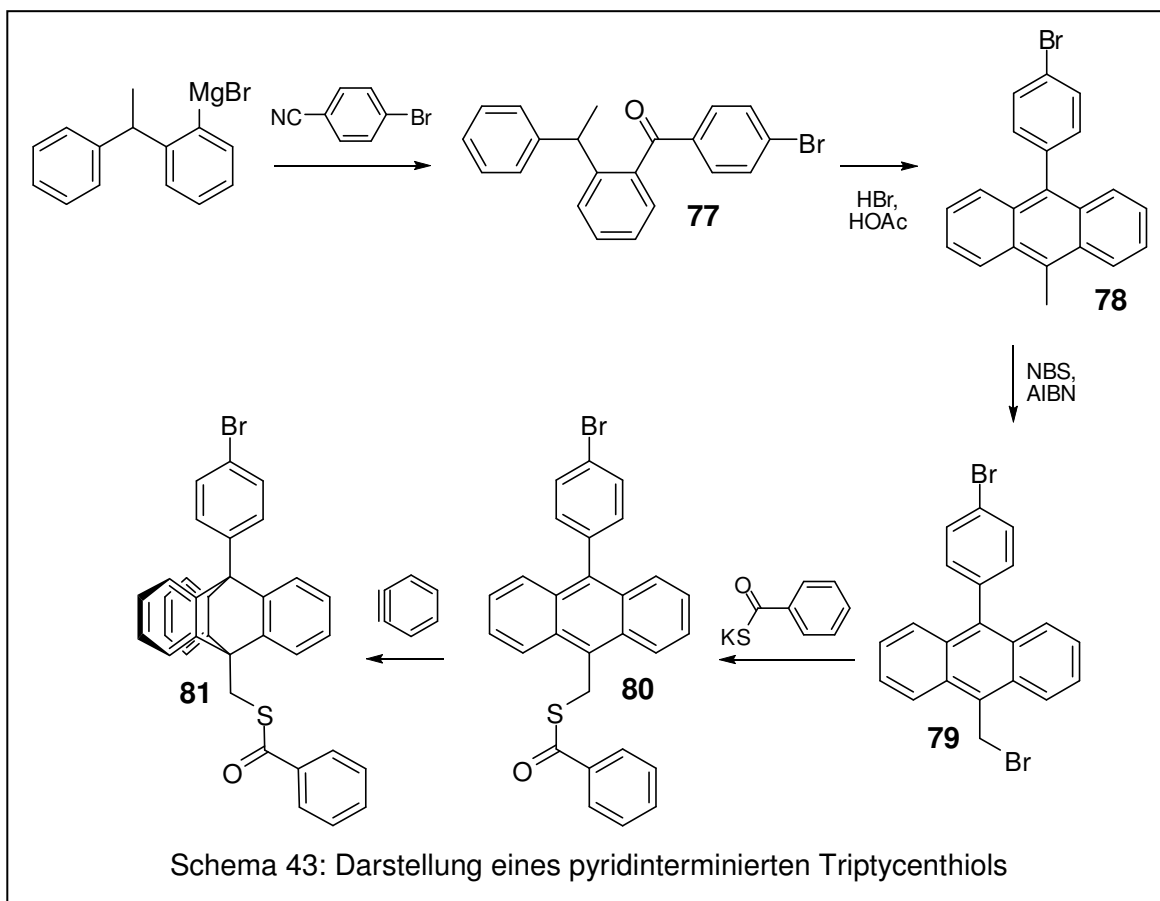
Auffällig an der Struktur ist die ausgeprägte Verdrehung des Phenylringes gegenüber dem Anthracengerüst. Der Torsionswinkel beträgt in diesem Fall  $70^\circ$  während das aromatische Gerüst beispielsweise im Terphenyl nahezu koplanar im.<sup>37</sup>

Höchstwahrscheinlich ist die sterische

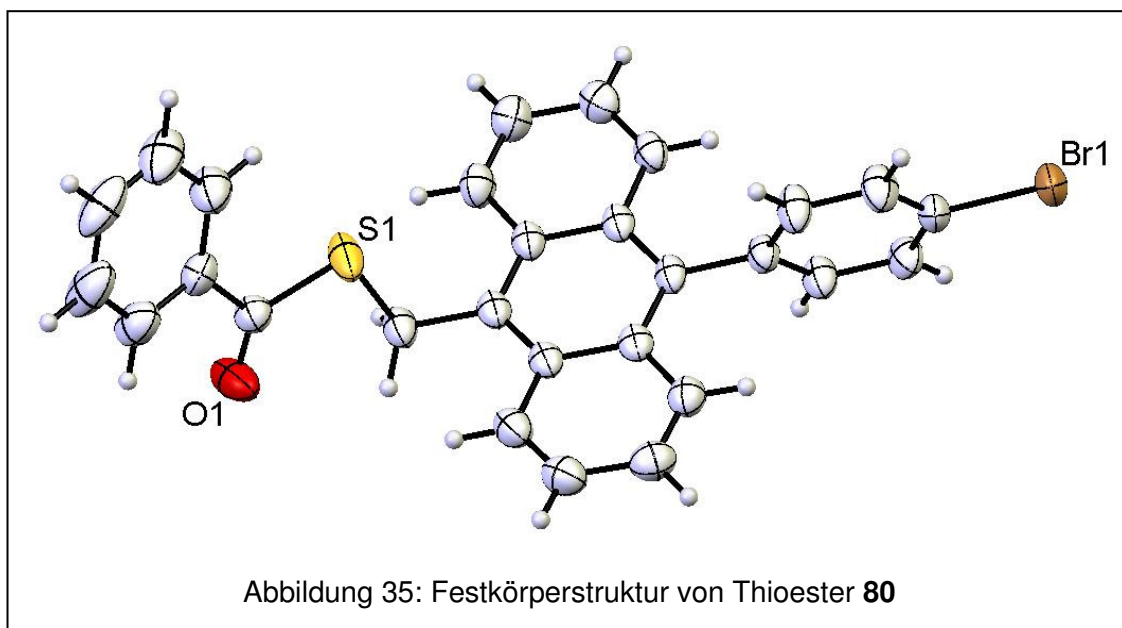
Abstoßung der *ortho*-Protonen am Phenylring und der *peri*-Protonen am Anthracen stärker als dies bei den *ortho*-Protonen im Terphenyl der Fall ist. Auf der anderen Seite ist die Koplanarität aromatischer Systeme energetisch bevorzugt, da sie eine gute Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ermöglicht.

Ausgehend von 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen **78** sollte zunächst das Triptycen **81** hergestellt werden (Schema 43). Die Synthese erfolgte über das Bromid **79** und den Thioester **80**.





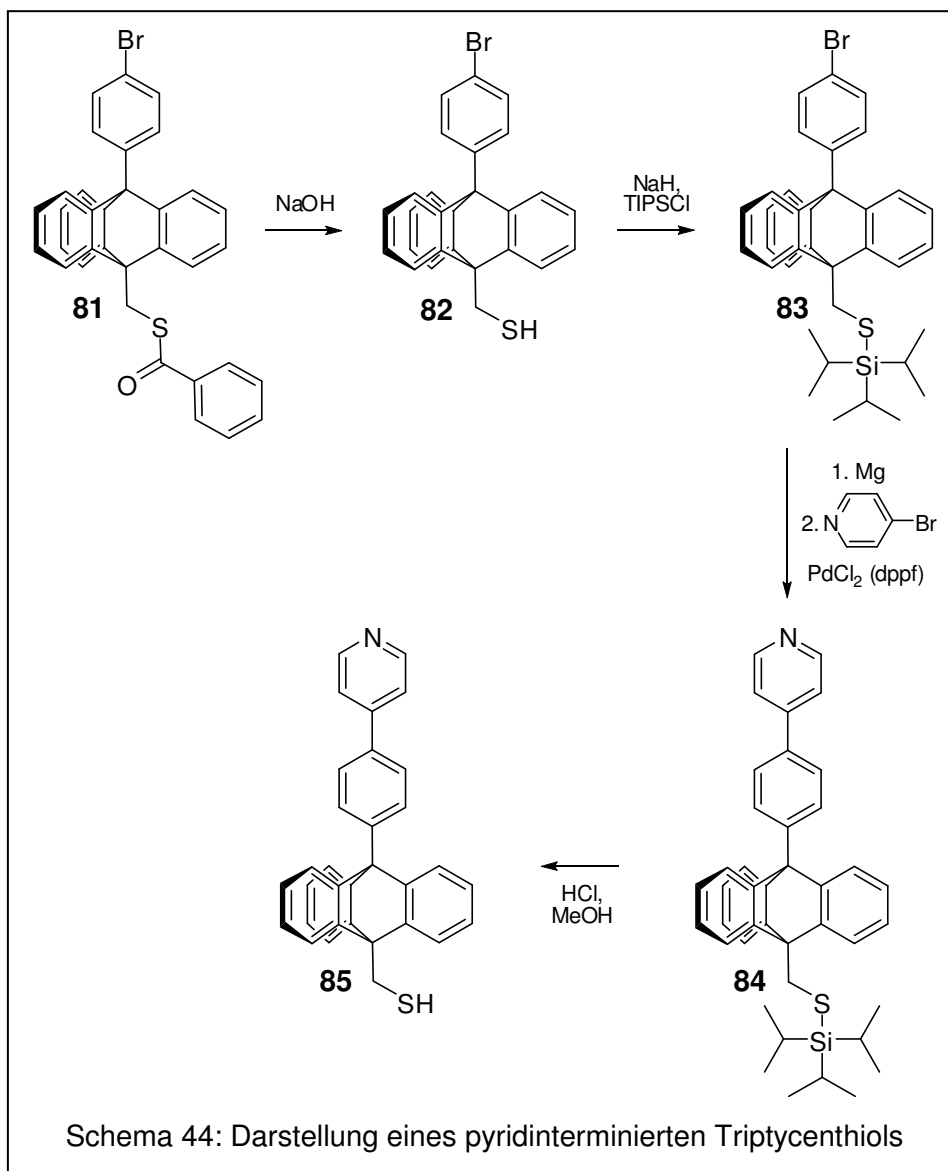
Im nächsten Schritt wurde daher das erhaltene Methylantracen **78** in einer Wohl-Ziegler-Bromierung umgesetzt. Um die Mehrfachbromierung der Methylgruppe zurückzudrängen, wurde das *N*-Bromsuccinimid im Unterschuss eingesetzt. Das bei der Bromierung gebildete, intermediäre benzyliche Bromid **79** ist verhältnismäßig hydrolyseempfindlich und nur unter hohem Aufwand vom überschüssigen Edukt trennbar. Aus diesem Grund wurden keine Versuche unternommen, es zu isolieren. Stattdessen wurde das Gemisch aus dem Bromid und dem Edukt direkt mit Kaliumthiobenzoat umgesetzt, wobei der Thioester **80** erhalten wurde. Dieser Thioester ist weitestgehend inert und konnte durch Säulenchromatographie leicht vom enthaltenen 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen **78** abgetrennt werden. Auch von diesem Thioester konnten Kristalle erhalten werden, wodurch eine Röntgenstrukturaufklärung ermöglicht wurde (Abbildung 35).



Wie beim 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen **78** wurde auch bei Thioester **80** wieder eine ausgeprägte Torsion zwischen dem Anthracen- und dem Phenylring beobachtet, die mit  $80^\circ$  sogar noch ausgeprägter ist, als im Falle des 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracens **78**. Darüber hinaus beträgt auch der Winkel zwischen der Ebene, die vom Anthracengerüst ausgespannt wird und der Bindung zwischen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe und dem Schwefelatom  $82^\circ$ . Generell erreicht das System dadurch eine Minimierung der sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Anthracengerüst und dem daran gebundenen Substituenten.

Im nächsten Schritt wurde dann das Triptycengerüst aufgebaut, indem der Thioester **80** mit Benzyn umgesetzt wurde. In diesem Fall gelang die Isolierung des Triptycens **81** in einer Ausbeute von 64%.

Nachdem das mit einer Bromphenylgruppe terminierte Triptycen **81** dargestellt worden war, sollte die Pyridylkopfgruppe in das Molekül eingeführt werden. Dazu sollte die Baukastenstrategie angewendet werden, die bereits für die Synthese der Pyridyloligophenyle und der aminotermi- nierten Terphenyle zum Einsatz kam.<sup>157</sup> Diese Strategie hatte den Vorteil, dass bei Bedarf aus dem intermediär erhaltenen Triptycenbaustein **83** sehr schnell Moleküle mit anderer Kopfgruppe als Pyridin zugänglich wären.



Zur Realisierung dieser in Schema 44 skizzierten Strategie wurde zuerst die Benzoylgruppe am Schwefelatom verseift. Das erhaltene Thiol **82** wurde danach in Anwesenheit von Natriumhydrid mit Triisopropylchlorsilan geschützt. Dadurch konnte in Analogie zur in Kapitel 3.4 skizzierten Weise ein universell einsetzbarer Baustein **83** erhalten werden. Dieser wurde zunächst in das Grignardreagenz überführt und dann in Anwesenheit eines Palladium(0)-Katalysators mit 4-Brompyridin umgesetzt. Im letzten Schritt konnte durch säurekatalysierte Abspaltung der Schutzgruppe das Endprodukt **85** erhalten werden.

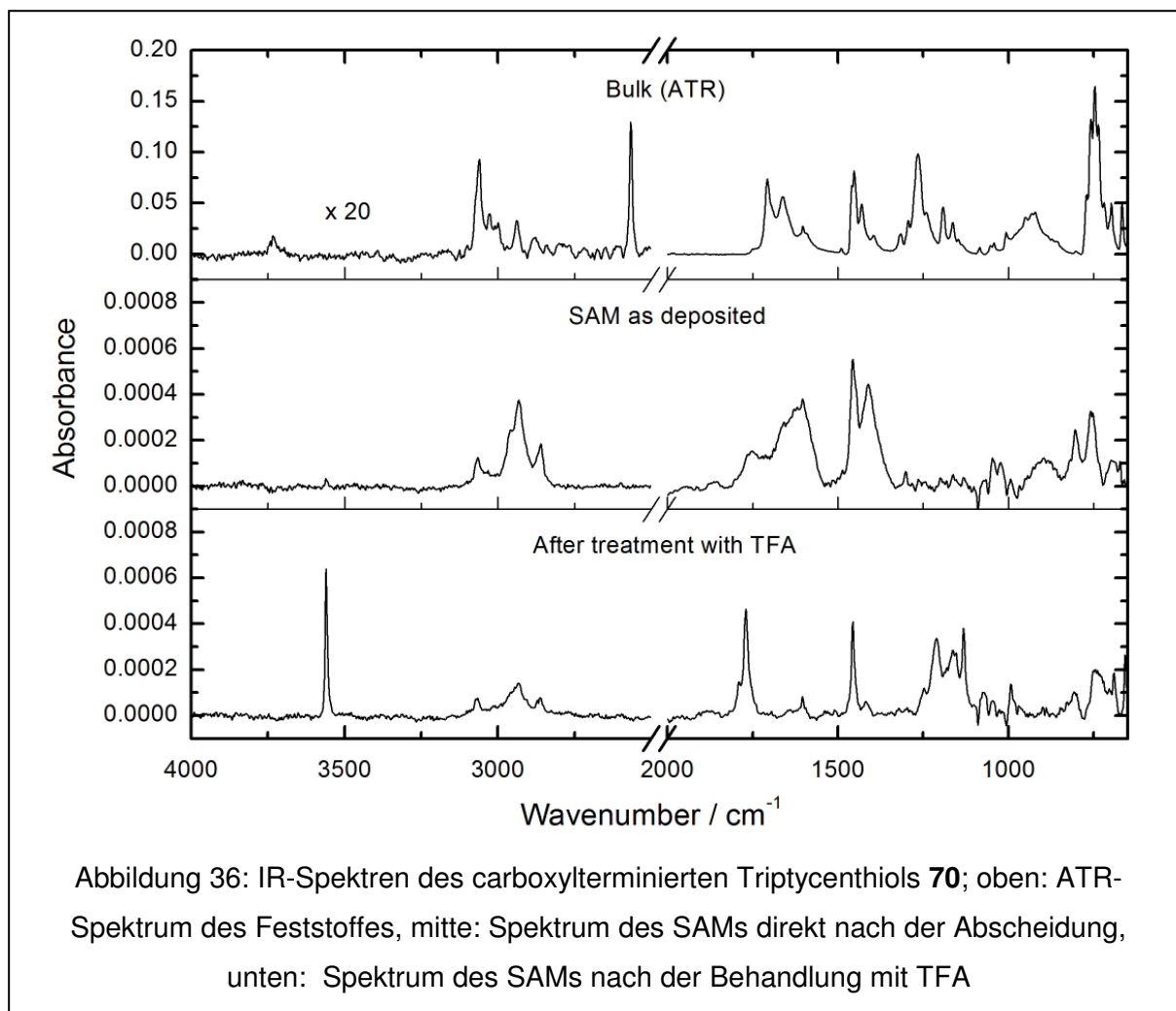
### 3.5.3.2 Untersuchung der Schichten der Triptycenthiole (70) und (85)

Von den Thiolen **70** und **85** wurden Schichten auf Gold abgeschieden. Zur Untersuchung der Schichten wurden Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS verwendet.

#### **Carboxylterminiertes Triptycenthiol**

Zunächst sollte mit Hilfe der Ellipsometrie überprüft werden, ob sich tatsächlich nur eine Monolage der Moleküle abgeschieden hatte. Für das carboxylterminierte Thiol wurde zunächst eine Schichtdicke von 9.5 Å gemessen. Dieser Wert liegt etwas oberhalb der Erwartung, da das Molekül lediglich 10.1 Å lang ist. Es ist aber zu erwarten, dass das Triptycenthiol keine sehr dichte Packung auf dem Gold ausbildet. Somit sollte selbst beim Vorliegen einer geschlossenen Monolage eine Schichtdicke gemessen werden, die deutlich unter der Moleküllänge liegt.

Um einen besseren Einblick in die Struktur des SAMs von Thiol **70** zu erhalten, wurden von den Schichten Oberflächen-Infrarotabsorptionsmessungen durchgeführt. Die IR-Spektren des Thiols **70** sind in Abbildung 36 gezeigt.



Auffällig ist, dass weder im IR-Spektrum des Feststoffes (oben), noch in dem des frisch präparierten SAMs (mitte) die O-H-Bande sichtbar ist. In aller Regel liegen Carbonsäuren in dimerer Form vor. In diesen Dimeren sind zwei Carbonsäuremoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Bei solchen assoziierten Carbonsäuren liegt die Bande der H-O-Streckschwingungsbande zwischen 2500 und 3300  $\text{cm}^{-1}$  und ist stark verbreitert.<sup>193</sup> Aufgrund der Verbreiterung kann die O-H-Bande im Falle des Triptycethiols nicht beobachtet werden.

Direkt nach der Belegung war im IRRA-Spektrum ein sehr intensives Signal zwischen 3000 und 2600  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Ein Signal mit dieser Wellenzahl lässt typischerweise auf das Vorhandensein von aliphatischen Gruppen auf der Oberfläche schließen und lässt sich nicht allein mit der Anwesenheit des Triptycethiols auf der Oberfläche erklären. Die Anwesenheit des Signals kann jedoch dadurch erklärt werden, dass die Triptycethiolsmoleküle auf der Oberfläche nicht sehr

dicht gepackt sind, und deshalb aliphatische Verunreinigungen auf der freien Fläche zwischen den einzelnen Triptycenmolekülen adsorbieren können.

Darüber hinaus waren direkt nach der Abscheidung Peaks bei ca. 1400 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar. Solche Signale treten bei Carboxylaten auf und lassen sich der antisymmetrischen (1600  $\text{cm}^{-1}$ ) und der symmetrischen (1400  $\text{cm}^{-1}$ ) C-O-Valenzschwingung zuordnen. Das Phänomen der Bildung von carboxylterminierten Schichten wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>43,44</sup> Die Literatur empfiehlt die Behandlung der Schichten mit Trifluoressigsäure (TFA). Aus diesem Grund wurden die beschichteten Substrate mit dampfförmiger Trifluoressigsäure behandelt, mit Ethanol gewaschen und die IRRA-Spektren erneut gemessen (Abbildung 36 unten). Nach dieser Behandlung mit TFA hatte sich die Struktur der Schicht drastisch verändert. Am auffälligsten ist das Signal bei ca. 3600  $\text{cm}^{-1}$ , das einer nicht assoziierten O-H-Streckschwingung zugeordnet werden konnte. Ein solches Signal wurde in den IRRA-Spektren der carboxylterminierten SAMs bisher nicht beobachtet. Außerdem ist im Spektrum eine deutlich sichtbare Carbonylbande bei ca. 1750  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Beide Signale deuten stark auf das Vorhandensein einer freien Carboxylfunktion hin. Eine weitere prominente Bande im Spektrum ist bei ca. 1450  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Diese Bande ist häufig bei SAMs aromatischer Thiole zu beobachten und kann der C-H-Biegeschwingung in Aromaten zugeordnet werden. Im Festkörperspektrum ist bei ca. 2550  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande sichtbar, die der S-H-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Wie zu erwarten, ist diese Bande in den Oberflächenspektren nicht sichtbar. Dieser Befund und die O-H-Bande bei 3600  $\text{cm}^{-1}$  legen nahe, dass das Thiol aufrecht an der Oberfläche gebunden ist.

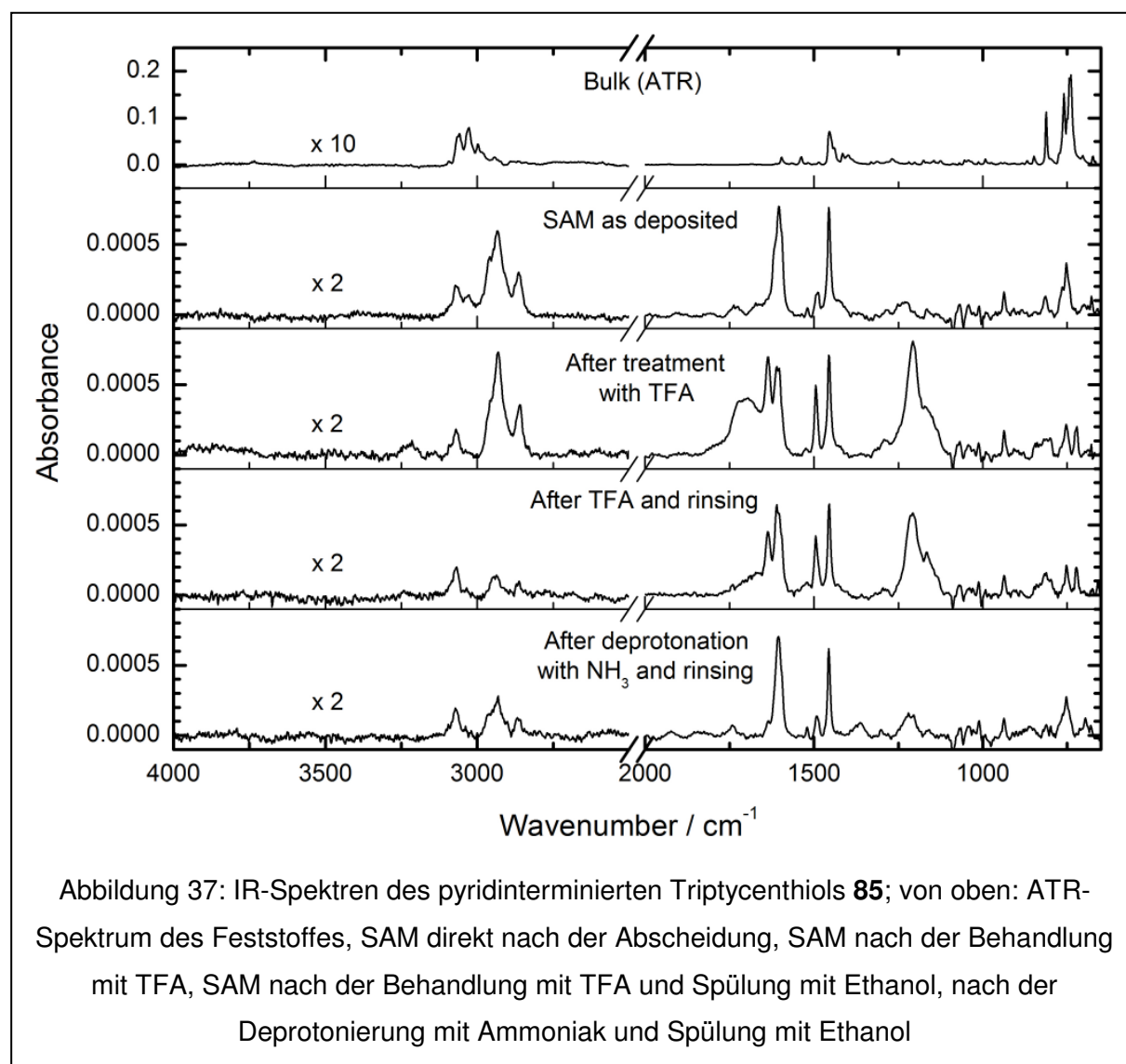
Neben den strukturellen Änderungen im SAM wurde nach der Reinigung mit TFA noch ein weiteres Phänomen beobachtet. Vor der Behandlung mit TFA war ein sehr intensives Signal zwischen 3000 und 2600  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, das auf das Vorhandensein von Verunreinigungen schließen ließ. Durch die Behandlung der Schichten mit TFA und dem Waschen mit Ethanol wurde ein Teil der Verunreinigungen vom Substrat entfernt, was an einer deutlichen Abnahme der Intensität des Signals zwischen 3000 und 2600  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar war.

Da die Behandlung des SAMs mit TFA einen starken Einfluss auf die Struktur des SAMs hatte, wurde als nächstes mit Hilfe der Ellipsometrie untersucht, ob diese Behandlung auch Einfluss auf die Schichtdicke hat. In der Tat wurde nach der Behandlung mit TFA eine Abnahme der Schichtdicke auf 6.9 Å festgestellt. Ein

solcher Wert entspricht eher den Erwartungen als der Wert von 9.5 Å, der vor der Behandlung mit TFA gemessen worden ist. Sowohl die Ergebnisse der Ellipsometrie als auch die der IRRAS-Messungen legen nahe, dass die Carbonsäure **70** zumindest partiell Multilagern auf dem Substrat ausbildet, die durch TFA zu Monolagern abgebaut werden.

### Pyridinterminiertes Triptycenthiol

Beim pyridinterminierten Thiol **85** ist die direkt nach der Abscheidung gemessene Schichtdicke mit 19.8 Å sogar deutlich größer als die Moleküllänge mit 15.7 Å. Aufgrund dieser Beobachtung wurde wie bei der Carbonsäure **70** die IRRASpektroskopie benutzt, um die Schichten näher zu untersuchen. In Abbildung 37 sind die gemessenen Spektren gezeigt.



