Elektrochemisch aktive Thiole: Darstellung, Untersuchung des Ladungstransfers und Anwendung in der Mikrofluidik



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Björn Zeysing

aus Hamburg

Hamburg 2004

Gutachter: Prof. Dr. J. Heck Prof. Dr. S. Förster Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 2000 bis Januar 2004 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck für die anregenden Diskussionen und die stete Gesprächsbereitschaft bedanken. Für die Überlassung der extrem interessanten Aufgabenstellung und der Bereitstellung der Möglichkeiten, diese zu bearbeiten, möchte ich mich bei meinem Betreuer, Herrn Dr. habil. Andreas Terfort ebenso bedanken, wie für die exzellente Betreuung bei der Bearbeitung der Aufgabenstellung.

Katrin Brügmann danke ich für die Hilfe bei bürokratischen und organisatorischen Dingen.

Weiterhin möchte ich den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dr. Carola Gosch, Dr. Markus Brunnbauer, Kevin Raiber, Jan Müller, Tobias Winkler und Christian Fowelin für ihre Unterstützung und zahlreichen Anregungen danken. Den von mir betreuten Studentinnen und Studenten Britta Schulte, Claas Berlin, Sascha Rulhoff, Nino Papukashvili, Dennis Wilhelm, Ulf Görbig, Carsten Brandt und Nermeen Zein El Deen, die mich im Rahmen ihrer Forschungspraktika unterstützt haben, danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Den an dem Mikrofluidik-Projekt beteiligten Personen der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf und der Technischen Universität Harburg, insbesondere Thorsten Uelzen, danke ich die gute Zusammenarbeit.

Für die Hilfe bei der Messung der Cyclovoltammogramme und der Bestimmung der Ladungstransferraten, sowie für die stete Hilfsbereitschaft möchte ich Volker Kriegisch danken.

Allen Mitarbeitern der Service-Abteilungen möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit danken. Für die Unterstützung bei der Auswertung der Röntgenstrukturanalysen möchte ich mich bei Maike Dürkop, Marc Bollmann und Dr. Marc H. Prosenc bedanken.

Der VW-Stiftung möchte ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln danken. Vielen Dank an die Firma Wacker Siltronics für die kostenlose Überlassung von Silizium-Wafern.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir durch ihre Unterstützung erst die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat. Vielen Dank.

There is no sadder sight in the world than to see a beautiful theory killed by a brutal fact

Thomas Henry Huxley

Inhaltsverzeichnis

1	EIN	LEITUNG	1
1.1	S	elbstorganisation	2
1.2	S	elbstorganisierende Monoschichten	3
1	.2.1	SAMs aus aromatischen Thiolen	8
1	.2.2	SAMs aus elektrochemisch aktiven Thiolen	9
1	.2.3	Gemischte SAMs	11
1	.2.4	SAMs aus Disulfiden	13
2	ZIE	LSETZUNG DER ARBEIT	15
3	SYI	NTHESEN	17
3.1	0	-Metallocenylalkan-ω-thiole	17
3	8.1.1	Darstellung von α -Metallocenylalkan- ω -thiolen	17
3	8.1.2	Modifizierte Darstellung von α -Metallocenylalkan- ω -thiolen	19
3.2	Ν	letallocenyloligophenylthiole	24
3	8.2.1	Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol	24
3	8.2.2	Modifizierte Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol	25
3	8.2.3	Zweite modifizierte Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol	26
3	8.2.4	Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol über Negishi-Kupplung	27
3	8.2.5	Darstellung von 4-Ruthenocenylbiphenyl-4'-thiol	30
3	8.2.6	Darstellung von 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiol	31
3	8.2.7	Modifizierte Darstellung von 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiol	32
3.3	A	romatische Dithiole	34
3	8.3.1	Darstellung von Terphenyl-4,4"-dithiol	35
3	8.3.2	Modifizierte Darstellung von Terphenyl-4,4"-dithiol	37
3	3.3.3	Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiol	38
3	8.3.4	Modifizierte Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiol	39
3.4	Д	nthracenthiole mit elektrochemisch aktiver Gruppe	40

3.4.	1 Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol	41
3.4.	2 Modifizierte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol	45
3.4.	3 Reduktion des Natriumsalzes der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure	48
3.4.	4 Zweite modifizierte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthra-	
	cen-2-thiol	48
3.4.	5 Darstellung von 2,6-Dibromanthracen	49
3.4.	6 Darstellung von 2,6-Diiodanthracen	52
3.4.	7 Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol aus 2,6-Di-	
	bromanthracen	53
3.4.8	Modifizierte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol	
	aus 2,6-Dibromanthracen	54
3.4.9	9 Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol	56
3.4.1	10 Modifizierte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol	58
3.5	Teilfluorierte Thiole	59
3.5.	1 Darstellung von teilfluorierten Thiolen	60
3.6	Gemischte Disulfide	61
3.6.	1 Darstellung eines teilfluorierten gemischten Disulfids	61
4 L	ADUNGSTRANSFER DURCH ORGANISCHE MONOSCHICHTEN	64
4.1	Methoden zur Bestimmung von Ladungstransferraten	64
4.2	Cyclovoltammetrie	70
4.3	Impedanzspektroskopie	73
4.3.	1 Impedanz	74
4.3.	2 Äquivalenzschaltkreise	77
4.3.	3 Bestimmung von Ladungstransferraten	80
4.4	Ladungstransfer-Mechanismen	85
4.5	Literaturübersicht zum Ladungstransfer	89
4.6	Untersuchung des Ladungstransfers in SAMs	96
4.6.	1 Bestimmung von Ladungstransferraten	96
4.6.	2 Untersuchung des Einflusses der Art der Brücke auf den Ladungs-	

	transfer	97
4.6.3	Untersuchung des Einflusses der Moleküllänge auf den Ladu	ngstransfer 101
4.6.4	Untersuchung des Einflusses der elektrochemisch aktiven Gr	uppe
	auf den Ladungstransfer	103
4.6.5	Untersuchung des Einflusses einer Funktionalisierung des All	kan-
	gerüstes auf den Ladungstransfer	104
4.6.6	Zusammenfassung des Ladungstransfer-Kapitels	106
		407
5 MIP	KROFLUIDIK	107
5.1 C	Dberflächencharakterisierungsmethoden	107
5.1.1	Ellipsometrie	107
5.1	.1.1 Polarisiertes Licht	108
5.1	.1.2 Reflexion an einer Oberfläche	108
5.1	.1.3 Messgrößen der Ellipsometrie	112
5.1	.1.4 Experimentelles Vorgehen bei Ellipsometrie-Messungen	115
5.1	.1.5 Bestimmung der Schichtdicke von dünnen Filmen durch	Ellipso-
	metrie	117
5.1.2	Kontaktwinkelmessungen	119
5.1	.2.1 Kontaktwinkel	119
5.1	.2.2 Raue Oberflächen	122
5.1	.2.3 Methoden zur Bestimmung des Kontaktwinkels	125
5.2 L	iteraturübersicht über schaltbare Oberflächeneigenschafte	en 127
5.3 F	lüssigkeitstransport in einem Mikrofluidik-System	133
5.3.1	Einfluss des verwendeten Metallocenthiols	136
5.3.2	Einfluss der angelegten Spannung	137
5.3.3	Einfluss des Lösungsmittel der Thiollösung und der Einlegzeit	t
	der Goldsubstrate	139
5.3.4	Einfluss der Elektrolytlösung	144
5.3.5	Einfluss des Mischungsverhältnisses der Thiole im SAM	147
5.3.6	Verwendung von teilfluorierten Thiolen	150
5.3.7	Verwendung von teilfluoriertem gemischten Disulfid	156
5.3.8	Raue Oberflächen	160
5.3	.8.1 Darstellung rauer Goldoberflächen durch stromlose Gold	ab-

		scheidung	160
	5.3.8.2	Darstellung rauer Goldoberflächen durch Mikrostrukturierung	163
	5.3.8.3	Darstellung rauer Goldoberberflächen durch Chemical Vapor	
		Deposition (CVD)	164
5	.3.9 Ver	wendung eines flüssig/flüssig-Systems	166
5	.3.10 Ver	gleich der Schalteigenschaften mit Literaturwerten	170
5.4	Zusar	nmenfassung des Mikrofluidik-Kapitels	172
5.5	Ausb	lick	173
6	ZUSAN	MMENFASSUNG	174
7	SUMM	ARY	177
8	EXPEF	RIMENTELLER TEIL	180
8.1	Allge	meine Arbeitsvorschriften	182
8.2	Synth	iesen	187
9	GEFA	IRMERKMALE BESONDERS RELEVANTER GEFAHR-	
	STOFF	E	246
10	LITER	ATUR	247
11	ANHA	NG	

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
AC	Alternating Current (Wechselstrom)
AcSH	Thioessigsäure
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
Alox	Al uminium ox id
Ant	Anthracenyl
Bu	Butyl
Ср	C yclo p entadienyl
CP-AFM	Conducting Probe Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie
<u></u>	mit leitfahiger Spitze)
CV	
DC	
DCC	
DMAA	
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DNA	Desoxy Nucleic Acid (Desoxynukleinsäure)
EE	Essigester (Ethylacetat)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance {Spectroscopy}
EQCM	<i>Electrochemical Quartz Crystal Microbalance</i> (Elektrochemische
	Quartzkristall Mikrowaage)
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocenyl
FTIR	Fourier Transform Infrared {Spectroscopy}
GC	G as c hromatographie
Hex	n- Hex an
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungs-Flüssigkeits-
	Chromatographie)

ILIT	Indirect Laser Induced Temperature Jump Method (laserinduzierte
	Temperatursprung-Methode)
<i>i</i> -PrOH	Isopropanol
IRRAS	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (Infrarot Reflexions-
	Absorptions-Spektroskopie)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MC	Methylenchlorid (Dichlormethan)
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MIM	Metal-Insulator-Metal {junction}
NaSEt	Natriumethanthiolat
NaSMe	Natriummethanthiolat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance {Spectroscopy} (Kernresonanz-Spek-
	troskopie)
PE	Petrolether (60/70)
Ph	Ph enyl
Pr	Propyl
Rc	Ruthenocenyl
SAM	Self-Assembled Monolayer (Selbstanordnende Monoschicht)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
t-BuLi	<i>tert</i> - Bu tyllithium
TEMPO	2,2,6,6- Te tra m ethyl p iperidin-1-yl o xy
THF	T etra h ydrofuran
UV	Ultraviolett
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronenspek-
	troskopie)

1 Einleitung

In der Elektronik werden seit vielen Jahren immer kleinere und schnellere Produkte entwickelt, die um ein Vielfaches leistungsfähiger sind als die Vorgängermodelle. Dieser Trend lässt sich anschaulich durch Moore's Gesetz beschreiben.¹ Dieses Gesetz besagt, dass sich die Anzahl der Transistoren pro Quadratzentimeter auf integrierten Schaltelementen alle 18 Monate verdoppelt. Obwohl dieses exponentielle Wachstum in den letzten Jahren etwas langsamer geworden ist, wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass Moore's Gesetz in verlangsamter Form noch ca. 10 Jahre seine Gültigkeit behalten wird, bevor - zumindest nach heutigen Möglichkeiten - unüberwindliche physikalische Grenzen eine weitere Verkleinerung der elektronischen Bauteile verhindern.

Schon seit mehreren Jahren ist die Forschung im Bereich der Mikroelektronik bei der Verwendung von Bauteilen im nm-Maßstab angelangt. Es wird jedoch leicht übersehen, dass mit abnehmender Größe der verwendeten Bauteile der Anteil der Oberfläche gegenüber dem *bulk*-Material immer größer wird. Somit kommt den Oberflächeneigenschaften der Bauteile immer mehr Bedeutung zu.

Eine Methode, die zur gezielten Veränderung bzw. Einstellung von Oberflächeneigenschaften sehr gut geeignet ist, ist die Verwendung von selbstorganisierenden Monoschichten (Self-Assembled Monolayers: SAMs). SAMs besitzen nahezu kein *bulk*-Volumen, da sie nur aus einer Monolage von Molekülen bestehen. Über eine geeignete Wahl der Moleküle, die den SAM ausbilden, kann eine Vielzahl von verschiedenen Eigenschaften der Oberfläche genau eingestellt werden.

Durch den Einsatz von SAMs sollte es also möglich sein, den Bauteilen in der Mikroelektronik noch mehr Leistungsfähigkeit auf nahezu gleichem Raum zu geben. Dazu müssen die Oberflächen der Bauteile so modifiziert werden, dass sie eine Funktion besitzen und somit "eigene", vom *bulk*-Material unabhängige Aufgaben übernehmen können. In diesem Fall müssten die Moleküle des SAMs eine geeignete Funktionalität oder eine Kombination verschiedener Funktionalitäten besitzen, die es der Schicht erlauben, über die gezielte Änderung bestimmter Eigenschaften Informationen weiterzugeben oder zu speichern.

Das oberste Ziel der Forschung im Bereich der Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen muss es sein, elektronische Bauelemente aus einzelnen Molekülen herzustellen. Die Untersuchung der Eigenschaften einzelner Moleküle und insbesondere ihre Ansteuerung im Experiment stellen den Forscher jedoch vor enorme Probleme. Ein Teil dieser Probleme kann durch den Einsatz von SAMs umgangen werden, bei denen sich das zu untersuchende Molekül in einer "Matrix" inerter Moleküle befindet. Die räumliche Orientierung des aktiven Teils des Moleküls, sowie sein Abstand vom Substrat sind in einem SAM genau bekannt.

Damit der Einsatz von SAMs wirklich zu einer bedeutenden Hilfestellung bei der Lösung der bestehenden Probleme in der Mikroelektronik werden kann, ist genaue Kenntnis notwendig, mit welcher Art von Molekülen welche Eigenschaften gezielt eingestellt werden können.

1.1 Selbstorganisation

Die Selbstorganisation ist ein Prozess, bei dem sich Moleküle spontan in nichtkovalent gebundene Aggregate zusammenlagern, die eine mehrdimensionale Ordnung aufweisen.² In der Natur gibt es viele Prozesse, die auf dem Prinzip der Selbstorganisation beruhen. Die bekanntesten Beispiele sind die Helix-Bildung der DNA, die Bildung von Mizellen und die Substrat-Erkennung durch Proteine.³ Die Selbstorganisation beruht auf schwachen Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Charakteristik der Selbstorganisation ist, dass die dabei ablaufenden Prozesse einem kinetisch schnellen und für alle Schritte reversiblen thermodynamischen Gleichgewicht unterliegen. Das Endprodukt liegt somit im thermodynamischen Minimum und ist weitgehend defektfrei, da Defekte energetisch ungünstig sind. Aus kinetischen Gründen eventuell auftretende Defekte werden aufgrund der Reversibilität der Teilschritte während des Prozesses der Selbstorganisation behoben.

Die durch den Prozess der Selbstorganisation entstehenden Strukturen werden ausschließlich durch die Geometrie und die Eigenschaften der verwendeten Bausteine bestimmt. Da als Bausteine meist einzelne Moleküle verwendet werden, entstehen Strukturen in der Größenordnung von Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. In diesen Größenordnungen weisen Substanzen andere Eigenschaften auf, als dieselben Stoffe im *bulk*-Material haben.⁴ Dies eröffnet insbesondere in den Materialwissenschaften neue Möglichkeiten. Aufgrund dieser Tatsachen ist der Prozess der Selbstorganisation in den letzten Jahren in den Bereichen der Mikroelektronik,^{5,6} Mikrooptik⁷ und dem *micromachining*⁸ immer weiter in den Blickpunkt der Forschung gerückt

1.2 Selbstorganisierende Monoschichten

Die ersten Untersuchungen von organischen Schichten wurden 1757 von B. Franklin durchgeführt, der das Verhalten von Öl auf Wasser untersuchte. Die nächsten bedeutenden Untersuchungen wurden ca. ein Jahrhundert später von A. Pockels und Lord Rayleigh (Nobelpreis für Physik, 1904) durchgeführt. A. Pockels führte die ersten Messungen von Oberflächenspannungen durch.

1917 untersuchte I. Langmuir Monoschichten von amphiphilen Molekülen auf Wasser.⁹ Er verglich die Schichtbildung verschiedener Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche und stellte Beziehungen zwischen der Molekülstruktur und der ausgebildeten Schicht auf. Für die Ergebnisse dieser Untersuchungen bekam er 1932 den Nobelpreis für Chemie. Der nächste Meilenstein in der Geschichte der Monoschichten war die 1935 vorgestellte Übertragung der Monoschichten von der Luft-Wasser-Grenzfläche auf feste Substrate durch K. Blodgett.¹⁰ Diese so genannten Langmuir-Blodgett-Filme können eine beliebige, genau definierbare Anzahl an Schichten aufweisen, sind jedoch thermodynamisch nicht stabil.¹¹ Die ersten selbstorganisierenden Monoschichten, die auf der Chemisorption von Molekülen auf einer Oberfläche beruhen, sind ca. 10 Jahre später entdeckt und bis heute weiter entwickelt worden.

Heutzutage ist eine Vielzahl von Systemen bekannt, in denen verschiedene organische Moleküle auf geeigneten Substraten über den Prozess der Selbstorganisation hochgeordnete Schichten, die so genannten SAMs, ausbilden. All diesen Systemen gemein ist der Aufbau der organischen Moleküle, die die Monoschicht ausbilden. Sie bestehen aus einer beliebig funktionalisierten Kopfgruppe, einer Brücke (spacer) und einer Ankergruppe. Die Kopfgruppe bestimmt maßgeblich die Oberflächeneigenschaften der ausgebildeten Monoschicht. Die Brücke ist durch die Wechselwirkungen mit den Brücken benachbarter Moleküle für die hohe Ordnung in der Monoschicht verantwortlich. Bei den Alkanthiolen sind diese Wechselwirkungen der Brücken Van-der-Waals-Wechselwirkungen, untereinander energetisch die in der Größenordnung < 2 kJ/mol je CH_2 -Gruppe liegen.¹²

Die Funktionalität der Ankergruppe gibt vor, auf welchen Substraten das jeweilige Molekül über Chemisorption einen SAM ausbilden kann. Das 1983 entdeckte System von Thiolen bzw. Disulfiden auf Goldoberflächen stellt das inzwischen am besten untersuchte Modellsystem für SAMs dar.¹³ Nahezu alle Parameter der Schichtbildung dieses Systems wurden bereits von verschiedenen Forschergruppen untersucht. In den letzten Jahren wurden verstärkt SAMs auf technischen Oberflächen wie Stahl,¹⁴ Glas¹⁵ und Siliziumdioxid¹⁶ untersucht, um von den eher modellhaften Untersuchungen zu den jeweiligen technischen Anwendungen von SAMs zu kommen.

Gold hat gegenüber den technischen Substraten den Vorteil, dass es gegenüber Luftsauerstoff und den meisten funktionellen Gruppen inert ist. Dagegen führt die hohe Affinität des Goldes zum Schwefel zu sehr stabilen Bindungen der Thiolate zum Substrat. Zur Darstellung der SAMs wird ein Thiol aus einer Lösung oder über die Gasphase auf das Goldsubstrat aufgebracht. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass die Ausbildung der Monoschicht in zwei Schritten abläuft und abhängig von Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel und dem verwendeten Molekül von einigen Sekunden bis zu wenigen Tagen dauert. Im ersten Schritt werden innerhalb weniger Minuten ca. 90% der Monoschicht ausgebildet. Bei dem langsameren zweiten Schritt wird die Monoschicht komplettiert und Defekte werden über Desorptions- und Adsorptionsprozesse geheilt. Der zweite Schritt kann als zweidimensionale Kristallisation bezeichnet werden.¹⁷

Die Zeitabhängigkeit der Schichtbildung wird in der Literatur oft über eine Langmuir-Isotherme beschrieben.¹⁸ Sie ist aber im Detail wesentlich komplizierter als dort dargestellt und kann nur über komplexere mathematische Systeme hinreichend genau beschrieben werden.¹⁹ Die Reaktionsgleichung der Schichtbildung kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$RS - H + Au_n^0 \rightarrow RS^-Au^+ \cdot Au_{n-1}^0 + \frac{1}{2}H_2$$

Der Mechanismus der SAM-Bildung wurde längere Zeit kontrovers diskutiert, insbesondere da der Verbleib des Wasserstoffatoms des Thiols nach der Chemisorption nicht bestimmt werden konnte. Inzwischen konnte die Entstehung von molekularem Wasserstoff bei der Bildung von SAMs im Ultrahochvakuum nachgewiesen werden.²⁰ Die einzig denkbare Quelle für diesen molekularen Wasserstoff

ist eine Kombination von je zwei Wasserstoffatomen, die bei der Chemisorption von Thiolen auf dem Substrat frei werden.

Der folgende Mechanismus ist heute allgemein akzeptiert: bei der Annäherung des Thiols an die Goldoberfläche wird die Schwefel-Wasserstoff-Bindung durch Elektronentransfer vom Gold auf den Schwefel geschwächt. Dies resultiert in einem Bruch der Schwefel-Wasserstoff-Bindung an einer *top*-Position der Goldoberfläche. Das Thiolat bewegt sich anschließend zu der Gleichgewichtsposition an einer *hollow*-Position der Goldoberfläche.

SAMs von Alkanthiolen auf Gold wurden mit einer Vielzahl analytischer Methoden untersucht. XPS und FTIR-Spektroskopie haben übereinstimmend ergeben, dass die auf dem Gold gebundene Schwefel-Spezies ein Thiolat ist. ²¹ Bis vor wenigen Jahren wurde aufgrund von Untersuchungen durch Heliumbeugung und Rasterkraftmikroskopie davon ausgegangen, dass Alkanthiole auf Gold(111) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^{\circ}$ -Überstruktur ausbilden. Das bedeutet, dass die Einheitszelle der Monoschicht gegenüber der Einheitszelle der Gold-(111)-Oberfläche um den Faktor $\sqrt{3}$ gestreckt und um 30° gedreht ist. Die Einheitszelle des Goldes ist in Abbildung 1 mit **A** und die der Monoschicht mit **B** gekennzeichnet.

Neuere Untersuchungen von SAMs aus Alkanthiolaten mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie und Röntgenbeugung kommen zu dem Ergebnis, dass zwar eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^{\circ}$ -Überstruktur vorliegt, diese allein aber die experimentellen Befunde nicht erklären kann.²² Die genaue Erklärung der Beobachtungen erfordert ein Modell, in dem zwei inäquivalente Alkylketten pro Einheitszelle vorliegen. Das lässt sich mit einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^{\circ}$ -Struktur beschreiben.^{23,24} Die Thiolate mit den jeweils inäquivalenten Alkylketten sind in Abbildung 1 durch die grünen bzw. blauen Kugeln dargestellt. Die c(4x2)-Überstruktur ist durch **C**⁺ dargestellt.

5



Abbildung 1: Darstellung der Elementarzelle des Goldes [A], der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^{\circ}$ -Struktur von Alkanthiolaten auf Gold [B], sowie der beiden Überstrukturen c(4x2) [C'] und p($2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) [C]²⁵

Die durch die Elementarzelle **C**' beschriebene c(4x2)-Überstruktur, lässt sich auch durch eine $p(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur beschreiben, die durch die Elementarzelle **C** beschrieben wird. Die Elementarzelle **C** weist zwar nicht die hexagonale Struktur des Substrates auf, ist aber eigentlich anzuwenden, da sie kleiner als die Elementarzelle **C**' ist. Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen deuten darauf hin, dass auch andere Überstrukturen ausgebildet werden können.²⁶

Mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen²³ und Infrarotspektroskopie^{27,28} wurde festgestellt, dass die Alkylketten bei Alkanthiolen um ca. 30° gegenüber der Oberflächennormalen der Goldoberfläche verkippt sind. Dadurch werden die Vander-Waals-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Alkylketten maximiert. Die Alkylketten der Alkanthiole stehen dabei in etwa in einer all-*trans*-Anordnung (Abbildung 2).²⁸



Abbildung 2: SAM eines Alkanthiols

Die Kettenlänge des verwendeten Alkanthiols hat einen großen Einfluss auf die Stabilität der ausgebildeten Schichten. Während Monolagen von Alkanthiolen mit größerer Kettenlänge alle die theoretisch berechnete Schichtdicke aufweisen, ist die gemessene Schichtdicke von Alkanthiolen mit kurzen Alkylketten kleiner als berechnet. Die geringe Schichtdicke der SAMs von kurzkettigen Thiolen weist auf nicht vollständig ausgebildete Schichten hin. Die Grenze zwischen vollständig und nicht vollständig gebildeten Schichten liegt, je nach Literaturstelle, bei Kettenlängen zwischen 4 und 7 Kohlenstoffatomen.^{23,29,30}

Auch längerkettige Alkanthiole können schlecht geordnete SAMs ausbilden, wenn die funktionelle Kopfgruppe der Moleküle mit dem Substrat oder anderen funktionellen Gruppen wechselwirkt.³¹ Eine mögliche, durch Wechselwirkung der funktionellen Gruppen untereinander entstehende Unordnung in der Monoschicht ist in Abbildung 3 an Hand eines SAMs eines ω-Carboxylalkanthiols dargestellt.



Abbildung 3: Verbiegung der flexiblen Alkylketten durch Wechselwirkung von funktionellen Gruppen im SAM

Um ein Verbiegen der Brücke durch Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen zu umgehen, können SAMs aus Thiolen mit konformativ unflexiblen Brücken verwendet werden. Insbesondere aromatische Brücken wie Oligo-*p*-phenylene können hier eingesetzt werden. Die starre Konformation der Phenylringe verhindert ein Verbiegen der Brücken durch Wechselwirkungen der funktionellen Kopfgruppen.