Das Spektrum des SAMs des pyridinterminierten Triptycenthiols **85** ähnelt sehr stark den Spektren, die auch von den SAMs der Pyridinthiole **49**, **51**, **53** und **55** gemessen worden sind.<sup>169</sup> Die prominentesten Banden in den IRRASpektren sind die Bande der symmetrischen C-N-Streckschwingung bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  und die Bande der C-H-Biegeschwingung bei ca.  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Weil das Übergangsdipolmoment der symmetrischen C-N-Streckschwingung entlang der molekularen Achse orientiert ist, deutet dieser Befund, trotz der zu hohen Schichtdicke, auf eine aufrechte Orientierung der Moleküle hin.

Bei den carbonsäureterminierten Thiolen wurde durch Behandlung mit TFA sowohl die Orientierung des SAMs verbessert, als auch die Multilagen entfernt. Beim Pyridinthiol sollte das gleiche Verfahren angewendet werden, wobei jedoch das Problem auftrat, dass die Behandlung mit TFA zur Bildung teilweise protonierter Schichten führte. Dies wurde im IRRAS durch das Auftreten zusätzlicher Signale bei  $1633$ , bei ca.  $1500$  und bei  $1203\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Dabei konnten die Signale bei  $1633$  und bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  dem protonierten Pyridinring zugeordnet werden, während der breite Peak bei  $1203\text{ cm}^{-1}$  der C-F-Streckschwingung im Trifluoracetat-anion zugeordnet werden konnte. Die Tatsache, dass sich die SAMs von **85** mit TFA protonieren lassen, unterstreicht die besondere Reaktivität der Triptycenthiole auf Oberflächen. So gelang es in der Vergangenheit nicht, SAMs der Pyridyloligophenylalkanthiole **49**, **51**, **53** und **55** mit wässriger Schwefelsäure zu protonieren, obwohl diese acider ist als TFA. Erst mit der sehr starken Trifluormethansulfonsäure in einem nichtwässrigen Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff/Acetonitril 9:1) konnten diese SAMs protoniert werden.<sup>169</sup>

Von Whitesides und Mitarbeitern ist das Säure-Base-Verhalten von SAMs eingehend untersucht worden. Es wurde zum Beispiel festgestellt, dass Carbonsäureterminierte SAMs sich erst bei deutlich höheren pH-Werten deprotonieren ließen als dies vom  $\text{pK}_s$ -Wert der freien Säure her zu erwarten war.<sup>194</sup> Außerdem wurde bei der Untersuchung von SAMs von Imidazolylalkanthiolen das komplementäre Verhalten festgestellt.<sup>195</sup> Die Autoren erklären dieses Verhalten mit dem Einfluss der Kohlenwasserstoffreste auf die lokale Dielektrizitätskonstante, die wiederum einen starken Einfluss auf dem  $\text{pK}_b$ -Wert ausübt. Darüber hinaus verhindert die dichte Packung innerhalb der SAMs die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den ionischen Spezies und dem umgebenden Wasser.



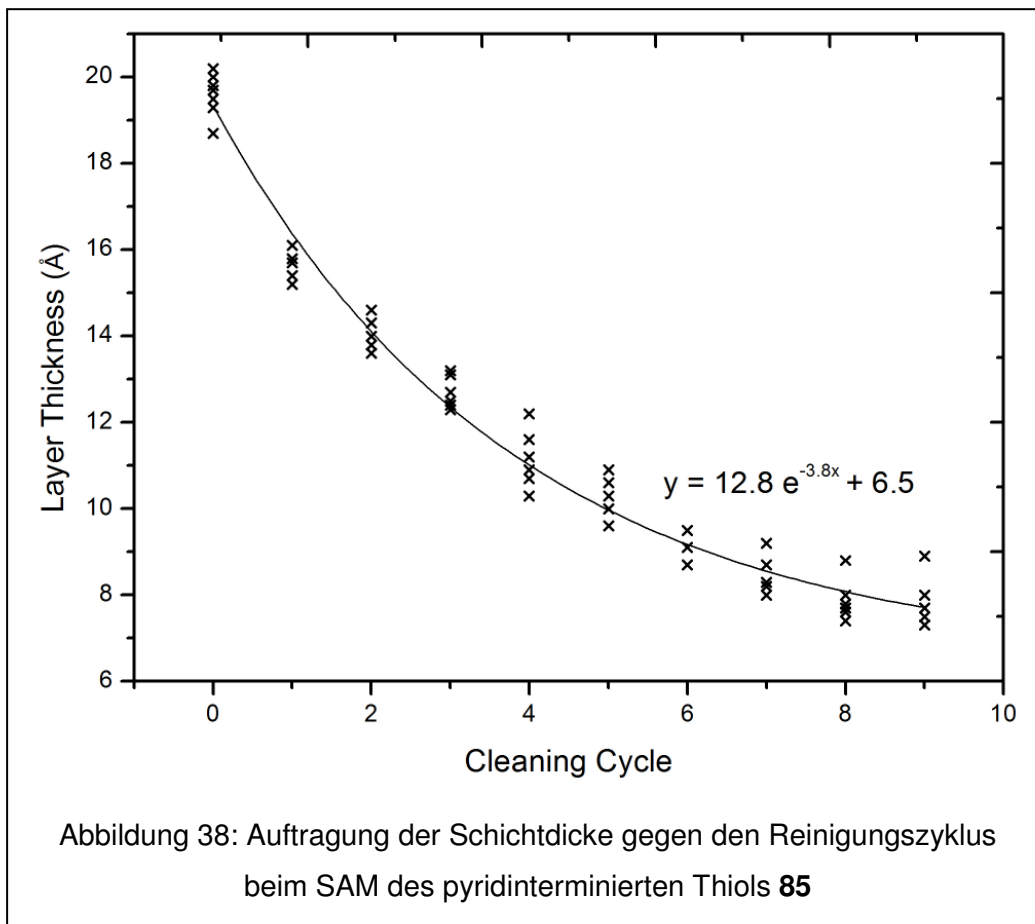
Mit Hilfe des ersten Arguments lässt sich die vergleichsweise bereitwillige Protonierung des pyridinterminierten Triptycens-SAMs erklären. Weil im pyridinterminierten Triptycens-SAM die geladenen Spezies im protonierten SAM in das umgebende Medium hineinragen und nicht von Kohlenwasserstoffresten umgeben sind, ist die lokale Dielektrizitätskonstante kleiner als im Falle dichtgepackter SAMs, wodurch die Protonierung bereitwilliger verläuft als im Falle der SAMs von **49**, **51**, **53** oder **55**.

Bei der Behandlung der SAMs des carbonsäureterminierten Triptycens mit TFA und der folgenden Spülung mit Ethanol wurde festgestellt, dass durch diese Prozedur Verunreinigungen entfernt werden konnten. Auch im Falle des pyridinterminierten Triptycens konnte beobachtet werden, dass die Menge der Verunreinigungen auf dem SAM nach der Behandlung mit TFA und dem Spülschritt mit Ethanol signifikant verringert wurde.

Um das gebildete Pyridiniumsalz wieder zu deprotonieren, wurden die gereinigten Schichten mit Ammoniakdampf behandelt und wiederum mit Ethanol gespült. Wie im IRRAS erkennbar war, konnten dabei tatsächlich die pyridinterminierten Schichten zurückerhalten werden.

Nach der Behandlung mit TFA und Ammoniak wurden noch einmal mit Hilfe der Ellipsometrie die Schichtdicken bestimmt. In diesem Fall wurde eine Schichtdicke von 15.5 Å gemessen. Dieses Ergebnis zeigte, dass ein Teil des Adsorbates auf dem Gold nur lose gebunden war. Trotzdem entsprach diese Schichtdicke, aus den gleichen Gründen, die schon im Falle des carbonsäureterminierten Thiols dargelegt worden waren, noch immer nicht den Erwartungen.

Um zu überprüfen, ob die Thiolat-Moleküle generell nur lose gebunden waren, oder ob dies nur für einen Teil der Moleküle zutraf, wurden frische Schichten präpariert und ihre Dicke bestimmt. Anschließend wurde sie mit TFA behandelt, mit Ethanol gespült, mit Ammoniak behandelt und erneut mit Ethanol gespült. Nach dieser Behandlung wurde die Schichtdicke bestimmt und dann der Reinigungszyklus erneut begonnen. In Abbildung 38 sind die gemessenen Schichtdicken gegen die Anzahl der Reinigungszyklen aufgetragen.



Es ist erkennbar, dass die Desorption der Moleküle aus SAM einer Exponentialfunktion der Form  $y=Ae^{-Bx}+C$  folgt. Beim Erreichen einer Schichtdicke von 6.5 Å wäre demnach keine weitere Desorption zu erwarten. Dieser Befund zeigt, dass tatsächlich ein Teil der Moleküle nur sehr lose gebunden ist, während ein anderer Teil fester gebunden ist.

### Kontaktwinkelmessungen

Auf den Schichten beider Thiole wurde versucht, den Einfluss des pH-Wertes auf den Kontaktwinkel von Wasser zu untersuchen. Vor der Kontaktwinkelmessung wurden die Schichten Schichten einem Reinigungszyklus unterworfen, wobei die belegten Substrate im Falle des carbonsäureterminierten Triptycens zuerst mit TFA-Dampf behandelt und dann mit Ethanol gespült wurden. Beim pyridinterminierten SAM wurde zunächst TFA verwendet, dann mit Ethanol gespült, anschließend mit Ammoniak deprotoniert und erneut mit Ethanol gespült.

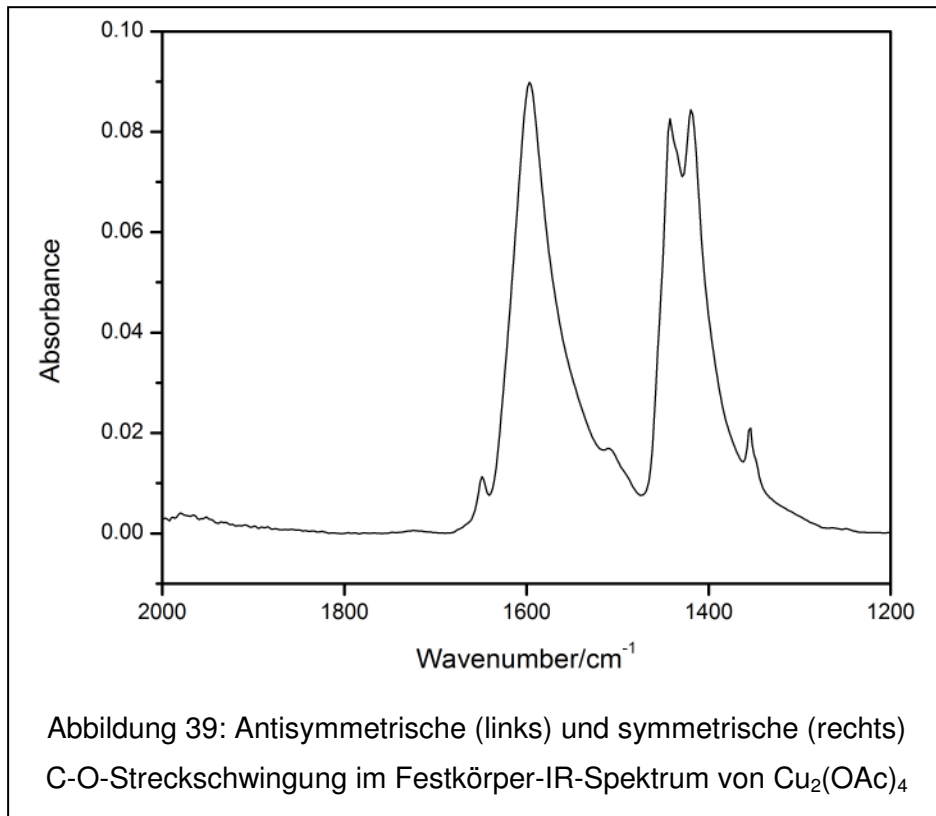
Als erstes wurde auf beiden SAMs der Kontaktwinkel von reinem Wasser gemessen. Der voranschreitende Kontaktwinkel betrug bei den Schichten des carboxyl-

terminierten Triptycens  $73^\circ$  und der zurückziehende Kontaktwinkel  $44^\circ$ . Diese Kontaktwinkel sind unerwartet hoch. So zeigen die Schichten von Mercaptooundecansäure einen voranschreitenden Kontaktwinkel, der nur wenig über  $0^\circ$  liegt.<sup>25</sup> Der hohe Kontaktwinkel deutet auf eine im Vergleich zu anderen funktionalisierten SAMs vergleichsweise geringe Anzahl an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche hin, die darüber hinaus von den apolaren Phenylringen des Triptycengerüsts umgeben sind. Im Falle des pyridinterminierte Thiols sind sowohl der voranschreitende als auch der zurückziehende Kontaktwinkel mit  $47^\circ$  und  $7^\circ$  deutlich kleiner als im Falle des carboxylsäureterminierten SAMs. Im Gegensatz zum carboxylsäureterminierten Triptycens, in dem die polare Gruppe vom unpolaren Gerüst umgeben ist, ragt die polare Pyridylgruppe aus dem Molekül heraus, so dass das unpolare Triptycengerüst keinen großen Einfluss auf die Polarität des SAMs hat.

Als nächstes sollte untersucht werden, ob der pH-Wert einen Einfluss auf den Kontaktwinkel der SAMs der Triptycenthiole ausübt. Dazu wurden die Kontaktwinkelmessungen mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure (jeweils 0.1 mol/L) statt mit Wasser durchgeführt. Es zeigte sich jedoch schnell, dass die Protonierung beziehungsweise die Deprotonierung der SAMs nicht reversibel verlaufen, so dass keine weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet vorgenommen wurden. Genau wie der Verlauf der Schichtdickenmessung in Abbildung 38 unterstreicht dieses Verhalten die vergleichsweise geringe Stabilität der SAMs der Triptycenthiole.

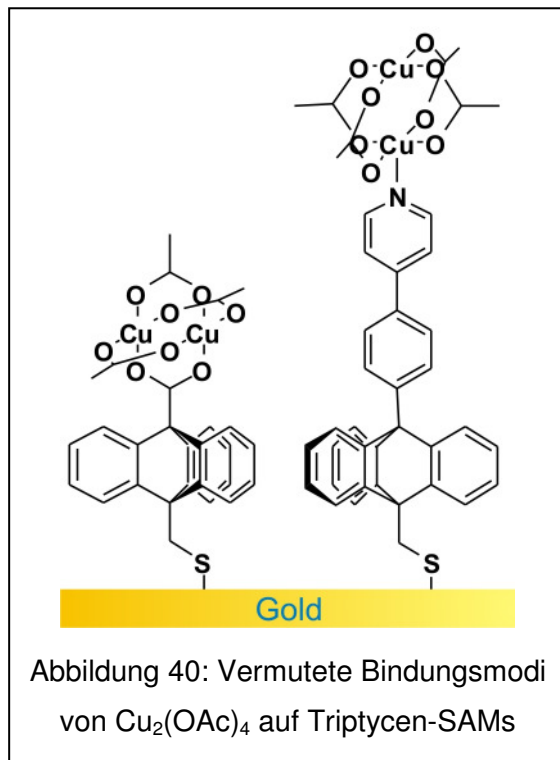
### **Abscheidung von Kupfer(II) acetat auf die SAMs von (70) und (85)**

Im letzten Teil des Projektes sollte festgestellt werden, ob die Monolagen der Triptycene tatsächlich zur definierten Immobilisierung von Molekülen geeignet sind. Zu diesem Zweck wurde auf die SAMs Kupfer(II)-acetat abgeschieden. Wie schon in Schema 1 auf Seite 19 gezeigt worden war, besitzt Kupfer(II)-acetat eine so genannte *Paddlewheel*-Struktur, das heißt zwei Kupfer-Ionen werden durch vier verbindende Acetatoliganden zusammen gehalten. Zusätzlich können an die axialen Positionen der Kupferatome monodentate Liganden wie Wasser koordiniert werden. Diese Struktur besitzt interessante spektroskopische Eigenschaften, die sie für die Untersuchung der Anbindung an SAMs prädestinieren. Kupfer(II)-acetat zeigt im IR-Spektrum zwei sehr prominente Bandenscharen bei etwa  $1600$  und bei etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 39).



Bei den Banden bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um Kombinationen der antisymmetrischen C-O-Valenzschwingungen. Das Übergangsdipolmoment dieser Schwingungen ist parallel zur Kupfer-Kupfer-Achse orientiert. Neben den Banden der antisymmetrischen C-O-Valenzschwingungen kann noch eine weitere prominente Bandenschar bei  $1400 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, die den Kombinationen der symmetrischen C-O-Valenzschwingungen zugeordnet werden kann. Bei diesen Schwingungen ist das Übergangsdipolmoment senkrecht zur Kupfer-Kupfer-Achse orientiert.

Bei der Immobilisierung von Kupferacetat auf SAMs sind prinzipiell zwei

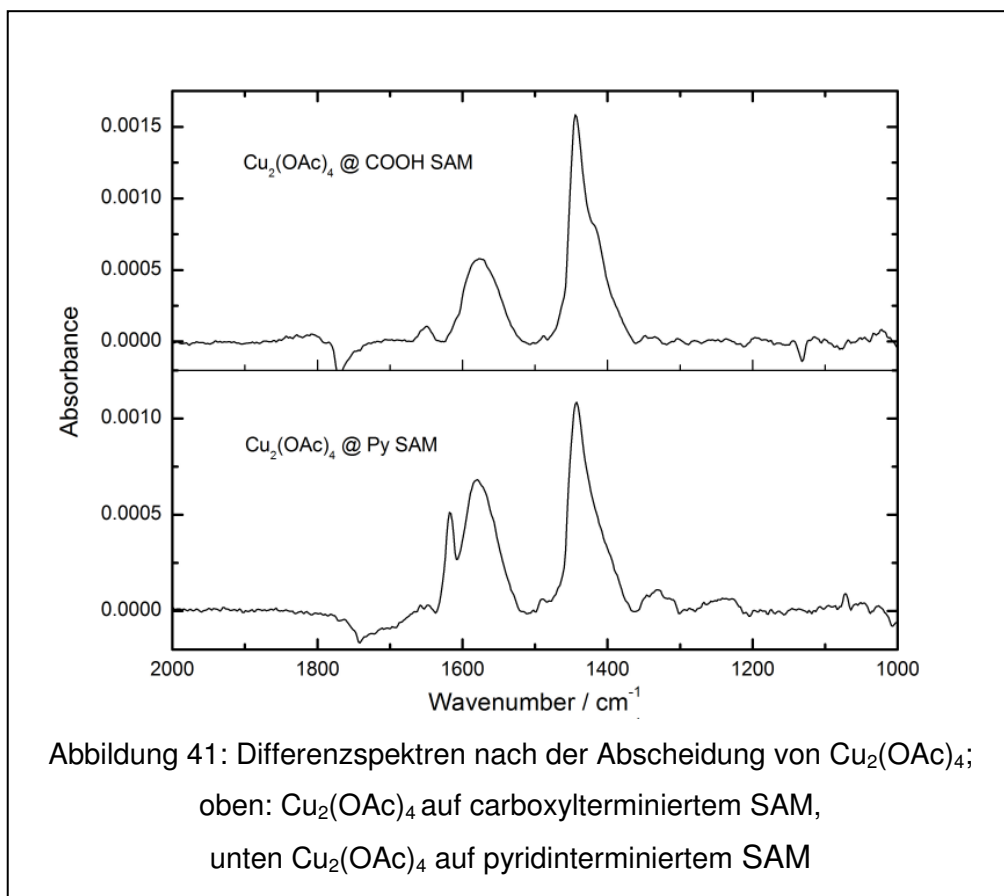


Bindungsmodi denkbar. Die Anbindung kann zum einen unter Metathese eines der Acetatoliganden erfolgen. Daneben kann die Anbindung auch durch axiale Koordination an einem der Kupferatome erfolgen, ohne dass ein Acetatoligand abgespalten wird. Beide Bindungsmodi sind in Abbildung 40 gezeigt. Es wurde vermutet, dass auf carboxylterminierten SAMs der Austausch eines Acetatoliganden eintritt, während auf pyridinterminierten SAMs eher die axiale Koordination beobachtet wird. Ob diese Vermutungen zutreffend waren, sollte anschließend mit Hilfe der IRRASpektroskopie geklärt werden.

Im Kupferacetat sind die Übergangsdipolmomente der beiden prominenten Schwingungen senkrecht zueinander orientiert, so dass das Intensitätsverhältnis beider Banden im IRRAS ein sehr empfindlicher Indikator für die Orientierung des Kupferacetats auf dem SAM ist.

Für den Fall der Anbindung an den carboxylterminierten SAM sollte, falls die Vermutung über den Bindungsmodus zutreffend ist, die relative Intensität der antisymmetrischen C-O-Streckschwingung schwächer und die der symmetrischen C-O-Streckschwingung stärker sein als im ATR-Spektrum des Kupferacetats. Beim pyridinterminierten Triptycen wurde der gegenteilige Effekt erwartet.

Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden mittels IRRAS die Differenzspektren der unbelegten und der mit Kupferacetat belegten SAMs gemessen. Zur Messung dieser Differenzspektren wurden die entsprechenden SAMs der Triptycenthiole als Referenz benutzt. Auf diese Weise werden Spektren erhalten, die der Differenz der Spektren der Schichten mit Kupferacetat und der Schichten ohne Kupferacetat entsprechen. In Abbildung 41 sind die IRRAS-Differenzspektren gezeigt.



Wie in der Abbildung zu erkennen ist, konnte auf dem SAM des carboxylterminierten Triptycens tatsächlich die erwartete Orientierung beobachtet werden, im Falle des pyridinterminierten SAMs scheint die Anbindung des Kupferacetats jedoch nicht in der erwarteten Weise zu erfolgen.

Zur genaueren Quantifizierung der Orientierung des Kupferacetats wurde die Methode nach Debe angewendet. Dies ergab für das carboxylterminierte Triptycen einen Kippwinkel der Kupfer-Kupfer-Achse von  $\beta = 61^\circ$  und für den SAM des pyridinterminierten Triptycens einen Kippwinkel  $\beta = 54^\circ$ . Der Kippwinkel auf dem carboxylterminierten Triptycen lag im erwarteten Bereich, während beim pyridinterminierten Triptycen ein Kippwinkel von lediglich etwa  $30^\circ$  erwartet wurde. Daraus ließ sich schließen, dass die Anbindung an carboxylterminierte Thiole tatsächlich in der vermuteten Weise erfolgt, während der für pyridinterminierte Thiole angenommene Bindungsmodus nicht bestätigt werden konnte. Es muss daher angenommen werden, dass die Anbindung an den pyridinterminierten SAM anders abläuft als in Abbildung 40 skizziert. Möglicherweise verläuft die Anbindung an den pyridinterminierten SAM ebenfalls unter Abspaltung eines Acetatliganden.

## 3.6 Darstellung von Hexadecanselenol

### 3.6.1 Veröffentlichung zum Projekt

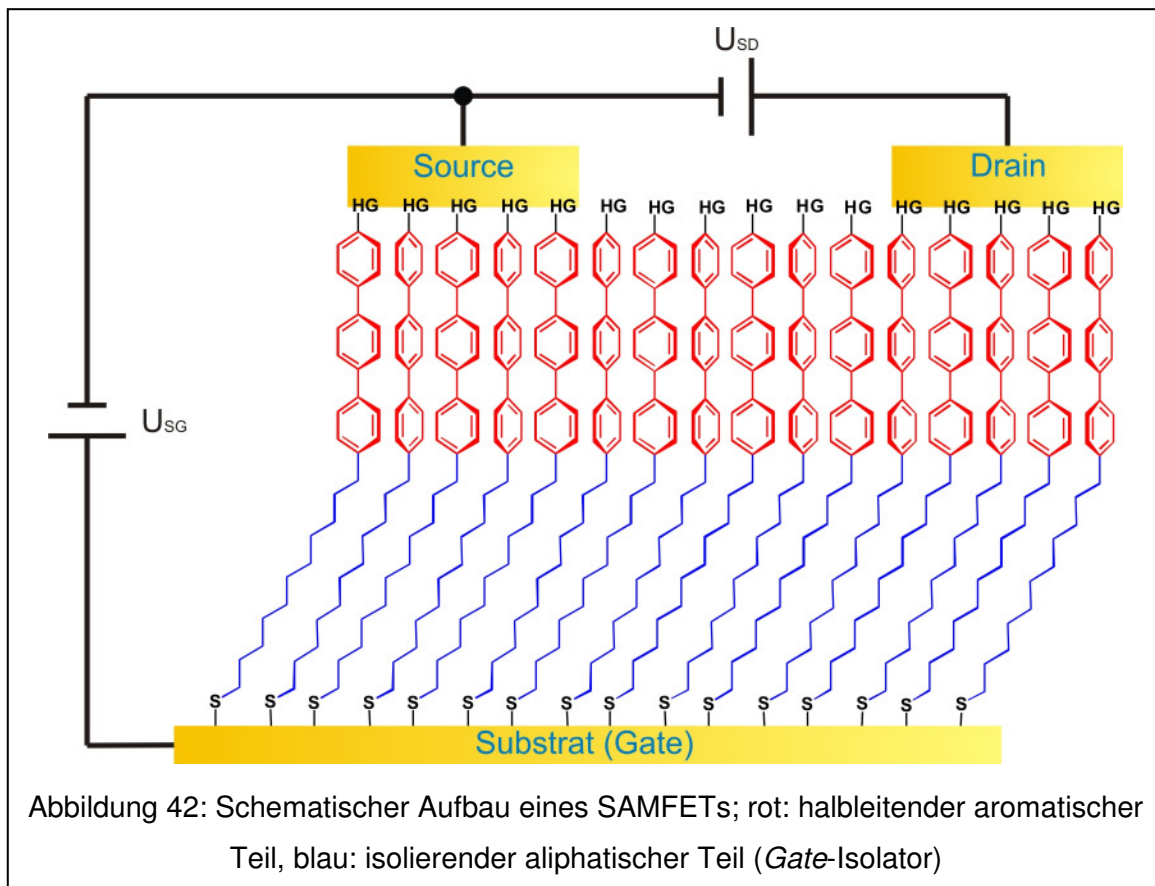
K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, **B. Schüpbach**, A. Terfort, "Relative Stability of Thiol and Selenol based SAMs on Au(111) - exchange experiments." *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4400-4406.

### 3.6.2 Motivation

Im Kapitel 3.1.1 wurde kurz auf neue Entwicklungen im Bereich der organischen Halbleitermaterialien eingegangen. Dabei wurde erwähnt, dass zahlreiche polykondensierte Aromaten gute Halbleiter sind.

Bei der Verwendung organischer Substanzen als Halbleiter können eine Vielzahl softlithographische Methoden angewendet werden. Solche Substanzen können durch Microcontact printing,<sup>196</sup> das Spin-coating-Verfahren<sup>197-199</sup> oder Aufdampfen im Hochvakuum<sup>200</sup> verarbeitet werden. Besonders elegant lassen sich Schaltkreise aus organischen Substanzen mit Hilfe eines handelsüblichen Inkjet-Druckers auf ein Substrat aufdrucken.<sup>201</sup>

Die ultimative Methode zur Herstellung organischer Schaltkreise wäre jedoch die Ausnutzung von molekularer Selbstanordnung, bei der sich Schaltkreise oder zumindest Teile davon spontan von selbst aufbauen würden. Eine Möglichkeit, dieses Konzept auszunutzen, wäre der Aufbau von SAMFETs, also von auf SAMs basierenden Feldeffekttransistoren. Der Aufbau eines derartigen Feldeffekttransistors ist in Abbildung 42 skizziert. Ein solcher SAMFET bestünde aus den gleichen Teilen wie ein herkömmlicher anorganischer Feldeffekttransistor.