1.2.1 SAMs aus aromatischen Thiolen

Während die SAMs von Alkanthiolen inzwischen sehr gut untersucht wurden, sind die in der Literatur verfügbaren Datenmengen über SAMs aus aromatischen Thiolen viel geringer. Der Hauptgrund dafür ist darin zu suchen, dass aliphatische - im Gegensatz zu aromatischen - Thiolen kommerziell erhältlich sind. Eine Ausnahme bilden die kommerziell erhältlichen Thiophenole, die jedoch keine geordneten SAMs ausbilden. Trotz der zum Teil aufwändigen Synthese der aromatischen Thiole haben diese gegenüber den aliphatischen Thiolen einige Vorteile, die ihre Verwendung rechtfertigen.

Die ausgebildeten Schichten von aromatischen und aliphatischen Thiolen sind von der Art der Anbindung der Thiolate an die Goldoberfläche sehr ähnlich. Die aromatischen Thiolate sind auf der Goldoberfläche, ebenso wie die aliphatischen Thiolate, gegenüber der Oberflächennormalen verkippt. Der Verkippungswinkel liegt in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Moleküls zwischen 20° und 27° und ist somit etwas kleiner als der von aliphatischen Thiolaten, der bei 30° liegt.^{32,33} Während die Ordnung innerhalb der Monoschicht bei aliphatischen Thiolen auf der Maximierung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, ist die stabilisierende Kraft bei den aromatischen Thiolen eine Wechselwirkung der Protonen eines aromatischen Ringes mit dem π -System des benachbarten aromatischen Systems. Dies hat zur Folge, dass die Phenylringe eines Oligophenylthiol-SAMs gegeneinander verdreht sind und eine so genannte Fischgräten-Struktur aufweisen (Abbildung 4).



Abbildung 4: Fischgräten-Struktur von Oligophenylthiol-SAMs

Ein weiterer Vorteil von SAMs aromatischer Thiole gegenüber SAMs aus aliphatischen Thiolen ist die zu erwartende erhöhte elektrische Leitfähigkeit durch ihr konjugiertes π -System. Dieser Aspekt ist besonders im Bereich der Mikroelektronik sehr wichtig, wo die Leitfähigkeit der verwendeten Bauelemente genau einstellbar sein sollte.

1.2.2 SAMs aus elektrochemisch aktiven Thiolen

SAMs können zur Untersuchung des Elektronentransfers durch organische Moleküle verwendet werden. Bei der "klassischen" Methode zur Bestimmung des Ladungstransfers wird in einer elektrochemischen Zelle die Ladungstransferrate von in der Lösung befindlichen, elektrochemisch aktiven Molekülen durch einen SAM zum Goldsubstrat gemessen (Abbildung 5, linkes Bild). Das Goldsubstrat dient dabei als Elektrode. Ein Nachteil dieser Methode sind die unterschiedlichen Fermi-Niveaus von SAM und Elektrolyt, die zu einer Hemmung des Ladungstransfers führen können. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Fermi-Niveaus auf die Ladungstransferrate lässt sich nur näherungsweise berechnen.

Diese Probleme lassen sich durch die Verwendung von SAMs aus Thiolen mit elektrochemisch aktiver Gruppe im Molekül umgehen Abbildung 5, rechtes Bild). Durch Anlegen eines geeigneten Potenzials kann ein Elektron aus der elektrochemisch aktiven Gruppe freigesetzt werden. Das Elektron wird durch das Molekül zum Substrat geleitet. Da zwischen SAM und Substrat eine kovalente Bindung ausgebildet wird, tritt hier kein Sprung im Fermi-Niveau auf. Daraus folgt, dass der Kontaktwiderstand zwischen Ankergruppe und Substrat relativ klein ist und näherungsweise vernachlässigt werden kann.³⁴ Die Größe des Kontaktwiderstandes und die Frage, ob dieser im Falle einer chemischen Bindung vernachlässigt werden darf, wird in der Literatur kontrovers diskutiert.^{34,35}



Abbildung 5: Klassische Methode" zur Bestimmung des Ladungstransfers in elektrochemischer Zelle (links) und Verbesserung der Methode durch Verwendung von SAMs mit elektrochemisch aktiver Gruppe (rechts)

Durch Variation der Brücke des elektrochemisch aktiven Moleküls können die unterschiedlichen Leitungseigenschaften der Brücke in Abhängigkeit von ihrer molekularen Struktur untersucht und für eventuelle Anwendungen in der Mikroelektronik angepasst werden.

Trotz der Vielzahl von elektrochemisch aktiven Molekülen, die theoretisch untersucht werden könnten, werden in der Literatur hauptsächlich Ferrocenderivate untersucht. Sie haben den Vorteil, dass ihr Redoxprozess bereits gut untersucht ist, bei relativ geringen Spannungen stattfindet und bis zu einer sehr hohen Anzahl von Schaltvorgängen reversibel ist. Außerdem ist der Redoxprozess nicht mit einem anderen Transferprozess gekoppelt. Bei den in biologischen Prozessen sehr wichtigen Hydrochinonderivaten ist der Redoxprozess mit einem Protonentransfer gekoppelt, was die Untersuchung dieser Systeme erschwert.

Ferrocenterminierte SAMs werden nicht nur als Modellsystem für Ladungstransferuntersuchungen, sondern auch in der Mikrofluidik angewandt. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass die oxidierte Form der Ferroceneinheit eine andere Oberflächenenergie aufweist als die reduzierte Form. Daraus resultiert eine vom Oxidationszustand der Ferroceneinheit abhängige Benetzbarkeit der Oberfläche durch wässrige Lösungen. Eine Erklärung dafür ist das Vorliegen einer ungeladenen reduzierten Form und einer geladenen oxidierten Form der Ferroceneinheit. Die geladene oxidierte Form des Ferrocens kann als eine Art oberflächengebundenes Ion betrachtet werden, das mit dem stark polaren Wasser wesentlich größere Wechselwirkungen eingeht, als die ungeladene reduzierte Form.

Außerdem könnten die unterschiedlichen Verkippungswinkel der Ferroceneinheit gegenüber der Substratoberfläche in Abhängigkeit von ihrem Oxidationszustand einen gewissen Einfluss auf den Kontaktwinkel haben.

Durch einen geeigneten Aufbau sollte es möglich sein, diesen Effekt dazu zu benutzen, kleinste Flüssigkeitsmengen durch Anlegen von Spannungen gezielt zu bewegen. Diese Anwendung wird in Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

1.2.3 Gemischte SAMs

Bei den oben beschriebenen SAMs aus Ferrocenylalkanthiolen besteht das Problem, dass die funktionelle Kopfgruppe einen höheren Platzbedarf als die Ankergruppe auf dem Substrat hat. Durch den sterischen Anspruch der Kopfgruppe lassen sich die Thiolate weniger eng auf der Oberfläche packen und die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Brücken sind geringer als bei reinen Alkanthiol-SAMs.

Messungen der Bedeckungsdichte eines Goldsubstrates mit einem Ferrocenylalkanthiol-SAM haben ergeben, dass der ausgebildete SAM 85% der Packungsdichte eines Alkanthiol-SAMs aufweist.³⁶ Dieser erstaunlich hohe Wert lässt sich durch ein Verbiegen der Alkanketten der Ferrocenylalkanthiole erklären, um die Anzahl der chemisorbierten Moleküle zu erhöhen (Abbildung 6). Die Folge daraus ist eine hohe Defektdichte in den gebildeten SAMs. Um dies zu umgehen, kann der Ferrocenthiol-SAM mit einem Thiol "verdünnt" werden, das keine funktionelle Gruppe trägt und außerdem eine maximal ebenso lange Brücke wie das funktionalisierte Thiol aufweist. Die Ordnung des SAMs wird dadurch erhöht, während die Funktion des gesamten SAMs nur wenig beeinflusst wird.



Abbildung 6: Verbesserte Ordnung durch Einsatz eines gemischten SAMs

Zur Darstellung eines gemischten SAMs gibt es zwei Ansätze. Eine Goldoberfläche kann zunächst mit einem SAM des einen Thiols belegt werden. Durch Einlegen des beschichteten Substrates in eine Lösung eines zweiten Thiols findet bei geeigneter Wahl der Thiole eine Austauschreaktion auf dem Substrat statt. Je nach Belegungszeit und verwendeten Thiolen wird ein gemischter SAM mit unterschiedlichen Anteilen der beiden Thiolate erhalten. Durch die größeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Ketten untereinander wird bevorzugt das längerkettige Thiol chemisorbiert. Ein genau definiertes Verhältnis der Thiolate auf der Oberfläche lässt sich mit dieser Methode ohne Vorversuche nicht einstellen.

Genauer lässt sich der Anteil der Thiolate in einem SAM einstellen, wenn das Goldsubstrat in eine Lösung eingelegt wird, die bereits beide Thiole in einem genau bekannten Mischungsverhältnis enthält. Das Mischungsverhältnis der Thiole in Lösung und der Thiolate im SAM muss nicht zwangsweise gleich groß sein, da die Adsorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Thiole unterschiedliche Werte aufwiesen können. Auch bei bekannten Adsorptionsgeschwindigkeiten der beteiligten Thiole läßt sich das Verhältnis der Thiolate in dem SAM nicht durch einfache Berechnungen des Gleichgewichtszustandes bestimmen.³⁷ Wenn die beiden verwendeten Thiole ähnliche Brücken besitzen, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das Mischungsverhältnis der Thiolate im SAM in guter Näherung dem der Thiole in Lösung entspricht.

1.2.4 SAMs aus Disulfiden

Ein weiterer Weg, gemischte SAMs auf einer Substratoberfläche zu erzeugen, ist die Verwendung gemischter Disulfide. Verschiedene Untersuchungen haben ergeben, dass organische Disulfide auf geeigneten Substraten Monoschichten ausbilden, die nicht von den Schichten der analogen Thiole zu unterscheiden sind.³⁸ Dies weist zusätzlich zu XPS-Untersuchungen³⁹ darauf hin, dass Disulfide ebenfalls als Thiolate auf dem Goldsubstrat gebunden werden.^{40,41}

Mit Hilfe von EPR-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass bei der Suspension von mit kurzkettigen Alkanthiol-SAMs bedeckten Gold-Nanopartikeln in einer Lösung eines langkettigen, symmetrischen Disulfids ein Ligandenaustausch auf der Goldoberfläche stattfindet.⁴² Die Alkylketten des symmetrischen Disulfids waren so funktionalisiert, dass sie TEMPO-Gruppen (2,2,6,6-**Te**tra**m**ethyl**p**iperidin-1-yl**o**xy) als stabile Radikale als Sonde für die EPR-Untersuchungen trugen.

Ein aus dem Disulfid entstandenes Thiolat kann ein kurzkettiges Thiolat auf der Goldoberfläche ersetzen. Das andere - bei der Spaltung des Disulfids entstandene -Thiolat reagiert mit dem freigesetzten kurzkettigen Thiolat zum gemischten Disulfid. Der vorgeschlagene Mechanismus dieser Austauschreaktion geht von einer geschwindigkeitsbestimmenden vorgelagerten Reaktion aus, in der das chemisorbierte Thiolat desorbiert und als physisorbierte reaktive Spezies vorliegt. Im zweiten Reaktionsschritt findet der Thiolat-Austausch und die Bildung des gemischten Disulfids statt (Abbildung 7).



Abbildung 7: Thiolat-Austauschreaktion auf der Goldoberfläche

Aus diesen Ergebnissen können zwei wichtige Schlussfolgerungen für die Verwendung von Disulfiden zur Darstellung von SAMs gezogen werden. Zum einen ist der Austausch von Thiolat-SAMs durch Disulfide durch einen zusätzlichen Teilschritt sehr langsam. Zum anderen werden bei der Bildung von SAMs aus gemischten Disulfiden nicht zwangsläufig beide "Arme" des Disulfids nebeneinander auf der Oberfläche angeordnet. Dies kann zu einer Phasenseparation bzw. Domänenbildung führen. Die Frage, ob eine Phasenseparation bei der Darstellung von SAMs aus gemischten Disulfiden auftritt, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während eine Domänenbildung bei asymmetrischen Disulfiden auf Goldsubstraten unabhängig voneinander in mehreren Arbeitsgruppen über STM-Untersuchungen festgestellt wurde,^{43,44} stellt eine andere Veröffentlichung aufgrund von AFM-Untersuchungen an SAMs aus gemischten Disulfiden eine sehr geringe Phasenseparation fest.⁴⁵

Bei der Darstellung von SAMs aus unsymmetrischen Alkyldisulfiden findet die Chemisorption des längeren Thiolates bevorzugt statt. Bei stark unterschiedlichen Kettenlängen der Alkylketten können z.T. erhebliche Abweichungen vom 1:1-Verhältnis der Thiolate auf der Goldoberfläche auftreten.⁴⁰

2 Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollten SAMs mit elektroaktiven Kopfgruppen dargestellt werden und ihr elektrochemisches Verhalten untersucht werden. Dabei interessierte einerseits der Mechanismus des Ladungstransfers zwischen dem metallischen Substrat und der elektroaktiven Kopfgruppe, andrerseits sollte auch die potenzialabhängige Benetzbarkeit dieser Schichten für die Herstellung eines neuartigen Mikrofluidik-Systems optimiert werden.

Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit sollte der Einfluß 1.) der elektroaktiven Kopfgruppe, 2.) der Konstitution der Brücke zwischen Kopf- und Ankergruppe und 3.) der Länge der Brücke (also die von der Ladung zu überbrückende Distanz) untersucht werden. Dazu sollte eine Reihe von Thiolen hergestellt werden, die als Kopfgruppe entweder Metallocene oder Hydrochinon tragen und unterschiedlich lange aliphatische oder aromatische Brücken besitzen (Abbildung 8). Als aromatische Brücken bieten sich sowohl die p-Oligophenyle als auch die Acene an. Als praktischer Kompromiß zwischen möglichst langen Brücken und einer vernünftigen Handhabbarkeit (Löslichkeit, Beständigkeit gegenüber Sauerstoff) ergeben sich jeweils die Derivate mit drei Benzolringen (Terphenyl, Anthracen) als längste, herzustellende Moleküle.



Abbildung 8: Zielmoleküle zur Untersuchung des Ladungs-transfers mit unterschiedlichen Brücken. Die elektrochemisch aktive Kopfgruppe E sollte ein Metallocen oder Hydrochinon sein.

Um das elektrochemische Verhalten der aus diesen Molekülen gebildeten Schichten zu untersuchen, sollten sowohl die Cyclovoltammetrie (CV) als auch die Impedanzspektroskopie zur Anwendung kommen. Aus den so ermittelbaren Ladungstransferraten in Abhängigkeit von den oben genannten drei Parametern sollten Rückschlüsse auf den Mechanismus des Ladungstransports in den entsprechenden Monoschichten möglich werden. Der zweite Teil dieser Arbeit stellte ein Teilprojekt im Rahmen eines von der Volkswagen-Stiftung geförderten Projekts zur Herstellung eines neuartigen Mikrofluidik-Systems dar. Während das Mikrofluidik-System an sich von der Arbeitsgruppe von Prof. Müller (Technische Universität Harburg) hergestellt wurde, sollten im Rahmen dieser Arbeit Bedingungen gefunden werden, unter denen sich die Benetzbarkeit elektrochemisch schaltbarer Schichten beim Schalten maximal ändert und zwar jeweils zwischen einem Kontaktwinkel von über bzw. unter 90 °. Grundlage des Projekts war die aus der Literatur^{46,47} bekannte Beobachtung, dass Ferrocenterminierte SAMs im oxidierten Zustand erheblich größere Benetzbarkeiten aufweisen als im reduzierten Zustand (Abbildung 9).



Abbildung 9: Metallocen-terminierte SAMs ändern ihre Benetzbarkeit bei Oxidation bzw. Reduktion

Die für das erste Teilprojekt darzustellenden Metallocen-terminierten Moleküle stellten gute Kandidaten für eine Optimierung des Benetzungsverhaltens dar. Zur genauen Einstellung von Kontaktwinkeln und zur Verbesserung der Ordnung in den Monoschichten sollte die Eignung von gemischten SAMs aus Ferrocenylthiolen und Alkanthiolen untersucht werden. Um das Spektrum der einstellbaren Kontaktwinkel zu vergrößern, sollten zudem teilfluorierte Thiole mit unterschiedlichen Kettenlängen synthetisiert und in den gemischten SAMs eingesetzt werden. Desweiteren sollten die Einflüsse von Schaltpotenzial, Elektrolyt, sowie den Schichtbildungsbedingungen untersucht werden. Durch Variation all dieser Parameter sollte es möglich werden, ein optimal schaltendes System für die Realisierung des Mikrofluidik-Systems zu finden.

3 Synthesen

Die verschiedenen in dieser Arbeit dargestellten Moleküle erforderten an die jeweiligen Substanzklassen angepasste Synthesestrategien. Im Folgenden werden die Synthesen der Zielverbindungen nach Substanzklassen differenziert dargestellt. Es wird zunächst der Syntheseplan vorgestellt. Anschließend werden die durchgeführten Reaktionen und die eventuell notwendigen Änderungen im Syntheseplan beschrieben. Die im Text verwendete Nummerierung der Verbindungen ist im jeweiligen Reaktionsschema erklärt. Da nur Produkte von durchgeführten Synthesen nummeriert werden, findet die Nummerierung nicht im Syntheseplan, sondern im Reaktionsschema der Durchführung statt. Mit einem Strich (z.B. **45**^c) gekennzeichnete Verbindungen wurden nicht isoliert, sondern als Gemisch weiter umgesetzt.

3.1 α-Metallocenylalkan-ω-thiole

Die wichtigsten Zielverbindungen dieser Arbeit sind die α -Metallocenylalkan- ω -thiole. Sie stellen die einzigen Substanzen dar, die sowohl zur Aufklärung des Ladungstransfermechanismus, als auch zur Anwendung in der Mikrofluidik verwendet wurden. Als Metallocene wurden Ferrocen und Ruthenocen gewählt.

3.1.1 Darstellung von α-Metallocenylalkan-ω-thiolen

Ein wichtiger Schritt in der Synthese dieser Verbindungen ist die Anbindung der Metalloceneinheit an das Kohlenstoffgerüst der jeweiligen Brücke. Dies sollte über Lithiierung des Metallocens, gefolgt von einer Umsetzung mit dem jeweiligen α, ω -Bromalken erfolgen. Die terminale Doppelbindung der Alkylkette sollte die Anbindung einer Schwefelfunktion über Umsetzung mit Thioessigsäure unter Belichtung mit einer UV-Lampe erlauben. Die Thioacetylierung unter diesen Bedingungen wurde bereits mehrfach erfolgreich in der Arbeitsgruppe verwendet.⁴⁸ Im letzten Reaktionsschritt sollte die Acetylgruppe abgespalten werden (Reaktionsschema 1).



Reaktionsschema 1: Syntheseplan zur Darstellung von α-Metallocenylalkan-ωthiolen

Zunächst wurde versucht 1-Ferrocenyloctan-8-thiol darzustellen. Dazu wurde Ferrocenyllithium durch Umsetzung von Ferrocen mit *tert*-Butyllithium dargestellt und isoliert. Bei der anschließenden Umsetzung mit 1-Brom-8-octen wurde das Produkt **1** in 69%-iger Ausbeute erhalten (Reaktionsschema 2). Eine Wiederholung der Reaktion, bei der das Ferrocenyllithium nicht isoliert wurde, führte zu einer vergleichbaren Ausbeute (67%). Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen von M. Malessa.⁴⁹



Reaktionsschema 2: Versuchte Darstellung von 1-Ferrocenyloctan-8-thiol

Bei der Reaktion mit Thioessigsäure unter Belichtung mit einer 25 W UV-Lampe fand keine Umsetzung statt. Auch die Wiederholung der Reaktion mit deutlich verlängerter

Reaktionszeit unter Belichtung mit einer 150 W UV-Lampe führte zu keiner Umsetzung. Wahrscheinlich absorbiert die Ferroceneinheit zu viel UV-Strahlung und behindert somit die Umsetzung.

3.1.2 Modifizierte Darstellung von α-Metallocenylalkan-ω-thiolen

Aufgrund der Probleme, die Schwefelfunktion über eine Belichtungsreaktion einzuführen, wurde ein neuer Syntheseplan erstellt (Reaktionsschema 3). In diesem sollte die Schwefelfunktion über eine Substitutionsreaktion in das Molekül eingebracht werden.

Im ersten Reaktionsschritt sollte die Metalloceneinheit über eine Friedel-Crafts-Acylierung in das Molekül eingeführt werden. Das für die Acylierung benötigte Säurechlorid sollte zuvor durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäure mit Thionylchlorid dargestellt werden. Im nächsten Schritt sollte die bei der Acylierung entstandene Ketofunktion nach einer Literaturvorschrift reduziert werden.⁵⁰ Aufgrund der Empfindlichkeit der Thiolfunktion sollte diese erst am Ende des Reaktionsweges über eine Substitutionsreaktion mit Thioessigsäure und anschließender Verseifung des Thioesters in das Molekül eingeführt werden.





Reaktionsschema 3: Modifizierter Syntheseplan zur Darstellung von α-Metallocenylalkan-ω-thiolen

Zunächst wurde 1-Ferrocenylundecan-11-thiol nach dem in Reaktionsschema 3 beschriebenen Syntheseweg dargestellt. Die Umsetzung der Bromundecancarbonsäure in das Säurechlorid **3** und die anschließende Friedel-Crafts-Acylierung führte in 84%-iger Ausbeute über beide Schritte zur Verbindung **4** (Reaktionsschema 4).



Reaktionsschema 4: Darstellung von 1-Ferrocenyl-1-oxo-11-bromundecan

Bei der anschließend durchgeführten Reduktion wurde vermutlich aufgrund von teilweise zersetztem Natriumborhydrid nur ein kleiner Teil des Eduktes reduziert (Reaktionsschema 5). Das Gemisch aus Edukt und Produkt 5' wurde in den nächsten Stufen zusammen umgesetzt, da eine Trennung über Säulenchromatographie aufgrund der sehr ähnlichen R_f-Werte schwierig war und sich das Gemisch der Thiole leichter trennen lassen sollte. Die Thioacetylierung mit Kalium-*tert*butanolat und Thioessigsäure zum Produktgemisch 6' gelang ebenso wie die anschließende Abspaltung der Acetylgruppe. Die Mischung aus den Thiolen 7 und 8 konnte säulenchromatographisch getrennt werden. Beide Verbindungen wurden isoliert. Die Ausbeute für 7 und 8 betrug 2% bzw. 17%. Diese Werte sind jeweils auf die Verbindung 4 als Edukt bezogen. Für die Reaktionsschritte, die ein Gemisch als Edukt oder Produkt enthielten, wurde keine Angabe über die Ausbeute gemacht. Eine Bestimmung der Mengenverhältnisse über NMR war aufgrund einer Überlagerung von Peaks in den relevanten Bereichen nicht möglich.



Reaktionsschema 5: Darstellung von 1-Ferrocenyl-1-oxo-undecan-11-thiol und 1-Ferrocenylundecan-11-thiol

Die Darstellung von 1-Ferrocenylundecan-11-thiol wurde ausgehend von 13.11 g 11-Bromundecansäure wiederholt. Bei Verwendung von frischem Natriumborhydrid für die Reduktion der Ketofunktion betrug die Ausbeute an 1-Ferrocenylundecan-11thiol über alle Stufen 53%.

Zum Vergleich des Ladungstransfers durch Moleküle mit chemisch gleichen, aber unterschiedlich langen Brücken wurde 1-Ferrocenyloctan-8-thiol als ein weiteres α -Ferrocenylalkan- ω -thiol dargestellt. Die Darstellung von 1-Ferrocenyloctan-8-thiol (**13**) verlief analog zu der von 1-Ferrocenylundecan-8-thiol (**7**). Die einzelnen Reaktionsschritte wiesen gute bis sehr gute Ausbeuten auf (Reaktionsschema 6).



Reaktionsschema 6: Synthese des 1-Ferrocenyloctan-8-thiols

Anschließend wurde versucht, die jeweils analogen Ruthenocenverbindungen darzustellen, um mit diesen Molekülen den Einfluss der elektrochemisch aktiven Gruppe auf den Ladungstransfer untersuchen zu können.

Bei der Darstellung von 1-Ruthenocenylundecan-11-thiol nach dem im Reaktionsschema 3 dargestellten Syntheseweg gelang die Anbindung des 11-Bromundecansäurechlorids an Ruthenocen über eine Friedel-Crafts-Acylierung nicht. Dafür ist wahrscheinlich die geringere Elektronendichte des Ruthenocens gegenüber dem Ferrocen verantwortlich.

Daher wurde geplant, das Ruthenocen zunächst zu lithiieren und anschließend mit 11-Bromundecansäurechlorid umzusetzen (Reaktionsschema 7). Anschließend sollten die weiteren Umsetzungen dem für die analoge Ferrocenverbindung erfolgreich durchgeführten Syntheseplan folgen (Reaktionsschema 3).



Reaktionsschema 7: Darstellung von 1-Ruthenocenyl-1-oxo-11-bromundecan

Die Darstellung von 1-Ruthenocenyl-1-oxo-11-bromundecan gelang in geringer Ausbeute. Laut NMR-Analyse war das Produkt mit 1-Ruthenocenyl-1-oxo-11-chlorundecan verunreinigt. Daher wurde das Edukt in Reaktionsschema 7 in Anführungszeichen gesetzt.

Zur Acylierung wurde von einer vorherigen Umsetzung übrig gebliebenes 11-Bromundecansäurechlorid umgesetzt, das offensichtlich mit 11-Chlorundecansäurechlorid verunreinigt war. Die Chlorverbindung ist wahrscheinlich während der Herstellung des 11-Bromundecansäurechlorids durch eine Finkelstein-Reaktion gebildet worden. Im einem späteren Reaktionsschritt sollten sowohl die Brom-, als auch die Chlorverbindung zum Thioacetat umgesetzt werden, sodass eine Trennung der beiden Verbindungen nicht notwendig war. Es folgte die Reduktion zu einem Gemisch aus 1-Ruthenocenyl-11-bromundecan und der analogen Chlorverbindung, die in 78%-iger Ausbeute gelang. Die anschließende Umsetzung zum Thioester führte nicht zum gewünschten Produkt (Reaktionsschema 8).



Reaktionsschema 8: Versuchte Darstellung von 1-Ruthenocenylundecan-11thioacetat

Das Misslingen der Darstellung des Thioacetates **16** ist sehr überraschend, da die analoge Verbindung mit Ferrocen als elektrochemisch aktiver Gruppe in guter Ausbeute dargestellt werden konnte. Die Ruthenocenylfunktion ist zum einen der Ferrocenylfunktion chemisch sehr ähnlich. Zum anderen ist die elektrochemisch aktive Gruppe bei der Thioacetylierung sehr weit vom Reaktionszentrum entfernt und sollte somit keinen großen Einfluss auf die Reaktion haben.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Darstellung des Thioacetats **16** gelungen ist, die Verbindung sich bei der säulenchromatographischen Reinigung aber wieder zersetzt hat. Die Darstellung der α -Ruthenocenylalkan- ω -thiole wurde nicht weiter verfolgt, da die analogen Ferrocenverbindungen erfolgreich dargestellt werden konnten und der Einfluss der elektrochemisch aktiven Gruppe auf den Ladungstransfer auch mit den entsprechenden Biphenylderivaten durchgeführt werden kann.

3.2 Metallocenyloligophenylthiole

Verschiedene Metallocenyloligophenylthiole sollten zur Bestimmung ihrer Ladungstransferraten dargestellt werden. Aus dem Vergleich ihrer Ladungstransferraten miteinander und mit den Ladungstransferraten von Ferrocenthiolen mit anderen Brücken sollten Rückschlüsse auf den Ladungstransfermechanismus gezogen werden.

Die Anzahl der Phenyleinheiten der Verbindungen wird nach oben durch die zunehmend schlechte Löslichkeit der Verbindungen beschränkt. Terphenyle sind - je nach Substituenten - schon sehr schwer löslich, aber noch handhabbar. Höhere Oligophenyleinheiten wurden aufgrund der zu erwartenden Löslichkeitsprobleme nicht dargestellt. Nach unten ist die Zahl der Phenyleinheiten ebenfalls begrenzt. Bei Phenylthiolen mit elektrochemisch aktiver Gruppe ist ein so schneller Ladungstransfer zu erwarten, dass er mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht mehr gemessen werden kann. Daher sind die darzustellenden Oligophenylthiole auf Biphenyl- und Terphenylderivate begrenzt.

Bei der Synthese dieser Molekülklasse sind zwei Syntheseschritte sehr wichtig. Die Anbindung der Metalloceneinheit an das Oligophenylgerüst und, je nach verwendetem Edukt, die Desymmetrisierung der symmetrischen Oligophenyleinheit.

3.2.1 Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol

Zunächst wurde die Synthese des 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiols geplant. Da für aromatische Moleküle die Anbindung der Ferroceneinheit an ein Phenylgerüst über Friedel-Crafts-Acylierung nicht möglich ist, wurde geplant, die in der Arbeitsgruppe bewährte Suzuki-Kupplung zur C-C-Bindungsknüpfung zu verwenden. Eine Desymmetrisierung des Moleküls ist in diesem Fall nicht notwendig, da kein symmetrisch substituiertes Edukt eingesetzt wurde. Ausgehend von dem im Arbeitskreis vorhandenen 4-Brombiphenyl-4'-isobuttersäurethioester sollte dieser zunächst mit Ferrocenboronsäureanhydrid in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt werden. Bei der Suzuki-Kupplung ist es vorteilhaft, die Anhydride der Boronsäuren anstelle der freien Boronsäuren zu verwenden, da letztere oft geringe Mengen Wasser enthalten. Anschließend sollte die Schutzgruppe abgespalten werden.



Reaktionsschema 9: Syntheseplan zur Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol

Die Suzuki-Kupplung von 4-Brombiphenyl-4'-isobuttersäurethioester mit 4-Ferrocenboronsäureanhydrid führte nicht zum gewünschten Produkt (**17**) (Reaktionsschema 9). Auch bei einer Verlängerung der Reaktionszeit konnten bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung ausschließlich die Edukte und Nebenprodukte isoliert werden.

3.2.2 Modifizierte Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol

In einem neuen Ansatz wurde der in Reaktionsschema 9 gezeigte Syntheseplan dahingehend verändert, dass kommerziell erhältliches 4,4-Dibrombiphenyl mit 4-Ferrocenboronsäureanhydrid umgesetzt werden sollte.

Da bei dieser Reaktion die Ausbeute aufgrund von unumgesetzten Edukt und Disubstitutionsprodukt verringert wird, sollte diese Desymmetrisierung zu Beginn des Reaktionsweges durchgeführt werden. Im weiteren Verlauf der Synthese sollte eine Umsetzung mit Natriummethanthiolat, gefolgt von der Abspaltung der Methylgruppe zum 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol führen.

Die erste Umsetzung des modifizierten Syntheseplans - die Suzuki-Kupplung des 4,4'-Dibrombiphenyls mit 4-Ferrocenylboronsäureanhydrid - führte nicht zum ge-

wünschten Produkt **18**. Auch eine Änderung des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur führte zu keinem Umsatz (Reaktionsschema 10).



Reaktionsschema 10: Versuchte Suzuki-Kupplungen mit 4,4'-Dibrombiphenyl

3.2.3 Zweite modifizierte Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol

Parallel zu diesen Synthesen wurde in der Arbeitsgruppe eine alternative Synthesestrategie zur Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol untersucht.⁵¹ Hierbei wird anstelle der Suzuki-Kupplung zur Anbindung der Ferroceneinheit an das Biphenylgerüst eine Negishi-Kupplung verwendet.

Im ersten Reaktionsschritt sollte 4,4'-Diiodbiphenyl aus Biphenyl dargestellt werden (Reaktionsschema 11). Das 4,4'-Diiodbiphenyl hat gegenüber dem vorher verwendeten 4,4'-Dibrombiphenyl den Vorteil, dass die Reaktivität der entsprechenden lodverbindung bei der Negishi-Kupplung höher ist. Das 4,4'-Diiodbiphenyl sollte mit Natriummethanthiolat in den Monothioether überführt werden. Diese Desymmetrisierung sollte aufgrund der geringen Ausbeute zu Beginn der Synthese durchgeführt werden.

Es wurde geplant, Ferrocen durch Lithiierung und Umsetzung mit Zinkchlorid in ein Zinkorganyl umzusetzen. Dieses Zinkorganyl sollte in einer Negishi-Kupplung mit dem zuvor dargestellten 4-lod-4'-methylsulfanylbiphenyl umgesetzt werden. Im letzten Reaktionsschritt folgt die reduktive Abspaltung der Methylgruppe.


Reaktionsschema 11: Modifizierter Syntheseplan zur Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol

3.2.4 Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol über Negishi-Kupplung

Die Umsetzung von Biphenyl mit Iod, Schwefelsäure und Salpetersäure in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ergab 4,4'-Diiodbiphenyl in 47%-iger Ausbeute (Reaktionsschema 12).



Reaktionsschema 12: Darstellung von 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl

Im nächsten Reaktionsschritt wurde zunächst Natriummethanthiolat durch Umsetzung von Dimethyldisulfid mit Natrium dargestellt. Dieses wurde mit einer äquimolaren Menge 4,4-Diiodbiphenyl umgesetzt. Das Produkt **20** ließ sich säulenchromatographisch gut von dem Edukt und dem gebildeten 4,4'-Biphenyldithiomethylether trennen.

Für die folgende Negishi-Kupplung wurde zunächst Ferrocen mit *tert*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit wasserfreiem Zinkchlorid-THF-Addukt umgesetzt. Die

entstandene zinkorganische Verbindung wurde in Gegenwart von *Tetrakis*-(triphenylphosphan)-palladium und 4-lod-4'methylsulfanylbiphenyl zum 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl umgesetzt. Da sich Ferrocen säulenchromatographisch leicht von dem Produkt abtrennen lässt, wurde es zur Erhöhung der Ausbeute, in Bezug auf das Edukt **20**, in großem Überschuss eingesetzt.

Von 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl (**21**) konnte durch Lösen in Dichlormethan und Überschichten mit Hexan ein Kristall erhalten werden, der eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung ermöglichte. Die Verbindung ist Abbildung 10 aus zwei verschiedenen Perspektiven dargestellt.



Abbildung 10: Molekülstruktur von 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl

Aus der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass die Cyclopentadienyl-Einheiten nahezu *eclipsed* stehen. Für den Ladungstransfer durch dieses Molekül - und das später untersuchte analoge Thiol - ist jedoch viel wichtiger, dass die beiden Phenylringe und die Cyclopentadienylringe koplanar sind. Daraus resultiert eine effiziente Überlappung der π -Systeme. Diese Überlappung ermöglicht eine Beteiligung der π -Systeme zum Ladungstransfer durch das Molekül. Diese Tatsache muss bei der Untersuchung des Ladungstransfers (Kapitel 4) berücksichtigt werden. Die Daten zur Molekülstruktur sind im Anhang **A** zusammengefasst.

Im letzten Reaktionsschritt wurde die Methylgruppe mit Natrium in flüssigem Ammoniak abgespalten und das Endprodukt **22** wurde gebildet (Reaktionsschema 13).



Reaktionsschema 13: Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol

Aufgrund der niedrigen Ausbeute bei der Abspaltung der Methylgruppe von 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl (**21**) mit Natrium wurde eine andere Abspaltungsmethode getestet (Reaktionsschema 14).



+ (geringe Menge) 22

Reaktionsschema 14: Entschützung des 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyls

Wie in Reaktionsschema 14 dargestellt ist, führte die Umsetzung des Methylthioethers **21** mit Kalium-*tert*-butanolat nicht zum reinen Thiol **22**, sondern zu einer Mischung aus sehr wenig Thiol **22** und dem Disulfid **23.** Diese Mischung konnte säulenchromatographisch getrennt werden. Das Disulfid wurde in guter Ausbeute durch Zink in Eisessig gespalten und das 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol **22** konnte isoliert werden. Die oben gezeigte alternative Spaltung des Thioethers **21** mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF ist nicht geeignet, die vorher beschriebene Spaltung mit Natrium in Ammoniak zu ersetzen. Die Entschützung des Thioethers mit Kalium-*tert*-butanolat erfordert mit der Spaltung des entstehenden Disulfides einen zusätzlichen Reaktionsschritt. Außerdem ist die Ausbeute mit 10% über beide Reaktionsschritte geringer als die bei der Spaltung mit Natrium in Ammoniak (12%).

3.2.5 Darstellung von 4-Ruthenocenylbiphenyl-4'-thiol

Nach den Erfahrungen mit der Synthese des 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiols wurde geplant, die entsprechende Ruthenocenylverbindung auf analogem Syntheseweg darzustellen, wobei lediglich Ferrocen durch Ruthenocen ersetzt wird (Reaktionsschema 11).

Da die Synthese des 4-lod-4'-methylsulfanylbiphenyls (**20**) bereits in Reaktionsschema 12 beschrieben ist, werden im folgenden Reaktionsschema (15) nur die letzten beiden Reaktionsschritte des Syntheseweges aufgeführt.



Reaktionsschema 15: Synthese des 4-Ruthenocenylbiphenyl-4'-thiols

Sowohl die Negishi-Kupplung zu **24**, als auch die anschließende Abspaltung der Methylgruppe zum 4-Ruthenocenylbiphenyl-4⁻-thiol verliefen in wesentlich besseren Ausbeuten als bei den entsprechenden Reaktionen der Ferrocenylverbindungen. In der Literatur sind sehr wenige Hinweise zu finden, die diese unterschiedlichen Ausbeuten erklären. Literatur-bekannt ist lediglich ein Vergleich der Negishi-Kupplungen zwischen einem Ruthenocenylderivat und dem entsprechenden Tetramethylferrocenylderivat.^{52,53} Bei diesem Vergleich wies die Ruthenocenylverbindung bei der Negishi-Kupplung eine höhere Ausbeute auf.

3.2.6 Darstellung von 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiol

Anschließend wurde die Synthese des Ferrocenylterphenylthiols geplant (Reaktionsschema 16). Ausgehend vom 4-lod-4'-methylsulfanylbiphenyl sollte dies durch eine Suzuki-Kupplung mit 4-Bromphenylboronsäureanhydrid um eine Phenyleinheit erweitert werden. Die weiteren Reaktionsschritte sollten analog zu den oben beschriebenen Synthesewegen der 4-Metallocenylbiphenyl-4'-thiole über Negishi-Kupplung und anschließende Abspaltung der Methylgruppe durchgeführt werden.



Reaktionsschema 16: Syntheseplan zur Darstellung von 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiol

Bei der Darstellung des 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiols gelang die Suzuki-Kupplung des 4-lod-4'-methylsulfanylbiphenyl mit 4-Bromphenylboronsäureanhydrid zum 4-Brom-4"-methylsulfanylterphenyl (**26**) trotz mehrerer Ansätze unter Variation der Reaktionszeiten und -temperaturen nur mit Ausbeuten bis zu 9%. Die anschließende Negishi-Kupplung zum 4-Ferrocenyl-4"-methylsulfanylterphenyl (**27**) gelang trotz mehrerer Versuche unter Variation der Reaktionszeit und -temperatur nicht. Eine Behinderung der Reaktion durch ein Löslichkeitsproblem kann trotz der schlechten

Löslichkeit von 4-Brom-4"-methylsulfanylterphenyl ausgeschlossen werden, da ausreichend viel Lösungsmittel verwendet wurde, um das Edukt komplett zu lösen.

Es ist bekannt, dass die Reaktivität von Arylbromiden bei der Negishi-Kupplung kleiner ist als die von Aryliodiden. Allerdings war zu diesem Zeitpunkt schon eine Negishi-Kupplung (die in Kapitel 3.4.9 besprochen wird) mit einem Arylbromid erfolgreich und mit guter Ausbeute durchgeführt worden, sodass die Gründe für das Scheitern der Kupplung an dieser Stelle unklar blieben.

3.2.7 Modifizierte Darstellung von 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiol

Um die Probleme bei der Negishi-Kupplung mit Oligophenylbromiden zu umgehen, wurde die Synthese dahingehend geändert, dass 4,4'-Diiodbiphenyl zunächst in einer Negishi-Kupplung mit Ferrocenylzinkchlorid umgesetzt werden sollte (Reaktionsschema 17). Anschließend sollte das Produkt mit 4-Bromphenylboronsäureanhydrid umgesetzt werden. Nach einer Umsetzung des Terphenylderivates mit Natriummethanthiolat in den entsprechenden Thioether wurde geplant, die Methylgruppe mit Natrium in Ammoniak abzuspalten und so die Zielverbindung zu erhalten.



Reaktionsschema 17: Modifizierter Syntheseplan zur Darstellung von 4-Ferrocenylterphenyl-4"-thiol

Überraschenderweise führte die Umsetzung von 4,4'-Diiodbiphenyl ausschließlich zu unumgesetzten Edukt und 4,4'-Diferrocenylbiphenyl (**28**, Reaktionsschema 18). Es wurde kein 4-lod-4'ferrocenylbiphenyl gebildet. Eine Wiederholung der Reaktion führte wieder ausschließlich zu 4,4'-Diferrocenylbiphenyl (9% Ausbeute) und 4,4'-Diiodbiphenyl.



Reaktionsschema 18: Versuchte Darstellung von 4-lod-4'-ferrocenylbiphenyl

Bei dieser Produktverteilung liegt es nahe, ein Löslichkeitsproblem für das Fehlen des 4-lod-4'-ferrocenylbiphenyls verantwortlich zu machen. Wenn das 4,4'-Diiodbiphenyl nur in geringem Maße gelöst wurde und das 4-lod-4'-ferrocenylbiphenyls wesentlich besser löslich ist und somit vollständig gelöst vorliegt, kann dies kann dies zu der beobachteten Produktverteilung führen. Da jedoch zu jedem Zeitpunkt der Reaktion eine klare Lösung vorlag, kann ein Löslichkeitsproblem als Ursache für die unerwartete Produktverteilung ausgeschlossen werden.

Eine andere Erklärung für die unerwartete Produktverteilung ist ein großer Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten von 4-lod-4'-ferrocenylbiphenyl und 4,4'-Diiodbiphenyl bei der Negishi-Kupplung. Wenn das Monosubstitutionsprodukt wesentlich schneller zum Disubstitutionsprodukt reagiert, als das Edukt zum Monosubstitutionsprodukt, würde dies ebenfalls zur beobachteten Produktverteilung führen. Der Grund für diese unerwartete Differenz in der Reaktivität konnte jedoch nicht geklärt werden. Von 4,4'-Diferrocenylbiphenyl konnte durch Lösen in Dichlormethan und Überschichten mit Hexan ein Kristall erhalten werden, der eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung ermöglichte. Das Ergebnis ist in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Molekülstruktur von 4,4'-Diferrocenylbiphenyl

In der Molekülstruktur der Verbindung ist zu erkennen, dass die beiden Phenylringe nahezu koplanar sind. Die Verkippung der beiden Phenylringe gegeneinander beträgt 1.6 ° ± 0.1 °. Die Cyclopentadienylringe der beide Ferrocenyleinheiten sind jeweils in verschiedene Richtungen um 10.2 ° ± 0.3 ° aus dieser Ebene herausgedreht. Eine mögliche Folge daraus könnte ein verlangsamter Ladungstransfer - bedingt durch die geringere Überlappung der gegeneinander verkippten π -Systeme - zwischen den beiden Ferrocenyleinheiten sein. Der Einfluss der Überlappung der π -Systeme auf den Ladungstransfer wird in Kapitel 4.4 ausführlich diskutiert. Die Daten zur Molekülstruktur sind im Anhang **B** zusammengefasst.

Aufgrund der komplexen Probleme bei der Darstellung des 4-Ferrocenylterphenyl-4"thiols wurde die Synthese nicht weitergeführt. Um die Ladungstransferraten durch ein Biphenyl- und ein Terphenylgerüst unter Umgehung der Metallocenverbindungen vergleichen zu können, sollten Biphenyl-4,4'-dithiol und Terphenyl-4,4"-dithiol dargestellt und untersucht werden.

3.3 Aromatische Dithiole

Bei der Syntheseplanung von Oligophenyldithiolen ist darauf zu achten, dass mit zunehmender Anzahl der Phenyleinheiten ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stark abnimmt. Schon bei drei Phenyleinheiten wird die Reinigung des Produktes durch die schlechte Löslichkeit des Moleküls stark behindert, so dass ein möglichst später Aufbau des Terphenylgerüstes günstig ist. Dithiole sind nicht nur sehr luftempfindlich, sondern sie vergiften auch viele Übergangsmetallkatalysatoren durch die Ausbildung einer Metall-Schwefel-Bindung. Die Übergangsmetallkatalysatoren sind für die meisten C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen zum Aufbau eines Terphenylgerüstes notwendig. Dies macht eine Schützung des Schwefels mit einer geeigneten Schutzgruppe vor der C-C-Bindungsknüpfungsreaktion notwendig.

3.3.1 Darstellung von Terphenyl-4,4"-dithiol

Unter Berücksichtigung der oben gemachten Vorgaben wurde der in Reaktionsschema 19 dargestellte Syntheseweg zum Terphenyl-4,4"-dithiol gewählt. Zunächst sollte die in der Arbeitsgruppe mit guten Ergebnissen getestete Schwefelschutzgruppe Methoxyisobuttersäure dargestellt und mit Bromthiophenol umgesetzt werden.⁵⁴ Als zweiter Baustein zum Aufbau des Terphenylgerüstes sollte 1,4-Phenyldiboronsäure dargestellt und anschließend mit dem geschützten 4-Bromthiophenol doppelt umgesetzt werden. Das Produkt sollte im letzten Reaktionsschritt zum Terphenyl-4,4"-dithiol entschützt werden.



Reaktionsschema 19: Syntheseplan zur Darstellung von Terphenyl-4,4"-dithiol

Die als Schwefelschutzgruppe dienende Methoxyisobuttersäure **29** wurde dargestellt und nach einer in der Arbeitsgruppe erprobten Vorschrift mit Bromthiophenol zum geschützten Bromphenylthioester **30** umgesetzt (Reaktionsschema 20).⁵⁵ Die Diboronsäure **31** wurde in guter Ausbeute aus 1,4-Dibrombenzol über die Darstellung der Grignard-Verbindung, Umsetzung mit Tributylborat und anschließender Verseifung nach einer Literaturvorschrift dargestellt.⁵⁶



Reaktionsschema 20: Darstellung der Bausteine für die Suzuki-Kupplung

Die anschließende Suzuki-Kupplung zur Darstellung des geschützten Terphenyldithiols mit einer Variante der Suzuki-Kupplung unter Verwendung einer Vorschrift und eines Palladium-Katalysators der Firma Solvias führte nicht zum gewünschten Produkt (Reaktionsschema 21).⁵⁷ Daher wurde der in der Arbeitsgruppe bei Suzuki-Kupplungen bewährte *Tetrakis*(triphenylphosphan)-palladium-Katalysator **32** nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift aus Palladium(II)chlorid dargestellt.⁵⁸ Die Kupplung wurde mit diesem Katalysator und einer in der Arbeitsgruppe erprobten Variante der Suzuki-Kupplung unter wasserfreien Bedingungen wiederholt (Reaktionsschema 21).⁵⁹ Auch dieser Ansatz ergab keine Umsetzung.



Reaktionsschema 21: Versuchte Suzuki-Kupplung zum geschützten Terphenyl-4,4"-dithiol

3.3.2 Modifizierte Darstellung von Terphenyl-4,4"-dithiol

Da die Umsetzungen nach dem in Reaktionsschema 19 dargestellten Syntheseplan nicht zum Terphenyl-4,4"-dithiol führten, wurde versucht, die Zielverbindung ausgehend von einem Edukt mit einem Terphenylgerüst darzustellen, wobei eine schlechte Löslichkeit der verwendeten Verbindungen in Kauf genommen wurde. Hierfür wurde geplant, *p*-Terphenyl zunächst mit Chlorsulfonsäure zum Terphenyl-4,4"-disulfonylchlorid umzusetzen (Reaktionsschema 22) und anschließend das Reaktionsprodukt mit Lithiumaluminiumhydrid zum Terphenyl-4,4"-dithiol zu reduzieren.



Reaktionsschema 22: Darstellung von Terphenyl-4,4"-dithiol

Die Verbindung **34** konnte nach Literaturvorschrift durch Reaktion von *p*-Terphenyl mit Chlorsulfonsäure in guter Ausbeute dargestellt und durch Umkristallisation aus Tetrachlorethan gereinigt werden.⁶⁰ Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zur Zielverbindung **35** verlief erfolgreich. Die geringe Ausbeute dieser Reaktion ist auf Verluste bei der Umkristallisation der extrem schlecht löslichen Verbindung aus entgaster Essigsäure zurückzuführen.

3.3.3 Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiol

Aufgrund der bei der Synthese des Terphenyl-4,4"-dithiols gemachten Erfahrungen wurde ein analoger Syntheseweg zur Darstellung des Biphenyl-4,4'-dithiols gewählt. Die einzige Änderung gegenüber den in Reaktionsschema 22 gezeigten Synthesen sollte die Verwendung von Biphenyl statt *p*-Terphenyl sein.

Die erste Umsetzung von Biphenyl mit Chlorsulfonsäure ergab das gewünschte Produkt Biphenyl-4,4'-disulfonylchlorid (Reaktionsschema 23). Das Produkt konnte aber trotz mehrerer Versuche durch Umkristallisation nicht rein erhalten werden. Da eine Abtrennung von Verunreinigungen auf der Stufe des extrem luftempfindlichen Dithiols sehr schwierig und zeitaufwendig ist und die hohe Polarität der Verbindung keine säulenchromatographische Reinigung zulässt, wurde das verunreinigte Produkt **36**' nicht weiter umgesetzt.



Reaktionsschema 23: Darstellung des Biphenyl-4,4'-disulfonylchlorids

Bei der durch Umkristallisation nicht abtrennbaren Verunreinigung handelt es sich wahrscheinlich um ein Biphenylsulfondisulfochlorid (Abbildung 12). Die Entstehung dieser Verunreinigung wurde bereits von Pollak et al. beschrieben.⁶¹ Durch eine Überlagerung der Peaks im NMR im relevanten Bereich konnte die Verbindung jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.