Integraler Bestandteil eines jeden Feldeffekttransistors ist der Kanal, in dem die Ladungsträger von der *Source*- zur *Drain*-Elektrode gelangen. Beim SAMFET wird diese Aufgabe vom aromatischen Teil des Moleküls übernommen, der bei hinreichender Konjugationslänge halbleitend ist. Zur Steuerung des Stroms durch den Kanal dient die *Gate*-Elektrode. Durch das Anlegen einer Steuerspannung zwischen *Source*- und *Gate*-Elektrode kann der Strom durch den Kanal kontrolliert werden. Ein Feldeffekttransistor benötigt eine effektive Isolation der *Gate*-Elektrode vom Kanal, da es sonst zu Kurzschlüssen beziehungsweise Blindströmen käme. Diese Aufgabe erfüllt der so genannte *Gate-Isolator*. Beispielsweise ist bei auf Silicium basierenden Feldeffekttransistoren der Kanal typischerweise durch eine Schicht Siliciumdioxid von der *Gate*-Elektrode isoliert. Die gleiche Aufgabe erfüllt bei einem SAMFET die Alkylkette.

Wie die Abbildung zeigt, sollten Moleküle, die wohl am ehesten für den Aufbau elektronischer Bauteile geeignet wären, neben dem leitfähigen aromatischen und dem isolierenden aliphatischen Teil auch eine Ankergruppe enthalten, die die Moleküle auf der *Gate*-Elektrode verankert.

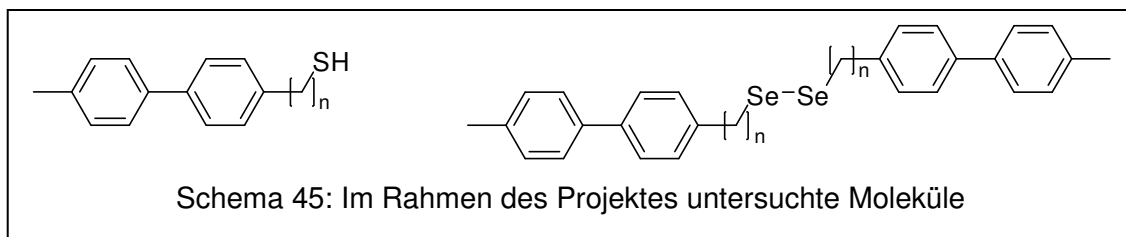


Zusätzlich sollten die Moleküle eine Kopfgruppe enthalten, die die elektrische Kontaktierung des aromatischen Teils erleichtert.

Für zukünftige Anwendungen von SAMs in Bereichen wie der molekularen Elektronik ist es unbedingt erforderlich, Systeme zu entwickeln, die auch über längere Zeit stabil sind. Nur dann ist es beispielsweise möglich, Schaltkreise, die auf organischen Monoschichten basieren, auch erfolgreich zu vermarkten. Aus diesem Grund ist es notwendig, für solche Bauteile möglichst stabile SAMs zu verwenden.

Eine mögliche Reaktion, die zum Abbau von SAMs führen könnte, ist der Austausch der gebundenen Moleküle gegen andere Moleküle. Ein auf SAMs basierendes elektronisches Bauteil, bei dem ein solcher Austausch stattgefunden hat, kann seine Funktion nicht mehr erfüllen.

Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieses Projektes die relative Stabilität von verschiedenen SAMs untersucht werden.



Als Modellsystem für derartige Moleküle wurden in dieser Studie die in Schema 45 gezeigten Methylbiphenylalkanthiols und -diselenide verwendet. Abgesehen von einer funktionellen Kopfgruppe enthielten diese Moleküle alle Komponenten, die für den Aufbau eines auf SAMs basierenden organischen Feldeffekttransistors notwendig wären. Darüber hinaus wurden die Strukturen und die spektroskopischen Eigenschaften der SAMs dieser Moleküle in vorangegangenen Studien eingehend untersucht.<sup>39,116</sup>

Im Verlauf der Studie sollte dann der Austausch dieser Moleküle gegen einfache Alkylthiols und -selenole untersucht werden.

### 3.6.3 Aufgabenstellung

Startpunkt des Projektes war zunächst die Darstellung des Hexadecanselenols **85**, das dann in Austauschexperimenten verwendet werden sollte, in der die relativen Stabilitäten verschiedener aromatischer und aliphatischer SAMs verglichen werden sollten.

Üblicherweise wurden in der Vergangenheit zumeist Diselenide oder Selenoacetate zur Darstellung von Selenolat-SAMs verwendet, weil sie im Gegensatz zu Selenolen nicht luftempfindlich sind.<sup>39,116</sup> In diesem Fall konnten weder das Diselenid noch das Selenoacetat verwendet werden, da sie wahrscheinlich eine völlig andere Austauschkinetik hätten als das Selenol. Nur bei Verwendung des Selenols sind die Ergebnisse der Austauschexperimente mit denen vergleichbar, die bei der Verwendung des Hexadecanthiols erhalten worden sind. Die eigentlichen Austauschexperimente wurden von einem Kooperationspartner durchgeführt.

### 3.6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

#### 3.6.4.1 Präparativer Teil

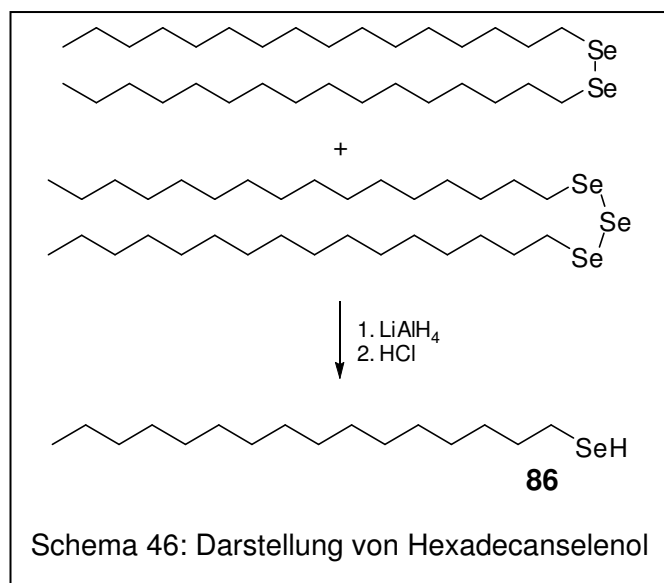
Hexadecanthiol, das wohl am häufigsten zur Darstellung von SAMs verwendete Molekül, ist kommerziell erhältlich. Leider gilt das nicht für das entsprechende Selenol. Darüber hinaus sind Selenole deutlich luftempfindlicher als die entsprechenden Thiole, was ihre Handhabung erschwert.

Im Rahmen dieses Projektes sollte deshalb zunächst das Hexadecanselenol in ausreichender Reinheit und Menge dargestellt werden. Die Darstellung von Organoselenverbindungen kann aus Organolithiumverbindungen erfolgen, indem diese mit elementarem Selen umgesetzt werden. Diese Reaktion ergibt zunächst die Lithiumselenolate.<sup>202</sup> Im Falle der aromatischen Selenolate ergibt die Aufarbeitung an der Luft dann glatt und zumeist in guter Ausbeute die Diselenide.

Zur Darstellung aliphatischer Selenverbindungen wurde zumeist ein Alkalimetalldiselenid verwendet, da dieses mit Alkylhalogeniden direkt zu den Dialkyldiseleniden reagiert.<sup>203</sup> Leider sind die so erhaltenen Diselenide nicht rein.

Vielmehr wird bei dieser Reaktion ein Gemisch aus Di- und Triseleniden erhalten, das für die Darstellung von SAMs ungeeignet ist.<sup>161</sup>

Im Rahmen dieses Projektes sollte ein derartiges Gemisch aus Di- und Triseleniden



verwendet werden, um reines Hexadecanselenol herzustellen (Schema 46). Dazu wurde das Gemisch zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes musste dann unter Luftausschluss erfolgen. Nach der wässrigen Aufarbeitung und einer destillativen Reinigung des Rohproduktes konnte Hexadecanselenol als farbloser, niedrig schmel-

zender Feststoff erhalten werden. Die Substanz ist kurzzeitig an Luft handhabbar. Aus Lösungen der Substanz fallen an Luft jedoch nach kurzer Zeit feine gelbe Nadeln von Bis-hexadecyldiselenid aus.

Ein weiteres Problem, das im Rahmen des Projektes gelöst werden musste, war die Formulierung des Hexadecanselenols. Diese Verbindung ist nicht luftstabil, sollte aber von Kooperationspartnern verwendet werden, die nicht die Möglichkeit hatten, das Selenol unter Inertgasbedingungen zu handhaben. Aus diesem Grund wurde eine fertige Lösung des Selenols in Ethanol hergestellt und in 10 mL-Ampullen eingeschmolzen. Das Ethanol wurde zuvor entgast. Trotz aller Sorgfalt kam es in einigen der Ampullen zur teilweisen Oxidation des Selenols, was an der Bildung eines Präzipitats erkannt werden konnte. Daher wurden die Ampullen nach dem Abschmelzen einige Tage gelagert, dann sortiert und dann nur die Ampullen mit einwandfreier Füllung an die Kooperationspartner verschickt.

### 3.6.4.2 Untersuchung der relativen Stabilitäten von SAMs

Die Untersuchung der Stabilitäten der SAMs von Methylbiphenylalkanthiolaten und -selenolaten wurde von Kooperationspartnern durchgeführt. Im Rahmen dieses Projektes kamen die in Schema 45 gezeigten Moleküle mit einer Länge der Alkylkette von 2-6 zum Einsatz. Zunächst wurden die Moleküle auf Goldsubstrate

aufgebracht und von den SAMs IR-Spektren aufgenommen. Danach wurden die SAMs in Lösungen von Hexadecanthiol oder –selenol eingelegt, wobei es, je nachdem welches Molekül verwendet wurde, zum Austausch der aromatischen gegen aliphatische Moleküle kam. Der Umfang des Austausches konnte im IRRAS beobachtet und quantifiziert werden.

Bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass Schichten von Selenolaten generell stabiler sind als die von Thiolaten. Sämtliche Biphenylthiolate wurden nach 24 Stunden quantitativ gegen Hexadecanselenol ausgetauscht, während im Gegenzug bei Biphenylselenolaten praktisch kein Austausch gegen Hexadecanthiol stattfand.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass beim Austausch von aromatischen Thiolaten gegen Hexadecanthiol sowie beim Austausch von aromatischen Selenolaten gegen Hexadecanselenol ein deutlicher *odd-even*-Effekt erkennbar war. Dicht gepackte SAMs mit ungerader Parität der Methylengruppen konnten dem Angriff des aliphatischen Thiols oder Selenols deutlich länger widerstehen als die SAMs mit gerader Parität der Methylengruppen, bei denen die Packungsdichte verringert ist.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für zukünftige Anwendungen von SAMs am ehesten Moleküle verwendet werden sollten, die eine Selenankergruppe enthalten. Darüber hinaus sollten sie, zumindest für die Anwendung auf Goldsubstraten, eine ungerade Anzahl von Methylengruppen besitzen.

## **3.7 Präparate für diverse Kleinprojekte**

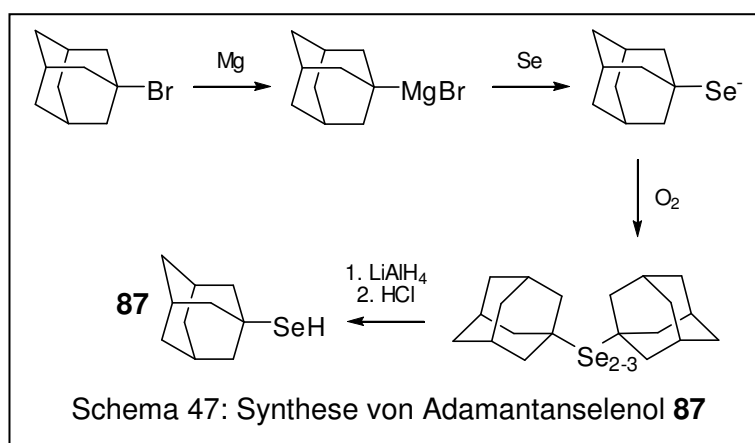
In diesem Abschnitt ist die Darstellung einiger Präparate beschrieben, die sich nicht einem der größeren Projekte zuordnen ließen.

### **3.7.1 Darstellung von 1-Adamantanselenol (87)**

Während das Hexadecanthiol wahrscheinlich das am häufigsten benutzte Thiol zur Darstellung von SAMs ist, wurde das Hexadecanselenol bisher nur im Rahmen dieser Arbeit zur Darstellung von SAMs benutzt. Auch im Falle des Adamantanthiols wurden die SAMs in der Vergangenheit eingehend untersucht<sup>204</sup>. Herausragendes Merkmal von SAMs von Adamantanthiolat ist ihre geringe Stabilität gegen andere

Thiolate in Austauschreaktionen. Diese Austauschreaktion wurde in einer Methode namens *Microdisplacement Printing* ausgenutzt, um lateral strukturierte SAMs herzustellen.<sup>205,206</sup> Im Rahmen dieses Projektes sollte die entsprechende Selenverbindung hergestellt werden, weil erwartet wurde, dass diese Verbindung stabilere SAMs bildet als Adamantanthiol.

Ursprünglich wurde beabsichtigt, Bis-adamantyl-diselenid herzustellen, da diese Verbindung im Gegensatz zum Selenol luftstabil ist. Die Synthese erfolgte aus 1-Bromadamantan, das gemäß einer Literaturvorschrift<sup>207</sup> in das Grignard-Reagenz überführt wurde. Essentiell bei dieser Vorschrift war die Benutzung eines sehr großen Überschusses an Magnesium. Außerdem durfte die Reaktionslösung nicht gerührt werden. Anschließend wurde das Grignard-Reagenz mit Selen umgesetzt, wobei nach der Aufarbeitung ein gelb-oranger Feststoff isoliert werden konnte. Mit Hilfe der Selen-NMR-Spektroskopie konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich bei dem Feststoff um ein Gemisch aus Di- und Triselenid handelte (Schema 47).

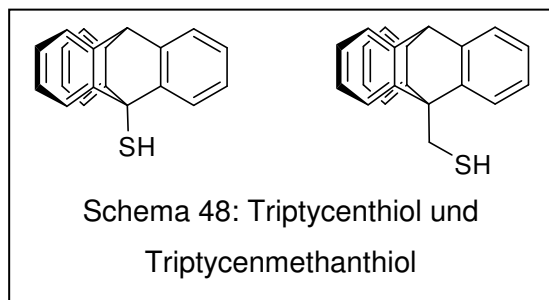


Aus diesem Grund wurde dieses Gemisch in der zweiten Stufe mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und die gesamte Aufarbeitung unter Luftausschluss vorgenommen. Dabei konnte das Selenol **87** in einer Gesamtausbeute von 21% isoliert werden. Anders als zum Beispiel Bromphenylselenol oder Hexadecanselenol ist **86** nur wenig luftempfindlich. Die Verbindung wurde an einen Kooperationspartner weitergegeben. Leider liegen aber bisher noch keine weiteren Ergebnisse vor.

### 3.7.2 Darstellung des Selenanalogons des Triptycenmethanthiols

Zur Untersuchung der Eigenschaften ihrer SAMs wurden in der Vergangenheit das Triptycenthiol und das Triptycenmethanthiol hergestellt. Die beiden Triptycenthiole sind in Schema 48 gezeigt.

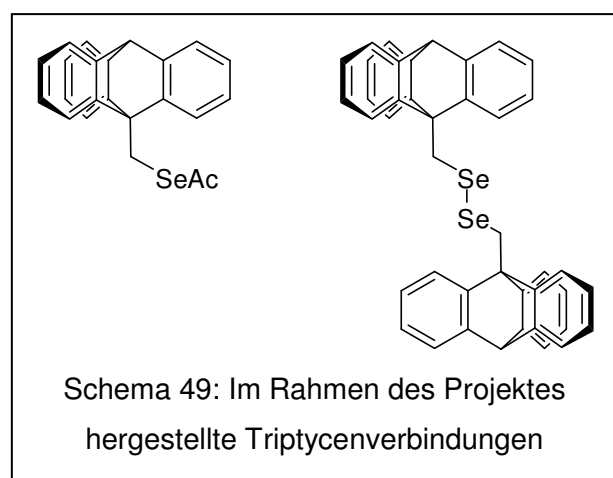
Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Selenanaloga hergestellt werden, weil bekannt



ist, dass Selenverbindungen höher geordnete Schichten ausbilden als die entsprechenden Schwefelverbindungen.<sup>116,154</sup>

Da die Darstellung des Triptycenselenols ohne Alkylkette bereits literaturbekannt<sup>208</sup> ist, wird an dieser Stelle nicht näher darauf

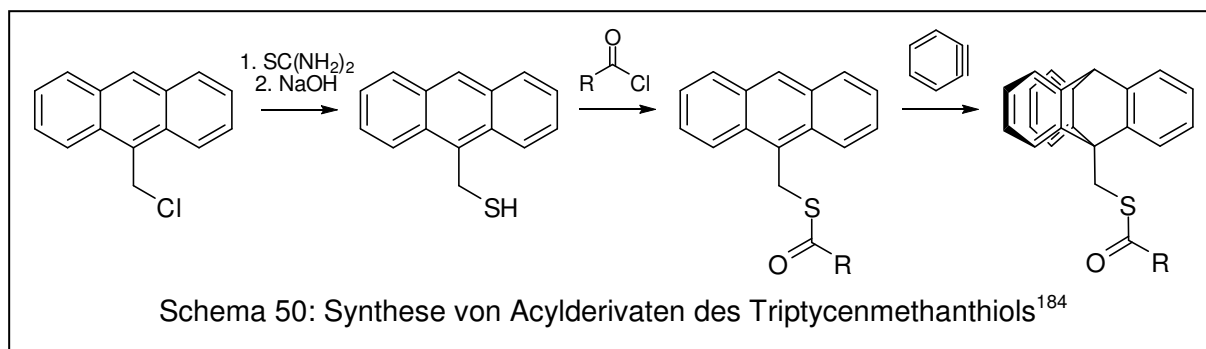
eingegangen. Neben diesem Derivat, bei dem das Selenatom direkt an das Triptycengerüst gebunden ist, sollte auch ein geeignetes Derivat des Triptycenmethanselenols hergestellt werden. Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Selenole wurde dabei nicht versucht, das Triptycenmethanselenol, sondern das



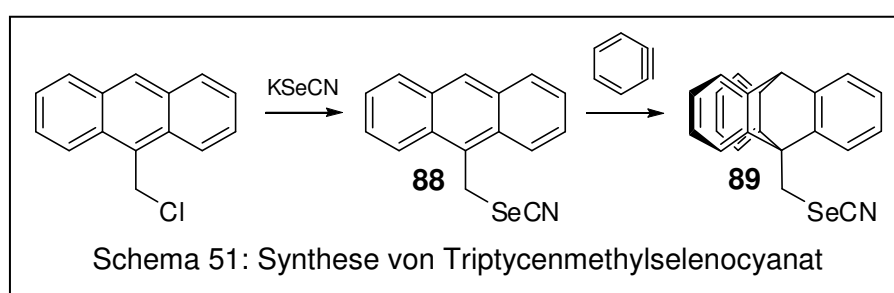
entsprechende Diselenid sowie das Selenoacetat herzustellen. In Schema 49 sind die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Triptycene mit selenhaltiger Ankergruppe gezeigt.

Im Rahmen einer früheren Arbeit wurde die Kompatibilität von Schwefelfunktionalitäten unter den Bedingungen der Triptycenbildung untersucht. Dabei wur-

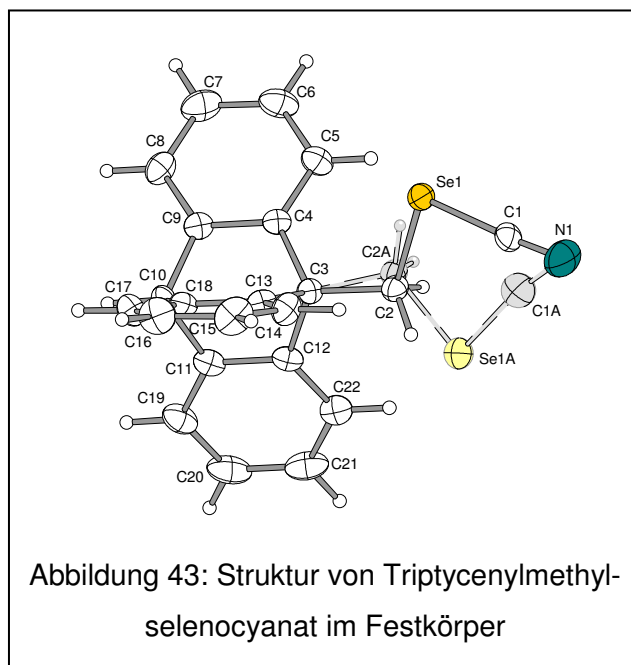
de gefunden, dass freie Mercaptogruppen mit Benzyn inkompatibel sind.<sup>184</sup> Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Verwendung von Acylschutzgruppen, insbesondere der Benzoylschutzgruppe, die Triptycenylierung trotz der Anwesenheit des Schwefelatoms ermöglicht. Zum Beispiel wurde bei der Darstellung des Triptycenmethanthiols von Chlormethylantracen ausgegangen und dieses mit Thioharnstoff umgesetzt. Nach der Hydrolyse des Thiouroniumsalzes wurde das Thiol dann durch Acylierung mit Säurechloriden geschützt und anschließend in das Triptycen überführt (Schema 50).



Bei der Synthese der Selenanaloga des Triptycenmethanthiols (Schema 51) wurde wieder vom Chlormethylantracen ausgegangen.

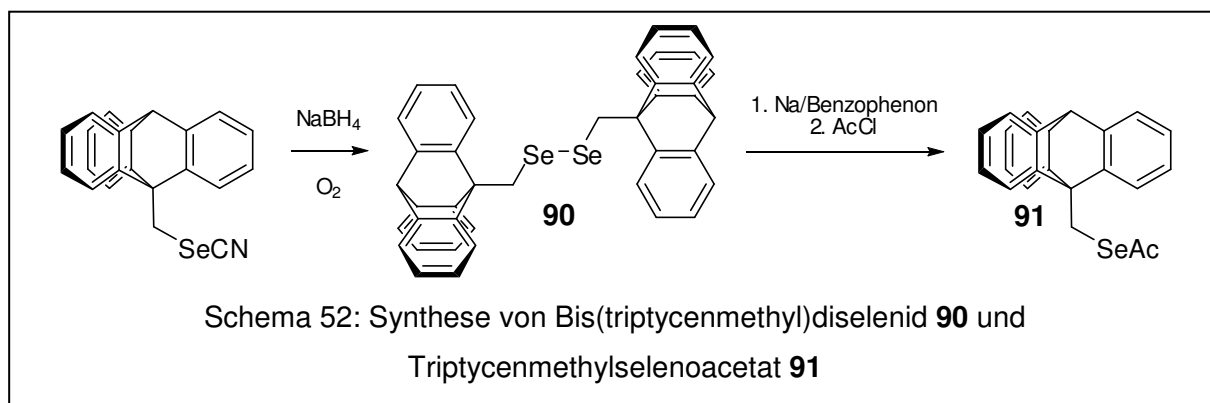


Im ersten Schritt wurde dieses Edukt mit Kaliumselenocyanat umgesetzt, wobei das 9-Anthrylmethylselenocyanat **88** erhalten wurde. Solche Selenocyanate stellen gewissermaßen heteroanaloge Kohlensäureselenoester dar. Weil sich andere Acylgruppen als Schutzgruppen bei der Darstellung von Triptycenthiolen bewährt hatten, wurde untersucht, ob nicht bereits die Cyano-Gruppe eine wirksame Schutzgruppe für das Selenatom darstellt. Dazu wurde das Selenocyanat **88** mit Benzyn umgesetzt. In der Tat konnte das gewünschte Triptycen **89** in einer befriedigenden Ausbeute von 57% isoliert werden. Bei der Umkristallisation konnten gut ausgeformte Kristalle erhalten werden, so dass die Struktur im Festkörper ermittelt werden konnte (Abbildung 43). Ein sehr auffälliges Detail bei der Struktur ist die Fehlordnung der CH<sub>2</sub>-SeCN-Gruppe. In der Abbildung ist die alternative Position



dieser Gruppe dargestellt, wobei das Verhältnis der normalgeordneten zur fehlgeordneten Struktur etwa 87% zu 13% beträgt.

Als nächstes musste die Schutzgruppe abgespalten werden. Bei der Darstellung von Diseleniden aus Selenocyanaten hatte sich in der Vergangenheit Natriumborhydrid als Reagenz bewährt.<sup>161</sup> Auch im Falle des Triptycenselenocyanats **89** wurde durch Umsetzung mit Natriumborhydrid, gefolgt durch eine gezielte Oxidation mit Luftsauerstoff das Diselenid **90** erhalten (Schema 52).

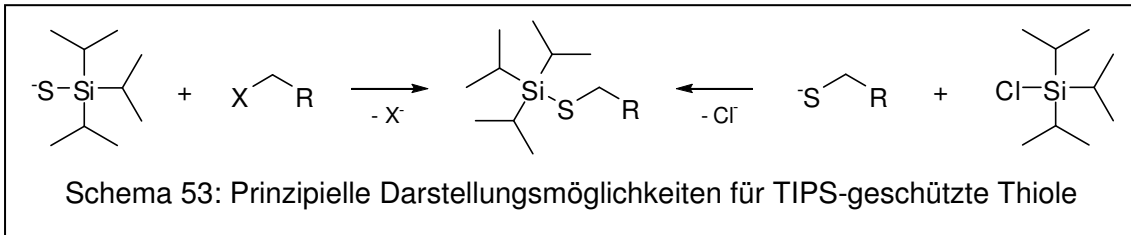


Problematisch an diesem Produkt ist seine äußerst geringe Löslichkeit in vielen Solventien. Deshalb sollte ein Teil des Diselenids **90** in das Selenoacetat **91** überführt werden. Zu diesem Zweck wurde **90** mit Natrium in THF reduziert, wobei Benzophenon als Katalysator benutzt wurde. Intermediär bildete sich das Natriumselenolat, das mit Acetylchlorid zum Selenoacetat **91** umgesetzt wurde (Schema 52). Bei dieser Reaktion sollte eine zu lange Reaktion mit dem Natrium unbedingt vermieden werden, da ansonsten unter Spaltung der Kohlenstoff-Selen-Bindung die Bildung von Methyltriptycyl eintritt.