Abbildung 12: Wahrscheinliche Verunreinigung bei der Darstellung von Biphenyl-4,4'-disulfonylchlorid

3.3.4 Modifizierter Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiol

Aufgrund der Probleme bei der Darstellung des Biphenyl-4,4'-disulfonylchlorids wurde ein anderer Syntheseplan zur Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiols erstellt. Danach sollte das kommerziell erhältliche 4,4'-Dibrombiphenyl nach einer Vorschrift von Testaferri et al. zum Dithioether umgesetzt werden (Reaktionsschema 24).⁶² Anschließend sollten die Ethylgruppen abgespalten werden, um die Zielverbindung zu erhalten.



Reaktionsschema 24: Modifizierter Syntheseplan zur Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiol

Bei der Umsetzung von 4,4'-Dibrombiphenyl mit Natriumethanthiolat wurde das Edukt quantitativ umgesetzt (Reaktionsschema 25). Es entstand eine Mischung aus dem gewünschten Produkt und dem Mono- sowie dem Dithiol. Diese Mischung **37**' wurde zur vollständigen Abspaltung der Ethylgruppen mit einer Natrium-Suspension in Dimethylacetamid umgesetzt. Die niedrige Ausbeute bei dieser Reaktion ist hauptsächlich auf Verluste bei der Reinigung von Biphenyl-4,4'-dithiol durch Umkristallisation aus absolutem Ethanol unter Stickstoff zurückzuführen.



Reaktionsschema 25: Darstellung von Biphenyl-4,4'-dithiol

3.4 Anthracenthiole mit elektrochemisch aktiver Gruppe

Zwei 2,6-substituierte Anthracenthiole, mit Hydrochinon bzw. Ferrocen als elektrochemisch aktiver Gruppe, sollten zur Aufklärung des Mechanismus des Ladungstransfers durch organische Monoschichten dargestellt werden. Durch einen Vergleich der Ladungstransferraten der beiden Moleküle kann der Einfluss der elektrochemisch aktiven Gruppe auf den Ladungstransfer untersucht werden. Außerdem sollte die Ferrocenverbindung zum Vergleich der Ladungstransferraten durch gleich lange, aber chemisch unterschiedliche Brücken untersucht werden.

Ein großes Problem bei der Darstellung von Anthracenderivaten mit einem 2,6-Substitutionsmuster ist die Beschaffung eines geeigneten Eduktes. Kommerziell sind keine 2,6-substituierten Anthracene erhältlich. Zusätzlich ist es sehr problematisch, ein unsubstituiertes Anthracen in 2- und 6-Position zu substituieren, da die 9- und 10-Positionen des Anthracens eine wesentlich höhere Reaktivität aufweisen. Ein solcher Syntheseweg, ausgehend von einem ungeeignet substituierten Anthracen, müsste mit dem Schützen der 9- und 10-Position beginnen. Im weiteren Syntheseweg müssten selektiv die 2- und 6-Position geeignet substituiert und anschließend die Schutzgruppen entfernt werden. Da dieser Syntheseweg nicht praktikabel erschien, blieben als Alternativen der Ringaufbau des Anthracens über geeignet vorsubstituierte Phenyleinheiten oder die Wahl eines 2,6-substituierten Anthrachinons als Edukt. Wegen der Möglichkeit, auch zu höheren Homologen der Acene, insbesondere zu Pentacenderivaten, zu gelangen, wurde geplant, den Anthracengrundkörper über Ringaufbaureaktionen darzustellen. Dazu wurde der in Reaktionsschema 26 dargestellte Syntheseplan aufgestellt.

3.4.1 Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol

Zur Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol sollten zunächst zwei geeignet vorsubstituierte Phenylderivate über eine Ringschlussreaktion miteinander verknüpft werden (Reaktionsschema 26). Als Reaktionsprodukt sollte ein Anthrachinonderivat gebildet werden, das schon mit der geschützten 2,5-Dihydroxyphenylfunktion an der 6-Position substituiert ist. An der 2- bzw. 3-Position befindet sich nach der Kupplung eine Bromfunktion, die sehr gut zur Einführung einer Schwefelfunktion geeignet ist. Die Anthrachinonverbindung sollte sich in guter Ausbeute in die entsprechende Anthracenverbindung umsetzen lassen.

Im ersten Reaktionsschritt sollte 4-Brom-*o*-xylol nach einer Literaturvorschrift an den Methylgruppen jeweils zweifach bromiert werden.⁶³ Als Reaktionspartner dieses Synthesebausteins für den Ringaufbau sollte 2-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-[1,4]-benzochinon aus 1,4-Dimethoxyanilin und Benzochinon nach einer Vorschrift von P. Brassard



Reaktionsschema 26: Syntheseplan zur Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol

et al. dargestellt werden.⁶⁴ Die Ringaufbaureaktion sollte zu einem Gemisch aus einem 2- und einem 3-Bromanthrachinonderivat führen.⁶⁵ Aufgrund der extrem ähnlichen Eigenschaften der beiden Verbindungen ist ihre Trennung sehr schwierig. Die Trennung der Isomere sollte spätestens auf der Stufe des Thiols über Säulenchromatographie oder HPLC (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) stattfinden.

Im nächsten Reaktionsschritt sollte das Anthrachinonderivat zum Anthracenderivat reduziert werden. Dieses sollte durch Lithiierung, gefolgt von einer Umsetzung mit Schwefel, in das Thiol überführt werden. Es wurde geplant, die Methylgruppen im letzten Reaktionsschritt mit Bortribromid abzuspalten.

Die Edukte zur Ringschlussreaktion **39** und **40** konnten, wenn auch mit niedrigen Ausbeuten, dargestellt werden (Reaktionsschema 27). Die geringe Ausbeute an 4-Brom-1,2-*bis*-(dibrommethyl)benzol ist durch große Verluste bei der Umkristallisation zu erklären. Bei dieser Verbindung ist zu erwähnen, dass sie stark tränenreizend ist und unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen darzustellen und umzusetzen ist. Bei der Darstellung des zweiten Eduktes liegt die geringe Ausbeute wahrscheinlich an den bei Diazotierungen üblichen Abspaltungen von Stickstoff vom Diazoniumsalz.



Reaktionsschema 27: Darstellung der Bausteine für die Ringschlussreaktion

Die Ringschlussreaktion ergab, wie in Reaktionsschema 28 dargestellt ist, ein Gemisch des 2- und 3-Bromanthrachinonderivates **41**'. Die anschließende Reduktion des Anthrachinongerüstes mit Zinkpulver in Ammoniak führte nicht zum gewünschten

Produkt. Die Reduktion konnte jedoch anschließend mit Natriumborhydrid in Isopropanol erfolgreich zu dem Gemisch **42**' durchgeführt werden. Bei der Einführung des Schwefels über eine Lithiierung gefolgt von Zugabe von elementarem Schwefel und saurer Aufarbeitung konnte jedoch kein Produkt **43** isoliert werden. Da nach der Ringschlussreaktion eine Mischung der 2,6- und 3,6-substituierten Verbindung vorlag, ließ sich die Reinheit der gebildeten Produkte in NMR nur schwer erkennen. Es ist möglich, dass z.T. verunreinigte Edukte in die späteren Reaktionen eingesetzt wurden.



Reaktionsschema 28: Versuchte Darstellung des 6-(2',5'-Dimethoxyphenyl)anthracen-2-thiols

3.4.2 Modifizierte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol

Da die Reaktionen geringe Ausbeuten aufwiesen und das Gemisch aus 2,6- und 3,6substituiertem Anthracenderivat bzw. Anthrachinonderivat bis zur letzten Stufe nicht getrennt werden konnte, wurde ein neuer Syntheseplan entworfen, der vom kommerziell erhältlichen Natriumsalz der 2,6-Anthrachinondisulfonsäure ausging (Reaktionsschema 29). Dieses sollte zunächst durch eine *ipso*-Substitution monobromiert und anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit 1,4-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid umgesetzt werden. Im nächsten Schritt sollte aus dem Natriumsulfonat das entsprechende Sulfonylchlorid dargestellt werden. Es wurde geplant, durch Umsetzung mit Natriumboranat gleichzeitig das Anthrachinon-Gerüst zum Anthracen-Gerüst und das Sulfonylchlorid zum Thiol zu reduzieren. Abschließend sollten die Methylgruppen mit Bortribromid abgespalten werden.



Reaktionsschema 29: Modifizierter Syntheseplan zur Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol Die Bromierung des Natriumsalzes der 2,6-Anthrachinondisulfonsäure durch mehrtägiges Erhitzen mit elementarem Brom unter Rückfluss ergab nicht das Produkt **44** (Reaktionsschema 30). Auch eine Umsetzung des Eduktes bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck nach einer Vorschrift von A. N. Meldrum et al. in einem Druckkolben mit elementarem Brom führte nicht zum Produkt **44**.⁶⁶ Die Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure und Natriumchlorat, bei der Brom erst in der Lösung freigesetzt wird, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt **44**.



Reaktionsschema 30: Versuchte Monobromierungen des Natriumsalzes der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure

Da die Monobromierung des Natriumsalzes der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure nicht gelang, wurde eine Monochlorierung des Eduktes nach einer Literaturvorschrift von A. Krebser und W. Anderau durchgeführt (Reaktionsschema 31).⁶⁷ Für den weiteren Syntheseweg sollte die Änderung des Bromids gegen das entsprechende Chlorid lediglich eine Verschlechterung der Ausbeute in der anschließenden Suzuki-Kupplung, jedoch keine prinzipielle Inkompatibilität mit sich führen.



Reaktionsschema 31: Monochlorierung des Natriumsalzes der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure

Da die Chlorierung mit guter Ausbeute gelang, wurde der in Reaktionsschema 29 dargestellte Syntheseplan mit der Verbindung **45** an Stelle der analogen Bromverbindung durchgeführt.

Die Suzuki-Kupplung mit 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid führte zum Rohprodukt der Verbindung **46** (Reaktionsschema 32). Das Rohprodukt konnte aufgrund der starken Polarität der Verbindung nicht mit Hilfe der Säulenchromatographie gereinigt werden. Da auch eine Umkristallisation nicht zur Isolierung des Produktes führte, musste es verunreinigt weiter umgesetzt werden. Während die Umsetzung mit Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid zum Produkt **47** führte, konnte nach der anschließenden Reduktion kein Produkt **48** isoliert werden.



Reaktionsschema 32: Versuchte Darstellung von 6-(2^{,5}-Dimethoxyphenyl)anthracen-2-thiol

Da aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen die Produkte der jeweiligen Umsetzungen nicht gereinigt werden konnten, war eine genaue Interpretation der NMR-Spektren stark erschwert. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bereits das Produkt **47** nicht gebildet wurde. Die Synthese wurde trotz dieser Unsicherheit weitergeführt, da eine Reinigung auf der Stufe des Thiols über Säulenchromatographie möglich gewesen wäre.

3.4.3 Reduktion des Natriumsalzes der Anthrachinon-2,6-disulfonsäure

Um die bei der Reduktion des Anthrachinonderivates auftretenden Probleme zu umgehen, wurde für den nächsten Syntheseweg geplant, die Reduktion zu Beginn durchzuführen (Reaktionsschema 33). Die anschließenden Syntheseschritte sollten analog zu dem oben vorgestellten Reaktionsweg durchgeführt werden.



Reaktionsschema 33: Versuchte Darstellung des Natriumsalzes der 2,6-Antracendisulfonsäure

Die Reduktion mit Ammoniumcarbonatlösung und aktiviertem Zink nach Literaturvorschrift führte nicht zum gewünschten Produkt **49**.⁶⁸ Der in Reaktionsschema 29 vorgestellte Syntheseweg wurde aufgrund der misslungenen Umsetzungen nicht weiter verfolgt.

3.4.4 Zweite modifizierte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxy-phenyl)-anthracen-2-thiol

Um die Löslichkeitsprobleme zu umgehen, die bei den letzten Synthesen auftraten, sollten im nächsten Syntheseweg keine ionischen Intermediate auftreten. Weiterhin sollte die Reduktion des Anthrachinongerüstes zum Anthracengerüst möglichst früh in der Synthese stattfinden. Der modifizierte Syntheseplan ist in Reaktionsschema 34 dargestellt.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,6-Diaminoanthrachinon sollte nach einer Literaturvorschrift zunächst die Chinongruppe reduziert werden.⁶⁹ Über eine Sandmeyer-Reaktion sollte 2,6-Dibromanthracen dargestellt werden. Dieses sollte in einer Suzuki-Kupplung mit 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid umgesetzt und

anschließend in den Monothioether überführt werden. In den letzten Syntheseschritten sollten nacheinander die Ethylgruppe des Thioethers und die Methylgruppen der Etherfunktionen abgespalten werden.



Reaktionsschema 34: Syntheseplan zum 6-(2^{,5}-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol ausgehend von 2,6-Diaminoanthrachinon

3.4.5 Darstellung von 2,6-Dibromanthracen

Die Reduktion des 2,6-Diaminoanthrachinons wurde im Laufe der Arbeit mehrmals durchgeführt, da der gesamte Syntheseweg mehrfach modifiziert werden musste. Bei der Reduktion mit Zink in Natronlauge wurde abweichend von der Aussage der Autoren in der Literaturvorschrift kein 2,6-Diaminoanthracen, sondern 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen **50** erhalten (Reaktionsschema 35).⁶⁹ Eine Reduktion mit Zink

in Ammoniak-Lösung nach einer anderen Literaturvorschrift führte zu einer Mischung aus 2,6-Diaminoanthracen und 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen **50**['].⁷⁰ Sowohl das Produkt **50**, als auch das Produktgemisch **50**['] reagierten in der folgenden Sandmeyer-Reaktion zu dem Gemisch **51**['].



Reaktionsschema 35: Reduktion und Sandmeyer-Reaktion von 2,6-Diaminoanthrachinon

Um das reine 2,6-Dibromanthracen zu erhalten, sollte nach einer abgewandelten Literaturvorschrift das Gemisch **51**' mit o-Chloranil umgesetzt werden (Reaktionsschema 36).⁷¹ Es fand jedoch keine Reaktion statt. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte laut GC-Analyse zu keiner Veränderung der Anteile des Produktgemisches. Die Umsetzung des Gemisches 51' mit Nitrobenzol und Palladium/Kohlenstoff in THF zeigte nur einen kleinen Umsatz. Bei der Änderung des Lösungsmittels zu Toluol und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur fand kein größerer Umsatz statt. Im reinen Nitrobenzol gelang die Umsetzung jedoch quantitativ.



Reaktionsschema 36: Oxidation zum 2,6-Dibromanthracen

Die Ausbeute der Sandmeyer-Reaktion, gefolgt von der Oxidation, lag in mehreren Versuchen zwischen 14% und 27% über beide Stufen. Da die Oxidation nahezu quantitativ verläuft, liegt die niedrige Ausbeute über beide Syntheseschritte an den zahlreichen bei der Sandmeyer-Reaktion gebildeten Nebenprodukten. Bei der Reinigung des Produktes wurden neben dem 2,6-Dibromanthracen auch 2,6,9-Tribromanthracen und 2,6,9,10-Tetrabromanthracen erhalten.

Die Struktur des 2,6,9-Tribromanthracens konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 13). Die Daten der Analyse befinden sich im Anhang **C**.



Abbildung 13: Molekülstruktur von 2,6,9-Tribromanthracen

Aufgrund der geringen Ausbeute an 2,6-Dibromanthracen und den zeitaufwändigen Synthesen wurde ein anderer Syntheseweg zum 2,6-Dibromanthracen getestet, in dem zuerst die Sandmeyer-Reaktion und anschließend eine Reduktion des Anthrachinonderivates stattfinden sollte (Reaktionsschema 37). Die Reduktion sollte in mehreren Schritten nach einer abgewandelten Literaturvorschrift erfolgen.⁷²



Reaktionsschema 37: Zweiter Syntheseweg zum 2,6-Dibromanthracen

Die Sandmeyer-Reaktion mit 2,6-Diaminoanthrachinon als Edukt führte in 39%-iger Ausbeute zum 2,6-Dibromanthrachinon. Durch eine Variation der Aufarbeitung, in der das Kupfersalz durch Bromwasserstoffsäure gelöst wird, konnte die Ausbeute der Reaktion auf 53% gesteigert werden.

Die relativ niedrige Ausbeute lässt sich durch die - bei Sandmeyer-Reaktionen übliche - Vielzahl an Nebenreaktionen begründen. Die anschließende mehrstufige Reduktion ergab in 12%-iger Ausbeute über vier Reduktionsstufen 2,6-Dibromanthracen. Diese Reaktionsfolge zum 2,6-Dibromanthracen ist somit nicht geeignet, den in Reaktionsschema 35 und 34 vorgestellten Reaktionsweg zu ersetzen.

3.4.6 Darstellung von 2,6-Diiodanthracen

In einem weiteren Versuch, die geringen Ausbeuten im Syntheseweg zu 2,6-Dibromanthracen zu umgehen, wurde 2,6-Diiodanthracen dargestellt. Die Verbindung sollte im folgenden Syntheseweg eine leicht verbesserte Reaktivität im Vergleich zur analogen Bromverbindung aufweisen. Die in Reaktionsschema 38 dargestellte Synthese sollte analog der Synthese von 2,6-Dibromanthracen über eine Sandmeyer-Reaktion verlaufen. Die Darstellung des Eduktgemisches **50**' ist bereits oben beschrieben.



Reaktionsschema 38: Darstellung von 2,6-Diiodanthracen

In dieser Synthese konnte das 2,6-Diiodanthracen ohne weitere Oxidation nach der Sandmeyer-Reaktion gewonnen werden. Die Ausbeute lag jedoch noch unter der des auf analogem Wege dargestellten 2,6-Dibromanthracens.

Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Darstellung und der in zwei Testreaktionen festgestellten Tendenz des 2,6-Diiodanthracens, bei erhöhter Temperatur Iod abzuspalten, wurde für die weiteren Synthesen 2,6-Dibromanthracen verwendet.

3.4.7 Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)-anthracen-2-thiol aus 2,6-Dibromanthracen

Das 2,6-Dibromanthracen wurde, wie in Reaktionsschema 39 dargestellt, in einer Suzuki-Kupplung mit 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid umgesetzt. Dabei wurde nicht das gewünschte Produkt 2-Brom-6-(2',5'-dimethoxyphenyl)-anthracen (57) gebildet. Durch eine Variation der Reaktionsbedingungen in der Suzuki-Kupplung unter wasserfreien Bedingungen konnte das Produkt 57 erhalten werden. Bei der Umsetzung dieses Produktes mit Natriumethanthiolat entstand eine Mischung aus mehreren Produkten, aus denen die Verbindung 58 nicht isoliert werden konnte. Um die Produktvielfalt dieser Umsetzung, bei der auch eine oder beide Methylgruppen abgespalten wurden, etwas einzuschränken, wurde versucht, vor der Umsetzung die Methylgruppen mit Bortribromid abzuspalten. Die Umsetzung führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt 59.



Reaktionsschema 39: Versuchte Umsetzungen ausgehend vom 2,6-Dibromanthracen

3.4.8 Modifizierte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxy-phenyl)-anthracen-2thiol aus 2,6-Dibromanthracen

Da die Umsetzung von **57** mit Natriumalkanthiolat durch eine unvollständige Abspaltung der Methylgruppen und zu einem schwer zu reinigenden Produktgemisch führte, wurde die Reihenfolge der Reaktionen des ursprünglichen Syntheseplans (Reaktionsschema 34) leicht verändert. Die Thioalkylierung sollte vor der Suzuki-Kupplung stattfinden. In der nächsten Synthese wurde wegen der besseren Verfügbarkeit Natriummethanthiolat anstelle des Natriumethanthiolates verwendet. Bei der Umsetzung von 2,6-Dibromanthracen mit Natriummethanthiolat wurde neben 2-Brom-6-methylsulfanylanthracen **60** auch das Disubstitutionsprodukt **61** isoliert (Reaktionsschema 40).



Reaktionsschema 40: Versuchte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)anthracen-2-thiol

Das Produkt **60** wurde in einer Suzuki-Kupplung zur Verbindung **62** umgesetzt. Anschließend wurde selektiv die Methylgruppe am Schwefel mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF abgespalten, und eine Mischung aus Produkt **63** und dem entsprechenden Disulfid **64** wurde erhalten. Beide Verbindungen konnten isoliert werden. Die Spaltung der Methylether mittels Bortribromid misslang bei der Umsetzung von Verbindung **63**. Es wurde eine Mischung aus Edukt, Produkt und einer Verbindung, in der eine Methylgruppe abgespalten wurde, erhalten. Aus dieser Mischung ließ sich das gewünschte Produkt **65** nicht isolieren. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei der Umsetzung mit Bortribromid führte nicht zur kompletten Abspaltung der Methylgruppen, sondern zu einer teilweisen Zerstörung des aromatischen Systems. Die Abspaltung der Methylgruppen wurde unter Verwendung der gleichen Vorschrift an dem Disulfid **64** durchgeführt. Auch hier fand eine Zerstörung des aromatischen Systems unter den Reaktionsbedingungen statt, unter denen die Methylgruppen abgespalten wurden.

Aufgrund der komplexen Probleme bei der Synthese von 6-(2',5'-Dihydroxyphenyl)anthracen-2-thiol und da das Molekül weder für die Bestimmung des Einflusses der elektrochemisch aktiven Gruppe auf die Ladungstransferrate, noch für die Bestimmung der Ladungstransferrate durch ein Anthracen-Gerüst zwingend notwendig ist solange die anderen Zielmoleküle erfolgreich dargestellt werden können - wurde die Synthese nicht weiter verfolgt.

3.4.9 Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol

Die Synthese des 2-Ferrocenylanthracen-6-thiols sollte aufgrund der in vorherigen Synthesen gemachten Erfahrungen vom bereits dargestellten 2,6-Dibromanthracen ausgehen (Reaktionsschema 41). Es wurde geplant, zur Verbesserung der Löslichkeit der schwerlöslichen Anthracenverbindung im nächsten Reaktionsschritt eine Thioalkylierung mit langer Alkylkette durchzuführen. Anschließend sollte über eine Negishi-Kupplung die Ferrocen-Einheit in das Molekül eingebaut werden. Im letzten Reaktionsschritt sollte der Alkylthioether gespalten werden.



Reaktionsschema 41: Syntheseplan zur Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol

Die Thioalkylierung des 2,6-Dibromanthracens mit Natriumthiododecanolat gelang mit 57%-iger Ausbeute (Reaktionsschema 42). Das Produkt **67** wurde über eine Negishi-Kupplung in 25%-iger Ausbeute zum 2-Ferrocenyl-6-dodecylsulfanylanthracen **69** umgesetzt. Die geringe Ausbeute lässt sich damit begründen, dass Bromverbindungen in der Negishi-Kupplung nicht so reaktiv sind wie die analogen lodverbindungen.



Reaktionsschema 42: Darstellung von 2-Ferrocenyl-6-dodecylsulfanylanthracen

3 Synthesen

Die anschließende Abspaltung der Alkylgruppe von **69** mit Natrium in flüssigem Ammoniak gelang nicht (Reaktionsschema 43). Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde nahezu quantitativ das Edukt zurückgewonnen. Bei der Umsetzung von **69** mit Natrium in Dimethylacetamid konnte das Produkt **70** nicht aus dem komplexen Gemisch des Rohproduktes isoliert werden. Die Umsetzung von **69** mit einem großen Überschuss an Natriummethanthiolat führte ebenfalls nicht zur Spaltung des Dodecylthioethers.



Reaktionsschema 43: Versuchte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol

3.4.10 Modifizierte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol

Da die Spaltung eines aromatischen Thiomethylethers bei vorher durchgeführten Reaktionen in dieser Arbeit bereits gelungen war (Reaktionsschema 13, 15, 24), ist wahrscheinlich der erhöhte sterische Anspruch der Alkylkette für das Misslingen der Reaktion verantwortlich. Daher wurde auf die Verbesserung der Löslichkeit des Anthracenderivates durch einen Thioether mit langer Alkylkette verzichtet und der bereits in einer vorigen Synthese dargestellte 2-Brom-6-methylsulfanylanthracen **60** wurde anstelle des entsprechenden Dodecylthioethers **67** verwendet. Die Negishi-Kupplung von 2-Brom-6-dodecylsulfanylanthracen führte zum gewünschten 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen **71** (Reaktionsschema 44).





Die Abspaltung der Methylgruppe von 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen mit Natrium in flüssigem Ammoniak gelang nicht (Reaktionsschema 45). Das Edukt wurde unumgesetzt zurückgewonnen. Als nächstes wurde versucht, die Methylgruppe mit Natrium in Dimethylacetamid bei 100 °C abzuspalten. Die Abspaltung der Methylgruppe gelang unter diesen Bedingungen. Allerdings wurde laut NMR das aromatische System beschädigt. Eine Wiederholung des Versuches mit verkürzter Reaktionszeit führte auch nicht zum gewünschten Produkt.

Eine weitere Methode, eine Methylgruppe am Schwefel abzuspalten, die auch in dieser Arbeit schon verwendet wurde, ist die Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat in siedendem DMF. Diese Reaktion führte zum 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol **70**. Die Reinigung des Produktes über Säulenchromatographie und Umkristallisation aus verschiedenen absoluten Lösungsmitteln gelang zunächst nicht. Der gleiche Ansatz wurde noch zweimal mit leicht variierten Reaktionszeiten wiederholt. In allen drei Ansätzen zur Abspaltung der Methylgruppen entstanden dieselben Verunreinigungen. Daher wurden die verunreinigten Produkte zusammengegeben und einer Reihe von Reinigungsschritten durch Säulenchromatographie, Umkristallisation aus verschiedenen absoluten Lösungsmitteln und Waschen mit absoluten Lösungsmitteln unterworfen. Am Ende der Reinigungsschritte wurden 6 mg (Ausbeute 1%) des reinen Produktes isoliert.



Reaktionsschema 45: Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol

3.5 Teilfluorierte Thiole

Zur Anwendung in der Mikrofluidik sollten teilfluorierte Thiole dargestellt werden. Ein SAM eines fluorierten oder teilfluorierten Moleküls weist einen größeren Kontaktwinkel mit wässrigen Lösungen auf als ein SAM der entsprechenden nicht-fluorierten Verbindung. In einer Untersuchung an SAMs aus teilfluorierten Alkanthiolen wurde gezeigt, dass mindestens eine CF₂-Gruppe auf die CF₃-Kopfgruppe folgen muß, damit der Kontaktwinkel von wässrigen Lösungen auf dem SAM gegenüber dem SAM des unfluorierten Alkanthiols erhöht wird. Die maximale Änderung des Kontaktwinkels wird ab einer Anzahl von drei CF₂-Gruppen an der CF₃-Kopfgruppe erreicht.⁷³ Somit erweitern die teilfluorierten Thiole das Spektrum der auf einem SAM mit wässrigen Lösungen darstellbaren Kontaktwinkel.

Es ist wesentlich komplizierter, vollständig fluorierte als teilfluorierte Thiole darzustellen, da perfluorierte lodalkane als Edukte nicht unter den üblichen Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Thiolen umgesetzt werden können. Aufgrund der extrem komplizierten IUPAC-Namen werden die teilfluorierten Thiole in Übereinstimmung mit der Literatur nach folgendem Schema benannt: die Thiole werden als F_nH_mSH bezeichnet, wobei F_n für die Anzahl der CF₃ bzw. CF₂-Gruppen steht und H_m die Anzahl der CH₂-Gruppen beschreibt.

3.5.1 Darstellung von teilfluorierten Thiolen

Ausgehend von den kommerziell erhältlichen teilfluorierten lodiden sollten diese zunächst in die entsprechenden Thioacetate überführt und anschließend mit Natriumhydroxid in die Thiole umgesetzt werden (Reaktionsschema 46). Hierbei sollten Thiole der Kettenlänge 8 und 12 dargestellt werden.



Reaktionsschema 46: Syntheseplan zur Darstellung der teilfluorierten Alkanthiole

Bei der Umsetzung der teilfluorierten lodide mit Thioessigsäure und Kalium-*tert*-butanolat entstand für beide Kettenlängen direkt das Thiol. Offensichtlich führten die basischen Reaktionsbedingungen bei der Thioacetylierung direkt zur Abspaltung der Acetylgruppe (Reaktionsschema 47).



Reaktionsschema 47: Darstellung der teilfluorierten Alkanthiole

3.6 Gemischte Disulfide

Für die Darstellung eines gemischten SAMs eines Thiols mit elektrochemisch aktiver Gruppe und eines teilfluorierten Verdünnungsthiols kann es vorteilhaft sein, ein gemischtes Disulfid dieser beiden Thiole darzustellen und dies zur SAM-Bildung einzusetzen. Obwohl dies in der Literatur noch kontrovers diskutiert wird, gibt es Hinweise, dass bei der Verwendung von gemischten Disulfiden - zumindest bei bestimmten Systemen - die Phasenseparation der Thiolate auf der Substratoberfläche gegenüber der Verwendung der freien Thiole im Verhältnis 1:1 weniger ausgeprägt ist.⁴⁵

3.6.1 Darstellung eines teilfluorierten gemischten Disulfids

Ein vielseitig verwendbarer Synthesebaustein zur Darstellung eines teilfluorierten gemischten Disulfids ist ein teilfluoriertes Bunte-Salz. Dieses kann in einem Reaktionsschritt entweder zum entsprechenden Thiol umgesetzt, oder mit einem anderen Thiol in ein gemischtes Disulfid überführt werden (Reaktionsschema 48).



Reaktionsschema 48: Syntheseplan zur Darstellung und Umsetzung eines teilfluorierten Bunte-Salzes

Die Darstellung des Bunte-Salzes **74** gelang mit sehr guter Ausbeute (Reaktionsschema 49). Die relativ niedrige Ausbeute bei der Umsetzung zum Thiol **73** lässt sich mit den Problemen bei der Aufarbeitung begründen. Das teilfluorierte Thiol, das amphiphile Eigenschaften aufweist, wird bei der Aufarbeitung mit Pentan aus Ethanol extrahiert. Trotz zehn Extraktionsschritten bleibt wahrscheinlich ein Teil des Produktes in der wässrigen Phase. Ein vorheriges Entfernen des Ethanols im Vakuum zur Verbesserung der Phasentrennung bei der Extraktion ist durch den relativ niedrigen Siedepunkt des Thiols (80 °C bei 15 Torr) nur bedingt möglich.


Reaktionsschema 49: Darstellung des teilfluorierten Octanthiols über das entsprechende Bunte-Salz

Bei der Umsetzung des Bunte-Salzes **74** mit Ferrocenylundecanthiol (**7**) wurde zunächst nach einer abgewandelten Literaturvorschrift in einer wässrigen Phosphat-Pufferlösung mit Ethanol und Methanol als Lösungsmittel gearbeitet.⁷⁴ Diese Reaktion führte nicht zum gemischten Disulfid **75**. Anschließend wurde die Umsetzung nach einer Vorschrift von Hiver et al. in DMSO und Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt.⁷⁵ Hier konnte das gemischte Disulfid in 21%-iger Ausbeute isoliert werden. Außerdem wurde das Disulfid **76** als Nebenprodukt isoliert (Reaktionsschema 50).



Reaktionsschema 50: Darstellung eines teilfluorierten gemischten Disulfids

4 Ladungstransfer durch organische Monoschichten

Für eine Anwendung von organischen Monoschichten im Bereich der Mikroelektronik ist es extrem wichtig, die genauen Eigenschaften der jeweiligen Schichten zu kennen und definiert einstellen zu können. Dabei kommt der elektrischen Leitfähigkeit, die durch die Ladungstransferrate beschrieben werden kann, eine besondere Bedeutung zu. Je nach Verwendungszweck müssen die Bauteile in der Mikroelektronik das gesamte Spektrum der Leitfähigkeit aufweisen - vom Isolator bis hin zum möglichst widerstandsarmen elektrischen Leiter. Die Aufklärung der Mechanismen des Ladungstransfers in organischen Monoschichten und die Aufstellung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen stellen den ersten unumgänglichen Schritt zur Anwendung von SAMs in der Mikroelektronik dar.

Zur Bestimmung des Ladungstransfers durch organische Moleküle und Monoschichten ist heutzutage eine Vielzahl verschiedener Methoden bekannt. Da eine detaillierte Darstellung aller Methoden den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, wird nur eine kurze Übersicht über die am häufigsten verwendeten Methoden gegeben und lediglich die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Ladungstransferrate wird ausführlicher erklärt. Anschließend wird der aktuelle Stand der Forschung auf diesem Gebiet zusammengefasst.

4.1 Methoden zur Bestimmung von Ladungstransferraten

Die am längsten bekannte Methode zur Bestimmung des Ladungstransfers ist die Untersuchung von Donor-Brücke-Akzeptor-Molekülen, in denen ein Elektronentransfer vom angeregten Donor **D*** über die Brücke **B** zum Akzeptor **A** betrachtet wird (Abbildung 14).



Abbildung 14: Ladungstransfer in einem Donor-Brücke-Akzeptor-Molekül

64

Dazu wird die Geschwindigkeit der photoinduzierten Ladungstrennung und der thermisch induzierten Ladungsrekombination über UV-vis-Spektroskopie beobachtet.⁷⁶ Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das Molekül zur Messung nicht mit einer Elektrode in Kontakt gebracht werden muss. Daher treten bei der Bestimmung der Ladungstransferrate keine Kontaktwiderstände Molekül/Elektrode auf, die bei den meisten anderen Methoden die Auswertung erschweren.

Bei der *Conducting Probe Atomic Force Microscopy* (CP-AFM) wird eine leitfähige AFM-Spitze mit einem SAM-bedeckten Substrat in Kontakt gebracht. Zwischen dem Substrat und der AFM-Spitze wird ein Potenzial angelegt (Abbildung 15).



Abbildung 15: Messaufbau bei der CP-AFM. Die gelben Kugeln stellen Schwefelatome dar, die dunkelgrauen Kohlenstoff-Atome und die hellgrauen Wasserstoffatome. Dieser Farbcode gilt für alle Abbildungen von Molekülen in diesem Kapitel.

Durch Variation dieses Potenzials und Messung des resultierenden Stromes werden Strom-Spannungs-Kurven erhalten. Aus diesen kann die Leitfähigkeit der Moleküle, die den SAM ausbilden, bestimmt werden.⁷⁷ Zur Abbildung 15 ist anzumerken, dass die AFM-Spitze idealerweise aus einem Atom besteht. Da jedoch mehrere Atome zur Messung beitragen, wurde die Spitze in der Abbildung mit einer makroskopischen Breite dargestellt.

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*: STM) kann die Leitfähigkeit einzelner Moleküle bestimmt werden. Dazu wird ein gemischter SAM des zu vermessenden Thiols mit einem kürzeren Verdünnungsthiol dargestellt. Das zu vermessende Thiol wird in großem Unterschuss eingesetzt, so dass die zu vermessenden Thiolate auf der Oberfläche isoliert sind (Abbildung 16). Bei der Rastertunnelmikroskopie wechselwirkt nur ein Atom der STM-Spitze mit der Probe. Daher wurde die STM-Spitze in der Abbildung in "atomarer Auflösung" dargestellt.



Abbildung 16: Messaufbau zur Bestimmung von Ladungstransferraten mit Hilfe von STM

Durch Anlegen einer konstanten Spannung zwischen STM-Spitze und Probe unter gleichzeitiger Bestimmung des Tunnelstromes bei dem Abfahren der Probe kann eine Strom/Spannungs-Kurve aufgenommen werden (*constant-current mode*).⁷⁸ Aus dieser kann die Leitfähigkeit der Moleküle berechnet werden.

Eine Variante zur Bestimmung von Ladungstransferraten sowohl mit CP-AFM als auch mit STM ist die Verwendung von α, ω -Dithiolen. Diese werden zunächst mit einem Verdünnungsthiol als gemischter SAM auf ein Metallsubstrat aufgebracht. Anschließend wird eine AFM- oder STM-Spitze in Kontakt mit der zweiten Thiolfunktion des Moleküls gebracht. Dadurch bildet sich bei geeigneter Wahl des Materials der Spitze eine kovalente Bindung zwischen dem Molekül und der Spitze aus (Abbildung 17).⁷⁹



Abbildung 17: CP-AFM/STM-Messaufbau zur Untersuchung der Ladungstransferrate von Dithiolen

Anschließend wird die Ladungstransferrate des Moleküls über Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven bestimmt.

Eine ähnliche, wenn auch ungleich aufwändigere, Methode ist die Verwendung von *break junctions*. Ein Golddraht wird in eine Lösung des zu untersuchenden α, ω -Dithiols getaucht (Abbildung 18) und so lange gestreckt, bis er reißt. Die Bruchstellen werden, wie der gesamte Draht, von einer Monoschicht des α, ω -Dithiols bedeckt. In einer Variante dieser Methode werden α, ω -Dithioacetate verwendet, um eine nicht vollständig ausgebildete Monoschicht zu erzeugen.



Abbildung 18: Aufbau zur Darstellung von break junctions

Durch vorsichtige Annäherung der Bruchstellen aneinander kommen die Golddrähte über eine genau definierte Anzahl von Molekülen, die an beiden Golddrähten chemisorbiert sind, (idealerweise 1) in Kontakt (Abbildung 19).



Abbildung 19: Darstellung einer *break junction*. Der rot umkreiste Bereich wurde stark vergrößert dargestellt

Durch Messung der Strom-Spannungs-Kurven kann die Leitfähigkeit des Moleküls bestimmt werden.⁸⁰ Der Vorteil der *break junctions* gegenüber den anderen hier aufgeführten Methoden ist, dass die Leitfähigkeit nur eines Moleküls gemessen wird. Bei den anderen Methoden werden Effekte der gesamten Monoschicht - oder zumindest ein Einfluss der Nachbarmoleküle - gemessen, und somit tragen meist auch Defekte in der Monoschicht zum Ergebnis bei. Da die *break junctions* jedoch extrem schwer herzustellen sind und oft viele Versuche benötigt werden, bevor eine Leitfähigkeit gemessen werden kann, wird diese Methode relativ selten verwendet.

Das am häufigsten verwendete Verfahren ist die Messung von Strom-Spannungs-Kurven an so genannten *Metal-Insulator-Metal junctions* (*MIM junctions*). Aus diesen Kurven kann die Ladungstransferrate der Moleküle der Isolatorschicht bestimmt werden. Es existiert eine große Anzahl an Variationen dieses Systems, die aber alle prinzipiell einen ähnlichen Messaufbau aufweisen. Bei den üblichen *MIM junctions* wird eine organische Monoschicht als "Isolator" auf ein Metallsubstrat aufgebracht. Anschließend wird eine Metallschicht als Gegenelektrode auf die Monoschicht aufgedampft und die Strom-Spannungs-Kurven werden vermessen (Abbildung 20).⁸¹



Abbildung 20: Schematische Darstellung einer MIM junction

Durch das Aufdampfen des Metalls auf den SAM kann eine hohe Defektdichte entstehen, die über die Verwendung eines oder zweier Quecksilbertropfen als Metall umgangen werden kann.⁸² Solch ein System, in dem ein SAM auf einem Metallsubstrat in Kontakt mit einem anderen SAM steht, der auf einen Quecksilbertropfen aufgebracht wurde, wird in der Arbeitsgruppe von Whitesides verwendet. Hierbei wird systematisch ein SAM variiert, während der andere SAM nicht verändert wird, um einen konstanten Faktor zu haben.⁸³ Ähnliche Systeme, bei denen der SAM anstatt auf ein Metall auf eine Halbleiteroberfläche aufgebracht wurde, sind ebenfalls bekannt.⁸⁴ Der Austausch eines Metalls in dem oben beschriebenen System gegen eine Elektrolytlösung als "Elektrode" führt zu elektrochemischen Methoden zur Bestimmung der Ladungstransferrate. Die zur Bestimmung der Ladungstransferrate notwendigen Grundlagen der Elektrochemie, sowie die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Ladungstransferrate werden in Kapitel 4.2 und 4.3 genauer beschrieben.

Hier soll kurz die indirekte laser-induzierte Temperatursprung-Methode (*Indirect Laser-Induced Temperature-Jump Method* = ILIT) als relativ neue und leistungsstarke elektrochemische Methode zur Bestimmung der Ladungstransferrate vorgestellt werden. Bei der 1988 erstmals vorgestellten Methode wird eine dünne metallische Elektrode, die mit einer organischen Monoschicht bedeckt werden kann, auf ein Glassubstrat aufgebracht.⁸⁵ Die Elektrode ist auf der bedeckten Seite in Kontakt mit einer Elektrolytlösung, deren Potenzial gemessen wird. Bis ca. 150 µs vor dem Beginn der Messung durch das Bestrahlen der Probe wird das Potenzial der Elektrolytlösung über einen Potenziostaten konstant gehalten.⁸⁶ Danach wird das Potenzial durch den Potenziostaten nicht weiter beeinflusst. Der Potenziostat ist mit einer Hilfselektrode verbunden, die sich in der Elektrolytlösung befindet (Abbildung 21).

Zu Beginn der Messung wird die Elektrode mit einem Laserpuls durch das Quarzglas bestrahlt. Dabei sorgt eine Kombination aus Streukörper und Maske vor der Elektrode dafür, dass exakt der mit der Elektrolytlösung in Kontakt stehende Teil der Elektrode bestrahlt wird. Die absorbierten Photonen werden an der Glas-Metall-Grenzfläche spontan in Wärme umgewandelt. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Metalls führt zu einer schnellen Erhitzung der Metall-Lösung-Grenzfläche. Dies führt zu einer Änderung des so genannten *open-circuit*-Potenzials an der Elektrode. Durch Diffusion erreicht das *open-circuit*-Potenzial nach kurzer Zeit wieder seinen Ausgangswert.

Über die Untersuchung der zeitabhängigen Relaxation des Potenzials können Aussagen über die Leitfähigkeit von Molekülen gemacht werden, die vor dem Versuch auf der Elektrode als Monoschicht aufgebracht werden können. Ein großer Vorteil dieser Methode ist ihre Eignung zur Bestimmung von extrem schnellen Ladungstransferraten, für die die meisten anderen Methoden nicht verwendet werden können. Ein schematischer Messaufbau der ILIT-Methode ist in Abbildung 21 dargestellt.



Abbildung 21: Schematischer Messaufbau für ILIT-Messungen

Die Pseudo-Referenz-Elektrode dient zur Messung des so genannten ILIT-Signals der Messung.⁸⁶

Im Prinzip kann die ILIT-Methode als eine Art modifizierte Cyclovoltammetrie angesehen werden. Die Grundlagen zur Cyclovoltammetrie werden im folgenden Kapitel zusammengefasst.

4.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie kann zur Untersuchung von Redoxvorgängen, sowie Reaktionen an Elektroden verwendet werden. Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie können viele Parameter eines zu untersuchenden Systems bestimmt werden. Darunter sind unter anderem die Redoxpotenziale der beteiligten Stoffe, Absorptionsvorgänge an den Elektroden, Reversibilität des Redoxprozesses und die Menge des im Redoxprozess umgesetzten Stoffes.⁸⁷ Da in dieser Arbeit ausschließlich Cyclovoltammogramme (CVs) von SAMs aus elektrochemisch aktiven Thiolen aufgenommen und untersucht wurden, werden die Diffusionsprozesse in der Elektrolytlösung nicht betrachtet.

Bei der Cyclovoltammetrie wird in einer elektrolytgefüllten elektrochemischen Zelle ein dreieckförmiger Potenzial-Zeit-Verlauf (Abbildung 22) zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode angelegt und das daraus resultierende Strom-Potenzial-Diagramm des Systems wird aufgenommen.



Abbildung 22: Potenzial-Zeit-Verlauf in der Cyclovoltammetrie

Das Potenzial wird hierbei mit einer konstanten Geschwindikeit - der so genannten Vorschubgeschwindigkeit v - bis zum Maximalwert erhöht und anschließend bis zum Minimum gesenkt. Die Ober- und Untergrenze des Potenzials werden so gewählt, dass die zu beobachtenden Redoxprozesse auftreten, jedoch noch keine Zersetzung des Lösungsmittels stattfindet. Gegebenenfalls muss das Lösungsmittel dem zu untersuchenden System angepasst werden.⁸⁸

Bei Anwesenheit einer redoxaktiven Spezies machen sich die ablaufenden Redoxprozesse beim Durchfahren des Potenzials über einen Oxidations-, sowie einen Reduktionsstrom bemerkbar. Es laufen hierbei folgende Prozesse ab:

Anodische Oxidation:	Red	\rightarrow	Ox + n e
Kathodische Reduktion:	Ox + n e ⁻	\rightarrow	Red

Red steht für die reduzierte und Ox für die oxidierte Form des betrachteten redoxaktiven Stoffes. Bevor eine Spannung angelegt wird, liegt ausschließlich reduzierte Spezies in dem SAM vor. Überschreitet die angelegte Spannung ein bestimmtes Potenzial, wird die reduzierte Spezies oxidiert und das Verhältnis von oxidierter zu reduzierter Spezies ändert sich. Die Änderung der Konzentrationsverhältnisse in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$
(1)

E beschreibt das Potenzial, E₀ ist das Standardpotenzial, n beschreibt die Anzahl der übertragenen Elektronen, F ist die Faraday-Konstante, R ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und a beschreibt die Aktivität von Ox bzw. Red.

Unter der Annahme, dass die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden und die Aktivitätskoeffizienten von Ox und Red gleich groß sind, kann die Gleichung umgeformt werden, wobei die Aktivität durch die jeweilige Konzentration ersetzt wird:

$$\mathsf{E} = \mathsf{E}_{0} + \frac{0.059 \mathsf{V}}{\mathsf{z}} \cdot \mathsf{Ig} \frac{\mathsf{c}(\mathsf{Ox})}{\mathsf{c}(\mathsf{Red})}$$
(2)

Das Strom-Spannungs-Verhalten für einen reversiblen Redoxprozess ist in Abbildung 23 dargestellt.



Abbildung 23: Strom-Spannungs-Kurve für einen reversiblen Redoxprozess

 E_{C} und E_{A} beschreiben die Peakpozentiale für den Oxidations- und Reduktionsprozess. Im Falle einer reversiblen Redoxreaktion beträgt die Differenz der Peakpotenziale unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit 57 mV.^{88,89} Anhand des Cyclovoltammogramms (CVs) lassen sich außerdem die Reduktions- I_{C}^{P} und Oxidationsströme I_{A}^{P} bestimmen.

Wenn die Werte für den Reduktions- bzw. Oxidationsstrom gleich groß sind, liegt ein reversibler Redoxprozess vor. Auch die Anzahl der reduzierten bzw. oxidierten Moleküle kann über die Werte der Reduktions- bzw. Oxidationsströme bestimmt werden, wenn die Anzahl der beim Redoxprozess übertragenen Elektronen bekannt ist. Es wurde bisher nur der einfachste Fall einer reversiblen Reaktion mit ungehemmtem Ladungsdurchtritt betrachtet. Die komplizierteren Fälle unter Berücksichtigung einer Hemmung des Ladungsdurchtritts, sowie von quasi-reversiblen und irreversiblen Reaktionen sollen im Rahmen dieser kurzen Einführung in die Cyclovoltammetrie nicht behandelt werden. Näheres ist der Literatur zu entnehmen.⁸⁷⁻⁸⁹

In dieser Arbeit wird die Cyclovoltammetrie zur Untersuchung von SAMs aus elektrochemisch aktiven Molekülen verwendet. Die zu bestimmenden Größen sind die Redox-Potenziale der Moleküle und die Bedeckungsgrad der Elektrode mit elektrochemisch aktiven Molekülen. Zur Bestimmung der Bedeckungsgrad Γ der Elektrode mit elektrochemisch aktiven Molekülen wird folgende Formel verwendet:

$$\Gamma = \frac{I_{P} \cdot 4 \cdot R \cdot T}{n^{2} \cdot F^{2} \cdot v \cdot A}$$
(3)

A beschreibt die Fläche der Elektrode und v die Vorschubgeschwindigkeit.

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie kann in bestimmten Systemen die Ladungstransferrate über die Aufnahme von mehreren Cyclovoltammogrammen unter Variation der Vorschubgeschwindigkeit ermittelt werden.⁹⁰ Dabei wird ausgenutzt, dass die Peakseparation für quasi-reversible Reaktionen sowohl von der Transferrate als auch von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig ist.

Die Durchführung der Cyclovoltammetrie mit sehr kleinem Potenzialfenster und großen bis sehr großen Vorschubgeschwindigkeiten führt zur Impedanzspektroskopie.

4.3 Impedanzspektroskopie

Die Methode zur Bestimmung der Ladungstransferrate, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Untersuchung von SAMs elektrochemisch aktiver Moleküle mit Hilfe der Impedanzspektroskopie. Die hier verwendete Messmethode darf genau genommen nicht als Spektroskopie bezeichnet werden, da keine energiedispersive Messung vorgenommen wird. Da in der Fachliteratur nahezu ausschließlich der Begriff Impedanzspektroskopie für die hier verwendete Messmethode verwendet wird, wird er auch in dieser Arbeit benutzt.

Diese Methode hat gegenüber der CP-AFM und den MIM *junctions* den Vorteil, dass kein mechanischer Kontakt beider Elektroden mit der zu untersuchenden Monoschicht hergestellt werden muss. Dieser Kontakt führt in vielen Fällen zu mechanischen Defekten in der Schicht und somit zu Kurzschlussströmen. Außerdem besteht an der Grenzfläche zwischen SAM und Metall ein Kontaktwiderstand, der nur sehr schwer anzunähern ist und somit die Messgenauigkeit verringert. Bei der Verwendung von SAMs aus elektrochemisch aktiven Molekülen wird das Elektron im Molekül an genau definierter Position relativ zur Elektrode freigesetzt und ohne Kontaktwiderstände zur Elektrode geleitet, wenn davon ausgegangen wird, dass durch die chemische Bindung des Thiols zum Goldsubstrat der Sprung im Fermi-Niveau zwischen Molekül und Elektrode vernachlässigbar wird.

Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung von Ladungstransfervorgängen. Bei dieser Methode wird eine Wechselspannung kleiner Amplitude an die Probe angelegt, deren Frequenz während des Messvorganges verändert wird. Das frequenzabhängige Antwortsignal der Probe wird bestimmt. Über aufwändige Berechnungen kann aus diesem Antwortsignal die Leitfähigkeit der Probe bestimmt werden. Die Grundlagen der Impedanzspektroskopie und die wichtigsten Formeln zur Berechnung der Leitfähigkeit werden im Folgenden dargestellt.