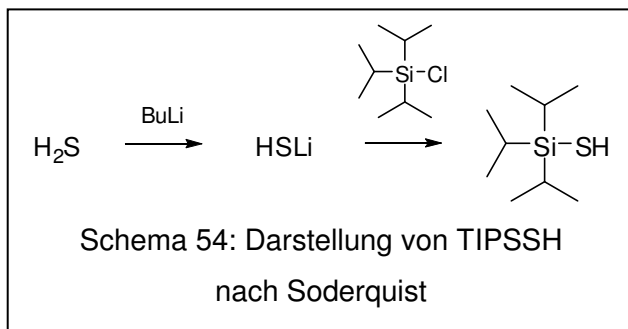
### 3.7.3 Darstellung von Tricyclohexylsilanselenol (**92**)

In Kapitel 3.4 wurde ein universelles Baukastensystem zur Darstellung von Oligoarylalkanthiolen vorgestellt. Kern dieses Baukastensystems war die Verwendung einer Schutzgruppe für Chalkogenatome, die unter den Bedingungen der Grignard- und der Kumada- oder Negishi-Reaktion stabil ist. Im Falle der Darstellung von Thiolen wurde die Triisopropylsilylschutzgruppe verwendet. Dabei konnte die Schutzgruppe auf zweierlei Arten eingeführt werden (Schema 53).





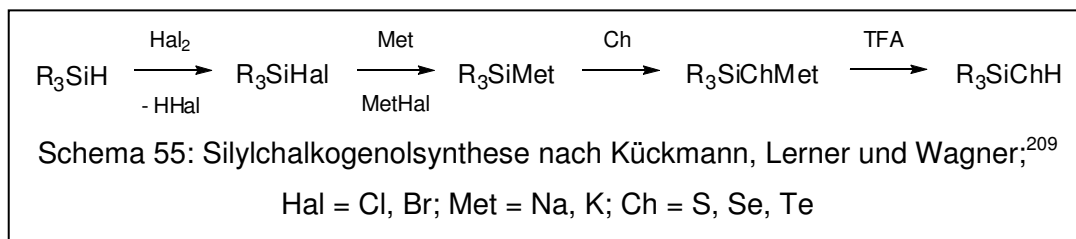
Die erste Möglichkeit war die Umsetzung eines Thiols mit Triisopropylchlorsilan. Als zweite Möglichkeit kommt die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Triisopropylsilylthiolaten in Betracht. Für diese Methode war es notwendig, Triisopropylsilathiol



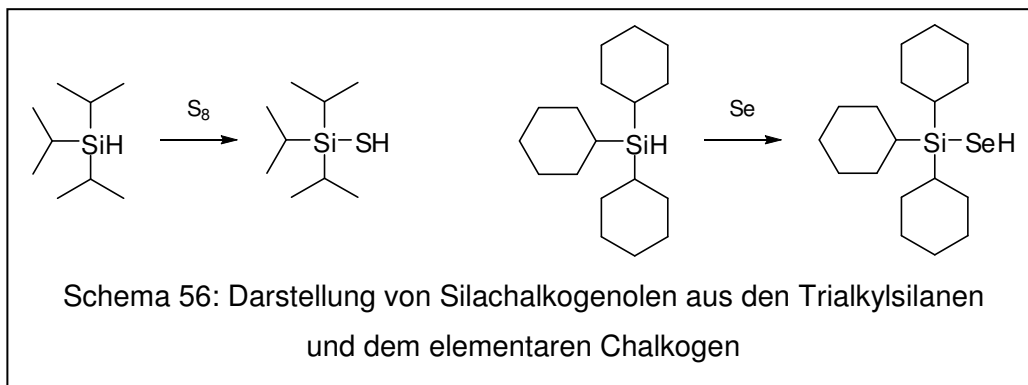
herzustellen. Silylchalkogenole können auf verschiedene Arten aus Trialkylsilanen oder Trialkylhalogensilanen hergestellt werden. Soderquist und Mitarbeiter<sup>153</sup> stellten Triisopropylsilanthiol aus Triisopropylchlorsilan und Lithiumhydrogensulfid her. Problematisch war

dabei die relativ kostspielige Darstellung des Lithiumhydrogensulfids aus Butyllithium und Schwefelwasserstoff (Schema 54).

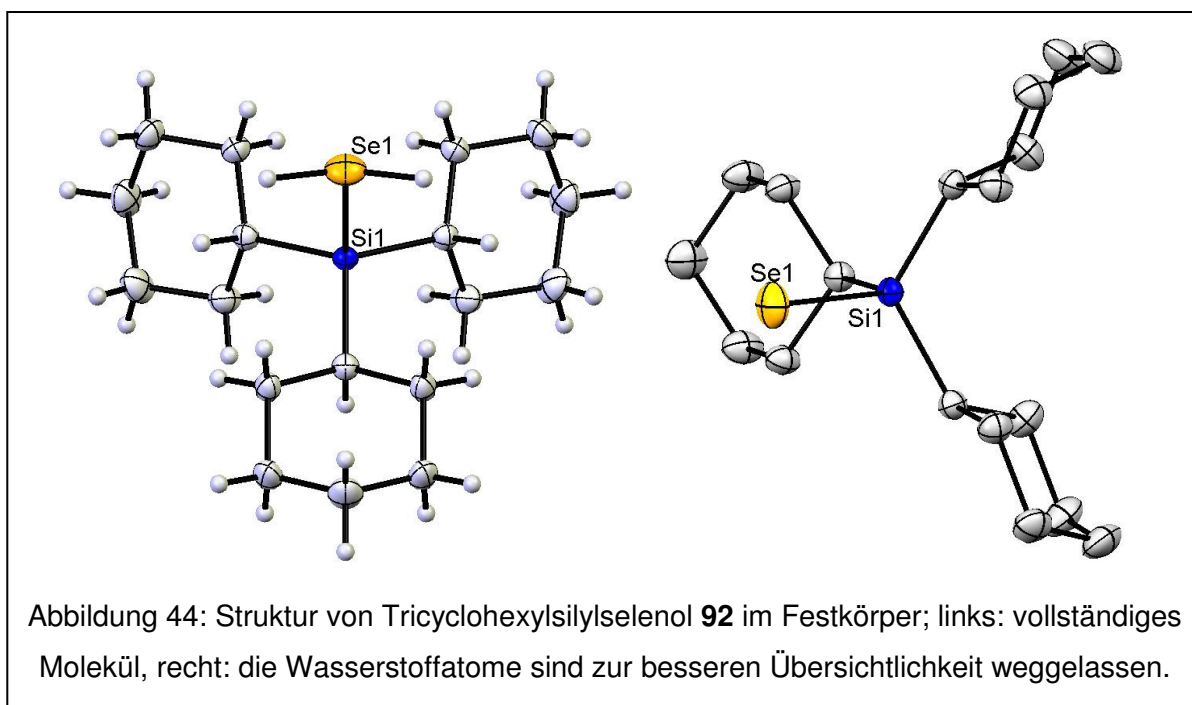
Wagner und Mitarbeiter<sup>209</sup> stellten verschiedene Silylchalkogenole aus Tri-*tert*-butylsilan her. Dieses Edukt wurde zunächst mit einem Halogen umgesetzt. Aus dem Halogensilan wurde dann durch Umsetzung mit Natrium oder Kalium das Alkali-metallsilanid hergestellt. Im Anschluss wurde das Silanid mit einem Chalkogen umgesetzt und das Chalkogenolat mit Trifluoressigsäure in das Chalkogenol überführt (Schema 55).



Eine dritte Möglichkeit zur Darstellung von Silathiolen ist die Umsetzung von Trialkylsilanen mit Schwefel bei hohen Temperaturen (~200 °C).<sup>158</sup> Bei der Synthese von Triisopropylsilathiol hatte sich diese Strategie hervorragend bewährt (Schema 56).



Beim Versuch, diese Strategie auf das Selenanalogon zu übertragen, konnte für Triisopropylsilan nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen nur ein Umsatz von knapp einem Prozent festgestellt werden. Problematisch ist in diesem Fall der zu niedrige Siedepunkt des Silans von etwa 170 °C, so dass keine hinreichende Reaktionstemperatur erreicht wurde. Aus diesem Grund wurde die Reaktion unter Verwendung von Tricyclohexylsilan wiederholt (Schema 56). Der Siedepunkt dieses Silans liegt deutlich über dem Schmelzpunkt von Selen. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C konnte bereits nach vier Stunden der vollständige Umsatz erreicht und das Produkt nach Destillation und Umkristallisation in einer Ausbeute von 78% isoliert werden.



Nach der Umkristallisation des Selenols konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, so dass die Struktur im Festkörper ermittelt werden konnte (Abbildung 44). Die Abbildung links zeigt, dass das an das Selenatom gebundene Wasserstoffatom über zwei Positionen fehlgeordnet ist. Für den Einsatz der Tricyclohexylsilylgruppe als Schutzgruppe ist eine gute sterische Abschirmung des Selenatoms unerlässlich. Tatsächlich ist, wie Abbildung 44 zeigt, das Selenatom durch die sterisch anspruchsvollen Cyclohexylgruppen sehr gut abgeschirmt.

In der Abbildung 44 rechts ist die Struktur von **92** im Festkörper aus einer anderen Perspektive gezeigt, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Erwartungsgemäß ist das Siliziumatom tetraedrisch umgeben. Zwei der Cyclohexylringe sind im Festkörper symmetrieequivalent. Dabei liegen alle drei Cyclohexylringe in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor, wobei das Siliciumatom die sterisch weniger stark gehinderte, äquatoriale Position einnimmt.

## **4 Experimenteller Teil**

### **4.1 Analytik**

#### **4.1.1 NMR-Spektroskopie**

Folgende NMR-Spektrometer wurden benutzt: Bruker Avance 300, Bruker DRX 400, Bruker Avance 400, Bruker ARX 200, und Varian Gemini 2000. Bei den Messungen kamen die Standardmessprogramme für die jeweiligen Atomkerne zum Einsatz.

#### **4.1.2 Schmelzpunktbestimmung**

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe einer Apparatur nach Dr. Tottoli ohne Korrektur bestimmt.

#### **4.1.3 IR-Spektrometrie**

IR-Spektren wurden auf einem Gerät "Bruker Vertex" oder „Nicolet 6700“ FT-IR-Spektrometer gemessen. Dabei kam die Diamant-ATR-Technik zum Einsatz.

#### **4.1.4 GC-MS-Analysen**

Bei der Analyse flüchtiger Substanzen kam ein Gaschromatograph „GC 2000“ der Firma Thermo Scientific zum Einsatz. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit Hilfe eines Massenspektrometers „Trace 2000“ von Finnigan. Es wurde eine 15 m lange Kapillarsäule "Zebron ZB-1 HT Inferno" der Firma Phenomenex verwendet. Der Innendurchmesser der Säule betrug 0.25 mm. Als stationäre Phase diente quer-

vernetztes Methylsilicon und als Trägergas Helium bei einer Flussrate von 2.0 mL/min. Sämtliche Gaschromatogramme wurden im constant-flow-Modus gemessen. In den meisten Fällen wurde ein Temperaturprogramm verwendet, wobei mit einer Ofentemperatur von 110 °C begonnen wurde. Dann wurde die Temperatur um 10 °C je Minute auf 300 oder 350 °C erhöht und dann für fünf Minuten gehalten.

#### 4.1.5 Massenspektrometrie

Bei hinreichend flüchtigen Substanzen wurde der oben genannte Gaschromatograph und das angeschlossene Massenspektrometer benutzt, um Massenspektren zu erhalten, wobei der EI<sup>+</sup>-Modus verwendet wurde. Außerdem wurden einige Massenspektren von der zentralen Serviceeinrichtung in Marburg gemessen. Dabei kamen bei EI-Messungen ein MAT 95 von Finnigan und für ESI-Messungen ein Finnigan LTQ-FT von Thermo Fischer Scientific zum Einsatz.

## 4.2 Lösungsmittel

Kohlenwasserstoffe und Ether wurden in Umlaufdestillen über geschmolzenen Alkalimetallen getrocknet. Als Indikator diente Benzophenon. Für Diethylether, THF, Pentan, Hexan und Benzol wurde die eutektische Natrium/Kaliumlegierung als Trockenmittel verwendet, während die höhersiedenden Lösungsmittel Toluol, Dioxan, Methylcyclohexan und Dibutylether über geschmolzenem Natrium getrocknet wurden. Nach der Trocknung wurden die Lösungsmittel unter Schutzgas vom Alkalimetall abdestilliert.

Methanol und Ethanol wurden über den entsprechenden *in situ* hergestellten Magnesiumalkoholaten getrocknet und ebenfalls unter Schutzgas abdestilliert.

Dichlormethan, Chloroform, Triethylamin, DMF und DMSO wurden über Calciumhydrid getrocknet. DMF und DMSO wurden im Membranpumpenvakuum bei ca. 10 mbar (DMSO) und 50 mbar (DMF) destilliert, um thermische Zersetzung zu vermeiden. Bei Dichlormethan, Chloroform, Triethylamin erfolgte die Destillation bei Normaldruck.

Einige Lösungsmittel wurden nur sauerstofffrei aber nicht trocken benötigt. Zum Entgasen wurden sie zum Sieden erhitzt und beim Abkühlen ein leichter Strom von Stickstoff durch das Lösungsmittel geleitet, bis das Lösungsmittel Raumtemperatur erreicht hatte. Beim Entgasen von Salzsäure wurde das Azeotrop (ca. 20% HCl verwendet).

## 4.3 Synthesen

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen unter Schutzgas und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte, außer in den angegebenen Fällen, an der Luft.

### 4.3.1 Biphenylmethanthiol (36)

Laut einer Literaturvorschrift<sup>157</sup> wurde aus 0.88 g (36 mmol) Magnesium, 50 mL THF und 3.09 g (8.60 mmol) **34** das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wurde eine Spatelspitze PdCl<sub>2</sub> · dppf und 1.3 g (8.3 mmol) Brombenzol gegeben und das Gemisch für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden etwa 50 mL Wasser zugegeben, das THF abdestilliert, die wässrige Suspension mit etwas Essigsäure angesäuert, das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Zuletzt wurde die organische Phase zur Trockne eingengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum bei 170 °C Kugelrohr-destilliert. Überschüssiges Brombenzol kondensierte außerhalb des Ofens, während das Produkt innerhalb des Ofens kondensierte. Das so erhaltene Zwischenprodukt wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie identifiziert. Es war immer noch stark verunreinigt, und wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 7.60-7.48 (m, 4H, arom. C-H), 7.46-7.36 (m, 4H, arom. C-H), 7.36-7.27 (m, 1H, H-4'), 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.22 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20-1.10 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

Im nächsten Schritt wurde das erhaltene Öl in 50 mL absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, 2 mL Trifluoressigsäure (TFA) zugegeben und die Lösung 90 h lang bei Raumtemperatur

gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Hilfe einer Kugelrohrdestille bei 150 °C im Ölpumpenvakuum destilliert.

**Ausbeute:** 1.08 g (5.39 mmol) eines farblosen Feststoffes, 63% über zwei Stufen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 7.62-7.51 (m, 4H, arom. C-H), 7.48-7.30 (m, 5H, arom. C-H), 3.79 (d, 2H, <sup>3</sup>J=7.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.80 (t, 2H, <sup>3</sup>J=7.6 Hz, SH) ppm.

#### 4.3.2 4-Bromphenylselenol<sup>159,160</sup> (37)

Gemäß einer Literaturvorschrift<sup>128</sup> wurde eine Lösung von 4-Bromphenylmagnesiumbromid in Ether hergestellt. 150 mL dieser Lösung (0.84 mol/L, 126 mmol) wurden zu 9.72 g (123 mmol) grauem Selen gegeben, wobei eine leicht exotherme Reaktion beobachtet werden konnte. Im Laufe der Reaktion löste sich das Selen vollständig auf, wobei sich eine zweiphasige Lösung bildete. Anschließend wurden mit äußerster Vorsicht ca. 100 mL entgaste HCl (20%) zugegeben. Nach dem Ende der heftigen Reaktion wurde unter peinlichstem Luftausschluss die **untere !!!** etherische Phase abgetrennt und anschließend die wässrige Phase mit absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, wobei die organische Phase eine geringere Dichte als die wässrige Phase besaß! Nach der Vereinigung der organischen Phasen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Membranpumpenvakuum bei 13 mbar über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Nach einem kurzen Vorlauf, der bei ca. 40 °C destillierte, wurde bei 102-110 °C das Produkt aufgefangen.

**Ausbeute:** 12.54 g (53.14 mmol) eines farblosen, luftempfindlichen und außerordentlich übelriechenden Feststoffes, 43%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 7.30-7.20 (m, 4H, arom. C-H.), 1.49 (s, 1H, SeH) ppm.

#### 4.3.3 4-(Bromphenylselanyl)triisopropylsilan (38)

Zu einer Suspension von 3.20 g (133 mmol) NaH in 50 mL THF wurden unter peinlichstem Luftausschluss 21.85 g (92.46 mmol) 4-Bromphenylselenol in 70 mL

THF gegeben. Bei der Zugabe erwärmte sich die Reaktionslösung, färbte sich gelb und es trat eine Gasentwicklung auf. Nachdem die Gasentwicklung nachließ, wurden 27.77 g (144.0 mmol) TIPSCI zugegeben, wobei sich die Lösung sofort entfärbte. Nachdem die Lösung für 2 h auf 60 °C erwärmt worden war, wurde sie unter Stickstoff filtriert und zur Trockne eingengt. Der ölige Rückstand wurde in Petrolether aufgenommen und über Kieselguhr filtriert. Zuletzt wurde der Petrolether entfernt und das Rohprodukt durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Das Produkt ging bei 125 °C über.

**Ausbeute:** 28.10 g (71.63 mmol) eines farblosen Öls mit nur schwachem Geruch, 77%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ= 7.50-7.42 (m, 2H, H-3, H-5), 7.32-7.24 (m, 2H, H-2, H-6), 1.35-1.15 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15-0.95 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 138.7 (C-2, C-6), 131.7 (C-3, C-5), 123.8 (C-1), 121.4 (C-4), 18.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>29</sup>Si-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 79 MHz): δ= 28.8 ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ= -2.4 ppm.

**MS (EI):** M/z= 59 (100%), 157 (96%, [*i*Pr<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>), 115 (85%, [HSi/Pr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 73 (73%, [H<sub>2</sub>Si/Pr]<sup>+</sup>), 87 (61%), 392 (10%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>BrSiSi (392.01): berechnet: C 45.92, H 6.42; gefunden: C 45.81, H 6.25.

#### 4.3.4 Bis-(4'-methylbiphenyl)diselenid (40)

Laut einer Literaturvorschrift<sup>157</sup> wurde aus 0.98 g (40 mmol) Magnesium, 20 mL Diethylether und 2.55 g (6.50 mmol) **38** das entsprechende Grignard-Reagenz hergestellt. Zu dieser Grignard-Lösung wurde eine Spatelspitze PdCl<sub>2</sub> · dppf und 1.1 g (6.4 mmol) 4-Bromtoluol gegeben und das Gemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden etwa 50 mL Wasser zugegeben, mit etwas Essigsäure angesäuert, das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die organische Phase eingengt. Zuletzt wurde das Produkt zunächst mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert und dann chromatographisch über Kieselgel mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 100:1 gereinigt.



**Ausbeute:** 28.10 g (71.63 mmol) eines gelben, geruchslosen Feststoffes, 38%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 7.64-7.57 (m, 2H, arom. C-H), 7.43-7.35 (m, 4H, arom), 7.12-7.20 (m, 2H, arom. C-H), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 140.9 (arom. C), 137.4 (arom. C), 137.4 (arom. C), 132.3 (arom. C-H), 129.6 (arom. C), 129.5 (arom. C-H), 127.6 (arom. C-H), 126.8 (arom. C-H), 21.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ= 474.7 ppm.

### 4.3.5 2-Diazoniumphenylcarboxylat

**Vorsicht: Diazoniumsalze sind im trockenem Zustand äußerst schlag-, reibungs- und temperaturempfindlich. Um Detonationen zu vermeiden, sollte das Produkt stets im angefeuchteten Zustand gehandhabt werden. Außerdem sollte die Herstellung der Substanz in Plastikgeräten erfolgen. Bei der Synthese muss die Reaktionslösung ständig gerührt werden, da sich sonst ein grobkristallines Produkt abscheidet, das nicht handhabungssicher ist. Keinesfalls dürfen Glasfritten zum Abfiltrieren der Substanz verwendet werden.**

Für die Synthese wurde keine Schlenktechnik benötigt. Anthranilsäure (3.64 g, 26.5 mmol) wurde in 50 mL THF gelöst und mit zwei Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Anschließend wurde unter Rühren Amylnitrit (3.38 g, 28.9 mmol) zugegeben und die Mischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das Produkt in Form eines braunen Niederschlags aus, der abfiltriert und mit wenig THF gewaschen wird. Das so erhaltene Produkt wurde ohne weitere Charakterisierung sofort weiter verarbeitet. Zur Qualitätskontrolle wurden etwa 100 mg des Produktes auf einem Filterpapier getrocknet. Einwandfreies Produkt detoniert beim Schlagen mit einem langen Spatel oder beim Erhitzen mit lautem Knall.

### 4.3.6 10-Formylanthryl-9-carbonsäureethylester (65)

10-Bromanthryl-9-carbonsäureethylester **64** (4.47 g, 13.6 mmol) wurde in 100 mL Ether gelöst und in einem Dewargefäß, das mit Petrolether/flüssigem Stickstoff gefüllt war, auf eine Innentemperatur von -95 °C abgekühlt. Anschließend wurde n-

BuLi (15 mmol, 6.0 mL einer 2.5 molaren Lösung in Hexan) rasch zugegeben. Im Laufe der nächsten 2 h stieg die Innentemperatur auf -40 °C, wobei die Bildung eines orangefarbenen Niederschlags auftrat. Nach der Zugabe von 3.0 mL DMF stieg die Temperatur rasch auf -30 °C an. Nachdem die Mischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde sie 18 h lang gerührt, anschließend mit 100 mL verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) angesäuert und zweimal mit je 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 4:1 gereinigt. Das so erhaltene fast reine Produkt wurde aus Isopropanol umkristallisiert, wobei das reine Produkt in Form hellgelber Nadeln isoliert wurde.

**Ausbeute:** 2.50 g (8.98 mmol) eines hellgelben Feststoffs, 66%. T<sub>mp</sub>= 159-160 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 11.49 (s, 1H, CHO), 8.88 (md, 2H, <sup>3</sup>J= 8.9 Hz, H-1, H-8), 8.01 (md, 2H, <sup>3</sup>J= 8.4 Hz, H-4, H-5), 7.72-7.56 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7), 4.72 (q, 2H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55 (t, 3H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 193.2 (CHO), 169.0 (CO<sub>2</sub>Et), 135.7 (C-10), 131.0 (C-8a, C-9a), 128.7 (C-3, C-6), 127.3 (C-4a, C-5a), 127.1 (C-9), 126.9 (C-2, C-7), 125.8 (C-4, C-5), 123.8 (C-1, C-8), 62.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 2977 (w, C-H aliph.), 2933 (w, C-H aliph.), 2897 (w, C-H aliph.), 1716 (s, C=O), 1676 (s, C=O), 1443 (m), 1373 (m), 1271 (m), 1208 (s), 1171 (m), 1050 (m), 1024 (m), 823 (m), 762 (s), 740 (s), 716 (m).

**MS (EI):** M/z= 278 (100%, M<sup>+</sup>), 249 (96%, [Ant-CO<sub>2</sub>Et]<sup>+</sup>), 176 (86%), 205 (48%, [Ant-CO]<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (278.09): berechnet: C 77.68, H 5.07; gefunden: C 77.75, H 4.95.

#### 4.3.7 10-(Hydroxymethyl)anthryl-9-carbonsäureethylester (66)

Für die Umsetzung wurde keine Schlenktechnik benötigt. **65** (0.40 g, 1.4 mmol) wurde in 20 mL Ethanol suspendiert. NaBH<sub>4</sub> (0.05 g, 1.3 mmol) wurde zugegeben und das Gemisch für 30 min auf 70 °C erhitzt. Zum Zerstören des überschüssigen NaBH<sub>4</sub> wurden einige mL Aceton zugegeben und die Mischung durch Zugabe wässriger Ascorbinsäure schwach angesäuert. Das Ethanol wurde abdestilliert und

das Produkt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Das Produkt, das nach dem Entfernen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten wird, kann ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt verwendet werden.

**Ausbeute:** 0.40 g (1.4 mmol) eines blassgelben Feststoffs, 100%.  $T_{\text{mp}} = 131\text{-}132\text{ }^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300 MHz):  $\delta = 8.53\text{-}8.46$  (m, 2H, H-1, H-8), 7.99-7.92 (m, 2H, H-4, H-5), 7.62-7.51 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7), 5.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.66 (q, 2H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.51 (t, 3H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 75 MHz):  $\delta = 171.5$  (C=O), 135.5 (C-10), 131.1 (C-9), 131.1 (C-8a, C-9a), 129.1 (C-4a, C-5a), 127.6 127.2 126.4 126.0 (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 63.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 57.0 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 14.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3468 (brd, m, OH), 3087 (w, C-H arom.), 3071 (w, C-H arom.), 3054 (w, C-H arom.), 2981 (w, C-H aliph.), 2933 (w, C-H aliph.), 2897 (w, C-H aliph.), 1715 (m), 1692 (s, C=O), 1445 (m), 1339 (m), 1279 (m), 1213 (s), 1052 (m), 1021 (m), 1000 (m), 979 (s), 824 (m), 760 (s).

**MS (EI):**  $M/z = 205$  (100%,  $[\text{Ant-CO}]^+$ ), 178 (83%,  $\text{Ant}^+$ ), 176 (61%), 280 (49%,  $\text{M}^+$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (280.32): berechnet: C 77.12, H 5.75; gefunden: C 77.02, H 4.69.

#### 4.3.8 10-(Benzoylthiomethyl)anthryl-9-carbonsäureethylester (67)

Triphenylphosphan (1.64 g, 6.25 mmol) wurde in 30 mL THF gelöst, auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam mit Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (1.35 g, 6.68 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 1 h lang bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, wobei das  $\text{PPh}_3$ -DIAD-Addukt als farbloser, feinkristalliner Feststoff ausfiel. Die so erhaltene Suspension wurde in kleinen Portionen zu einer eisgekühlten Lösung von **66** (1.51 g, 5.39 mmol) und Thiobenzoessäure (1.11 g, 8.03 mmol) in 40 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h lang bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und 14 h lang bei RT gerührt. Im Anschluß wurde das THF entfernt und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel über eine dünne Schicht Kieselgel filtriert. Zuletzt wurde das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.86 g (4.64 mmol) eines leuchtendgelben Feststoffes, 74%.  $T_{\text{mp}} = 144\text{-}145\text{ }^\circ\text{C}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 8.37-8.28 (m, 2H, H-1, H-8), 8.07-8.01 (m, 2H, H-4, H-5), 8.01-7.95 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.69-7.52 (m, 5H, H-2, H-3, H-6, H-7, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.48-7.39 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.37 (s, 2H, CH<sub>2</sub>S), 4.70 (q, 2H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.54 (t, 3H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 191.5 (CO<sub>2</sub>-Ph), 169.7 (CO<sub>2</sub>Et), 136.5 (C-10), 133.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.3 (C-9), 129.7 (COS-C), 129.6 (C-8a, C-9a), 128.7 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.9 (C-4a, C-5a), 127.4 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.6 126.6 (C-2, C-3, C-6, C-7), 125.8 (C-4, C-5), 124.3 (C-1, C-8), 61.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>S), 14.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3062 (w, C-H arom.), 2982 (w, C-H aliph.), 2937 (w, C-H aliph.), 2896 (w, C-H aliph.), 1713 (s, (C=O)-OEt), 1655 (s, (C=O)-Ph), 1201 (s), 1168 (s), 1025 (s), 903 (s), 761 (s).