4.3.1 Impedanz

Während elektrische Widerstände bei angelegter Gleichspannung meist zu linearen Strom/Spannungskurven führen, kann ihr Verhalten beim Anlegen von Wechselspannung erheblich komplizierter werden. Hierbei kann der Strom gegenüber der Spannung nicht nur in der Amplitude, sondern auch in der Phase verändert werden. In der Literatur wird die Spannung häufig als Eingangssignal und der Strom als Ausgangssignal beschrieben.

Das Zeitverhalten einer sinusförmigen Wechselspannung kann durch die Gleichung

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{4}$$

dargestellt werden. U(t) ist die momentane Spannung, U₀ die maximale Spannung und ω beschreibt die Kreisfrequenz. Der Strom zeigt ein sinusförmiges Verhalten, dessen Phase gegenüber der Spannung um einen Wert ϕ , dem Phasenwinkel, verschoben ist (Abbildung 24).

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi)$$
(5)



Abbildung 24: Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung

Um den frequenzabhängigen Wechselstromwiderstand beschreiben zu können, wird die Impedanz Z eingeführt. Z wird in Analogie zum Ohm'schen Gesetz definiert über:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)}$$
(6)

Das Einsetzen der Gleichungen (4) und (5) für U(t) und I(t) führt zu:

$$Z = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t - \phi)}$$
(7)

Eine anschaulichere Beschreibung der Verhältnisse in elektrischen Schaltkreisen mit Wechselstrom lässt sich über die Verwendung von Zeigerdiagrammen erreichen. Hierbei wird U(t) durch \hat{U} und I(t) durch \hat{I} ersetzt. Durch Anwenden der Euler'schen Formel:

$$e^{i(\omega \cdot t - \phi)} = \cos(\omega \cdot t - \phi) + i \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi)$$
(8)

auf die Gleichungen (4) und (5) ergibt sich:

$$\hat{\mathbf{U}} = \mathbf{U}_0 \cdot \mathbf{e}^{\mathbf{i} \cdot (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{t})} \tag{9}$$

$$\hat{\mathbf{I}} = \mathbf{I}_0 \cdot \mathbf{e}^{\mathbf{i}(\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} - \boldsymbol{\phi})} \tag{10}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (9) und (10) kann die Impedanz als komplexe Zahl dargestellt werden:

$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = Z_0 \cdot e^{i \cdot \phi}$$
(11)

Der Realteil der Impedanz Z_0 gibt die Änderung der Amplitude des Ausgangssignals gegenüber dem Eingangssignal an, während der Imaginärteil die Änderung des Phasenwinkels ϕ angibt. Eine gebräuchliche Methode, die Impedanz darzustellen, ist der in Abbildung 25 dargestellte Nyquist-Plot. In dieser Darstellung wird der Realteil der Impedanz gegen den negativen Imaginärteil der Impedanz aufgetragen.



Abbildung 25: Darstellung der Impedanz über den Nyquist-Plot

Jeder Punkt des Nyquist-Plots entspricht der Impedanz bei einer bestimmten Frequenz ω Ein Vektor der Länge Z₀ repräsentiert die Impedanz. Der Phasenwinkel ϕ kann direkt abgelesen werden. Der Nachteil des Nyquist-Plots ist, dass er nahezu keine Information über die Frequenz enthält. Eine Bestimmung der Impedanz bei einer bestimmten Frequenz, die ungleich 0 oder unendlich ist, ist mit Hilfe des Nyquist-Plots nicht möglich. Eine Art, die Impedanz darzustellen, ohne die Information über die Frequenz zu verlieren, ist der Bode-Plot (Abbildung 26). Hier wird der Logarithmus der Kreisfrequenz ω gegen den Realteil der Impedanz Z₀ und den Phasenwinkel aufgetragen.



Abbildung 26: Darstellung der Impedanz über den Bode-Plot

4.3.2 Äquivalenzschaltkreise

Die in Abbildung 25 und 26 dargestellten Graphen zeigen den Nyquist- bzw. Bode-Plot für einen sehr einfachen Schaltkreis, in dem lediglich ein Ohm'scher Widerstand parallel zu einem Kondensator geschaltet ist. Komplexere Schaltkreise wie z.B. elektrochemische Zellen lassen sich nicht mehr durch einzelne Widerstände beschreiben. Vielmehr muss ein Äquivalenzschaltkreis mit mehreren verschiedenen Schaltkreiselementen gefunden werden, der das System möglichst genau beschreibt. Dazu werden zunächst die in der Elektronik üblichen Schaltkreiselemente betrachtet.⁹¹

Tabelle	1:	Schaltkreiselemente
---------	----	---------------------

Schaltkreiselement	Symbol	Phasen-	Strom zu Spannung	Impedanz
		winkel ϕ		
(Ohm'scher) Widerstand	R	0	$U = R \cdot I$	Z = R
Induktionsspule	L	+90 °	$U = L \cdot \frac{dI}{dt}$	$Z = i \cdot \omega \cdot L$
Kondensator	С	-90 °	$I = C \cdot \frac{dU}{dt}$	$Z = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C}$

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass in der Elektronik drei verschiedene Schaltkreiselemente mit charakteristischem Strom/Spannungsverhalten unterschieden werden. Beim Ohm'schen Widerstand weist die Impedanz ausschließlich einen Realteil auf. Somit gibt es keine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung und die Impedanz ist frequenzunabhängig. Die Impedanz der Induktionsspule dagegen weist ausschließlich einen Imaginärteil auf. Mit zunehmender Frequenz nimmt die Impedanz zu. Der Strom ist um +90 ° gegenüber der Spannung verschoben. Die Impedanz des Kondensators weist ebenfalls nur einen Imaginärteil auf. Beim Kondensator sinkt die Impedanz mit steigender Frequenz. Der Strom ist um -90 ° gegenüber der Spannung verschoben.

Diese Schaltkreiselemente können in einem Äquivalenzschaltkreis entweder in Reihe oder parallel geschaltet werden. Die Art der Schaltung hat unterschiedliche Auswirkungen auf die Änderung der Impedanz des gesamten Systems.



Abbildung 27: In Reihe geschaltete Impedanzen

Die in Abbildung 27 gezeigten in Reihe geschalteten Impedanzen Z_1 bis Z_3 addieren sich zur Gesamtimpedanz Z_{qes} nach folgender Formel:

$$Z_{ges} = Z_1 + Z_2 + Z_3$$
 (12)



Abbildung 28: Parallel geschaltete Impedanzen

Bei parallel geschalteten Impedanzen (Abbildung 28) berechnet sich die Gesamtimpedanz nach:

$$\frac{1}{Z_{ges}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3}$$
(13)

Mit Hilfe verschiedener Kombinationen der Schaltkreiselemente, die in Reihe oder parallel geschaltet werden können, lassen sich komplexe reale Systeme mit großer Genauigkeit über so genannte Äquivalenzschaltkreise beschreiben. Der gebräuchlichste Äquivalenzschaltkreis zur Untersuchung von elektrochemischen Zellen wurde nach seinem Erfinder Randles-Äquivalenzschaltkreis (*Randles equivalent circuit*) genannt und dient häufig als Ausgangspunkt für komplexere Systeme (Abbildung 29).⁹²



Abbildung 29: Randles-Äquivalenzschaltkreis für eine elektrochemische Zelle

Der Schaltkreis ist so zu interpretieren, dass der gesamte Widerstand der elektrochemischen Zelle durch drei unterschiedliche Schaltkreiselemente beschrieben werden kann. Der Widerstand der Lösung R_{SOL} wird ebenso wie der Widerstand der Ladungsübertragung R_{CT} als rein ohm'scher Widerstand angenommen, während der Widerstand der Doppelschicht C_{DL} als kapazitiver Widerstand angenommen wird.

Für den Fall, dass bei der elektrochemischen Reaktion ein Massentransport stattfindet, muss ein neues Schaltkreiselement hinzugefügt werden, da sich der Massentransfer mit keinem der klassischen Elemente beschreiben lässt. Dieses neue Element heißt Warburg-Impedanz und ist in Reihe mit C_{DL} und parallel zu dem Widerstand der Ladungsübertragung R_{CT} geschaltet.⁹³

In dieser Arbeit soll der Ladungstransport durch elektrochemisch aktive Moleküle auf einem Goldsubstrat über Impedanzspektroskopie in einer elektrochemischen Zelle gemessen werden. Der hierfür angenommene Äquivalenzschaltkreis sieht dem Randles-Äquivalenzschaltkreis sehr ähnlich und ist nur durch eine Kapazität C_{AD}, die für die Adsorbatschicht im Äquivalenzschaltkreis angenommen wird, erweitert (Abbildung 30).⁹⁴



Abbildung 30: Äquivalenzschaltkreis für elektrochemisch aktive Moleküle auf einem Substrat in einer elektrochemischen Zelle

4.3.3 Bestimmung von Ladungstransferraten

Um die Ladungstransferrate einer Probe mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmen zu können, wird zunächst eine Wechselspannung von kleiner Amplitude angelegt, deren Frequenz variiert wird (üblicherweise zwischen 10⁻⁴ und 10⁶ Hz).⁹⁵ Die kleine Amplitude der Wechselspannung ist notwendig, damit das betrachtete System in einem pseudo-linearen Segment der Strom-Spannungs-Kurve bleibt (Abbildung 31). Die Verwendung einer größeren Amplitude hätte zur Folge, dass ein nicht-lineares System betrachtet werden muss, welches ungleich schwerer zu beschreiben ist.



Abbildung 31: Pseudo-Linearität bei Wechselstrom kleiner Amplitude

Als Antwortsignal des Systems auf die Wechselspannung kann direkt die Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz aufgenommen werden. Üblicherweise wird der Realteil der Impedanz gegen den Imaginärteil aufgetragen. Um Informationen über die Ladungstransferrate aus den Messwerten zu bekommen, muss ein Äquivalenzschaltkreis für den Versuchsaufbau angenommen werden. Der Einfachheit halber soll hier angenommen werden, dass ein elektrochemisch aktiver SAM auf einer Goldelektrode untersucht werden soll und somit der Äquivalenzschaltkreis in Abbildung 30 gültig ist. Im nächsten Schritt werden Werte für R_{SOL}, C_{DL}, R_{CT} und C_{AD} angenommen und über einen nicht-linearen Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung komplexer Zahlen (*complex nonlinear least squares fit*) so variiert, dass sie die gemessenen Werte möglichst genau beschreiben. Dieser Fit ist mathematisch sehr aufwendig, da vier komplexe Parameter angefittet werden müssen. Nach der Bestimmung der Werte kann nach folgenden Formeln die Ladungstransferrate bestimmt werden:

$$C_{DL} = C' \cdot A \tag{14}$$

$$C_{AD} = \frac{F^2 \cdot A \cdot \Gamma}{4 \cdot R \cdot T}$$
(15)

$$R_{CT} = \frac{2 \cdot R \cdot T}{F^2 \cdot A \cdot \Gamma \cdot k_{ET}}$$
(16)

In diesen Gleichungen ist C' die Doppelschichtkapazität pro Flächeneinheit und k_{ET} beschreibt die Ladungstransferrate. Die übrigen Größen haben die bereits oben beschriebenen Bedeutungen. Durch Umformen und Auflösen nach der Ladungstransferrate ergibt sich folgende Formel:

$$k_{ET} = \frac{1}{2 \cdot R_{CT} \cdot C_{AD}}$$
(17)

Als Alternative zu der bis dahin üblichen Impedanzspektroskopie und dem mathematisch sehr aufwändigen nicht-linearen Fit haben Creager und Wooster eine einfachere Methode zur Bestimmung der Ladungstransferrate entwickelt, die einen ähnlichen Messaufbau verwendet.⁹⁴ Bei der Methode von Creager und Wooster, die sie als AC-Voltammetrie bezeichnen (AC für *alternating current* = Wechselstrom), wird der Effekt ausgenutzt, dass die Redoxpeaks einer elektrochemisch aktiven Probe mit zunehmender Frequenz der Wechselspannung im Verhältnis zum Hintergrund kleiner werden. Vor der Messung muss die Lage des Oxidationspeaks, der üblicherweise für die Impedanzmessung verwendet wird, mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmt werden. An dem Potenzial des Oxidationspeaks werden die AC-Voltammetriemessungen vorgenommen. Als Beispiel sind in Abbildung 32 die AC-Voltammogramme eines elektrochemisch aktiven SAMs auf einer Goldelektrode bei verschiedenen Frequenzen dargestellt.⁹⁶



Abbildung 32: AC-Voltammogramme eines elektrochemisch aktiven SAMs⁹⁶

Anschaulich kann dieser Effekt so beschrieben werden, dass bei kleiner Frequenz der Wechselspannung das elektrochemisch aktive Molekül bei Überschreitung des Oxidationspotenzials oxidiert wird und ein Elektron durch die Monoschicht zur Elektrode gelangt, wo es als Stromfluss detektiert wird. Wenn die Wechselspannung das Reduktionspotenzial des elektrochemisch aktiven Moleküls unterschreitet, wird ein Elektron von der Goldelektrode zum Molekül geleitet. Dieser Redoxprozess kann bei hoher Frequenz nur noch bedingt stattfinden. Sobald das Molekül oxidiert wird, bewegt sich das Elektron in Richtung der Goldelektrode. Bevor das Elektron an der Elektrode angekommen ist, liegt eine negative Spannung an und das Elektron bewegt sich in Richtung des elektrochemisch aktiven Moleküls. Da es nicht an der Goldelektrode angekommen ist, wird auch kein Stromfluss detektiert.

Diese Beschreibung ist rein anschaulich und spiegelt nicht die realen Verhältnisse wieder, in denen Elektronen bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten besitzen und diese am Besten über die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben werden. Eine solche Beschreibung ist allerdings nur mit vielen Näherungen möglich und auch dann noch so komplex, dass die Anschaulichkeit verloren geht.

Zur Bestimmung der Ladungstransferrate nach Creager und Wooster wird das Verhältnis vom Strom am Peakmaximum zum Hintergrundstrom gegen den Logarithmus der Frequenz für eine Serie von Voltammogrammen aufgetragen, die bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen wurden. Um aus dem Graphen die Ladungstransferrate zu bestimmen, muss ein Äquivalenzschaltkreis verwendet werden. Der in Abbildung 30 dargestellte Äquivalenzschaltkreis ist in diesem Fall geeignet, um die realen Verhältnisse näherungsweise zu beschreiben.

Die Auswertung gestaltet sich jedoch wesentlich einfacher als über den nicht linearen Fit unter Verwendung komplexer Zahlen. Es müssen nur zwei Parameter, die zudem nur reelle Anteile haben, an die Messwerte angefittet werden. Die beiden Parameter sind zum einen die Ladungstransferrate k_{ET} und zum anderen ein Kapazitätswert, der die Doppelschichtkapazität und die Kapazität der Adsorbatschicht beschreibt. Zusätzlich wird zur Berechnung der Ladungstransferrate die Bedeckung der Elektrode mit elektrochemisch aktiver Spezies benötigt. Diese lässt sich aus dem zu Beginn der Messung gemachten Cyclovoltammogramm bestimmen. Der Bedeckungsgrad der Elektrode mit elektrochemisch aktiver Spezies geht als Konstante in den Fit ein.

Die Bestimmung der Ladungstransferrate lässt sich am Computer durchführen. Dabei werden die oben beschriebenen Parameter so lange variiert, bis die berechnete Kurve die Messpunkte möglichst genau beschreibt. Da die Ladungstransferrate einer der Fitparameter ist, lässt sich der Wert nach dem Anfitten einfach ablesen. In Abbildung 33 ist ein Fit an die Messpunkte nach der Methode von Creager und Wooster als Beispiel aufgeführt.



Abbildung 33: Auswertung der AC-Voltammetrie nach Creager und Wooster⁹⁶

Ein Nachteil der Impedanzspektroskopie ist ihre Beschränkung auf relativ langsame Ladungstransferprozesse. Je schneller der Ladungstransfer stattfindet, desto stärker wird die Ladungstransferrate von der Kapazität der Doppelschicht beeinflusst. Daher ist es erstrebenswert, über einen geeigneten Messaufbau eine möglichst kleine Kapazität der Doppelschicht zu erhalten. Da diese stark von der Größe der Elektrode abhängt, werden bei den Messungen möglichst kleine Goldball-Elektroden verwendet. Diese lassen sich über das Aufschmelzen von dünnem Golddraht in relativ gut reproduzierbarer Größe darstellen. Eine Goldball-Elektrode, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 34 dargestellt.



Abbildung 34: Goldball-Elektrode

Es wurde gezeigt, dass die auf diese Weise dargestellten Elektroden aus großen Au(111)-Terassen bestehen.⁹⁷

4.4 Ladungstransfer-Mechanismen

Es gibt in der Literatur eine Vielzahl verschiedener Mechanismen für den Ladungstransfer.⁹⁸⁻¹⁰² Die meisten dieser Mechanismen wurden für den Ladungstransfer in *bulk*-Materialien entwickelt und lassen sich nur bedingt auf dünne organische Schichten übertragen.

Eines der meistzitierten Modelle ist der sogenannte Landauer-Formalismus.⁹⁹ Hier wird davon ausgegangen, dass der Ladungstransfer gequantelt ist und die real beobachtbare Leitfähigkeit von der Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor abhängig ist.¹⁰³ Die Effekte der inelastischen Streuung von Elektronen und der Wechselwirkung zwischen Elektronen werden in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Eine sehr universell anwendbare Theorie zum Ladungstransfer stammt von R. A. Marcus.¹⁰¹ Nach der Marcus-Theorie hängt die Ladungstransferrate k_{et} innerhalb schwach gekoppelter Donor-Akzeptor-Moleküle von der elektronischen Kupplung zwischen Donor und Akzeptor T_{DA}, einer Konstanten und dem Franck-Condon-Faktor von Donor und Akzeptor F_{DA} ab:

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \left| \mathsf{T}_{\mathsf{DA}} \right|^2 \cdot \mathsf{F}_{\mathsf{DA}}$$
(18)

Der Franck-Condon-Faktor berücksichtigt die Reorganisation der Bindungslängen und Bindungswinkel vom Donor und dem Akzeptor nach dem Ladungstransfer. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass nach dem Ladungstransfer formal der Donor als D⁺ und der Akzeptor als A⁻ vorliegt.

Durch die oben beschriebenen Mechanismen können viele Ladungstransferprobleme systematisch angegangen und beschrieben werden. Leider sind die Ergebnisse nicht besonders anschaulich und es werden häufig experimentell nur schwer zugängliche Größen zur Beschreibung des Ladungstransfers benötigt. Daher erscheint eine eher phänomenologische Betrachtungsweise des Ladungstransfers angebracht, die auch in der Fachliteratur häufig verwendet wird. Hierbei werden verschiedene Ladungstransfermodelle betrachtet, die auf relativ einfachen physikalischen Modellen beruhen. Es werden nahezu ausschließlich zwei verschiedene Tunnelmechanismen diskutiert: ein *superexchange*-Tunnelmechanismus und ein *electron-hopping*-Tunnelmechanismus, in dem die Ladung über mehrere einzelne Tunnelschritte geleitet wird (Abbildung 35). Obwohl er in der Literatur nicht explizit berücksichtigt wird, ist auch ein Bandleitungsmechanismus denkbar, in dem die Elektronen über energetisch niedrig liegende LUMOs geleitet werden.



superexchange-Tunnelmechanismus Bandleitungsmechanismus electron-hopping-Mechanismus

Abbildung 35: Verschiedene mögliche Mechanismen des Ladungstransfers

Bei dem Bandleitungs-Mechanismus findet der Ladungstransfer über energetisch niedrig liegende unbesetzte Orbitale statt. Diese treten insbesondere bei Verbindungen mit ausgeprägtem konjugierten π -System auf. Je größer das konjugierte π -System eines Moleküls ist, desto geringer ist die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des Moleküls.

Die Abhängigkeit der Ladungstransferrate von der zu überbrückenden Distanz ist bei diesem Mechanismus nicht bekannt. Die Ladungstransferrate sollte eine starke Abhängigkeit von dem HOMO/LUMO-Abstand aufweisen und mit steigender Konjugation eines Moleküls bei gleicher Länge stark zunehmen.

Wenn die Ladung über einen *superexchange*-Tunnelmechanismus transportiert wird, wird sie vom Ort der Entstehung zum Zielort transportiert, ohne eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem zu überbrückenden Molekül zu haben. Das zu überbrückende Molekül beeinflusst die Ladung nur über eine Tunnelbarriere, die von der Art und Länge des Moleküls abhängig ist. Die Tunnelbarriere ist in Formel 19 in dem Abschwächungsfaktor β enthalten. Der Tunnelstrom I zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der zu durchtunnelnden Distanz d:^{104,105}

$$I = I_{o} \cdot e^{-\beta \cdot d} \tag{19}$$

Für die Geschwindkeitskonstante des Ladungstransfers kET gilt:

$$\mathbf{k}_{\rm ET} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}^{-\beta \cdot \mathbf{d}} \tag{20}$$

A ist ein präexponentieller Faktor. Der Faktor β hängt nach dem *superexchange*-Modell von McConnell stark von der elektronischen Kopplung der einzelnen Komponenten der zu durchtunnelnden Strecke, sowie von der relativen Lage der Energieniveaus des Ausgangs- und Endpunktes des Ladungstransfers ab.¹⁰⁶

Bei dem *electron-hopping*-Mechanismus, der häufig als resonantes Tunneln bezeichnet wird, wird die Ladung über mehrere Tunnelschritte transportiert, die jeweils dem *superexchange*-Mechanismus gehorchen.¹⁰⁷ Die Ladung hat eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in bestimmten Bereichen des zu überbrückenden Moleküls. Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist für verschiedene Molekülfragmente in Abhängigkeit von ihrer chemischen Struktur unterschiedlich groß. Der Tunnelstrom weist weder eine lineare noch eine exponentielle Abhängigkeit von der zu überbrückenden Distanz auf. Vielmehr ist er abhängig von einem präexponentiellen Faktor P, der Anzahl der Sprünge des Ladungsträgers N und einem Exponenten η , der einen Wert zwischen 1 und 2 aufweist.¹⁰⁸

$$\mathbf{k}_{\text{hopping}} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{N}^{-\eta} \tag{21}$$

Smith und Adamovicz beschreiben P als den reziproken Wert zur Lebenszeit des jeweiligen angeregten Zustandes.¹⁰⁹

Der *superexchange*-Tunnelmechanismus ist der einzige der oben genannten Mechanismen, der keine Temperaturabhängigkeit aufweist. Der Unterschied zwischen *electron-hopping* und *superexchange*-Tunnelmechanismus ist schematisch in Abbildung 36 anhand eines Moleküls dargestellt, das aus einem Donor im angeregten Zustand D*, einer Brücke B und einem Akzeptor A besteht. Je nach energetischer Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus der Brücke relativ zu denen von Donor und Akzeptor findet entweder ein *superexchange*-Tunnelmechanismus oder ein *electron-hopping*-Mechanismus statt.



Abbildung 36: Abhängigkeit des Ladungstransportmechanismus von den Energien der beteiligten Zustände

Das in Abbildung 36 dargestellte Schema gilt auch für andere Messmethoden zur Bestimmung von Ladungstransferraten. Für die Untersuchung von MIM *junctions* müssen LUMO(D*) und LUMO(A) durch die Fermi-Niveaus der beiden Metallelektroden ersetzt werden. Für CP-AFM und STM-Untersuchungen müssen LUMO(D*) und LUMO(A) durch das Fermi-Niveau des Substrates und das Fermi-Niveau der AFM/STM-Spitze ersetzt werden. Das impliziert, dass der Ladungstransfermechanismus einer organischen Monoschicht von den Fermi-Niveaus und somit der Art der verwendeten Elektroden bzw. Substraten abhängig ist.

Weiterhin kann unterschieden werden zwischen dem Ladungstransfer durch das Molekül (*through-bond*), der direkten Leitung (*through-space*) zur Elektrode und einem Mechanismus, der eine Beteiligung der Nachbarmoleküle bei Ladungstransfer berücksichtigt. Die verschiedenen "Wege" des Ladungstransports sind in Abbildung 37 dargestellt. Bei dem *through-bond*-Mechanismus wird die Ladung durch die kovalenten Bindungen im Molekül transportiert. Dadurch ergibt sich die für die

Ladung zu überbrückende Strecke aus der Summe der Länge der kovalenten Bindungen im Molekül. Beim *through-space*-Mechanismus tunnelt die Ladung durch das umgebende Medium. Die zu durchtunnelnde Strecke ergibt sich aus der direkten Entfernung zwischen Start- und Zielpunkt der Ladung.

Einige neuere Veröffentlichungen verwenden Modelle, in denen die Nachbarmoleküle über die Bereitstellung von alternativen Leitungswegen zum Ladungstransfer beitragen.^{110,111} Yamatomo und Waldeck schlugen einem Tunnelmechanismus vor, in dem die Beteiligung der Nachbarmoleküle zum Ladungstransfer mit zunehmendem Neigungswinkel der Moleküle auf dem Substrat zunimmt.¹⁰⁵ Es wurde bereits 1999 nachgewiesen, dass SAMs auch eine laterale Leitfähigkeit besitzen und eine Beteiligung der Nachbarmoleküle am Ladungstransfer somit nicht ausgeschlossen werden kann.¹¹²



through-bond-Mechanismus *through-space*-Mechanismus Beteiligung der Nachbarmoleküle

4.5 Literaturübersicht zum Ladungstransfer

Der Ladungstransfer durch aliphatische Monoschichten wurde - im Gegensatz zu dem anderer Moleküle - bis heute mit nahezu allen bekannten Methoden untersucht. Eine der ersten Untersuchungen wurde 1971 von Mann und Kuhn durchgeführt.¹¹³ Sie fanden bei der Untersuchung von Fettsäuremonolagen bei unterschiedlichen Temperaturen eine exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit der verwendeten Schichten von ihrer Dicke. Anhand dieser Ergebnisse schlossen sie auf einen

Abbildung 37: Mögliche "Wege" des Ladungstransfers

Ladungstransport über einen *superexchange*-Tunnelmechanismus. Einige Jahre später haben Polymeropoulus und Sagiv Leitfähigkeitsuntersuchungen an MIM *junctions* aus Fettsäuren zwischen zwei Aluminiumelektroden vorgenommen.¹¹⁴ Sie stellten für tiefe Temperaturen einen reinen Tunnelmechanismus fest, während bei höheren Temperaturen ein zweiter, temperaturabhängiger Leitungsmechanismus hinzukam, der eine lineare Abhängigkeit des Stroms mit der angelegten Spannung aufweist. Diesen Leitungsmechanismus, dessen Art sie nicht genau bestimmen konnten, schrieben sie Verunreinigungen in der Schicht zu.

Zu einem ähnlichen Schluss kamen Finklea und Hanshew bei der Untersuchung von SAMs aus aliphatischen Thiolen mit elektrochemisch aktiver Gruppe auf einem Goldsubstrat.¹¹⁵ Sie interpretierten ihre Messergebnisse dahingehend, dass der Ladungstransfer hauptsächlich durch einen *through-bond-superexchange*-Tunnel-mechanismus stattfindet. Einen kleinen zusätzlichen Beitrag zum Ladungstransfer liefert ihrer Meinung nach ein *electron-hopping*-Mechanismus.

Bis auf sehr wenige Ausnahmen stimmen die in den folgenden Jahren gemachten Untersuchungen zum Ladungstransfer durch aliphatische Schichten bzw. Moleküle dahingehend überein, dass der Ladungstransfer durch einen *superexchange*-Tunnelmechanismus stattfindet.¹¹⁶⁻¹²¹ Allerdings weichen die für Monoschichten aus Molekülen mit sehr kurzen Alkylketten (< 8 C-Atome) gefundenen Ladungstransferraten von den theoretisch für den *superexchange*-Tunnelprozeß vorhergesagten Werten ab.¹²² Dies kann dadurch begründet werden, dass aliphatische Moleküle mit kurzen Kettenlängen keine geordneten Monoschichten ausbilden.¹²³

Das nach den aliphatischen Molekülen wahrscheinlich am häufigsten untersuchte System ist die DNA. Insbesondere die Arbeitsgruppen von Ratner und Giese haben in einer Reihe von Veröffentlichungen dargelegt, dass der Ladungstransfer in der DNA bzw. DNA-Fragmenten über einen *electron-hopping*-Mechanismus erfolgt. Es wird jedoch nicht das Elektron, sondern eine positive Ladung von einer G-Base zur nächsten geleitet (Lochleitung).¹²⁴⁻¹²⁶ Die von ihnen angewendete Untersuchungsmethode basiert auf einer Konkurrenz des Ladungstransfers zu einer Abfangreaktion mit Wasser mit anschließender Untersuchung der Produktverteilung.¹²⁴ Der *electronhopping*-Mechanismus wird von der überwiegenden Mehrzahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet unterstützt.^{108,127-129}

Andere Molekülklassen wurden nicht so intensiv untersucht und es herrschen teilweise konträre Meinungen über den Ladungstransfer durch bestimmte Moleküle. Bei der Untersuchung einer homologen Reihe von ferrocenterminierten Mercaptooligo-(phenylenethylen)-Verbindungen stellten Chidsey et al. mit Hilfe der laser-induzierten Temperatursprung-Methode einen *superexchange*-Tunnelmechanismus für diese Molekülklasse fest.¹³⁰

Die Arbeitsgruppe von Frisbie hat in Zusammenarbeit mit M. Rampi die Ladungstransferrate einer Reihe von Oligophenylenmethylenthiolen und Alkanthiolen über CP-AFM untersucht.¹³¹ Für beide Arten von Molekülen schlagen sie einen *superexchange*-Tunnelmechanismus vor, in dem der β -Wert für die Oligophenylenthiole wesentlich niedriger ist als der für die Alkanthiole. Bei der Untersuchung der gleichen Moleküle über eine MIM *junction* mit Quecksilber als oberem Metall haben Whitesides, Rampi und Terfort ebenfalls einen *superexchange*-Tunnelmechanismus für diese Moleküle bestimmt.¹³² Die β -Werte für Oligophenylmethylthiole weichen jedoch von denen in der vorigen Veröffentlichung gefundenen um ca. 40% ab. Dies erklären die erstgenannten Autoren mit der unterschiedlich großen Kontaktfläche zwischen Metall und SAM bei den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden.

Auch Onipko kommt durch rein theoretische Betrachtungen zu dem Schluss, dass die Art der Kontakte zwischen dem SAM und den Metallelektroden einen großen Einfluss auf den Ladungstransfer haben kann.¹³³ In einer anderen Veröffentlichung wurde der Einfluss der Kontakte von aliphatischen SAMs zum Metall über CP-AFM untersucht, indem die beiden Metalle von AFM-Spitze und Substrat vertauscht wurden.⁷⁴ Da bei beiden Anordnungen gleiche Ladungstransferraten beobachtet wurden, gehen die Autoren davon aus, dass das elektronische Verhalten an den Grenzflächen Spitze/Alkylkette und Thiolat/Substrat ähnlich ist, obwohl im ersten Fall nur ein physikalischer Kontakt vorliegt, während im zweiten Fall eine chemische Bindung vorliegt. Weiterhin wurde ein großer Einfluss der Art der Metallsubstrate auf die Ladungstransferrate festgestellt. Eine Variation der Ankergruppe hat dagegen nur einen kleinen Einfluss auf die Ladungstransferrate.

Die Arbeitsgruppe um Selzer kommt in ihren Untersuchungen zu einem anderen Ergebnis bezüglich des Einflusses der Ankergruppe auf die Ladungstransferrate.¹³⁴ Sie verglichen Ladungstransferraten von MIM *junctions* aus Quecksilber, einem Alkanthiol und Siliziumdioxid mit denen von MIM *junctions* aus Quecksilber, dem analogen Alkyltrichlorsilan und Siliziumdioxid. Der Unterschied zwischen den beiden Anordnungen bestand darin, dass im ersten Fall eine chemische Bindung zwischen dem Alkanthiol und dem Quecksilber gebildet wird und im zweiten Fall eine

chemische Bindung zwischen Alkyltrichlorsilan und dem Siliziumdioxid gebildet wird. Die andere Elektrode ist mit dem SAM jeweils nur über Van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden.

Bei ihren Untersuchungen fanden sie einen großen Unterschied in den Ladungstransferraten der beiden Systeme. Die MIM *junctions* mit Alkyltrichlorsilanen zeigten im Gegensatz zu denen mit Alkanthiolen nahezu keine Abhängigkeit der Ladungstransferrate von der Länge des Moleküls. Dies erklären die Autoren mit einem Wechsel im Leitungsmechanismus bedingt durch elektronische Entkopplung des Silans von beiden Elektroden.

Creager und Sumner fanden bei der Untersuchung von 1,3- bzw. 1,4-substituierten Ferrocenylphenylalkanthiolen eine starke Abhängigkeit der Ladungstransferrate von der Art der Anbindung der elektrochemisch aktiven Gruppe an die Brücke.⁹⁶ Eine generelle Schlussfolgerung für den Ladungstransfer konnten sie aus ihren Ergebnissen nicht ziehen. Sie wiesen aber darauf hin, dass die Topologie der Anbindung der elektrochemisch aktiven Gruppe an die Brücke in vorigen Veröffentlichungen zu Unrecht vernachlässigt wurde. Die gleichen Autoren haben bei der Untersuchung von gemischten SAMs aus einem Ferrocenylalkanthiol und einem Alkanthiol festgestellt, dass die Ladungstransferrate um über zwei Größenordnungen abfällt, wenn das Alkanthiol länger als das Ferrocenylalkanthiol ist. Sie interpretieren dieses Ergebnis in Kombination mit den Daten für unterschiedliche Elektrolytlösungen dahingehend, dass der Redoxprozess am Ferrocen ein gekoppeltes Ereignis von Ionen- und Elektronentransport ist.¹³⁵ Eine Folge daraus ist, dass die auf diese Weise bestimmte Ladungstransferrate von der Art der verwendeten Elektrolytlösung abhängig sein kann.

Sek et al. fanden bei ihren Untersuchungen von gemischten SAMs aus Ferrocenylalkanthiolen und Alkanthiolen mit Amidfunktionen an verschiedenen Stellen heraus, dass die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Amideinheiten die Ladungstransferrate durch die Schicht deutlich erhöht.¹³⁶ Je dichter sich die Amidfunktion am Substrat befindet, desto größer wird die Ladungstransferrate durch die Monoschicht. Dieses Resultat begründen die Autoren damit, dass die Amidfunktionen der Moleküle eine umso höhere Ordnung aufweisen, je dichter sie sich am Substrat befinden. Ausschließlich die dicht am Substrat befindlichen Amidfunktionen führen über Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu einer effizienten Überlappung der Orbitale von benachbarten Molekülen. Nach der Meinung der Autoren resultiert aus dieser Überlappung die erhöhte Ladungstransferrate der Verbindungen mit Amidfunktionen nahe der Ankergruppe.

Napper et al. untersuchten gemischte SAMs aus Ferrocenylcarbonyloxyalkanthiolen und Alkanthiolen, indem sie systematisch Etherfunktionen in das Ferrocenylthiol und/oder das Alkanthiol einbauten und die Ladungstransferraten bestimmten. Dabei stellten sie einen starken Einfluss der chemischen Konstitution nicht nur des Ferrocenylthiols, sondern auch des Alkanthiols fest.¹¹¹ Sie folgerten daraus, dass die elektronische Kupplung zwischen Nachbargruppen die Ladungstransferrate beeinflusst. Dies weist darauf hin, dass beim Ladungstransport auch intermolekulare Wege zur Leitung beitragen. Im Gegensatz dazu fanden Creager et al. bei der Untersuchung von Ferrocenyl-oligo(phenylenethylen)thiolen nahezu keinen Einfluss einer Addition zweier Propoxy-Gruppen an einen Phenylring auf die Ladungstransferrate zum Abstand der Ferrocen-Einheit zur Elektrode fest. Dies deutet auf einen *super-exchange*-Tunnelmechanismus.

Anariba und McCreery kamen bei der Untersuchung von Oligophenyl-SAMs zu dem Ergebnis, dass der Ladungstransport über zwei unterschiedliche Mechanismen verläuft.¹³⁸ Ein temperaturunabhängiger Teil kann durch einen *superexchange*-Tunnelmechanismus beschrieben werden. Ein temperaturabhängiger Teil kann durch einen thermisch aktivierten Leitungsprozess, wie z. B. *electron-hopping* oder Elektronenleitung durch einen Poole-Frenkel-Effekt, beschrieben werden. Der Poole-Frenkel-Effekt beschreibt die Verringerung einer *trap*-Coulomb-Barriere aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes von 1-500 V/µm. Eine *trap*-Coulomb-Barriere kann durch Fehlstellen in einer Monoschicht entstehen und behindert den Ladungstransfer.¹³⁸ Die Elektronen können durch thermische Anregung entweder in das Leitungsband oder in Nachbar-*traps* übertragen werden.

Dieses Ergebnis wird von Nitzan und Ratner z.T. bestätigt.¹³⁹ Bei dem Vergleich einiger neuerer Untersuchungen zum Ladungstransfer durch organische Schichten fanden sie heraus, dass verschiedene Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur, der Moleküllänge und der Lage des Fermi-Niveaus verschiedenen Tunnelmechanismen gehorchen können. Hohe Temperaturen, große Moleküllängen und eine große Ähnlichkeit zwischen Fermi-Niveau der Brücke und Fermi-Niveau des Donors begünstigen den *electron-hopping*-Prozess. Unabhängig davon haben Petrov und May über rein theoretische Betrachtungen festgestellt, dass der Ladungstransfer in einem Donor-Brücke-Akzeptor-System weitgehend nach dem *superexchange*-Mechanismus abläuft.¹⁴⁰ Sie betonen jedoch, dass es einen zusätzlichen Beitrag zum Ladungstransfer über einen *electron-hopping*-Mechanismus gibt, der insbesondere in Abhängigkeit von Temperatur und Länge der Brücke auch zum dominierenden Mechanismus werden kann. Die reale Ladungstransferrate ergibt sich in dieser Veröffentlichung aus der Summe der beiden Ladungstransferraten für den *electron-hopping*- und den *superexchange*-Mechanismus:

Mehrere Forschergruppen haben aus der Marcus-Theorie¹⁰¹ eine Formel zur Berechnung der Ladungstransferrate k_{et} für nicht-adiabatischen Ladungstransfer von einer Metallelektrode zu einer angebundenen Redoxgruppe hergeleitet.^{141,}

$$k_{et} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \rho_{M}(\mathsf{E}_{\mathsf{F}})}{\mathsf{h}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda \cdot \mathsf{k}_{\mathsf{B}} \cdot \mathsf{T}}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} [\mathsf{H}_{\mathsf{DA}}(\varepsilon)]^{2} \cdot \exp\left[-\frac{(\lambda + (\mathsf{E}_{\mathsf{app}} - \mathsf{E}^{0}) \cdot \mathsf{e} - \varepsilon)^{2}}{4 \cdot \lambda \cdot \mathsf{k}_{\mathsf{B}} \cdot \mathsf{T}}\right] \cdot \mathsf{f}(\varepsilon) \mathsf{d}\varepsilon \qquad (22)$$

 $\rho_{M}(E_{F})$ beschreibt die effektive Dichte der elektronischen Zustände nahe des Fermi-Niveaus (E_F) der Elektrode, h ist die Planck'sche Konstante, ε beschreibt die Energie eines bestimmten Levels der Elektrode relativ zum Fermi-Niveau, E_{App} ist das angelegte Potenzial, E⁰ ist das Reduktionspotenzial der Redoxspezies, k_B ist die Boltzmann-Konstante, T beschreibt die Temperatur, e ist die Elementarladung, λ ist ein Parameter, der die Reorganisation der Kerne beim Ladungstransfer beschreibt und f(ε) ist die Fermi-Dirac-Verteilung der besetzten Zustände im Metall.

Fermi-Dirac-Verteilung :
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T}}}$$
 (23)

H_{DA} ist das elektronische Kupplungselement zwischen Elektrode und Redoxzentrum. Diese Größe beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Elektrode und des Redoxzentrums. Sie resultiert aus dem Tunneln des Elektrons durch das Medium zwischen Elektrode und Redoxzentrum.¹⁴³ H_{DA} kann als eine Art Tunnelbarriere angesehen werden. Der Nutzen der Gleichung (22) liegt darin, Ladungstransferraten mit unterschiedlichen Anbindungen zwischen Elektrode und Redoxzentrum zu messen und Rückschlüsse auf den Einfluss der Anbindung auf das elektronische Kupplungselement zu ziehen. Da für die Berechung der Ladungstransferrate nach Gleichung (22) eine Reihe anderer Werte, die experimentell nicht oder nur extrem schwer erhältlich sind, benötigt werden, eignet sie sich nicht zur Berechnung von Ladungstransferraten unbekannter Verbindungen.

Die Fragestellung, ob der Ladungstransfer *through-bond, through-space* oder unter Beteiligung der Nachbarmoleküle stattfindet, wurde wesentlich seltener bearbeitet als die Frage, ob und gegebenenfalls welcher, Tunnelprozess beim Ladungstransfer vorliegt. Eine sehr elegante Methode zur Unterscheidung zwischen *through-bond-* und *through-space*-Ladungstransfer wurde von Pullen et al. gewählt.¹⁴⁴ Sie haben den Elektronentransfer von zwei Cyclophanen untersucht, die jeweils aus einem Elektronendonor, einem Elektronenakzeptor und einer Brücke bestanden. Die Cyclophane wiesen dieselben Donoren und Akzeptoren auf und die Brücke unterschied sich nicht in der Art oder Anzahl der Atome, sondern nur in der Konformation. Dies hatte zur Folge, dass bei einem *through-bond*-Mechanismus der Weg für die Ladung gleich sein sollte, während er sich bei einem *through-space*-Mechanismus drastisch unterscheiden sollte. Die beobachteten identischen Ladungstransferraten beider Moleküle wiesen deutlich auf einen *through-bond*-Mechanismus hin. Die oben beschriebenen Untersuchungen von Fan et al. und Napper et al. wiesen auf eine Beteiligung der Nachbarmoleküle beim Ladungstransfer hin.^{110,111}

Die Literaturergebnisse können so zusammengefasst werden, dass trotz langjähriger intensiver Untersuchungen kein einheitlicher Ladungstransfermechanismus gefunden wurde, der den Ladungstransfer durch alle Molekülklassen erklärt. Der Ladungstransfer durch aliphatische Monoschichten scheint weitgehend dem *superexchange*-Mechanismus zu gehorchen, während die Ladung durch die DNA durch *electronhopping* transportiert wird. Für alle anderen Moleküle ist eine Kombination der beiden Mechanismen möglich, wobei bei Raumtemperatur der *superexchange*-Mechanismus den Ladungstransfer für die meisten Moleküle dominiert. Allerdings ist auch ein Anteil des Bandleitungs-Mechanismus nicht auszuschließen. Der im Falle eines angenommenen *superexchange*-Mechanismus angegebene β-Wert ist von einer Reihe von Faktoren wie Art des Substrates, Art des Moleküls, und Wechselwir-

kungen des zu vermessenden Moleküls mit seiner Umgebung abhängig und lässt sich nicht durch eine einfache rechteckige Tunnelbarriere beschreiben.¹³² Für eine Vorhersage der Leitungseigenschaften unbekannter Moleküle ist es wichtig, eine Korrelation zwischen der chemischen Konstitution des Moleküls und seiner Tunnelbarriere zu entdecken.

4.6 Untersuchung des Ladungstransfers in SAMs

Zur Untersuchung des Ladungstransfermechanismus durch organische Monoschichten wurden die Ladungstransferraten der in dieser Arbeit dargestellten Ferrocenthiole bestimmt und miteinander verglichen.

4.6.1 Bestimmung von Ladungstransferraten

Die Ladungstransferraten der Ferrocenylthiole wurden mit Hilfe der in Kapitel 4.3 vorgestellten Impedanzspektroskopie vermessen. Die Auswertung erfolgte nach der im selben Kapitel dargestellten Methode von Creager und Wooster.

Zunächst wurde eine Goldball-Elektrode durch Aufschmelzen eines Golddrahtes hergestellt (Abbildung 34). Anschließend wurde die Elektrode gereinigt und mit einem gemischten SAM des zu vermessenden Thiols und eines Alkanthiols belegt. Der Anteil des Ferrocenthiols im SAM sollte dabei weit unter 50% liegen, damit die einzelnen Ferroceneinheiten sich nicht gegenseitig beeinflussen (siehe Kapitel 1.2.3).

Anschließend wurden Cyclovoltammogramme der Ferrocenthiole aufgenommen. Dies erfolgte zum einen zur Untersuchung des Redoxverhaltens der Schichten und somit zur Bestimmung von Defekten. Zum anderen wurde die Lage des Oxidationspeaks für die anschließende Untersuchung der Ladungstransferrate und der Bedeckungsgrad der Elektrode mit Ferrocenthiol bestimmt.

Zur Bestimmung der Ladungstransferrate wurden Impedanzspektren der jeweiligen Monoschichten aufgenommen, wobei die Frequenz von 1 MHz bis 100 mHz variiert wurde. Aus der Auftragung des Stroms am Peakmaximum gegen den Hintergrundstrom für die verschiedenen Frequenzen kann die Ladungstransferrate des Ferrocenylthiols bestimmt werden.

4.6.2 Untersuchung des Einflusses der Art der Brücke auf den Ladungstransfer

Anhand der Ladungstransferraten von geeignet ausgewählten Verbindungen kann bestimmt werden, welcher der in Kapitel 4.4 vorgestellten Mechanismen für den Ladungstransfer gültig ist. Im Falle eines *superexchange*-Tunnelmechanismus sollte der Einfluss der Tunnelbarrierenhöhe schon bei kleineren Variationen anhand der Transferrate messbar sein, wogegen bei einem Bandleitungsmechanismus eher mit einem *onset*-Verhalten zu rechnen ist. Die chemische Struktur der Brücke und damit ihr HOMO-LUMO-Abstand bestimmen nach gängigen Modellen die Höhe der Barriere.¹³² Die HOMO-LUMO-Abstände der drei Brückenmoleküle betragen für Octan ca. 8 eV,¹⁴⁵ für Biphenyl 5.4 eV^{146,147} und für Anthracen 3.6 eV.¹⁴⁸

Ein *electron-hopping*-Mechanismus lässt sich bei der Untersuchung der drei Moleküle ohne die Möglichkeit zur temperaturabhängigen Messung nicht nachweisen.



Abbildung 38: Ferrocenthiole mit chemisch unterschiedlichen Brücken

Im folgenden werden zunächst die Cyclovoltammogramme der drei Verbindungen (**13**, **22** und **70**), sowie die daraus zu bestimmenden Bedeckungsgrade der Elektrode mit elektrochemisch aktiver Spezies dargestellt. Anschließend werden Messungen der Ladungstransferraten dargestellt und diskutiert.

Aus den Cyclovoltammogrammen lassen sich einige Informationen über das Redoxverhalten der Proben ablesen. Für diese Arbeit sind jedoch nur drei Informationen von Bedeutung: das Fehlen der Redoxpeaks des Goldes, die Lage des Oxidationspeaks der elektrochemisch aktiven Gruppe und der Bedeckungsgrad der Elektrode mit elektrochemisch aktiver Spezies. Das Fehlen der Redoxpeaks des Goldes weist auf eine weitgehend defektfreie Monoschicht hin. Die Lage des Oxidationspeaks der elektrochemisch aktiven Gruppe ist für die Impedanzmessung wichtig. Da bei der Aufnahme der CVs keine Referenzelektrode verwendet wurde, kann keine Aussage über die absolute Lage der Redoxpeaks gemacht werden.

Der Bedeckungsgrad der Elektrode mit elektrochemisch aktiver Spezies Γ wird für die Bestimmung der Ladungstransferrate nach der Methode von Creager und Wooster benötigt. Der Bedeckungsgrad Γ kann nach der in Kapitel 4.2 vorgestellten Formel aus dem Cyclovoltammogramm errechnet werden.

In Abbildung 39-42 sind die Cyclovoltammogramme der drei ähnlich langen Ferrocenthiole mit unterschiedlichen Brücken (**13**, **22** und **70**) dargestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug jeweils 50 mV/s. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass nach der Belegung der Substrate mit SAMs die Redoxpeaks des Goldes im CV nicht mehr detektiert werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass alle untersuchten Moleküle dichte Monoschichten ausbilden.



Abbildung 39: Cyclovoltammogramm eines gemischten SAMs aus 1-Ferrocenyloctan-8-thiol und Heptan-1-thiol


Abbildung 40: Cyclovoltammogramm eines gemischten SAMs aus 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol und Heptan-1-thiol



Abbildung 41: Cyclovoltammogramm eines gemischten SAMs aus 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol und Heptan-1-thiol

Der in allen CVs auftretende große Unterschied des gemessenen Stroms bei zunehmendem Potenzial gegenüber dem Strom bei abnehmendem Potenzial konnte trotz mehrerer Messungen nicht behoben werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bis jetzt nicht gefunden werden. Mögliche Erklärungen sind Fehlstellen in der Monoschicht¹⁴⁹ oder die geringe Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies auf der Elektrode.¹⁵⁰ Die Gründe für das oben dargestellte Verhalten werden zur Zeit an der Universität Würzburg untersucht.

Der niedrige Bedeckungsgrad Γ bei dem gemischten SAM aus 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol und Heptan-1-thiol ist ein Hinweis dafür, dass die Chemisorption von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol langsamer verläuft als die der anderen untersuchten Thiole. Aufgrund der extrem geringen Menge an dargestelltem 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol und der aufwändigen Synthese konnten keine näheren Untersuchungen des Chemisorptionsverhaltens mit diesem Produkt gemacht werden.

Anschließend wurden die Impedanzen der drei gemischten SAMs gemessen. Die Messpunkte mit dem zugehörigen Fit nach der Methode von Creager und Wooster sind in Abbildung 42 dargestellt. Bei der Auswertung der Messung der Anthracenverbindung konnte keine genaue Angabe der Ladungstransferrate gemacht werden, da die Ladungstransferrate so hoch ist, dass sie nicht durch den Ladungstransfer durch das Molekül, sondern durch die Kapazität der Doppelschicht bestimmt wird. Da eine Verkleinerung der Goldelektrode - die die Kapazität der Doppelschicht verkleinern würde - nicht möglich ist, müsste eine andere Methode zur genauen Bestimmung der Ladungstransferrate von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol verwendet werden. Die laserinduzierte Temperatursprung-Methode (ILIT, siehe Kapitel 4.1), die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung stand, wäre eine geeignete Methode. Die Ladungstransferrate wird somit als >> 10^6 s⁻¹ angegeben, liegt aber wahrscheinlich sogar über 10^7 s⁻¹.