**MS (EI):** M/z= 263 (100%, [EtO<sub>2</sub>C-Ant-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 77 (71%, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 105 (68%, [Ph-CO]<sup>+</sup>), 207 (55%), 400 (33%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S (400.11): berechnet: C 74.98, H 5.03, S 8.01; gefunden: C 75.17, H 5.04, S 7.97.

### 4.3.9 10-(Benzoylthiomethyl)triptycen-9 carbonsäureethylester (68)

Für die Synthese musste keine Schlenktechnik angewendet werden. Trotzdem wurde getrocknetes Dioxan verwendet, um gute Ausbeuten zu erhalten. Gemäß 4.3.5 wurde aus Anthranilsäure (3.64 g, 26.5 mmol) und Amylnitrit (3.38 g, 28.9 mmol) das Diazoniumsalz hergestellt und dieses in 50 mL Dioxan suspendiert. Das Anthracenderivat **67** (1.86 g, 4.64 mmol) wurde in 50 mL Dioxan gelöst und die Lösung auf 75 °C erhitzt. Zur warmen Lösung des Anthracens wurde das Diazoniumsalz in kleinen Portionen (ca. 5 mL) zugegeben und nach jeder Zugabe gewartet, bis die Gasentwicklung nachließ und die Reaktionslösung aufgeklärt war. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Dioxan entfernt und der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert. Das so erhaltene, rohe Produkt wurde mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 3:2 als Laufmittel über Kieselgel chromatographisch gereinigt und anschließend aus Isopropanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.46 g (3.06 mmol) eines farblosen Feststoffes, 66%.  $T_{mp}$  = 214-216 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 8.18-8.11 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.70-8.00 (brd. m, 3H, H-4, H-5, H-11), 7.64 (mt, 1H,  $^3J$  = 7.4 Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.60-7.48 (m, 5H, H-1, H-8, H-14, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.14-7.04 (m, 6H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-12, H-13), 4.77 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.77 (q, 2H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.60 (t, 3H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  = 191.2 (**COS-Ph**), 170.0 (**CO<sub>2</sub>Et**), 144.2 (brd. s), 136.9 (**COS-C**), 133.7 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.8 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.5 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125.4 (C-2, C-3, C-6, C-7, C-12, C-13), 123.7 (C-4, C-5, C-11), 122.7 (brd. s, C-1, C-8, C-14), 61.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 61.1 (C-9), 52.1 (**C-CH<sub>2</sub>S**), 28.6 (C-10), 14.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3067 (w, C-H arom.), 2982 (w, C-H aliph.), 2924 (w, C-H aliph.), 2902 (w, C-H aliph.), 1729 (s, (C=O)-OEt), 1659 (s, (C=O)-Ph), 1453 (s), 1256 (m), 1203 (s), 1180 (m), 1021 (m), 907 (s), 746 (s).

**MS (EI):**  $M/z$  = 265 (100%), 105 (71%,  $[\text{Ph-CO}]^+$ ), 252 (29%), 77 (26%,  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ), 476 (9%,  $M^+$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$  (476.59): berechnet: C 78.12, H 5.08, S 6.73; gefunden: C 78.38, H 5.37, S 6.65.

#### 4.3.10 10-(Mercaptomethyl)triptycen-9-carbonsäureethylester (69)

In 50 mL entgastem Ethanol wurden 1.23 g (30.8 mmol) NaOH gelöst. Nach der Zugabe des Thioesters **68** (1.46 g, 3.06 mmol) wurde das Gemisch für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Um das Gemisch anzusäuern, wurden 2 mL Essigsäure zugegeben und im Anschluss das Ethanol entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, die organische Phase abgetrennt und zur Trockne eingengt. Zur Reinigung wurde der erhaltene Feststoff über Kieselgel säulenfiltriert, wobei PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:2 als Laufmittel diente. Das Produkt, das nach dem Einengen des Laufmittels erhalten wurde, war immer noch leicht verunreinigt, aber rein genug für die weitere Umsetzung.

**Ausbeute:** 0.70 g (1.9 mmol) eines farblosen Feststoffs, 60%.  $T_{mp}$  = 187-190 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.10-7.50 (m, 5H, arom. C-H), 7.42-6.80 (m, 7H, arom. C-H), 4.73 (q, 2H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.18 (d, 2H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{SH}$ ), 2.10 (d, 1H,  $^3J$  = 6.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{SH}$ ), 1.56 (t, 3H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 170.0 (C=O), 125.2, 123.7, 61.3 (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 61.0, 53.1, 23.6 (CH<sub>2</sub>SH), 14.4 (O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3070 (w, C-H arom.), 2980 (w, C-H aliph.), 2937 (w, C-H aliph.), 2566 (w, S-H), 1731 (s, C=O), 1453 (s), 1318 (m), 1256 (m), 1149 (m), 1025 (s), 847 (m), 747 (s).

**MS (EI):** M/z= 265 (100%), 252 (50%), 372 (10%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S (372.48): berechnet: C 77.39, H 5.41, S 8.61; gefunden: C 78.12, H 5.67, S 6.59.

#### 4.3.11 10-(Mercaptomethyl)triptycen-9-carbonsäure (70)

In 60 mL entgastem Wasser wurden 3.02 g (75.5 mmol) NaOH gelöst. Nach der Zugabe von **69** und 30 mL entgastem Ethanol wurde das Gemisch für 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde durch Zugabe von 20 mL entgaster Salzsäure (20%) angesäuert. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert, die organische Phase eingengt und das Rohprodukt aus entgastem Toluol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0.26 g (0.75 mmol) eines farblosen Feststoffes, 68%. T<sub>mp</sub>= 265 °C (Zersetzung).

**<sup>1</sup>H-NMR** (D-6 DMSO, 400 MHz): δ= 8.10-7.60 (m, 5H, H-Trip.), 7.50-7.25 (m, 1H, H-Trip.), 7.25-6.85 (m, 6H, H-Trip.), 4.20 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>SH), 3.40 (t, 1H, <sup>3</sup>J= 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>SH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (D-6 DMSO, 100 MHz): δ= 170.9 (C=O), 124.9 (C-Trip.), 123.5 (C-Trip.), 60.6, 52.7, 22.3 (CH<sub>2</sub>SH) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3063 (w, C-H arom.), 3028 (w, C-H aliph.), 2886 (w, C-H aliph.), 2587 (w, S-H), 1700 (s, C=O), 1454 (s), 1265 (m), 1191 (m), 924 (brd., m), 753 (s).

**MS (ESI):** M/z= 343 (100%, [HS-CH<sub>2</sub>-Trp-CO<sub>2</sub>]).

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S (344.43): berechnet: C 76.72, H 4.68, S 9.31; gefunden: C 76.44, H 4.71, S 9.18.

### 4.3.12 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol (71) und 1-Brom-2-(1-phenylvinyl)benzol (72)<sup>190</sup>

In 150 mL THF wurden 60.09 g (230.1 mmol) 2-Brombenzophenon<sup>189</sup> gelöst und unter Rühren 300 mmol MeMgBr (100 mL einer Lösung in THF, c=3.0 mol/L) zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 4 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit äußerster Vorsicht mit 200 mL verdünnter Schwefelsäure (10%) versetzt und anschließend die organische Phase abgetrennt und zur Trockne eingeeengt, wobei ein Öl erhalten wurde. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase mit dem Öl aus der THF-Phase vereinigt und dann mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung des Produktes wurde die Lösung über Kieselgel säulenfiltriert und zur Trockne eingeeengt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war erkennbar, dass sich ein Gemisch aus dem Alkohol **70** und dem Olefin **71** gebildet hatte. Aus diesem Grund wurde das Gemisch chromatographisch über Kieselgel getrennt. Zunächst wurde dabei unter Verwendung von Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel das Olefin und anschließend mit reinem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> der Alkohol eluiert. Die Gesamtausbeute beträgt 93%.

#### 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol (71)

**Ausbeute:** 17.11 g (61.73 mmol) eines farblosen Öls, 27%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ= 7.86 (dd, 1H, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, arom. C-H), 7.57 (dd, 1H, <sup>3</sup>J= 7.9 Hz, <sup>4</sup>J= 1.3 Hz, arom. C-H), 7.43 (dt, 1H, <sup>3</sup>J= 7.6 Hz, <sup>4</sup>J= 1.3 Hz, arom.-H), 7.38-7.26 (m, 5H, arom. C-H), 7.21 (dt, 1H, <sup>3</sup>J= 7.6 Hz, <sup>4</sup>J= 1.7 Hz, arom. C-H), 3.53 (s, 1H, OH), 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 1-Brom-2-(1-phenylvinyl)benzol (72)

**Ausbeute:** 39.49 g (152.4 mmol) eines farblosen Öls, 66%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ= 7.50 (md, 1H, <sup>3</sup>J= 7.7 Hz, arom. C-H), 7.28-7.14 (m, 7H, arom. C-H), 7.14-7.06 (m, 1H, arom. C-H), 5.75 (d, 1H, <sup>2</sup>J= 1.0 Hz, =CH<sub>2</sub>), 5.17 (d, 1H, <sup>2</sup>J= 0.9 Hz, =CH<sub>2</sub>) ppm.

### 4.3.13 Umwandlung von 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol (71) in 1-Brom-2-(1-phenylvinyl)benzol (72)

Für die Umsetzung war keine Schlenktechnik nötig. In 200 mL Eisessig wurden 56.64 g (205.2 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-1-phenylethanol **71** und 1.0 mL konzentrierte Schwefelsäure gelöst, die Mischung 30 min lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und danach mit 200 mL Wasser versetzt. Das Produkt wurde mit Petrolether extrahiert und die Lösung über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde das reine Produkt erhalten.

**Ausbeute:** 52.97 g (204.4 mmol) eines farblosen Öls, die Ausbeute ist quantitativ.

### 4.3.14 1-Brom-2-(1-phenylethyl)benzol<sup>191</sup> (73)

In einem Hochdruckautoklaven wurden 57.64 g (223.4 mmol) 1-Brom-2-(1-phenylvinyl)benzol **72** in 200 mL Methanol gelöst und unter Verwendung von 0.5 g Palladium auf Aktivkohle (5-10 % Pd, 53 % Wassergehalt) bei 50 bar hydriert. Dabei wurde die Lösung stark gerührt. Nach 4 h wurde der Druck durch Ablassen von Wasserstoff auf 10 bar erniedrigt und dieser Druck für 80 h beibehalten. Im Anschluss wurde der Autoklav entspannt und geöffnet. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert und das Methanol entfernt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in Petrolether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, der Petrolether entfernt, und das verbliebene Öl im Ölpumpenvakuum bei 110 °C destilliert.

**Ausbeute:** 56.32 g (215.7 mmol) eines farblosen Öls, 97%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 7.65-7.60 (m, 1H, arom. C-H), 7.40-7.25 (m, 7H, arom. C-H), 7.16-7.09 (m, 1H, arom. C-H), 4.73 (q, 1H, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.70 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, CHCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 145.3 (arom. C), 144.9 (arom. C), 132.9 (arom. C-H), 128.8 (arom. C-H), 128.3 (arom. C-H), 127.8 (arom. C-H), 127.6 (arom. C-H), 127.5 (arom. C-H), 126.1 (arom. C-H), 124.7 (arom. C), 43.5 (CHCH<sub>3</sub>), 21.3 (CHCH<sub>3</sub>) ppm.



### 4.3.15 (4-Pyridyl)(2-(1-phenylethyl)phenyl)methanon (74)

In 10 mL Ether wurden 0.40 g (16 mmol) Magnesium suspendiert und 2.28 g (8.73 mmol) 1-Brom-2-(1-phenylethyl)benzol **73** zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0.1 mL 1,2-Dibromethan und leichtem Erwärmen gestartet und das Gemisch für 1h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Lösung vom überschüssigen Magnesium dekantiert und mit weiteren 10 mL Ether nachgespült. Zur Lösung des Grignard-Reagenzes wurde langsam eine Lösung von 1.13 g (10.9 mmol) 4-Cyanopyridin in 15 mL Ether gegeben und das Gemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Gemisch wurden anschließend 60 mL verdünnte Schwefelsäure (20 %) gegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, durch Zugabe von festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalisch gemacht und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach dem Entfernen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde das rohe Produkt durch Destillation im Ölpumpenvakuum bei 150 °C gereinigt.

**Ausbeute:** 1.35 g (4.70 mmol) eines farblosen Feststoffes, 54%. T<sub>mp</sub>= 98-99 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.63-8.58 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 7.44-7.36 (m, 2H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.33-7.28 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 7.21-7.15 (m, 1H, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.12-7.07 (m, 1H, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.07-7.01 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00-6.92 (m, 3H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.46 (q, 1H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.54 (d, 3H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, CHCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 197.7 (C=O), 150.4 (app. d, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 145.7 (1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 145.3 (1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.6 (1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 137.3 (2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.0 (4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.2; 128.2, (3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.9 (6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.1 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.4 (5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 122.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 40.2 (CHCH<sub>3</sub>), 21.8 (CHCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3048 (w, C-H arom.), 3026 (w, C-H arom.), 2978 (w, C-H aliph.), 2964 (w, C-H aliph.), 2929 (w, C-H aliph.), 2872 (w, C-H aliph.), 1667 (s, C=O), 1554 (m), 1406 (m), 1322 (m), 1288 (m), 1271 (m), 1246 (m), 1208 (m), 1057 (m), 1026 (m), 940 (m), 852 (m), 772 (m), 741 (s), 709 (s), 700 (s).

**MS (ESI):** M/z= 288 (100%, HM<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO (287.36): berechnet: C 83.59, H 5.96, N 4.87; gefunden: C 83.50, H 6.07, S 4.74.

### 4.3.16 4-(10-Methylantracen-9-yl)pyridin (75)

Die Reaktion erforderte keine Schlenkbedingungen. Keton **74** (0.73 g, 2.5 mmol) wurde in einem Gemisch aus 10 mL Eisessig und 5 mL Bromwasserstoffsäure (48%) gelöst. Das Gemisch wurde für 90 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde wässrige Natronlauge (20%) zugegeben, bis eine alkalische Lösung vorlag, aus der das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das rohe Produkt aus Isopropanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0.66 g (2.5 mmol) eines hellgelben Feststoffes, quantitative Ausbeute.  
T<sub>mp</sub>= 191-193 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.76-8.70 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 8.30-8.25 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.9 Hz, H-4, H-5), 7.49-7.39 (m, 4H, H-1, H-8, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 7.31-7.25 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7), 3.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 149.9 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 148.0 (1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 132.3, 131.3, 129.6, 129.1, 126.7, 126.7, 125.4, 125.2, 124.9 (C-4, C-5), 14.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3079 (w, C-H arom.), 3063 (w, C-H arom.), 3035 (w, C-H arom.), 1589 (m), 1536 (m), 1442 (m), 1405 (m), 1384 (m), 1368 (m), 1211 (m), 1064 (m), 1012 (m), 989 (m), 851 (m), 843 (m), 804 (m), 752 (s), 745 (s), 669 (m).

**MS (EI):** M/z= 269 (100%, M<sup>+</sup>), 254 (27%).

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N (269.34): berechnet: C 89.19, H 5.61, N 5.20 gefunden: C 89.35, H 5.85, N 5.16.

### 4.3.17 (4-Bromphenyl)(2-(1-phenylethyl)phenyl)methanon (77)

In 10 mL Ether wurden 4.04 g (166 mmol) Magnesium suspendiert. 1-Brom-2-(1-phenylethyl)benzol **73** (30.26 g, 115.9 mmol) wurde in 140 mL Ether gelöst. Einige mL dieser Lösung sowie 0.1 mL 1,2-Dibromethan wurden zum Magnesium gegeben und die Mischung leicht erwärmt, um die Reaktion zu starten. Erst danach wurde die restliche Lösung des Halogenids langsam zugegeben und das Gemisch für 1h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die erhaltene Lösung des

Grignard-Reagenzes langsam zu einer Suspension von 4-Brombenzonitril (24.24 g, 133.2 mmol) in 100 mL Ether gegeben. Die deutlich exotherme Reaktion sprang nach einer kurzen Induktionsperiode an. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde das Gemisch für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend mit 250 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Der Ether wurde abdestilliert und 250 mL H<sub>2</sub>O zugegeben. Überschüssiges Brombenzonitril wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Insgesamt wurden etwa 250 mL Wasser abdestilliert. Im Anschluss wurde das Produkt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Bicarbonatlösung entsäuert, eingeeengt und das rohe Produkt durch Destillation im Ölpumpenvakuum bei 160 °C gereinigt.

**Ausbeute:** 36.75 g (100.6 mmol) eines gelblichen Öls, das zu einem fast farblosen Feststoff erstarrte, 86%. T<sub>mp</sub>= 73-74 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 7.62-7.53 (m, 4H, Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.52-7.43 (m, 2H, H-9, H-11), 7.32-7.26 (m, 1H, H-10), 7.26-7.18 (m, 3H, H-8, H-15), 7.17-7.09 (m, 3H, H-14, H-16), 4.50 (q, 1H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, CH), 1.66 (d, 3H, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 197.7 (C=O), 145.3, 145.1, 138.3, 136.3, 131.5, 131.5, 130.3, 128.4, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 126.0, 125.3, 40.4 ((CHOH)CH<sub>3</sub>), 21.8 ((CHOH)CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3084 (w, C-H arom.), 3058 (w, C-H arom.), 3027 (w, C-H arom.), 2961 (w, C-H aliph.), 2982 (w, C-H aliph.), 2871 (w, C-H aliph.), 1653 (s, C=O), 1580 (s), 1494 (m), 1479 (m), 1397 (m), 1286 (m), 1271 (m), 1246 (m), 1151 (m), 1064 (m), 1010 (m), 927 (s), 849 (m), 740 (s), 717 (s), 698 (s).

**MS (EI):** M/z (%) = 270 (100%), 287 (99%, [Ph-CO-Ph-(CHCH<sub>3</sub>)-Ph]<sup>+</sup>), 165 (75%), 348 (26%), 364 (14%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>BrO (365.26): berechnet: C 69.05, H 4.69; gefunden: C 68.85, H 4.61.

#### 4.3.18 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen (78)

Die Reaktion erforderte keine Schlenkbedingungen. Keton **77** (31.37 g, 86.17 mmol) wurde in einem Gemisch aus 200 mL Eisessig und 150 mL Bromwasserstoffsäure (48%) suspendiert. Das Gemisch wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei

das Edukt zunächst flüssig vorlag. Nach etwa 48 h erstarrte das im Säuregemisch emulgierte, gelbe Öl zu einem gelben Feststoff. Nach weiteren 72 h Erhitzen unter Rückfluss wurde 650 mL Wasser zugegeben, das rohe Produkt abfiltriert, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, die organische Phase mit gesättigter Bicarbonatlösung entsäuert und eingengt. Zuletzt wurde das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert.

**Ausbeute:** 27.15 g (78.46 mmol) eines gelben, grobkristallinen Feststoffs, 91%.  
T<sub>mp</sub>= 160-161 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.38 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.9 Hz, H-4, H-5) 7.76-7.70 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.8 Hz, H-1, H-8), 7.56-7.50 (m, 2H, H-2, H-7), 7.41-7.35 (m, 2H, H-3, H-6), 7.33-7.28 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 3.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 138.3 (1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 134.1 (C-9), 133.2 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 131.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 130.6 (C-10), 129.8 129.7 (C-4a, C-5a, C-8a, C-9a), 127.2 (C-1, C-8), 125.1 125.0 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124.8 (C-4, C-5), 121.6 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 14.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3079 (w, C-H arom.), 3043 (w, C-H arom.), 2932 (w, C-H aliph.), 1622 (w), 1493 (w), 1481 (w), 1441 (w), 1388 (s), 1191 (w), 1175 (m), 1096 (m), 1071 (m), 1011 (m), 920 (m), 851 (m), 813 (m), 750 (s), 718 (m), 683 (m).

**MS (EI):** M/z= 346 (100%, M<sup>+</sup>), 252 (74%), 126 (73%), 265 (53%), 131 (45%).

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Br (347,25): berechnet: C 72.64, H 4.35; gefunden: C 72.71, H 4.27.

#### 4.3.19 9-(4-Bromphenyl)-10-(brommethyl)anthracen (79)

In 250 mL entgastes CCl<sub>4</sub> wurden 19.18 g (53.23 mmol) 9-(4-Bromphenyl)-10-methylantracen **78**, 10.17 g *N*-Bromsuccinimid (57.14 mmol) und eine Spatelspitze AIBN gegeben. Das Gemisch wurde für 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Zur Reinigung wurde der erhaltene Feststoff über Kieselgel säulenfiltriert, wobei CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel diente. Das Produkt, das nach dem Einengen des Laufmittels erhalten wurde, enthielt gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum signifikante Mengen **78**, war aber rein genug für die weitere Umsetzung.

**Ausbeute:** 22.52 g eines gelben Feststoffs. Die Ausbeute war praktisch quantitativ, wobei das Produkt jedoch verunreinigt war.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 8.41-8.34 (m, 2H, H-1, H-8), 7.76-7.69 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.69-7.61 (m, 4H, H-2, H-4, H-5, H-7), 7.44-7.35 (m, 2H, H-3, H-6), 7.32-7.24 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 5.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 4.3.20 S-(10-(4-Bromphenyl)anthryl-9-yl)methylthiobenzoat (80)

Das Bromid **79** (12.08 g) wurde zusammen mit 7.10 g (51.4 mmol) Thiobenzoessäure und 4.52 g (26.4 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 200 mL wasserfreiem DMF gelöst und die Mischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das DMF entfernt und je 200 mL einer gesättigten Bicarbonatlösung und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit H<sub>2</sub>O gewaschen und zur Trockne eingeeengt. Zur Aufreinigung wurde das Produkt zunächst säulenchromatographisch über Kieselgel mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 5:1 vom Bromphenylmethylantracen **78** getrennt. Zuletzt wurde das so erhaltene, fast reine Produkt aus Acetonitril umkristallisiert.

**Ausbeute:** 8.22 g (17.0 mmol) eines gelben Feststoffes, 60% über zwei Stufen. T<sub>mp</sub>= 188-190 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.9 Hz, H-4, H-5), 8.06-8.00 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.76-7.70 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.66 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.8 Hz, H-1, H-8), 7.62-7.54 (m, 3H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50-7.42 (m, 2H, H-2, H-7), 7.42-7.36 (m, 2H, H-3, H-6), 7.32-7.26 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 5.44 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 191.8 (C=O), 137.8, 136.8, 136.6, 133.6, 132.9, 131.6, 130.0, 129.8, 128.7, 127.7, 127.5, 127.4, 126.3, 125.3, 124.1, 121.8, 26.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3081 (w, C-H arom.), 3062 (w, C-H arom.), 3032 (w, C-H arom.), 1651 (s, C=O), 1580 (m), 1443 (m), 1382 (m), 1197 (m), 1172 (m), 1069 (m), 1010 (m), 911 (s), 837 (m), 768 (s), 719 (m), 686 (s).

**MS (EI):** M/z= 347 (100%, [Br-Ph-Ant-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 77 (67%, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 105 (64%, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup>), 265 (56%), 484 (15%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>BrOS (483,42): berechnet: C 69.57, H 3.96, S 6.63; gefunden: C 69.69, H 4.07, S 6.73.

#### 4.3.21 S-(10-(4-Bromphenyl)triptycen-9-yl)methylthiobenzoat (81)

Gemäß 4.3.5 wurde aus 7.32 g (53.4 mmol) Anthranilsäure, 6.97 g (59.5 mmol) Amylnitrit, einem Tropfen TFA und 50 mL THF das Diazoniumsalz hergestellt, das in 30 mL Dioxan suspendiert wurde. Das Anthracenderivat **80** (6.37 g, 13.2 mmol) wurde in 200 mL Dioxan gelöst und die Lösung auf 75 °C erhitzt. Zur warmen Lösung des Anthracens wurde das Diazoniumsalz in kleinen Portionen (ca. 3 mL) zugegeben und nach jeder Zugabe gewartet, bis die Gasentwicklung nachließ und die Reaktionslösung aufgeklärt war. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch für 5 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, danach das Dioxan entfernt und der teerartige Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert. Das so erhaltene, rohe Produkt wurde mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 2:1 als Laufmittel über Kieselgel chromatographisch gereinigt und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert.

**Ausbeute:** 4.72 g (8.44 mmol) eines farblosen Feststoffs, 64%. T<sub>mp</sub>= 244-246 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.06 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 7.5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.95-7.88 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.74-7.68 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.52 (t, 1H, <sup>3</sup>J= 7.4 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.51-7.40 (brd. m, 3H, H-4, H-5, H-11), 7.43-7.36 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.40-6.95 (brd. m, 3H, H-1, H-8, H-14), 6.94 (dd, 3H, <sup>3</sup>J= 7.4 Hz, 3H, H-3, H-6, H-12), 6.86 (dd, 3H, <sup>3</sup>J= 7.4 Hz, H-2, H-7, H-13), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 191.3 (C=O), 137.0 (1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.4, (1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 133.8 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 131.7 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 128.8 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.1 (H-3, H-6, H-12, H-2, H-7, H-13), 124.2 (brd., H-1, H-8, H-14), 122.8 (brd., H-4, H-5, H-11), 121.5 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 59.3 (C-10), 52.3 (C-9), 28.8 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3066, (w, C-H arom.), 3031 (w, C-H arom.), 2932 (w, C-H aliph.), 1659 (s, C=O), 1449 (m), 1432 (m), 1211 (m), 909 (s), 821 (m), 773 (m), 748 (s), 735 (m), 730 (m), 697 (s), 688 (s).

**MS (EI):** M/z= 265 (100%), 105 (73%, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup>), 407 (53%), 422 (26%, [Br-Ph-Trp-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) 77 (41%, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 265 (56%), 560 (1%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>BrOS (559.51): berechnet: C 72.99, H 4.14, S 5.73; gefunden: C 72.74, H 4.07, S 5.65.

#### 4.3.22 (10-(4-Bromphenyl)triptycen-9-yl)methanthiol (82)

Der Thioester **81** (9.51 g, 17.0 mmol) wurde in 200 mL Ethanol und 20 mL entgaster Natronlauge (c= 6 mol/L) suspendiert und das Gemisch für 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von entgaster Salzsäure (20%) angesäuert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Danach wurde der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert. Weil das Produkt danach noch etwas Benzoesäure enthielt, wurde die Lösung des Produktes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und eingeeengt. Auf diese Weise konnte ein Produkt erhalten werden, das für die weitere Umsetzung rein genug war.

**Ausbeute:** 7.68 g (16.9 mmol) eines farblosen Feststoffes, 99%. T<sub>mp</sub>= 288-289 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.01-7.95 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.95-7.81 (brd. m, 2H, H-Tryp.), 7.81-7.75 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.60-7.37 (brd. m, 1H, H-Tryp), 7.37-6.87 (brd. m, 9H, H-Tryp), 4.22 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 6.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.16 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 6.0 Hz, SH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 135.3 (*1*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 133.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 131.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 124.9, 125.5-123.0 (brd.), 121.4 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 59.2 (C-10), 53.3 (C-9), 23.7 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3058, (w, C-H arom.), 3028 (w, C-H arom.), 2935 (w, C-H aliph.), 2559 (w, SH), 1492 (m), 1454 (s), 1440 (m), 1265 (m), 1080 (m), 1011 (m), 929 (m), 821 (m), 744 (s), 714 (m).

**MS (EI):** M/z= 265 (100%), 407 (51%), 328 (38%) 77 (41%, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 162 (31%), 454 (6%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>BrS (455.41): berechnet: C 71.21, H 4.21, S 7.04; gefunden: C 69.41, H 4.08, S 6.91.

### 4.3.23 ((4-Bromphenyl)triptycenyl)methylthiotriisopropylsilan (83)

In 200 mL THF wurden 7.68 g (16.9 mmol) des Thiols **82** gelöst und unter Rühren mit 2.25 g (107 mmol) NaH versetzt. Nach 5 min wurden 5.56 g (28.8 mmol) Triisopropylchlorosilan zugegeben und die Lösung für 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden vorsichtig 20 mL Eisessig zugegeben und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zur Aufreinigung wurde der Rückstand in je 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gelöst, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, zur Trockne eingeeingt und der erhaltene Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert.

**Ausbeute:** 8.45 g (14.3 mmol) eines gräulichen Feststoffes, 82%. T<sub>mp</sub>= 269 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.35-8.15 (brd. m, 2H, H-Tryp), 8.04-7.94 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.83-7.73 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 7.52 (brd. s, 1H, Tryp), 7.33-6.87 (m, 9H, Tryp), 4.17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.48 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47-1.24 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 147.6 (brd), 144.6 (brd), 135.6 (*1*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 133.6 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 131.6 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 125.0-123.6 (brd. m), 121.3 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br), 59.2 (C-9), 52.9 (C-10), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 18.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3062, (w, C-H arom.), 2943 (m, C-H aliph.), 2887 (w, C-H aliph.), 2863 (m, C-H aliph.), 1452 (s), 1008 (m), 934 (m), 883 (m), 829 (m), 749 (s), 738 (s), 729 (s), 717 (m), 675 (m).

**MS (EI):** M/z= 265 (100%), 398 (56%), 612 (2%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>BrSSi (611.75): berechnet: C 70.68, H 6.43, S 5.24; gefunden: C 70.86, H 6.35, S 5.35.

### 4.3.24 ((4-Pyridylphenyl)triptycenyl)methylthio-triisopropylsilan (84)

Unter Schutzgas wurden zu 30 mL THF 1.00 g (41.1 mmol) Magnesium, 3.02 g (4.94 mmol) des Bromids **83** sowie 0.5 mL Bromethan (0.7 g, 7 mmol) gegeben und die Mischung für 14 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. In 20 ml THF wurden 3.09 g



(24.1 mmol) 4-Brompyridin und 0.18 g (0.25 mmol) PdCl<sub>2</sub> · dppf gelöst und mit Hilfe einer Spritze die Lösung des Grignard-Reagenzes zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wurden 150 mL Wasser zur Lösung gegeben, das Präzipitat abfiltriert und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Die organische Lösung wurde mit Wasser, das einige Spatelspitzen Ammoniumchlorid enthielt, gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt zunächst über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wurden zunächst unter Verwendung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel unpolare Verunreinigungen eluiert. Das Produkt wurde mit einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat 4:1 eluiert. Zuletzt wurde das Laufmittel entfernt und das Produkt aus Isopropanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.96 g (3.22 mmol) eines farblosen Feststoffes, 65%. T<sub>mp</sub>= 267 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ= 8.74-8.68 (m, 2H, *m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 8.68-8.55 (brd. m, 2H, H-1, H-8), 8.12-8.03 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.69 (brd. s, 1H, H-14), 7.51-7.44 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.44-6.77 (m, 9H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-11, H-12, H-13), 7.26-7.22 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N), 4.41 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.33 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33-1.21 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz): δ= 150.9 (*m*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 147.1 (1-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 137.7, 136.9, 132.8, 126.9, 125.2-124.0 (brd., Trip.-C), 121.3 (*o*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 59.9 (C-10), 53.5 (C-9), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 18.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3059, (w, C-H arom.), 3030, (w, C-H arom.), 2962 (w, C-H aliph.), 2942 (m, C-H aliph.), 2926 (w, C-H aliph.), 2889 (w, C-H aliph.), 2863 (m, C-H aliph.), 1594 (m), 1451 (s), 993 (m), 878 (m), 812 (s), 748 (s), 678 (s).

**MS (EI):** M/z= 265 (100%), 398 (66%), 405 (57%), 609 (6%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>41</sub>H<sub>43</sub>NSSi (609.94): berechnet: C 80.74, H 7.11, N 2.30, S 5.26; gefunden: C 80.46, H 7.28, N 2.11, S 5.29.

#### 4.3.25 ((4-Pyridylphenyl)tritycenyl)methanthiol (85)

In einem Gemisch aus 200 mL Methanol und 20 mL entgaster Salzsäure (20%) wurden 1.62 g (2.66 mmol) des Silathioethers **84** suspendiert und das Gemisch für 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 0.8 L H<sub>2</sub>O

zugegeben, die Lösung mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung entsäuert und das Produkt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes zur Trockne wurde der erhaltene Feststoff in eine Soxhlet-Hülse gefüllt und unter striktem Luftausschluss kontinuierlich für etwa 16 h mit 200 mL Acetonitril extrahiert. Nach dem Abkühlen der Suspension im Sumpfkolben wurde das Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.00 g (2.20 mmol) eines farblosen Feststoffes, in Lösung, besonders in der Wärme deutlich luftempfindlich, 83%.  $T_{\text{mp}} = > 330 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta =$  8.79-8.73 (m, 2H, *m*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 8.27-8.20 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.00-7.92 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.00-7.80 (brd. m, 2H, H-1, H-8), 7.76-7.66 (m, 2H, *o*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 7.66-7.43 (brd. m, 1H, H-14), 7.43-6.92 (m, 9H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-7, H-11, H-12, H-13), 4.25 (d, 2H,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (t, 1H,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , **SH**) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta =$  150.5 (*m*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 147.6 (1- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 137.5, 136.8, 132.6, 126.9, 124.9, 121.5, 59.5 (C-10), 53.4 (C-9), 23.8 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3059, (w, C-H arom.), 3028, (w, C-H arom.), 2998 (w, C-H aliph.), 1596 (m), 1538 (m), 1454 (s), 1415 (m), 1399 (m), 848 (m), 812 (m), 760 (s), 744 (s), 739 (s), 674 (m).

**MS (ESI<sup>+</sup>):**  $M/z = 454.7$  (100%,  $\text{HM}^+$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{NS}$  (453.60): berechnet: C 84.73, H 5.11, N 3.09, S 7.07; gefunden: C 84.93, H 5.24, N 3.04, S 6.95.

#### 4.3.26 Hexadecanselenol (86)<sup>210</sup>

Zu einer Suspension von 0.7 g (19 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde langsam eine Lösung eines Gemisches aus Bis-hexadecyldiselenid und -triselenid (11 g, 18 mmol) in 100 mL Ether zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 2 h zum Sieden erhitzt und danach abgekühlt. Zur Hydrolyse des Reaktionsgemisches wurden unter striktem Luftausschluss 100 mL entgaste Salzsäure (20%) zugegeben. Das Gemisch wurde unter Schutzgas mit 100 mL absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Zuletzt wurde das erhaltene Produkt im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Dabei wurde das Produkt als farbloses, merklich luftempfindliches

Öl erhalten, das knapp unterhalb der Raumtemperatur zu einem farblosen Feststoff erstarrt.

**Ausbeute:** 9.8 g (32 mmol, 89%)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 2.51 (q, 2H, <sup>3</sup>J= 7.1 Hz, 1-CH<sub>2</sub>), 1.68-1.57 (m, 2H, 2-CH<sub>2</sub>), 1.35-1.12 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 0.81 (t, 3H, <sup>3</sup>J= 6.7 Hz, -CH<sub>3</sub>), -0.76 (t, 1H, <sup>3</sup>J= 6.8 Hz, SeH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 34.0, 31.9, 29.7, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 22.7, 17.7, 14.1 ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz):** δ= -13.9 (md, <sup>1</sup>J= 44.4 Hz) ppm.

**MS (EI):** M/z= 41 (100%), 55 (60%), 69 (24%), 306 (2%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>Se (305.40): berechnet: C 62.92, H 11.22; gefunden: C 62.88, H 11.17.

#### 4.3.27 1-Adamantanselenol (87)

In 400 mL absolutem Ether wurden 17.89 g (726.2 mmol) feine Magnesiumspäne suspendiert und 10.78 g (50.11 mmol) 1-Bromadamantan sowie 0.2 mL 1,2-Dibromethan zugegeben. Anschließend wurde der Ansatz für 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei keinesfalls gerührt werden durfte. Im Anschluß wurde die Lösung des Grignard-Reagenzes mit Hilfe einer Spritze vom restlichen Magnesium abgetrennt und zu 4.69 g (59.4 mmol) grauem Selen gegeben, wobei zunächst keine deutliche Reaktion eintrat. Erst nach der Zugabe von 100 mL THF wurde eine deutlich exotherme Reaktion sichtbar. Die Mischung wurde für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit ca. 150 mL Wasser versetzt und 1 h lang an der Luft gerührt. Danach wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und erneut eingengt. Das rohe Produkt wurde mit Hilfe der Gradientensublimation im Hochvakuum bei 200 °C gereinigt, wobei zunächst ein gelboranger Feststoff erhalten wurde, der mit Hilfe der <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie als ein Gemisch aus Di- und Triselenid identifiziert wurde.

Zur Darstellung des Selenols wurde das Zwischenprodukt in 20 mL absolutem THF gelöst, mit einer Spatelspitze LiAlH<sub>4</sub> versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Aufarbeitung wurde die Lösung zunächst mit 40 mL entgaster Salzsäure (20%) angesäuert und das Produkt 2 x mit 20 mL absolutem CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Zuletzt wurde der Extrakt zu Trockne eingengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert, wobei das Produkt als farbloses, wenig luftempfindliches Öl erhalten wurde.

**Ausbeute:** 2.26 g (10.5 mmol) eines farblosen Öls, 21%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ= 2.11 (d, 6H, <sup>3</sup>J= 3.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.98 (ms, 3H, CH), 1.72-1.67 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.05 (s, 1H, SeH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 48.6 (CH<sub>2</sub>), 43.8 (CSeH), 35.8 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz): δ= 269.6 (d, <sup>1</sup>J= 46.0 Hz) ppm.

**MS (EI):** M/z= 135 (100%, Ada<sup>+</sup>), 216 (1%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Se (215.19): berechnet: C, 55.81, H, 7.49; gefunden: C 54.96, H 7.30.

#### 4.3.28 9-Anthrylmethylselenocyanat (88)

9-Chlormethylantracen (7.11 g, 31.5 mmol) wurde in 120 mL abs. DMF gelöst und unter externer Kühlung mit Eis 5.19 g (36.0 mmol) Kaliumselenocyanat zugegeben. Nachdem die Lösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das DMF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, die Phasen getrennt und die organische Phase eingengt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in heißem CHCl<sub>3</sub> gelöst und die Lösung über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert. Zuletzt wurde das Produkt aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert.

**Ausbeute:** 6.22 g (21.0 mmol) eines gelben Feststoffs, 67%. T<sub>mp</sub>= 157 °C (dec.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ= 8.50 (s, 1H, H-10), 8.25 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.8 Hz, H-4, H-5), 8.05 (d, 2H, <sup>3</sup>J= 8.5 Hz, H-1, H-8), 7.70-7.86 (m, 2H, H-3, H-6), 7.57-7.49 (m, 2H, H-2, H-7), 5.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ= 131.4 (arom. **C**), 129.9 (arom. **C**), 129.6 (arom. **C**), 129.6 (arom. **C-H**), 127.3 (arom. **C-H**), 125.5 (arom. **C-H**), 123.0 (arom. **C-H**), 102.2 (SeCN), 26.7 (**CH**<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz): δ= 227.5 ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NSe (296.23): berechnet: C 64.87, H 3.74, N 4.73; gefunden: C 64.69, H 3.58, N 4.65.

#### 4.3.29 9-Triptycenylmethylselenocyanat (89)

Gemäß 4.3.5 wurde aus 5.31 g (38.7 mmol) Anthranilsäure, 6.97 g (46.6 mmol) Amylnitrit, 5 Tropfen TFA und 40 mL THF das Diazoniumsalz hergestellt, das anschließend in 60 mL Dioxan suspendiert wurde. Das Anthracenderivat **91** (3.16 g, 10.6 mmol) wurde in 60 mL Dioxan gelöst und die Lösung auf 75 °C erhitzt. Zur warmen Lösung des Anthracens wurde das Diazoniumsalz in kleinen Portionen (ca. 3 mL) zugegeben und nach jeder Zugabe gewartet, bis die Gasentwicklung nachließ und die Reaktionslösung aufgeklärt war. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch für 1 h bei 75 °C gerührt, anschließend das Dioxan entfernt und der teerartige Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel über eine dünne Schicht Kieselgel säulenfiltriert. Das so erhaltene, rohe Produkt wurde mit PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 4:1 als Laufmittel über Kieselgel chromatographisch gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 2.24 g (6.02 mmol) eines hellgelben Feststoffs, 57%. T<sub>mp</sub>= 183-184 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ= 7.55-7.33 (m, 6H, H-1, H-4, H-5, H-8, H-11, H-14), 7.18-7.00 (m, 6H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-12, H-13), 5.41 (s, 1H, H-10), 4.80 (s, 2H, **CH**<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 125.9 (arom. **C-H**), 125.2 (arom. **C-H**), 124.1 (arom. **C-H**), 103.1 (SeCN), 54.0 (C-Trp), 53.1 (C-Trp), 29.5 (**CH**<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz): δ= 169.7 ppm.

**MS (EI):** M/z= 267 (100%, [TrpCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 252 (87%, Trp<sup>+</sup>), 346 (40%, [Trp-CHSe]<sup>+</sup>), 373 (25%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NSe (372.32): berechnet: C 70.97, H 4.06, N 3.76; gefunden: C 70.77, H 3.89, N 3.72.

### 4.3.30 Bis-(triptycenylmethyl)diselenid (90)

Für die Umsetzung wurde keine Schlenktechnik benötigt. In 200 mL Ethanol wurden 2.70 g (7.25 mmol) 9-Triptycenylmethylselenocyanat **89** und 0.80 g (21 mmol) Natriumborhydrid gelöst und die Lösung für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Ethanol entfernt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Salzsäure (20%) gelöst. Nach der Trennung der Phasen wurde die Dichlormethanphase zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0.79 g (1.1 mmol) eines gelben Feststoffs, 31%. T<sub>mp</sub>= 184-185 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ= 8.10-7.60 (s, 3H, H-Trip.), 7.58-7.40 (m, 3H, H-Trip.), 7.23-7.03 (m, 3H, H-Trip.), 5.46 (s, 1H, H-10), 5.07 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 146.5 (brd. s, arom. C), 125.4 (arom. C-H), 124.9 (arom. C-H), 123.7(arom. C-H), 55.1 (C-Trp), 54.2 (C-Trp), 32.8 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz): δ= 338.1 ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>Se<sub>2</sub> (692.61): berechnet: C 72.83, H 4.37; gefunden: C 70.72, H 4.11.

### 4.3.31 9-Triptycenylmethylselenoacetat (91)

Ein etwa Erbsen-großes Stück Natrium wurde fein zerkleinert und zusammen mit 10 mL THF, 0.20 g (0.29 mmol) Bis-(triptycenylmethyl)diselenid **90** sowie einer Spatelspitze Benzophenon unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis sich die Lösung nach ca. 2 h violett färbte. Mit Hilfe einer Spritze wurde die Lösung an der Luft zu etwa 1 mL Acetylchlorid gegeben, wobei sie sich augenblicklich entfärbte. Durch Zugabe von gesättigter NaHCO<sub>3</sub> wurde die Lösung entsäuert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde entfernt, der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gradient ab 5:1 chromatographiert und das so erhaltene Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

**Anmerkung:** Zu langes Erhitzen der Reaktionslösung führt unter Spaltung der Kohlenstoff-Selen-Bindung zur weiteren Reduktion des Selenolats, so dass Methyltriptycen als Produkt erhalten wird.

**Ausbeute:** 0.11 g (2.8 mmol) eines farblosen Feststoffs, 49%.  $T_{mp}$  = 315-317 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.45-7.33 (m, 6H, H-1, H-4, H-5, H-8, H-11, H-14), 7.08-6.96 (m, 6H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-12, H-13), 5.37 (s, 1H, H-10), 4.50 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62 MHz):  $\delta$  = 197.9 (C=O), 125.3 (arom. **C-H**), 124.8 (arom. **C-H**), 123.5 (arom. **C-H**), 54.3 (C-9), 53.2 (C-10), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{77}\text{Se-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 57 MHz):  $\delta$  = 524.1 ppm.

**MS (EI):**  $M/z$  = 265 (100%), 346 (40%,  $[\text{Trp-CHSe}]^+$ ), 390 (11%,  $M^+$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OSe}$  (389.35): berechnet: C 70.95, H 4.66; gefunden: C 70.90, H 4.54.

### 4.3.32 Tricyclohexylsilylselenol (92)

Unter Schutzgas wurden 40.35 g (144.9 mmol) Tricyclohexylsilan<sup>211,212</sup> und 11.00 g (139.3 mmol) graues Selen auf 250 °C erhitzt, wobei sich das Selen zu einer schwarzen Schmelze verflüssigte, die sich zunächst nicht mit dem Silan mischte. Das Silan färbte sich allmählich rot und im Kühler schied sich rotes Selen ab. Nach ca. 1 h hatte sich eine homogen erscheinende, schwarze Lösung gebildet, die nach weiteren 3 h klar und gelb wurde. Anschließend wurde das gebildete Produkt bei 160 °C im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat unter Luftausschluss in 150 mL siedendem, absolutem n-Hexan gelöst und die Lösung zum Auskristallisieren im Gefrierschrank auf -20 °C abgekühlt. In der Kälte fiel das Produkt in Form farbloser Kristalle an, die durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert wurden. Die Umkristallisation wurde wiederholt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Um weiteres Produkt zu isolieren, wurden die Mutterlaugen eingeeengt, und erneut zur Kristallisation gebracht. Reines Tricyclohexylsilylselenol ist ein selbst in Lösung erstaunlich luftstabiler, farbloser, nur sehr schwach nach  $\text{H}_2\text{Se}$  riechender Feststoff.

**Ausbeute:** 34.70 g (97.06 mmol) des reinen Produktes, 70%.  $T_{mp}$  = 92-94 °C.

Aus der Mutterlauge wurden weitere 4.27 g (11.9 mmol) weniger reines Produkt isoliert, wobei als Hauptverunreinigung etwa 10% des Silans enthalten waren. Die Gesamtausbeute betrug 78%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ= 1.87-1.65 (m, 15H, H-äquatorial), 1.40-1.12 (m, 15H, H-axial), 1.09-0.90 (m, 3H, CH), -2.77 (s, 1H, SeH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ= 28.5 (CH<sub>2</sub>), 28.2 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH) ppm.

**<sup>77</sup>Se-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 57 MHz): δ= 413.3 (d, <sup>1</sup>J= 52.8 Hz) ppm.

**MS (EI):** M/z= 81 (100%, [cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 111 (82%), 193 (73%), 275 (40%, [Cy<sub>2</sub>HSiSeH]<sup>+</sup>), 358 (3%, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>SiSe (357.51): berechnet: C 60.47, H 9.59; gefunden: C 60.51, H 9.68.

## 4.4 Präparation und Charakterisierung von SAMs

### 4.4.1 Präparation von SAMs

Als Substrate zur Präparation von SAMs wurden Siliciumwafer mit einer [100]-Orientierung verwendet, die zunächst mit einer 50 Å dicken Haftschiicht aus Chrom bedampft wurden. Auf diese Chromschicht wurde eine 2000 Å dicke Goldschicht aufgedampft. Aus diesen bedampften Si-Wafern wurden dann ca. 15 x 30 mm große Stücke gebrochen, die zunächst mit Ethanol gespült und für 60 s bei einem Druck von etwa 0.1 mbar mit Wasserstoffplasma behandelt wurden.

Zur Abscheidung der Schichten wurden diese Substrate unter Inertgas für mindestens 16 h in eine Lösung des Thiols (c= 1 mmol/L) in entgastem Ethanol p.A. eingelegt, dann entnommen, mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

### 4.4.2 Kontaktwinkelmessungen und Ellipsometrie

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels und der Schichtdicke wurden auf zunächst auf den Substraten durch Anritzen des Goldes drei Stellen markiert. Anschließend wurden die Substrate wie im Absatz 4.4.1 beschrieben gereinigt, und nach der Behandlung mit Wasserstoffplasma an den markierten Stellen sofort die Substratparameter bestimmt. Erst im Anschluss wurden die SAMs abgeschieden. Nach der Abscheidung der SAMs wurden die Substrate aus der Lösung genommen,



mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom trocken geblasen. Danach konnten die Schichtdicken bestimmt werden.

Die Bestimmung der Kontaktwinkel erfolgte, indem mit Hilfe einer Mikroliterspritze ein Tropfen der entsprechenden Flüssigkeit auf die Oberfläche gegeben wurde. In den Tropfen wurde weitere Flüssigkeit gegeben, bis er begann, sich auf der Oberfläche auszubreiten. Danach wurde der Tropfen fotografiert und mit Hilfe der Auswertesoftware eine Kreisfunktion angefügt. Der Winkel, unter dem das Kreissegment die Ebene des Substrates schneidet, war der gesuchte Kontaktwinkel.

#### **4.4.3 IRRA-Spektroskopie**

Bei der IRRA-Spektroskopie diente ein SAM von Hexadecanthal-D<sub>33</sub> als Referenzprobe. Zunächst wurde daher die Referenz mit 256 Scans vermessen und dann sofort die Messung des zu untersuchenden SAMs vorgenommen. Um ein hinreichendes Signal- zu Rauschverhältnis zu erreichen, wurden diese Schritte mindestens fünfzehnmal wiederholt, wobei Spektren schlechter Qualität (starke H<sub>2</sub>O- oder CO<sub>2</sub>-Banden, Messartefakte) sofort gelöscht wurden.

Nach der Akquisition einer ausreichenden Anzahl von Spektren wurden diese aufaddiert und basislinienkorrigiert.

#### **4.4.4 Abscheidung von Kupferacetat auf SAMs**

Zur Abscheidung von Kupferacetat wurden die mit SAMs belegten Substrate für 30 min in eine gerührte Lösung von Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O (1 mmol/L) in Ethanol eingehängt. Anschließend wurden die Substrate mit Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom trocken geblasen. Bei der Messung der IRRA-Differenzspektren der mit Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> behandelten SAMs wurden die entsprechenden SAMs ohne Kupferacetat als Referenzprobe verwendet.

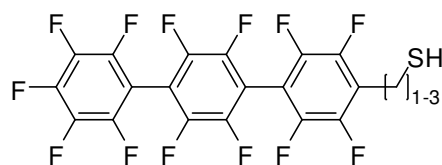


## 5 Zusammenfassung

Übergeordnetes Ziel der Arbeit war die Synthese von Molekülen, die zur gezielten Funktionalisierung von Oberflächen dienen sollten. Dazu mussten jeweils Synthesewege inklusive geeigneter Schutzgruppenchemie sowie Reinigungsstrategien entwickelt werden. Im Rahmen dieser Zielsetzung wurde zunächst eine Anlage zur Gradientensublimation aufgebaut, mit der sich die Substanzen in sehr hoher Reinheit erhalten ließen.

### Darstellung von Perfluorterphenylalkanthiolen

Im Rahmen des ersten Syntheseprojekts sollten perfluorierte Terphenylalkanthiole dargestellt werden. Diese elektronenarmen Aromaten sind vielversprechende Materialien, weil sie als organische n-Halbleiter eingesetzt werden können. Es war im Rahmen des Projektes möglich, Perfluorterphenylalkanthiole mit Alkylketten von einem bis zu drei Kohlenstoffatomen darzustellen (Abb I).



**Abbildung I: Im Rahmen des Projektes dargestellte Perfluorterphenylalkanthiole**

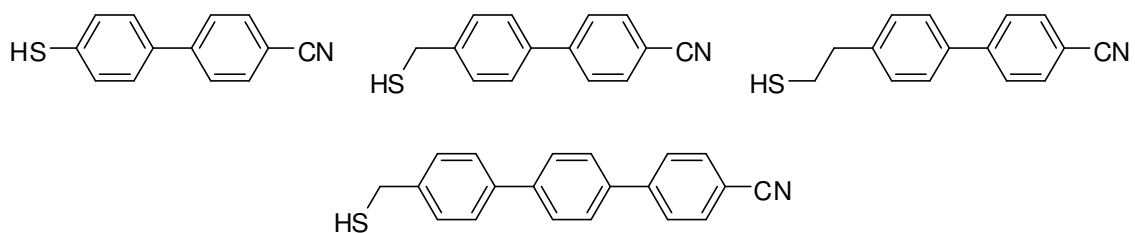
Während dieses Projektes war es möglich, die erste Festkörperstruktur eines Perfluorterphenylderivats zu ermitteln. Auf diese Weise konnte ein wichtiger Einblick in die Struktur und die daraus resultierenden Eigenschaften dieser Systeme erhalten werden.

Im Anschluss wurden die SAMs dieser Thiole dargestellt und von Kooperationspartnern eingehend untersucht. Dabei kamen diverse Methoden wie Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen, XPS, NEXAFS, IRRAS und STM zum Einsatz. Alle diese Methoden zeigten, dass die SAMs der Perfluorterphenylalkanthiole hoch geordnet sind und einen ausgeprägten *odd-even*-Effekt zeigen.

## Darstellung von nitrilterminierten Oligoarylalkanthiolen

Bei einer der oben genannten Methoden, der NEXAFS-Spektroskopie, muß zur Bestimmung der Orientierung von aromatischen Molekülen meist eine Annahme über die Verdrehung der Phenylringe (dem sogenannten Twistwinkel) getroffen werden, da nicht genügend Daten zur deren unabhängiger Bestimmung gewonnen werden. In früheren Veröffentlichungen wurde stets davon ausgegangen, dass der Twistwinkel, der im Festkörper vorliegt, auch im SAM eingenommen wird.

Um exakte Referenzdaten gewinnen zu können, sollten Oligoarylalkanthiole am aromatischen Teil des Moleküls mit einer geeigneten spektroskopischen Sonde versehen werden. Als dafür geeignete funktionelle Gruppe wurde die Nitrilgruppe identifiziert, die in Konjugation mit Phenylgruppen zwei orthogonale, spektroskopisch eindeutig zu unterscheidende  $\pi$ -Orbitale aufweist. Aus diesem Grund wurden im Rahmen des präparativen Teils des Projektes zunächst nitrilterminierte Oligophenylalkanthiole hergestellt (Abb. II).

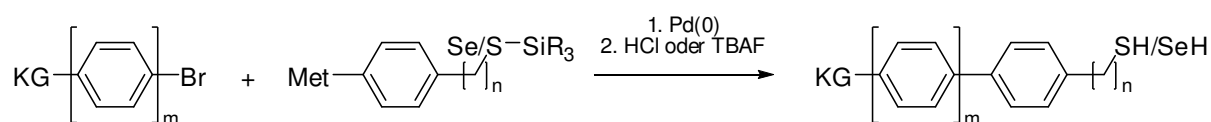


**Abbildung II: Dargestellte nitrilterminierte Oligophenylalkanthiole**

Die SAMs dieser Moleküle wurden wieder von einem Kooperationspartner untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Twistwinkel deutlich größer ist als dies im Festkörper von Oligoarylen der Fall ist. Zudem ist auch das aromatische Rückgrat in den SAMs dieser Thiole stärker gegenüber der Oberflächennormalen verkippt ist als bisher angenommen.

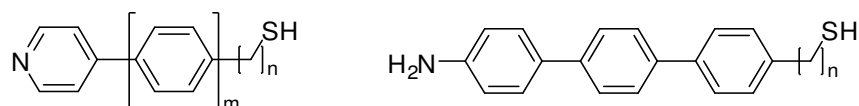
## Entwicklung eines Baukastensystems zur Darstellung von funktionalisierten Oligoarylalkanchalkogenolen

Bei der Darstellung der nitrilterminierten Thiole wurde festgestellt, dass die bisherigen Strategien zur Synthese funktionalisierter Oligophenylalkanchalkogenole zu unflexibel sind, und somit der rasche Zugang zu dieser Substanzklasse nicht gewährleistet ist. Aus diesem Grund sollte im nächsten Projekt ein allgemein anwendbares Baukastensystem zur rationalen Synthese von Oligophenylalkanchalkogenolen entwickelt werden. Dieses Baukastensystem sollte auf der Palladium-katalysierten Kupplung zweier Bausteine beruhen, von denen die Organometallkomponente (Met: MgBr, ZnCl) bereits die geschützte Ankergruppe und der zweite Baustein die (geschützte) funktionelle Kopfgruppe (KG) enthielt (Abb. III).



**Abbildung III: Schematische Darstellung des Baukastensystems zur Synthese von Oligophenylalkanchalkogenolen**

Entscheidend bei der Entwicklung des Baukastensystems war die Suche nach einer Schutzgruppe für das Chalkogenatom. Als geeignete Schutzgruppe für Thiole wurde die Triisopropylsilylgruppe identifiziert. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die Triisopropylsilylgruppe grundsätzlich auch für Selenole geeignet ist. Vorteilhaft war vor allem die leichte Abspaltbarkeit der Schutzgruppe mittels starker Säuren oder Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF). In der Folge wurde die neue Strategie verwendet, um pyridin- und aminotermierte Oligoarylalkanthiole darzustellen (Abb. IV).

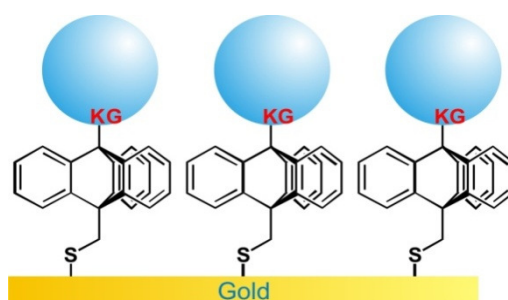


**Abbildung IV: Die mit der neuen Strategie dargestellten pyridin- und aminotermierten Thiole**

Auch die SAMs dieser Thiole wurden durch Kooperationspartner eingehend charakterisiert. Darüber hinaus wurden die SAMs von Pyridinthiolen zur Anbindung von metallorganischen Netzwerken (metal-organic frameworks, MOFs) an Oberflächen verwendet.

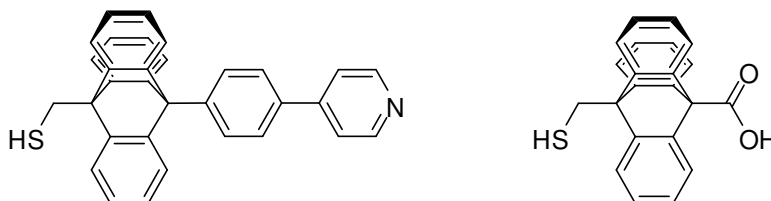
## Darstellung von Triptycenthiolen mit funktioneller Kopfgruppe

Im nächsten Projekt sollten funktionalisierte Thiole dargestellt werden, die statt eines stäbchenförmigen ein sterisch anspruchsvolles Rückgrat besitzen. Mit Hilfe dieser Thiole sollten Oberflächen hergestellt werden, auf denen die angebondenen funktionellen Gruppen einen definierten Abstand voneinander haben. Als sterisch anspruchsvolles Grundgerüst wurde das Triptycenen verwendet (Abb. V).



**Abbildung V: Anbindung von Molekülen an Triptycenthiol-SAMs**

Um Triptycenen-SAMs mit verschiedenen funktionellen Gruppen untersuchen zu können, wurde ein pyridinterminiertes und ein carboxylterminiertes Triptycenen dargestellt (Abb. VI). Beim Pyridin-Derivat musste ein zusätzlicher Phenylring eingebaut werden, um die Chemie der Pyridingruppe mit der Bildungschemie der Triptyceneinheit kompatibel zu machen.

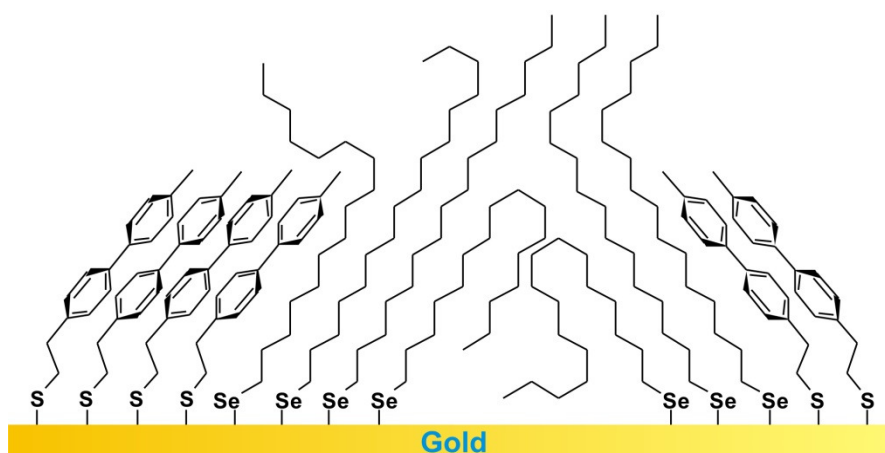


**Abbildung VI: Die beiden dargestellten Triptycenthiole**

Nach der Synthese der beiden Triptycenthiole wurden die SAMs der Moleküle auf Gold mit Hilfe der Ellipsometrie und der Oberflächen-Infrarotspektroskopie untersucht. Außerdem wurden die Säure-Base-Reaktionen und die Koordination von Kupfer(II)-acetat, einem zentralen Baustein vieler MOFs, untersucht.

## Darstellung von Hexadecanselenol

Im letzten Projekt sollte durch einen Kooperationspartner die relative Stabilität von SAMs von Methylbiphenylalkanthiolaten und –selenolaten untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden diese SAMs in Lösungen von Hexadecanthiol und –selenol eingelegt und der Austausch mit Hilfe von IRRAS verfolgt. In Abbildung VII ist exemplarisch der Austausch von Methylbiphenylethanthiol gegen Hexadecanselenol gezeigt.



**Abbildung VII: Austausch von Methylbiphenylethanthiol gegen Hexadecanselenol**

Da Hexadecanselenol im Gegensatz zu Hexadecanthiol nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es durch Reduktion eines Gemisches des entsprechenden Di- und Triselenids hergestellt.

Es wurde festgestellt, dass die SAMs von Selenolaten grundsätzlich stabiler sind als die der Thiolate. Außerdem wurde ein *odd-even*-Effekt beobachtet: Zumindest auf Gold sind SAMs von Methylbiphenylalkanchalkogenolen mit ungerader Parität stabiler als solche mit gerader Parität.





## 6 Literatur

- [1] J. P. Abrahams, G. W. Andrew, R. Lutter, J. E. Walker, "Structure at 2.8 Å resolution of F1-ATPase from bovine heart mitochondria", *Nature* **1994**, 370(6491), 621-628.
- [2] D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, "Molecular architecture of the rotary motor in ATP synthase", *Science* **1999**, 286(5445), 1700-1705.
- [3] G. Ehrenstein, H. Lecar, "The mechanism of signal transmission in nerve axons", *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **1972**, 1 347-1368.
- [4] J. M. Kielec, K. G. Valentine, A. J. Wand, "A method for solution NMR structural studies of large integral membrane proteins: Reverse micelle encapsulation", *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Biomembr.* **2010**, 1798(2), 150-160.
- [5] W. D. Van Horn, M. E. Ogilvie, P. F. Flynn, "Use of reverse micelles in membrane protein structural biology", *J. Biomol. NMR* **2008**, 40, 203–211.
- [6] J. Torres, T. J. Stevens, M. Samsó, "Membrane proteins: the 'Wild West' of structural biology", *Trends Biochem. Sci.* **2003**, 28(3) 137-144.
- [7] M. Wahlgren, T. Arnebrant, „Protein adsorption to solid surfaces", *Trends Biotechnol.* **1991**, 9(6), 201-208.
- [8] R. G. Greig, D. E. Brooks, "Protein adsorption", *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 83(2), 661-662.
- [9] C. H. Nelson, J. A. Robinson, W. G. Characklis, "Bacterial adsorption to smooth surfaces: rate, extent, and spatial pattern", *Biotech. Bioeng.* **1985**, 27(12), 1662-1667.

- [10] W. G. Characklis, "Fouling Biofilm Development: A Process Analysis", *Biotech. Bioeng.* **1981**, 23, 1923-1963.
- [11] K. L. Prime, G. M. Whitesides, "Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces", *Science* **1991**, 252(5009), 1164-1167.
- [12] K. Holmberg, K. Bergstroem, C. Brink, E. Oesterberg, F. Tiberg, J. M. Harris, „Effects on protein adsorption, bacterial adhesion and contact angle of grafting PEG chains to polystyrene”, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1993**, 7(6), 503-517.
- [13] C. Grabosch, M. Kleinert, T. K. Lindhorst, „Glyco-SAMs by 'dual click': thiourea-bridged glyco-OEG azides for cycloaddition on surfaces”, *Synthesis* **2010**, (5), 828-836.
- [14] N. P. Desai, S. F. Hossainy, J. A. Hubbell, "Surface-immobilized polyethylene oxide for bacterial repellence", *Biomater.* **1992**, 13(7), 417-420.
- [15] C. Pale-Grosdemange, E. S. Simon, K. L. Prime, G. M. Whitesides, "Formation of self-assembled monolayers by chemisorption of derivatives of oligo(ethylene glycol) of structure  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$  on gold", *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(1), 12-20.
- [16] A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniaksynthese*, Verlag Chemie. Weinheim, **1951**.
- [17] R. Schlögl, "Katalytische Ammoniaksynthese – eine "unendliche Geschichte"?", *Angew. Chem.* **2003**, 115 (18), 2050–2055.
- [18] G. Ertl, "Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse“, *Angew. Chem* **1990** 102 (11), 1258–1266.

- [19] R. Chen, S. F. Bent, „Chemistry for Positive Pattern Transfer Using Area-Selective Atomic Layer Deposition” *Adv. Mater.* **2006**, 18(8), 1086-1090.
- [20] M. Rohwerder, M. Stratmann, „Surface Modification by Ordered Monolayers: New Ways of Protecting Materials Against Corrosion“, *MRS Bull.* **1999**, 24(7), 43-47.
- [21] I. Felhosi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman, Erika, „Kinetics of self-assembled layer formation on iron”, *Electrochim. Acta* **2002**, 47(13-14), 2335-2340.
- [22] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, „Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105(13), 4481-4483.
- [23] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, “Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: structure, properties, and reactivity of constituent functional groups”, *Langmuir* **1988**, 4(2), 365-385.
- [24] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, “Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold”, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111(1), 321-335.
- [25] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides, “Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group, and solvent”, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111(18), 7155-7164.
- [26] *Lange’s Handbook of Chemistry*, 15. Auflage McGraw-Hill, INC., New York, St. Louis, San Francisco, Auckland, Bogotá, Caracas, Lissabon, London, Madrid, Mexico, Mailand, Montreal, New Delhi, Paris, San Juan, São Paulo, Singapur, Sydney, Tokyo, Toronto, **1999**.

- [27] O. Cavalleri, A. Hirstein, K. Kern, „Ostwald ripening of vacancy islands at thiol covered Au(111)”, *Surf.Sci.* **1995**, 340(1/2), L960-L964.
- [28] J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, „Thermal Healing of Self-Assembled Organic Monolayers: Hexane- and Octadecanethiol on Au(111) and Ag(111)”, *Langmuir* **1994**, 10(4), 979-983.
- [29] R. L. McCarley, D. L. Dunaway, R. J. Willicut, “Mobility of the alkanethiol-gold (111) interface studied by scanning probe microscopy”, *Langmuir* **1993**, 9(11), 2775-2777.
- [30] M. Hasan, D. Bethell, M. Brust, “The Fate of Sulfur-Bound Hydrogen on Formation of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold: <sup>1</sup>H NMR Spectroscopic Evidence from Solutions of Gold Clusters”, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(7), 1132-1133.
- [31] T. Shibue, T. Nakanishi, T. Matsuda, T. Asahi, T. Osaka, “Thermal Desorption High-Resolution Mass Spectrometry of Mixed Self-Assembled Monolayers on Gold”, *Langmuir* **2002**, 18(5), 1528-1534.
- [32] L. Kankate, A. Turchanin, A. Goelzhäuser, „On the Release of Hydrogen from the S-H groups in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols”, *Langmuir* **2009**, 25(18), 10435-10438.
- [33] L. D'Ilario, E. Giglio, “Calculation of the van der Waals potential energy for polyethylene and poly(tetrafluoroethylene) as two-atom and three-atom chains. Rotational freedom in the crystals”, *Acta Cryst. B* **1974**, 30(2), 372-378.
- [34] C. W. Bunn, E. R. Howells, “Structures of molecules and crystals of fluorocarbons”, *Nature* **1954**, 174, 549-551.

- [35] C. A. Alves, M. D. Porter, "Atomic force microscopic characterization of a fluorinated alkanethiolate monolayer at gold and correlations to electrochemical and infrared reflection spectroscopic structural descriptions", *Langmuir* **1993**, 9, 3507-3512.
- [36] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, "Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones", *Langmuir* **2001**, 17, 3689-3695.
- [37] H. M. Rietveld, E. N. Maslen, C. J. B. Clews, "X-ray and neutron diffraction refinement of the structure of p-terphenyl", *Acta Cryst. B* **1970**, 26(Pt. 6), 693-706.
- [38] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, „Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates", *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108(38), 14462-14469.
- [39] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, Ch. Wöll, G. Helmchen, "On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers: A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver", *Langmuir* **2001**, 17(5), 1582-1593.
- [40] J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, "'Clicking" Functionality onto Electrode Surfaces", *Langmuir* **2004**, 20(4), 1051-1053.
- [41] J. K. Lee, Y. S. Chi, I. S. Choi, "Reactivity of acetylenyl-terminated self-assembled monolayers on gold: triazole formation", *Langmuir* **2004**, 20(10), 3844-3847.

- [42] H. M. Saavedra, C. M. Thompson, J. N. Hohman, V. H. Crespi, P. S. Weiss, "Reversible Lability by in Situ Reaction of Self-Assembled Monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2252–2259.
- [43] H.-J. Himmel, A. Terfort, Ch. Wöll, "Fabrication of a Carboxyl-Terminated Organic Surface with Self-Assembly of Functionalized Terphenylthiols: The Importance of Hydrogen Bond Formation", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(46), 12069-12074.
- [44] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, Ch. Wöll, "Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers", *Langmuir* **2002**, 18(10), 3980-3992.
- [45] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, "Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(33), 8571-8572.
- [46] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [47] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage", *Science* **2002**, 295, 469-472.
- [48] B. Chen, S. Xiang, G. Qian, "Metal-Organic Frameworks with Functional Pores for Recognition of Small Molecules", *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (8), 1115–1124.

- [49] J.-R. Li, Y. Tao, Q. Yu, X.-H. Bu, H. Sakamoto, S. Kitagawa, "Selective gas adsorption and unique structural topology of a highly stable guest-free zeolite-type MOF material with N-rich chiral open channels", *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(9), 2771-2776.
- [50] K. Tanaka, S. Oda, M. Shiro, "A novel chiral porous metal-organic framework: asymmetric ring opening reaction of epoxide with amine in the chiral open space", *Chem. Commun.* **2008**, (7), 820-822.
- [51] S. Hermes, F. Schroeder, R. Chelmoski, Ch. Wöll, R. Fischer, "Selective Nucleation and Growth of Metal-Organic Open Framework Thin Films on Patterned COOH/CF<sub>3</sub>-Terminated Self-Assembled Monolayers on Au(111)", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(40), 13744-13745.
- [52] C. Scherb, A. Schödel, T. Bein, "Directing the structure of metal-organic frameworks by oriented surface growth on an organic monolayer", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(31), 5777-5779.
- [53] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, "Oriented Growth of the Metal Organic Framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(26), 8054-8055.
- [54] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material", *Science* **1999**, 283, 1148-1150.
- [55] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, Ch. Wöll, "Step-by-Step Route for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(49), 15118-15119.

- [56] O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, Ch. Wöll, "Growth Mechanism of Metal-Organic Frameworks: Insights into the Nucleation by Employing a Step-by-Step Route", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48(27), 5038-5041.
- [57] M. Kind, Ch. Wöll, "Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application", *Prog. Surf. Sci.* **2009**, 84, 230–278.
- [58] A. Ulman (Editor), *Characterisation of Organic Thin Films*, Butterworth-Heinemann, Manning, Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington, Greenwich, **1995**.
- [59] D. den Engelsen, "Transmission ellipsometry and polarization spectrometry of thin layers", *J. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 3390-3397.
- [60] P. Drude, "Über Oberflächenschichten, II. Theil", *Ann. Phys Chem.* **1889**, 36, 865-897.
- [61] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, „Contact angle measurement and contact angle interpretation”, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1999**, 81(3), 167-249.
- [62] P. Gupta, A. Ulman, S. Fanfan, A. Korniaikov, K. Loos, "Mixed self-assembled monolayers of alkanethiolates on ultrasmooth gold do not exhibit contact-angle hysteresis", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(1), 4-5.
- [63] L. Wilhelmy, „Über die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers“ *Ann. Phys. Chem.* **1863**, 195(6), 177-217.



- [64] A. N. Parikh, D. L. Allara, "Quantitative determination of molecular structure in multilayered thin films of biaxial and lower symmetry from photon spectroscopies. I. Reflection infrared vibrational spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **1992**, 96(2), 927-945.
- [65] M. K. Debe, "Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **1984**, 55(9), 3354-3366.
- [66] J. Haase, "NEXAFS and SEXAFS studies of chemisorbed molecules", *Appl. Phys. A* **1985**, A38(3), 181-190.
- [67] P. H. Citrin, "X-ray absorption spectroscopy applied to surface structure: SEXAFS and NEXAFS", *Surf. Sci.* **1994**, 299-300(1-3), 199-218.
- [68] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2004**.
- [69] W. A. Hendrickson, M. S. Co, J. L. Smith, K. O. Hodgson, G. L. Klippenstein, "X-ray absorption spectroscopy of the dimeric iron site in azidomethemerythrin from *Phascolopsis gouldii*", *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1982**, 79(20), 6255-6259.
- [70] P. Eisenberger, B. M. Kincaid, "EXAFS: new horizons in structure determinations", *Science* **1978**, 200(4349), 1441-1447.
- [71] P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, B. Schüpbach, A. Bashir, C. Wöll, A. Terfort, W. E. S. Unger, „Self-Assembled Monolayers of Aromatic  $\omega$ -Aminothiols on Gold: Surface Chemistry and Reactivity." *Langmuir* **2010**, 26 (6), 3949–3954.

- [72] F. Chesneau, B. Schüpbach, K. Szlagowska-Kunstman, N. Ballav, P. Cyganik, A. Terfort, and M. Zharnikov, „Self-assembled monolayers of perfluoroterphenyl-substituted alkanethiols: characteristics and odd-even effects”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010** 12(38), 12123-12137.
- [73] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, “Tunneling through a Controllable Vacuum Gap”, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178-180.
- [74] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57-61.
- [75] U. Kaiser, A. Schwarz, R. Wiesendanger, “Magnetic exchange force microscopy with atomic resolution” *Nature* **2007**, 446(7135), 522-525.
- [76] U. Kaiser, A. Schwarz, R. Wiesendanger, “Evaluating local properties of magnetic tips utilizing an antiferromagnetic surface”, *Phys. Rev. B* **2008**, 78(10), 104418/1-104418/4.
- [77] Y. Yamashita, “Organic semiconductors for organic field-effect transistors”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10(2), 024313 (9pp).
- [78] F. Wuerthner, R. Schmidt, “Electronic and crystal engineering of acenes for solution-processible self-assembling organic semiconductors”, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7(4), 793-797.
- [79] H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, “Organic semiconductors based on small molecules with thermally or photochemically removable groups”, *Chem. Commun.* **2008**, (26), 2957-2974.
- [80] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, „Controlled deposition of crystalline organic semiconductors for field-effect-transistor applications”, *Adv. Mater.* **2009**, 21(12), 1217-1232.

- [81] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, "Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs)" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(22), 4070-4098.
- [82] K. H. Probst, N. Karl, "Energy Levels of Electron and Hole Traps in the Band Gap of Doped Anthracene Crystals", *Phys. Stat. Sol.* **1975**, 27(2), 499-508.
- [83] H. J. Wagner, R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, "Purification and characterization of phthalocyanines", *J. Mat. Sci.* **1982**, 17(10), 2781-2791.
- [84] S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, "Perfluorinated oligo(p-phenylene)s. Efficient n-type semiconductors for organic light-emitting diodes", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(41), 10240-10241.
- [85] Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, "Synthesis, Characterization, and Electron-Transport Property of Perfluorinated Phenylene Dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(8), 1832-1833.
- [86] Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, S. Tokito, "Organic thin-film transistors with high electron mobility based on perfluoropentacene", *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2005**, 44(6A), 3663-3668.
- [87] M. C. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sanchez-Carrera, V. Coropceanu, J.-L. Bredas, "Impact of Perfluorination on the Charge-Transport Parameters of Oligoacene Crystals", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(4), 1502-1512.

- [88] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, "Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(26), 8138-8140.
- [89] D. R. Lide (Editor.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [90] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue, S. Tokito, "Perfluoropentacene and Perfluorotetracene: Syntheses, Crystal Structures, and FET Characteristics", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 444, 225-232.
- [91] P. G. Schröder, C. B. France, J. B. Park, B. A. Parkinson, "Energy level alignment and two-dimensional structure of pentacene on Au(111) surfaces", *J. App. Phys.* **2002**, 91(5), 3010-3014.
- [92] G. Beernink, T. Strunskus, G. Witte, Ch. Wöll, "Importance of dewetting in organic molecular-beam deposition: Pentacene on gold", *App. Phys. Lett.* **2004**, 85(3), 398-400.
- [93] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, A. Terfort, "Influence of anthracene-2-thiol treatment on the device parameters of pentacene bottom-contact transistors", *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91(5), 052110/1-052110/3.
- [94] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, Ch. Wöll, "Improved morphology and charge carrier injection in pentacene field-effect transistors with thiol-treated electrodes", *J. Appl. Phys.* **2006**, 100(11), 114517/1-114517/7.
- [95] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, P. W. M. Blom, "Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers", *Adv. Mater.* **2005**, 17, 621- 625.

- [96] S. R. Saudari, P. R. Frail, C. R. Kagan, "Ambipolar transport in solution-deposited pentacene transistors enhanced by molecular engineering of device contacts", *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95(2), 023301/1-023301/3.
- [97] K. L. Wong, X. Lin, K.-L. Kwon, G. Pawin, B. V. Rao, A. Liu, L. Bartels, S. Stolbov, T. S. Rahman, "Halogen-Substituted Thiophenol Molecules on Cu(111)", *Langmuir* **2004**, 20(25), 10928-10934.
- [98] H. Kang, N.-S. Lee, E. Ito, M. Hara, J. Noh, "Formation and Superlattice of Long-Range-Ordered Self-Assembled Monolayers of Pentafluorobenzene-thiols on Au(111)", *Langmuir* **2010**, 26(5), 2983-2985.
- [99] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, "Polyfluoroarenes. I. Pentafluorophenol" *J. Chem. Soc.* **1959**, 13-17.
- [100] P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, J. C. Tatlow, "Aromatic polyfluoro compounds. VI. Penta- and 2,3,5,6-tetrafluorothiophenol", *J. Chem. Soc.* **1960**, 4754-4760.
- [101] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, A. R. Parkinson, "Polyfluoroarenes. V. Pentafluorophenylhydrazine and the pentafluorophenyl radical", *J. Chem. Soc.* **1962**, 4966-4976.
- [102] R. C. Wheland, E. L. Martin, "Synthesis of substituted 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanes", *J. Org. Chem.* **1975**, 40(21), 3101-3109.
- [103] D. G. Holland, G. J. Moore, J. George, C. Tamborski, "The oxidation-reduction reaction of hydrazinofluoro aromatic compounds. I. Para substituted perfluoro aromatic hydrazines", *J. Org. Chem.* **1964**, 29(10), 3042-3046.
- [104] J. H. James, M. E. Peach, C. R. Williams, "Reactions of some fluoroaromatics with the ethoxide anion", *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27(1), 91-104.

- [105] P. L. Coe, D. D. Callander, J. C. Tatlow, R. C. Terrell, "Aromatic polyfluoro compounds. XLVII. Reactions of (pentafluorophenyl)lithium with halo olefins", *J. Chem. Soc. C* **1971**, (8), 1542-1547.
- [106] B. Gething, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, "Polycyclic fluoroaromatic compounds. I. Some reactions of octafluoronaphthalene", *J. Chem. Soc.* **1962**, 186-190.
- [107] J. Burdon, A. C. Childs, I. W. Parsons, J. C. Tatlow, "Nucleophilic replacement in decafluoroanthracene", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, (10), 534-535.
- [108] D. Harrison, M. Stacey, R. Stephens, J. C. Tatlow, "Polycyclic fluoroaromatic compounds. III. Octafluoroacenaphthylene, and decafluoroindan, -acenaphthene, -anthracene, and -pyrene", *Tetrahedron* **1963**, 19(12), 1893-1901.
- [109] A. A. Shtark, T. V. Chuikova, V. D. Shteingarts, "Reaction of aromatic compounds with nucleophilic reagents in a liquid ammonia medium. IV. Nucleophilic and protophilic activity of methylate and hydroxyl anions in reactions with polyfluoroaromatic compounds", *Zh. Org. Khim.* **1984**, 20(5), 1055-1063.
- [110] D. J. Byron, A. S. Matharu, R. C. Wilson, "The synthesis and liquid crystal properties of certain 1-(4'-n-alkoxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobiphenyl-4-yl)-2-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-ethanes and -ethenes", *Liq. Cryst.*, **1995**, 19, 39-45.
- [111] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554.
- [112] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, "Omega-Terminated alkanethiolate monolayers on surfaces of copper, silver, and gold have similar wettabilities", *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1990-1995.

- [113] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, "Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates", *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14462-14469.
- [114] J. Trotter, "The crystal and molecular structure of biphenyl", *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 1135-1140.
- [115] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, "Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver", *Langmuir* **2001**, 17, 2408-2415.
- [116] A. Shaporenko, J. Müller, T. Weidner, A. Terfort, M. Zharnikov, "Balance of Structure-Building Forces in Selenium-Based Self-Assembled Monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2232-2233.
- [117] N. Ballav, B. Schüpbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, "Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers." *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(50), 15416–15417.
- [118] C. H. Sohn, C. K. Chung, S. Yin, P. Ramachandran, J. A. Loo, J. L. Beauchamp, "Probing the Mechanism of Electron Capture and Electron Transfer Dissociation Using Tags with Variable Electron Affinity", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(15), 5444-5459.
- [119] J. Ruoliene, P. Adomenas, R. A. Surutkaitis, G. I. Denis, "Synthesis of 4-alkyl-4'-cyanobiphenyls", *Zh. Org. Khim.* **1984**, 20(6), 1305-1310.

- [120] N. A. Bumagin, E. V. Luzikova, I. P. Beltskaya, "Synthesis of mesogenic compounds involving metal-complex catalysis. I. Palladium-catalyzed monoalkylation and monoarylation of 1,4-dibromobenzene in the synthesis of 4-n-alkyl- and 4-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyls", *Zh. Org. Khim.* **1995**, 31(11), 1650-1656.
- [121] Y. Hatanaka, K. Goda, Y. Okahara, "Highly selective cross-coupling reactions of aryl(halo)silanes with aryl halides: a general and practical route to functionalized biaryls" *Tetrahedron* **1994**, 50(28), 8301-8316.
- [122] A. N. Cammidge, Z. Ngaini, "A novel solid-phase equivalent to the triflate group and its application to traceless linking and cross-coupling-release strategies", *Chem. Commun.* **2004**, (17), 1914-1915.
- [123] H. Jendralla, A. Wagner, M. Mollath, J. Wunner, "Efficient, simple procedures for the large-scale preparation of building blocks for angiotensin(II) receptor antagonists", *Liebigs Ann.* **1995**, (7), 1253-1257.
- [124] M. Nassal "4-(1-Azi-2,2,2-trifluoroethyl)benzoic acid, a highly photolabile carbene generating label readily fixable to biochemical agents", *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, (9), 1510-1523.
- [125] F. R. Benn, J. C. Briggs, C. A. McAuliffe, "Unsymmetrical bis(phosphorus) compounds: synthesis of unsymmetrical ditertiary phosphines, phosphine oxides, and diquarternary phosphonium salts", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, (2), 293-295.
- [126] Björn Schüpbach, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2006**.



- [127] J. P. Begue, D. Bonnet-Delpon, D. Mesureur, G. Nee, S. W. Wu, "The Wittig reaction of perfluoro acid derivatives: access to fluorinated enol ethers, enamines, and ketones", *J. Org. Chem.* **1992**, 57(14), 3807-3814.
- [128] R. Quelet, "Some derivatives of p-bromoethylbenzene and their organo-magnesium compounds", *Bull. Soc. Chim. France.* **1929**, 45, 75-97.
- [129] J. Müller, M. Brunnbauer, M. Schmidt, A. Zimmermann, A. Terfort, "Preparation of para-terphenylalkaneethiols with different chain lengths", *Synthesis* **2005**, (6), 998-1004.
- [130] C. L. Raston, G. Salem, "Magnesium anthracene: an alternative to magnesium in the high yield synthesis of Grignard reagents", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, (24), 1702-1703.
- [131] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, G. Salem, A. H. White, "Axially asymmetric metal alkyls. Part 4: Synthesis and x-ray crystal structure of the tungsten(V) metallabicyclic complex bis[oxobis(biphenyl-2,2'-ylenedimethylene-C- $\alpha$ ,C- $\alpha'$ ) tungstenio(V)]tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumdichloromethan", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (4), 789-793.
- [132] F. Tiemann, "Coniferyl- and vanillin series-related compounds", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 409-423.
- [133] N. A. Milas, "Hydroxylation of unsaturated substances. III. The use of vanadium pentoxide and chromium trioxide as catalysts of hydroxylation", *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 2342-2344.
- [134] L. I. Levina, S. N. Patrakova, D. A. Patrushev, "Dependence of yield and quality of benzenesulfonyl chloride on the excess of chlorosulfonic acid and addition of sodium salts", *Zh. Org. Khim.* **1958**, 28, 2427-2428.

- [135] S. Samanta, K. Srikanth, S. Banerjee, B. Debnath, S. Gayen, T. Jha, "5-*N*-Substituted-2-(substituted benzenesulphonyl) glutamines as antitumor agents. Part II: Synthesis, biological activity and QSAR study", *Bioorg. Med. Chem* **2004**, 12(6), 1413-1423.
- [136] R. P. Hsung, C. E. D. Chidsey, L. R. Sita, "Synthesis and Characterization of Unsymmetric Ferrocene-Terminated Phenylethynyl Oligomers  $\text{Cp}_2\text{Fe}[\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{-X}$ , (X = SH, SMe, SOMe, and  $\text{SO}_2\text{Me}$ )", *Organometallics* **1995**, 14(10), 4808-4815.
- [137] L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, "A convenient synthesis of aromatic thiols from unactivated aryl halides", *Tet.Lett.* **1980**, 21(32), 3099-3100.
- [138] D. Taher, B. Walfort, H. Lang, „Rigid-rod structured palladium complexes”, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359(6), 1899-1906.
- [139] C. Hortholary, C. Coudret, "An Approach to Long and Unsubstituted Molecular Wires: Synthesis of Redox-Active, Cationic Phenylethynyl Oligomers Designed for Self-Assembled Monolayers", *J. Org. Chem.* **2003**, 68(6), 2167-2174.
- [140] B. P. Bandgar, V. S. Sadavarte, S. D. Shinde, V. T. Kamble, "Rapid synthesis of thiophenols under mild and non-aqueous conditions", *Sulfur Lett.* **2000**, 24(3), 123-126.
- [141] G. Schwarzenbach, H. Egli, „The acidity of substituted phenols and thiophenols”, *Helv. Chim. Acta* **1934**, 17, 1176-1182.
- [142] A. M. Rane, E. I. Miranda, J. A. Soderquist, "Potassium triisopropylsilanethiolate: vinyl and aryl sulfides through Pd-catalyzed cross coupling", *Tet. Lett.* **1994**, 35(20), 3225-3226.

- [143] M. A. Fernandez-Rodriguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, "A General and Long-Lived Catalyst for the Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Thiols", *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(7), 2180-2181.
- [144] Y. Jiang, Y. Qin, S. Xie, X. Zhang, J. Dong, D. Ma, "A general and efficient approach to aryl thiols: CuI-catalyzed coupling of aryl iodides with sulfur and subsequent reduction", *Org. Lett.* **2009**, 11(22), 5250-5253.
- [145] D. A. Lemenovskii, M. V. Makarov, V. P. Dyadchenko, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, S. A. Larkin, B. B. Averkiev, Z. A. Starikova, M. Yu. Antipin, "Syntheses and crystal structures of ferrocenyl derivatives of biphenyl", *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52(3), 607-615.
- [146] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang, G.-y. Liu, "Self-Assembled Rigid Monolayers of 4'-Substituted-4-mercaptobiphenyls on Gold and Silver Surfaces", *Langmuir* **2001**, 17(1), 95-106.
- [147] D. Pappo, T. Mejuch, O. Reany, E. Solel, M. Gurram, E. Keinan, "Diverse Functionalization of Corannulene: Easy Access to Pentagonal Superstructure", *Org. Lett.* **2009**, 11(5), 1063-1066.
- [148] G. Chessa, L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, R. Seraglia, "Synthesis of poly(pyridylthioether) dendrimers incorporating a Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> cluster core", *Tetrahedron* **2005**, 61(7), 1755-1763.
- [149] M. Touaibia, M.-A. Desjardins, A. Provencal, D. Audet, C. Medard, M. Morin, L. Breau, "Synthesis of novel alkyl- and aryl sulfides and thiols as precursors for self-assembled monolayers on gold", *Synthesis* **2004**, (14), 2283-2288.
- [150] B. Zeysing, C. Gosch, A. Terfort, "Protecting Groups for Thiols Suitable for Suzuki Conditions", *Org. Lett.* **2000**, 2(13), 1843-1845.

- [151] T. Itoh, T. Mase, "Practical Thiol Surrogates and Protective Groups for Arylthiols for Suzuki-Miyaura Conditions", *J. Org. Chem.* **2006**, 71(5), 2203-2206.
- [152] C. Ruecker, "The Triisopropylsilyl Group in Organic Chemistry: Just a Protective Group, or More?", *Chem. Rev.* **1995**, 95(4), 1009-1064.
- [153] E. I. Miranda, M. J. Diaz, I. Rosado, J. A. Soderquist, "Thiols, unsymmetrical sulfides and thioacetals from the new reagent: triisopropylsilanethiol", *Tet. Lett.* **1994**, 35(20), 3221-3224.
- [154] A. Bashir, D. Kaefer, J. Mueller, C. Woell, A. Terfort, G. Witte, "Selenium as a key element for highly ordered aromatic self-assembled monolayers", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(28), 5250-5252.
- [155] W. Kern, H. W. Ebersbach, I. Ziegler, "The synthesis of methoxyl-substituted p-oligophenylenes", *Makromol. Chem.* **1959**, 31 154-180.
- [156] G. Manos, H. Hofmann, "Coke Removal from a Zeolite Catalyst by Supercritical Fluids", *Chem. Eng. Technol.* **1991**, 14(73), 73-78.
- [157] B. Schüpbach, A. Terfort, "A divergent synthesis of oligoarylalkanethiols with basic N-donor termini", *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8(15), 3525-3562.
- [158] L. Birkofer, A. Ritter, H. Goller, "Reaktionen mit Natrium-triphenylthiosilanolat", *Chem. Ber.* **1963**, 96(12), 3289-3292.
- [159] D. G. Foster, "Organic selenium compounds. III. Decomposition of phenyl selenium halides", *Recl. Trav. Ch. Pays-Ba.* **1934**, 53, 405-416.
- [160] F. Taboury, "Contribution to the Study of Sulphur and Selenium Compounds of the Aromatic Series", *Ann. Chim. Phys.* **1908**, 15, 5-66.

- [161] J. Mueller, A. Terfort, „Synthesis of pure aromatic, aliphatic, and araliphatic diselenides”, *Inorg. Chim. Act.* **2006**, 359(15), 4821-4827.
- [162] J. J. Morrison, N. P. Botting, “The synthesis of [phenyl-2H5] gluconasturtiin and its metabolites for metabolic studies”, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2005**, 48(12), 897-907.
- [163] C. Silien, M. Buck, G. Goretzki, D. Lahaye, N. R. Champness, T. Weidner, M. Zharnikov, “Self-Assembly of a Pyridine-Terminated Thiol Monolayer on Au(111)”, *Langmuir* **2009**, 25(2), 959-967.
- [164] P. Boy, C. Combellas, A. Thiebault, C. Amatore, A. Jutand, “Electrosynthesis of unsymmetrical donor-acceptor polyaryls”, *Tet. Lett.* **1992**, 33(4), 491-494.
- [165] A. Murray, W. H. Langham, “A synthesis of isonicotinic acid by halogen-metal exchange and its application to the preparation of isonicotinic-C14 acid hydrazide”, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6289-6290.
- [166] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Group in Organic Synthesis*, 3. Auflage, Wiley, New York, **1999**, 518-525.
- [167] Y. Basel, A. Hassner, “Di-*tert*-butyl Dicarboxylate and 4-(Dimethylamino)pyridine Revisited. Their Reactions with Amines and Alcohols”, *J. Org. Chem.* **2000**, 65(20), 6368-6380.
- [168] W. Steglich, G. Hoefle, “*N,N*-Dimethyl-4-pyridinamine, a very effective acylation catalyst”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8(12), 981.
- [169] J. Liu, B. Schüpbach, A. Bashir, O. Shekhah, A. Nefedov, M. Kind, A. Terfort, Ch. Wöll, “Structural characterization of self-assembled monolayers of pyridine-terminated thiolates on gold”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4459 – 4472.

- [170] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, "Controlling interpenetration in metal–organic frameworks by liquid-phase epitaxy", *Nat. Mater.* **2009**, 8, 481-484.
- [171] D. Zacher, K. Yussenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Meilikhov, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, "Liquid phase epitaxy of multi-component layer-based porous coordination polymer  $[M(L)(P)_{0.5}]$ : Importance of deposition sequence on the oriented growth", *Chem. Eur. J.*, eingereicht.
- [172] O. K. Farha, J. T. Hupp, "Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials", *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43(8), 1166-1175.
- [173] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reinke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the design of Highly Porous and Robust Metal-Organic carboxylate Frameworks", *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319-330.
- [174] B. L. Chen, C. D. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, S. Dai, "A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1390-1393.
- [175] P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, B. Schüpbach, A. Bashir, C. Wöll, A. Terfort, W. E. S. Unger, „Self-Assembled Monolayers of Aromatic  $\omega$ -Aminothiols on Gold: Surface Chemistry and Reactivity." *Langmuir* **2010**, 26 (6), 3949–3954.

- [176] P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, S. Krakert, B. Schüpbach, A. Terfort, W. E. S. Unger, "Amine species on self-assembled monolayers of -aminothioliates on gold as identified by XPS and NEXAFS spectroscopy", *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42(6-7), 1184-1187.
- [177] S.-J. Xiao, M. Wieland, S. Brunner, "Surface reactions of 4-aminothiophenol with heterobifunctional crosslinkers bearing both succinimidyl ester and maleimide for biomolecular immobilization", *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 290(1), 172-183.
- [178] L. Feng, C. Wei, D. Pingjun, Z. Shusheng, "A simple strategy of probe DNA immobilization by diazotization-coupling on self-assembled 4-aminothiophenol for DNA electrochemical biosensor", *Biosens. Bioelectron.* **2009**, 24(7), 2160-2164.
- [179] J. P. Folkers, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of alkanethiols on gold: the adsorption and wetting properties of monolayers derived from two components with alkane chains of different lengths", *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, 6(12), 1397-1410.
- [180] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, "Hierarchical Chiral Framework Based on a Rigid Adamantane Tripod on Au(111)", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(9), 2511-2515.
- [181] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobar, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, "Rigid Molecular Tripod with an Adamantane Framework and Thiol Legs, Synthesis and Observation of an Ordered Monolayer on Au(111)", *J. Org. Chem.* **2006**, 71(4), 1362-1369.
- [182] L. Wei, H. Tiznado, G. Liu, K. Padmaja, J. S. Lindsey, F. Zaera, D. F. Bocian, "Adsorption Characteristics of Tripodal Thiol-Functionalized Porphyrins on Gold", *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(50), 23963-23971.

- [183] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, "Mounting freestanding molecular functions onto surfaces: the platform approach", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(2), 442-443.
- [184] C. Fowelin, B. Schüpbach, A. Terfort, "Aromatic thioesters as protecting groups for thiols against 1,2-didehydrobenzenes", *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, (6), 1013-1017.
- [185] H. Beyer, H. Fritsch, "Über die Synthese der Anthracen-(9,10)-dicarbonsäure", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, 74B, 494-499.
- [186] B. H. Klanderman, T. R. Criswell, "Reactivity of benzyne toward anthracene systems", *J. Org. Chem.* **1969**, 34(11), 3426-3430.
- [187] F. M. Logullo, A. H. Seitz, L. Friedman, "Benzenediazonium-2-carboxylate and Biphenylene", *Org. Synth.* Vol. 5, p.54; Vol. 48, p.12.
- [188] C. K. Bradsher, E. S. Smith, "Aromatic cyclodehydration. X. 9-Alkyl- and 9-aryl-10-phenylanthracene", *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 451-452.
- [189] K. Inamoto, T. Saito, M. Katsuno, T. Sakamoto, K. Hiroya, "Palladium-Catalyzed C-H Activation/Intramolecular Amination Reaction: A New Route to 3-Aryl/Alkylindazoles", *Org. Lett.* **2007**, 9(15), 2931-2934.
- [190] M. E. Jason, "Synthesis and electrophilic reactions of a conformationally rigid cyclopropylcarbinyll cation. An unusual synthesis of substituted benz[a]azulenes", *Tet. Lett.* **1982**, 23(16), 1635-1638.
- [191] C. Jongsma, F. Bickelhaupt, "Nucleophilic substitution of aromatic bromine in 2-bromobenzophenone by Grignard reagents", *Recl. Trav. Chim. Pay-B.* **1973**, 92(11), 1143-51.



- [192] F. Zymalkowski, *Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1965**.
- [193] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 5. Auflage, Brooks/Cole, Pacific Grove, Albany, Belmont, Boston, Cincinnati, Johannesburg, London, Madrid, Melbourne, Mexico City, New York, Scottsdale, Singapore, Tokyo, Toronto, **2000**.
- [194] C. D. Bain, G. M. Whitesides, "A study by contact angle of the acid-base behavior of monolayers containing mercaptocarboxylic acids adsorbed on gold: an example of reactive spreading", *Langmuir* **1989**, 5(6), 1370-1378.
- [195] T. R. Lee, R. I. Carey, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, "The Wetting of Monolayer Films Exposing Ionizable Acids and Bases", *Langmuir* **1994**, 10(3), 741-749.
- [196] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, P. Drzaic, "Paper-like electronic displays: large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks", *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, 98(9), 4835-4840.
- [197] B. Gburek, V. Wagner, "Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates", *Org. Electron.* **2010**, 11(5), 814-819.
- [198] W. H. Lee, J. A. Lim, D. H. Kim, J. H. Cho, Y. Jang, Y. H. Kim, J. I. Han, K. Cho, "Room-temperature self-organizing characteristics of soluble acene field-effect transistors", *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(4), 560-565.
- [199] A. Afzali Ch. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, "High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(30), 8812-8813.

- [200] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, "Controlled deposition of crystalline organic semiconductors for field-effect-transistor applications", *Adv. Mater.* **2009**, 21(12), 1217-1232.
- [201] T. Sekitani, Y. Noguchi, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya, "Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy", *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, 105(13), 4976-4980.
- [202] W. A. Reinerth, J. M. Tour, "Protecting Groups for Organoselenium Compounds", *J. Org. Chem.* **1998**, 63(7), 2397-2400.
- [203] E. Rebane, "Long-chain dialkyldiselenides and alkyl selenocyanates", *Ark. Kem.* **1966**, 25(34-3), 363-366.
- [204] A. A. Dameron, L. F. Charles, P. S. Weiss, "Structures and Displacement of 1-Adamantanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(24), 8697-8704.
- [205] A. A. Dameron, J. R. Hampton, R. K. Smith, T. J. Mullen, S. D. Gillmor, P. S. Weiss, "Microdisplacement Printing", *Nano Lett.* **2005**, 5(9), 1834-1837.
- [206] T. J. Mullen, N. J. Hohman, A. A. Dameron, J. R. Hampton, S. D. Gillmor, P. S. Weiss, "Displaceable monolayers and microdisplacement printing. 1-adamantanethiol assembly and applications", *Mater. Matt.* **2006**, 1(2), 8-10.
- [207] G. Molle, P. Bauer, J. E. Dubois, "Formation of cage-structure organomagnesium compounds. Influence of the degree of adsorption of the transient species at the metal surface", *J. Org. Chem.* **1982**, 47(21), 4120-4128.

- [208] A. Ishii, S. Matsubayashi, T. Takahashi, J. Nakayama, "Preparation of a Selenenic Acid and Isolation of Selenoseleninates", *J. Org. Chem.* **1999**, 64(4), 1084-1085.
- [209] T. I. Kueckmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, "Silyl chalcogenolates  $\text{MESiRtBu}_2$  (M = Na, Cu, Zn, Fe; E = S, Se, Te; R = tBu, Ph) and Disilyl dichalcogenides  $\text{tBu}_2\text{RSiE-ESiRtBu}_2$  (E = S, Se, Te; R = tBu, Ph): Synthesis, Properties, and Structures", *Inorg. Chem.* **2005**, 44(10), 3449-3458.
- [210] M. Nakamoto, K. Fukaishi, T. Tagata, H. Kambayashi, K. Tanaka, "Determination of Basicity of Core X and Terminal Y Ligands (X, Y = S and Se) of Reduced, Oxidized, and Super-Oxidized Forms of  $[\text{Fe}_4\text{X}_4(\text{YAd})_4]_2^-$  (Ad=1-Adamantyl) in Aqueous Solutions", *Bull. Chem. Soc. J.* **1999**, 72(3), 407-414.
- [211] J. W. Jenkins, H. W. Post, "Silico-organic compounds. IX. Additional derivatives of trichlorosilane and their alkaline hydrolysis", *J. Org. Chem.* **1950**, 15, 552-555.
- [212] W. H. Nebergall, O. H. Johnson, "Some steric effects of the cyclohexyl group in organo silicon compounds" *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 4022-4024.



# Anhang

## Veröffentlichungen und Schilderung des Eigenanteils

Die Nummerierung oder Kurzbezeichnung der Verbindungen entspricht der in der jeweiligen Veröffentlichung verwendeten.

1.) **B. Schüpbach**, M. Zharnikov, M. Bolte, A. Terfort, "Grafting Organic n-Semiconductors to Surfaces: (Perfluoro-p-terphenyl-4-yl)alkanethiols", *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 16, 3041-3048.

a.) sämtliche präparative Arbeiten

b.) vollständige Charakterisierung aller neuer Verbindungen

c.) Kristallisation von **3**

d.) Ermittlung des Brechungsindex von **11**

e.) Messung der Dicke der SAMs von **6**, **10** und **13** auf Gold

2.) F. Chesneau, **B. Schüpbach**, K. Szlagowska-Kunstman, N. Ballav, P. Cyganik, A. Terfort, and M. Zharnikov, „Self-assembled monolayers of perfluoroterphenyl-substituted alkanethiols: characteristics and odd-even effects”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010** 12(38), 12123-12137.

a.) Darstellung von **FTP2** und **FTP3**

3.) N. Ballav, **B. Schüpbach**, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, "Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(50), 15416-15417.

a.) sämtliche präparative Arbeiten

b.) vollständige Charakterisierung aller neuer Verbindungen

4.) N. Ballav, **B. Schüpbach**, S. Neppl, P. Feulner, A. Terfort, and M. Zharnikov, "Biphenylnitrile-based self-assembled monolayers on Au(111): spectroscopic characterization and resonant excitation of the nitrile tail group", *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12719-12727.

a.) Darstellung von **NC-BP0**, **NC-BP1** und **NC-BP2**.

5.) **B. Schüpbach**, A. Terfort, "A divergent synthesis of oligoarylalkanethiols with basic *N*-donor termini", *Org. Biomol. Chem.* **2010**, **8(15)**, 3525-3562.

a.) sämtliche präparative Arbeiten

b.) vollständige Charakterisierung aller neuer Verbindungen

6.) J. Liu, **B. Schüpbach**, A. Bashir, O. Shekhah, A. Nefedov, M. Kind, A. Terfort, Ch. Wöll, "Structural characterization of self-assembled monolayers of pyridine-terminated thiolates on gold", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4459-4472.

a.) Darstellung von **PP1**, **PPP1**, **PPP2**, **PPP3**

7.) P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, **B. Schüpbach**, A. Bashir, C. Wöll, A. Terfort, W. E. S. Unger, "Self-Assembled Monolayers of Aromatic  $\omega$ -Aminothiols on Gold: Surface Chemistry and Reactivity." *Langmuir* **2010**, 26 (6), 3949–3954.

a.) Darstellung von **ATP2** und **ATP3**

8.) P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, S. Krakert, **B. Schüpbach**, A. Terfort, W. E. S. Unger, "Amine species on self-assembled monolayers of  $\omega$ -aminothiols on gold as identified by XPS and NEXAFS spectroscopy", *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42(6-7), 1184-1187.

b.) Darstellung von **ATPT**

9.) O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, **B. Schüpbach**, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, “Controlling interpenetration in metal–organic frameworks by liquid-phase epitaxy”, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 481-484.

a.) Darstellung von **PBMT**

10.) D. Zacher, K. Yussenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, **B. Schüpbach**, T. de los Arcos, M. Meilikhov, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, “Liquid phase epitaxy of multi-component layer-based porous coordination polymer [M(L)(P)<sub>0.5</sub>]: Importance of deposition sequence on the oriented growth”, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 1448-1455.

a.) Darstellung von **PBMT**

11.) K. Szelgowska-Kunstman, P. Cyganik, **B. Schüpbach**, A. Terfort, “Relative stability of thiol and selenol based SAMs on Au(111) — exchange experiments”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4400-4406.

a.) Darstellung von **HDSe**









# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Björn Schüpbach  
Geburtsdatum: 05.08.1979  
Geburtsort: Perleberg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet mit Dörte Schüpbach,  
keine Kinder



## Schulbildung

1986 – 1996 Grund- und Gesamtschule Karstädt  
1996 – 1999 Gottfried-Arnold-Gymnasium Perleberg  
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

07 / 1999 – 04 / 2000 Grundwehrdienst bei der Luftwaffe

## Studium

10 / 2000 – 10 / 2005 Grund- und Hauptstudium der Chemie  
11 / 2005 – 07 / 2006 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Terfort, Thema: „Synthese von (Perfluoroligoaryl)alkanthiolen zur Darstellung selbstanordnender Monoschichten“

## Promotion

08 / 2006 – heute Promotion an den Universitäten in Hamburg, Marburg und Frankfurt am Main in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Terfort, Thema: „Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen“

## Berufstätigkeit

09 / 2010 – heute Robert Bosch GmbH in Reutlingen







## **Eidesstattliche Versicherung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorgelegte Dissertation über die

### **Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen**

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass alle Entlehnungen aus anderen Schriften mit Angabe der betreffenden Schrift gekennzeichnet sind.

Ich versichere, nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben

Frankfurt am Main, den

Björn Schüpbach