Abbildung 42: Ladungstransferraten von Ferrocenthiolen mit chemisch unterschiedlichen Brücken

Obwohl der genaue Wert der Ladungstransferrate der Anthracenverbindung mit Hilfe der Impedanzspektroskopie nicht ermittelt werden konnte, ist aus Abbildung 42 zu entnehmen, dass die Ladungstransferrate der Moleküle mit abnehmendem HOMO-LUMO-Abstand stark ansteigt. Dieser Sachverhalt deutet auf einen früh einsetzenden Bandleitungsmechanismus oder auf eine abgesenkte Tunnelbarriere der aromatischen Verbindungen hin. Obwohl anhand der drei Datenpunkte keine endgültige Aussage möglich ist, erscheint ein *superexchange*-Mechanismus jedoch wahrscheinlicher. Auch eine Kombination beider Mechanismen sowie die Möglichkeit, dass für unterschiedliche Moleküle unterschiedliche Ladungstransfermechanismen gelten, kann aufgrund dieser Ergebnisse ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

4.6.3 Untersuchung des Einflusses der Moleküllänge auf den Ladungstransfer

Zur Untersuchung Distanzabhängigkeit des Ladungstransfers wurden zwei unterschiedlich lange Ferrocenylalkanthiole und zwei unterschiedlich lange Oligophenyldithiole dargestellt. Die Ladungstransferraten der Ferrocenderivate wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersucht, während die Oligophenyldithiole mit Hilfe der STM-Methode (Kapitel 4.1, Abbildung 17) vermessen werden sollten. Die Oligophenyldithiole wurden zur Messung zu einer anderen Arbeitsgruppe geschickt. Zum Zeitpunkt der Zusammenfassung dieser Arbeit lag noch kein Ergebnis der Messungen vor.

Da die CVs der beiden Ferrocenylalkanthiole ähnlich sind und das CV von 1-Ferrocenyloctan-8-thiol bereits oben dargestellt ist, werden hier nur Impedanzspektren gezeigt (Abbildung 43).



Abbildung 43: Ladungstransferraten durch unterschiedlich lange Brücken

In Abbildung 44 sind die beiden gemessenen Ladungstransferraten zusammen mit Ladungstransferraten von anderen Ferrocenylalkanthiolen aus zwei verschiedenen Literaturstellen^{120,123} gegen die Kettenlänge der Brücke aufgetragen. Zusätzlich ist ein linearer Fit an die Daten dargestellt. Die Veröffentlichung der Literaturdaten geschah nach dem Beginn dieser Arbeit.



Abbildung 44: Ladungstransferraten durch Ferrocenylalkanthiol-SAMs mit unterschiedlich grosser Kettenlänge

Da der lineare Fit - in einer halblogarithmischen Darstellung - die Abhängigkeit der Ladungstransferraten von der Anzahl der Methyleneinheiten sehr gut beschreibt, liegt für Alkylbrücken eine exponentielle Abhängigkeit der Ladungstransferrate von der zu überbrückenden Distanz vor. Dies bestätigt den in der Literatur vorgeschlagenen *superexchange*-Tunnelmechanismus als Ladungstransfermechanismus durch aliphatische Moleküle. Gleichzeitig kann die gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit bestimmten Ladungstransferraten mit den Literaturwerten als Validierung der in dieser Arbeit durchgeführten Messmethode angesehen werden.

4.6.4 Untersuchung des Einflusses der elektrochemisch aktiven Gruppe auf den Ladungstransfer

Zur Untersuchung des Einflusses der elektrochemisch aktiven Gruppe auf den Ladungstransfer sollte die Ladungstransferrate von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-thiol mit denen der analogen Verbindungen mit Ruthenocen und Hydrochinon als elektrochemisch aktive Gruppe verglichen werden.

In der Diplomarbeit des Autors wurden bereits Hydrochinon-terminerte Thiole dargestellt, die in dieser Arbeit vermessen werden sollten (Abbildung 45).¹⁵¹



Abbildung 45: Bereits dargestellte Hydrochinon-terminierte Thiole

Die CVs der vorhandenen Hydrochinonverbindungen waren nicht geeignet, um die Ladungstransferrate der Verbindungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie zu bestimmen. Dies lässt sich durch die Kopplung eines Protonentransfers an den Elektronentransfer bei der Redoxreaktion der Hydrochinongruppe erklären. Da der Protonentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann die Ladungstransferrate dieser Verbindung mit Hilfe der Impedanzspektroskopie nicht ermittelt werden. Zur Bestimmung der Ladungstransferrate in 4-Ruthenocenylbiphenyl-4⁻-thiol (**25**)-Schichten wurde zunächst ein Cyclovoltammogramm der Verbindung aufgenommen (Abbildung 46).



Abbildung 46: Cyclovoltammogramm eines gemischten SAMs aus 4-Ruthenocenylbiphenyl-4'-thiol und Heptan-1-thiol

Da bei dem in Abbildung 46 gezeigten CV zwei sich überlagernde Oxidationspeaks auftreten, kann auch von dieser Verbindung die Ladungstransferrate mit Hilfe der Impedanzspektroskopie nicht bestimmt werden. Dies ist dadurch begründet, dass durch die Überlagerung der Peaks kein genaues Verhältnis von Strom am Peakmaximum zum Hintergrundstrom bestimmt werden kann. Die Bestimmung dieses Verhältnisses ist Voraussetzung für die Ermittlung der Ladungstransferrate nach Creager und Wooster.

4.6.5 Untersuchung des Einflusses einer Funktionalisierung des Alkangerüstes auf den Ladungstransfer

Die Verbindung 1-Ferrocenyl-1-oxo-undecan-11-thiol (**8**) war ursprünglich keine Zielverbindung dieser Arbeit, sondern wurde als Nebenprodukt isoliert. Durch den Vergleich seiner Ladungstransferrate mit der des gleich langen 1-Ferrocenylundecan-11thiols (**7**) kann der Einfluss einer Substitution in der Alkylkette untersucht werden, der durch keines der gängigen Modelle zum Ladungstransfer vorhergesagt werden kann.



Abbildung 47: Cyclovoltammogramme zweier 1-Ferrocenyl-C₁₁-thiol-SAMs

Die in Abbildung 47 dargestellten CVs zeigen, dass die beiden Verbindungen ähnliche Redoxeigenschaften aufweisen. Da bei der Messung der CVs keine Referenzelektrode verwendet wurde, können keine quantitativen Aussagen über die Redoxpotenziale gemacht werden. Die unterschiedlichen Elektronendichten an den Ferroceneinheiten sollten zu unterschiedlichen Redoxpotenzialen führen. Da die Oxo-Funktion Elektronendichte aus der Ferrocenyleinheit abzieht, sollte der Oxidationspeak bei dieser Verbindung bei höherem Potenzial auftreten, wie es auch beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Redoxpeaks der beiden Verbindungen sind die unterschiedlichen verwendeten Goldball-Elektroden. Die Darstellung dieser Elektroden führt zwar relativ gut reproduzierbar zu ähnlich großen Elektroden, aber gewisse Schwankungen in der Elektrodengröße lassen sich nicht ausschließen.

Als Ladungstransferrate für 1-Ferrocenyl-1-oxo-undecan-11-thiol (8) wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie 2200 s⁻¹ ermittelt. Dieser Wert ist kleiner als der oben bestimmte Wert von 6000 s⁻¹ für 1-Ferrocenylundecan-11-thiol (7). Daraus folgt, dass die Tunnelbarriere der Oxo-Verbindung grösser ist als die der reinen Alkylverbindung. Bei dem Vergleich der Ladungstransferraten muss berücksichtigt werden, dass dem *superexchange*-Tunnelmechanismus eine exponentielle Abhängigkeit der Ladungstransferrate von der Distanz zugrunde liegt. Somit relativiert sich die um circa den Faktor 3 unterschiedliche Ladungstransferrate der beiden Verbindungen. Ein allgemein gültiges Schema oder eine Vorhersage von Ladungstransferraten für andere Substituenten kann aus diesem Ergebnis jedoch nicht abgeleitet werden.

4.6.6 Zusammenfassung des Ladungstransfer-Kapitels

Durch Bestimmung der Ladungstransferraten verschiedener α -Ferrocenylalkan- ω thiole konnte der in der Literatur vorgeschlagene *superexchange*-Tunnelmechanismus durch aliphatische Brücken untermauert werden. Der Einfluss einer Substitution eines α -Ferrocenylalkan- ω -thiols mit einer Oxo-Gruppe wurde bestimmt. Die verringerte Ladungstransferrate dieser Verbindung weist auf eine erhöhte Tunnelbarriere hin.

Die Moleküle zur Untersuchung des Einflusses der elektrochemisch aktiven Gruppe und zur Bestimmung der Distanzabhängigkeit der Ladungstransferrate von Oligophenylthiolen wurden erfolgreich dargestellt, konnten aber mit Hilfe der Impedanzspektroskopie nicht untersucht werden. Die Moleküle zur Bestimmung der Distanzabhängigkeit der Ladungstransferrate von Oligophenylthiolen wurden zur Untersuchung zur Arbeitsgruppe von Prof. Wöll geschickt. Bis heute liegt noch kein Ergebnis vor.

Bei der Vermessung von drei Ferrocenthiolen mit gleicher Länge, aber chemisch unterschiedlichen Brücken wurde eine Korrelation zwischen der Ladungstransferrate und dem HOMO-LUMO-Abstand der untersuchten Moleküle festgestellt. Die gemessenen Ladungstransferraten lassen sich durch einen *superexchange*-Tunnelmechanismus erklären, in dem den verschiedenen Brücken unterschiedliche Tunnelbarrieren zugeschrieben werden. Die Größe der Tunnelbarriere sinkt mit abnehmendem HOMO-LUMO-Abstand.

Eine weitere Möglichkeit, die Messwerte zu erklären, ist die Beteiligung eines Bandleitungsmechanismus neben einem *superexchange*-Tunnelmechanismus am Ladungstransfer. Die bei der Röntgenstrukturanalyse von 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl gefundene Koplanarität der π -Systeme von Biphenyl und den Cyclopentadienylringen führt zu einer Überlappung der π -Systeme. Diese Überlappung könnte eine Bandleitfähigkeit durch das Molekül ermöglichen.

Das Ziel dieser und anderer Untersuchungen auf diesem Gebiet ist es, ein möglichst genaues Verständnis der Prozesse des Ladungstransfers zu erhalten, was eine Voraussetzung zur Vorhersage von Ladungstransferraten unbekannter Moleküle ist. Um zu diesem Verständnis zu kommen, müssen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gefunden werden, die es erlaubt, aus der chemischen Struktur unbekannter Verbindungen auf die Ladungstransfereigenschaften zu schliessen.

106

5 Mikrofluidik

In diesem Teil der Arbeit wurden die Grundlagen zum Transport kleiner Flüssigkeitsmengen in einem Mikrofluidik-Systems auf der Basis von SAM-beschichteten Oberflächen untersucht. Das eigentliche Mikrofluidik-System wurde in der Technischen Universität Harburg hergestellt.

Vor der Darstellung der dazu durchgeführten Untersuchungen und der Ergebnisse werden die Methoden vorgestellt, mit denen die Oberflächen charakterisiert wurden und die in der Literatur bekannten Ansätze zur Realisierung des Flüssigkeitstransports werden gezeigt.

5.1 Oberflächencharakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit dargestellten Monoschichten auf Goldsubstraten wurde zuerst die Dicke der Monoschichten mit Hilfe der Ellipsometrie vermessen. Die Schichtdicke gibt Auskunft über den Bedeckungsgrad der Oberfläche und zu einem gewissen Grad über das Mischungsverhältnis der Thiole, wenn ein gemischter SAM vorliegt. Eine weitere Charakterisierung der Monoschichten erfolgte über Kontaktwinkelmessungen von wässrigen Lösungen auf diesen Schichten.

5.1.1 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung von dünnen Filmen und Oberflächen. Das Messprinzip beruht auf der Änderung des Zustandes der Polarisation des von einer Probe reflektierten Lichtes. Die bei diesen Messungen bestimmbaren Größen sind der Brechungsindex der Schicht, sowie die Schichtdicke. Die Schichtdicke kann mit einer Genauigkeit von bis zu 0.1 nm bestimmt werden. Ein großer Vorteil der Ellipsometrie ist ihre vielseitige Anwendbarkeit. Die einzige Voraussetzung an die zu untersuchenden Proben ist, dass sie Licht einer bestimmten - zur Messung verwendeten - Wellenlänge reflektieren müssen.¹⁵² Die ersten Anwendungen der Ellipsometrie fanden bereits Ende des 19. Jahrhunderts statt. Die bei der Untersuchung von Oberflächenschichten auf Tellurwismut und Antimonglanz von P. Drude aufgestellten Zusammenhänge werden in der Ellipsometrie noch heute als Drude-Näherungen verwendet.¹⁵³

5.1.1.1 Polarisiertes Licht

Licht ist eine transversale elektromagnetische Welle, bei der die Vektoren des elektrischen Feldes \vec{E} und die des magnetischen Feldes \vec{H} senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes \vec{r} stehen (Abbildung 48). Da diese Vektoren auch senkrecht zueinander stehen, genügt es, einen dieser Vektoren zu betrachten, um die Polarisation des Lichtes zu beschreiben.^{152,154} In der Literatur wird üblicherweise der **E**-Vektor betrachtet.



Abbildung 48: Darstellung von linear polarisiertem Licht als elektromagnetische Welle

Wenn der **E**-Vektor, wie in Abbildung 48 dargestellt ist, nur in einer Ebene oszilliert, liegt linear polarisiertes Licht vor. Elliptisch oder zirkular polarisiertes Licht liegt vor, wenn der **E**-Vektor während einer Periode in der Projektion entlang der Ausbreitungsrichtung die Bahn einer Ellipse bzw. eines Kreises beschreibt.

5.1.1.2 Reflexion an einer Oberfläche

Bei der Reflexion des Lichtes an einer Oberfläche wird durch diese Oberfläche ein Koordinatensystem vorgegeben, sodass der **E**-Vektor in zwei Komponenten zerlegt werden kann (Abbildung 49).^{154,155} Eine Komponente steht senkrecht (E_s) und eine steht parallel (E_p) zur Flächennormalen.



Abbildung 49: s- und p-Anteil des Lichtes bei einer Reflexion an einer Oberfläche

Der Zustand der Polarisation kann als Überlagerung zweier orthogonaler linear polarisierter Lichtwellen beschrieben werden. Diese Betrachtung führt zu dem sogenannten Jones-Vektor:

$$\vec{\mathsf{E}} = \begin{pmatrix} |\mathsf{E}_{\mathsf{p}}| & \mathsf{e}^{\mathsf{i}\,\delta_{\mathsf{p}}} \\ |\mathsf{E}_{\mathsf{s}}| & \mathsf{e}^{\mathsf{i}\,\delta_{\mathsf{s}}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathsf{E}_{\mathsf{p}} \\ \mathsf{E}_{\mathsf{s}} \end{pmatrix}$$
(24)

 $|\mathsf{E}_p|$ und $|\mathsf{E}_s|$ beschreiben die Amplituden der s- bzw. p-Komponenten des Lichtes, während δ_p und δ_s die Phasen beschreiben. Die Polarisationszustände können nun über die Werte von δ_p und δ_s beschrieben werden:

- 1.) linear polarisiertes Licht: $\delta_p \delta_s = n\pi$ (für n = 0,1,2,...) (25)
- 2.) zirkular polarisiertes Licht: $\delta_p \delta_s = \pi/2$ und $|\mathsf{E}_p| = |\mathsf{E}_s|$ (26)
- 3.) elliptisch polarisiertes Licht: $\delta_p \neq \delta_s$ und $|\mathsf{E}_p| \neq |\mathsf{E}_s|$ (27)

An der Grenzfläche zwischen zwei Medien wird ein Lichtstrahl zum Teil reflektiert, während der andere Teil gebrochen wird (Abbildung 50).



Abbildung 50: Brechung und Reflexion von Licht an einer Phasengrenze

Der Zusammenhang zwischen den komplexen Brechungsindices der beteiligten Medien und dem Winkel des einfallenden und des gebrochenen Lichtes relativ zur Oberflächennormalen wird in Snell's Gesetz beschrieben:

$$\tilde{n}_1 \sin \phi_1 = \tilde{n}_2 \sin \phi_2 \tag{28}$$

 \tilde{n}_1 und \tilde{n}_2 sind die komplexen Brechungsindices der Medien 1 und 2. Komplexe Brechungsindices müssen immer dann berücksichtigt werden, wenn sich Licht in einem Medium befindet, das nicht total transparent ist, in dem also eine Extinktion stattfindet.¹⁵⁶

$$\tilde{n} = n - ik$$
 mit $i = \sqrt{-1}$ (29)

n = Brechungsindex k = Extinktionskoeffizient

Da n und k Funktionen der Wellenlänge des verwendeten Lichtes sind, muss bei Ellipsometrie-Messungen die Wellenlänge des Lichtes genau bekannt und konstant sein.

Durch die Reflexion des Lichtes an einer Oberfläche werden sowohl die Amplituden der s- und p-Anteile des Lichtes als auch ihr Phasenunterschied verändert. Die Änderungen der Amplituden werden durch die Fresnel'schen Gleichungen beschrieben¹⁵⁷:

$$r_{1,2}^{p} = \frac{\widetilde{n}_{2} \cdot \cos\phi_{1} - \widetilde{n}_{1} \cdot \cos\phi_{2}}{\widetilde{n}_{2} \cdot \cos\phi_{1} + \widetilde{n}_{1} \cdot \cos\phi_{2}}$$
(30)

$$\mathbf{r}_{1,2}^{s} = \frac{\widetilde{\mathbf{n}}_{1} \cdot \cos\phi_{1} - \widetilde{\mathbf{n}}_{2} \cdot \cos\phi_{2}}{\widetilde{\mathbf{n}}_{1} \cdot \cos\phi_{1} + \widetilde{\mathbf{n}}_{2} \cdot \cos\phi_{2}}$$
(31)

 $r_{1,2}^{p}$ und $r_{1,2}^{s}$ sind die Reflexionskoeffizienten der s- und p-Komponenten des Lichtes und geben das Verhältnis der Amplitude der reflektierten Welle zur Amplitude der einfallenden Welle an.

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten auf Oberflächen wird das oben betrachtete System um ein Medium erweitert. Für dieses System muss außer der Reflexion und Brechung an der Grenze zwischen dem ersten und zweiten Medium zusätzlich die Reflexion und Brechung an der Grenze zwischen dem zweiten und dritten Medium betrachtet werden (Abbildung 51).



Abbildung 51: Brechung und Reflexion von Licht an einem beschichteten Substrat

Wie der Abbildung 51 zu entnehmen ist, wird eine Welle an der Phasengrenze zwischen Schicht 1 und 2 - wie in der vorherigen Betrachtung - zum Teil gebrochen, während der andere Teil reflektiert wird. Durch die Schicht auf dem Substrat wird die an der ersten Phasengrenze gebrochene Welle an der zweiten Phasengrenze wieder teilweise gebrochen und teilweise reflektiert. Die reflektierte Welle trifft auf die Phasengrenze zwischen Schicht 1 und 2 und kann entweder zurückreflektiert werden, oder durch Brechung den Film verlassen. Aus diesen Mehrfachreflexionen innerhalb der zweiten Schicht folgt, dass die resultierende reflektierte Welle aus vielen

Teilwellen zusammengesetzt ist, die unterschiedliche Wege innerhalb der zweiten Schicht zurückgelegt haben.

Die mehrfach innerhalb der Schicht 2 an den Phasengrenzen reflektierte Welle erfährt eine Phasenverschiebung, die durch die so genannte Filmphasendicke β beschrieben wird:

$$\beta = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{\lambda}\right) \cdot \tilde{n}_2 \cdot \cos\phi_2 \tag{32}$$

Eine Addition der verschiedenen Teilwellen, aus denen die resultierende reflektierte Welle zusammengesetzt ist, führt zu einer unendlichen geometrischen Reihe für den Gesamtreflexionskoeffizienten R, die durch folgende Gleichung - jeweils getrennt für den s- und p-Anteil des Lichtes - beschrieben werden kann:

$$\mathsf{R}^{\mathsf{p}} = \frac{\mathsf{r}_{1,2}^{\mathsf{p}} \cdot \mathsf{r}_{2,3}^{\mathsf{p}} \cdot \mathsf{e}^{-2i\cdot\beta}}{1 + \mathsf{r}_{1,2}^{\mathsf{p}} \cdot \mathsf{r}_{2,3}^{\mathsf{p}} \cdot \mathsf{e}^{-2i\cdot\beta}}$$
(33)

$$R^{s} = \frac{r_{1,2}^{s} \cdot r_{2,3}^{s} \cdot e^{-2i \cdot \beta}}{1 + r_{1,2}^{s} \cdot r_{2,3}^{s} \cdot e^{-2i \cdot \beta}}$$
(34)

Voraussetzung für die Gültigkeit der oben aufgestellten Gleichungen ist, dass die laterale Ausbreitung des Filmes viel größer ist als die Filmdicke. Dies ist notwendig, damit die Anzahl der mehrfach reflektierten Teilwellen in guter Näherung als unendlich angesehen werden kann, was eine Voraussetzung dafür ist, die betrachtete geometrische Reihe als unendlich anzusehen.

5.1.1.3 Messgrößen der Ellipsometrie

Aus den oben gezeigten Gleichungen 33 und 34 wird deutlich, dass sich bei der Reflexion von Licht an einer Grenzfläche die Phase und die Amplitude des s- und p-Anteils der Welle unabhängig voneinander ändern können, wenn R^s und R^p unterschiedliche Werte aufweisen. Zur Beschreibung der Phasenänderung der Welle wird die Größe Δ eingeführt:

$$\Delta = \left(\delta_{p}^{aus} - \delta_{s}^{aus}\right) - \left(\delta_{p}^{ein} - \delta_{s}^{ein}\right)$$
(35)

Die hochgestellten Indices ^{ein} und ^{aus} der Phasen δ unterscheiden zwischen der einfallenden und ausfallenden Welle. Die Änderung der Amplitude der Welle bei der Reflexion kann über die Größe ψ beschrieben werden:

$$\tan \Psi = \frac{\left|\mathsf{R}_{\mathsf{p}}\right|}{\left|\mathsf{R}_{\mathsf{s}}\right|} = \frac{\frac{\left|\mathsf{E}_{\mathsf{p}}^{\mathsf{aus}}\right|}{\left|\mathsf{E}_{\mathsf{s}}^{\mathsf{aus}}\right|}}{\frac{\left|\mathsf{E}_{\mathsf{s}}^{\mathsf{aus}}\right|}{\left|\mathsf{E}_{\mathsf{s}}^{\mathsf{sin}}\right|}} \tag{36}$$

Die Grundgleichung der Reflexions-Ellipsometrie wird über die Einführung einer komplexen Größe ρ erhalten, die das Verhältnis der Gesamtreflexionskoeffizienten beschreibt:

$$\rho = \frac{\mathsf{R}^{\mathsf{p}}}{\mathsf{R}^{\mathsf{s}}} = \tan \Psi \cdot \mathsf{e}^{\mathsf{i} \cdot \Delta} \tag{37}$$

Obwohl diese Gleichung sehr einfach aussieht, ist sie nicht leicht zu lösen, da ρ eine Funktion von neun Größen ist: den Real- und Imaginärteilen der drei beteiligten Brechungsindices, der Schichtdicke, dem Einfallswinkel und der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Die Gleichung kann jedoch durch einige Näherungen vereinfacht werden. Die oberste Schicht ist, durch den experimentellen Aufbau bedingt, Luft. Luft hat ausschließlich einen realen Brechungsindex, der 1 beträgt. Als Näherung für den Brechungsindex der zweiten Schicht wird der Brechungsindex der bulk-Substanz verwendet, der meist literaturbekannt ist oder sich zumindest leicht bestimmen lässt. Der Brechungsindex der dritten Schicht - des Substrats - kann durch eine ellipsometrische Messung vor der Belegung mit dem Film gemessen werden. Es ergeben sich folgende reale Gleichungen:

$$n_{3}^{2} - k_{3}^{2} = n_{1}^{2} \cdot \sin^{2} \phi_{1} \cdot \left(1 + \frac{\tan^{2} \phi_{1} \cdot \left(\cos^{2} 2\Psi - \sin^{2} \Delta \cdot \sin^{2} 2\Psi\right)}{1 + \left(\sin 2\Psi \cdot \cos \Delta\right)^{2}}\right)$$
(38)

113

$$2 \cdot n_3 \cdot k_3 = \frac{n_1^2 \cdot \sin^2 \phi_1 \cdot \tan^2 \phi_1 \cdot \sin 4\Psi \cdot \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta)^2}$$
(39)

Für den Fall, dass die betrachtete Schichtdicke wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des für die Untersuchung verwendeten Lichtes, kann die Gleichung durch eine lineare Näherung vereinfacht werden.^{153,155,158} Bei dieser so genannten Drude-Näherung wird davon ausgegangen, dass Ψ und Δ linear von der Schichtdicke des Filmes abhängen:

$$\Delta - \overline{\Delta} = \mathbf{C}_{\Delta} \cdot \mathbf{d} \tag{40}$$

$$\Psi - \overline{\Psi} = \mathbf{C}_{\Psi} \cdot \mathbf{d} \tag{41}$$

d = Schichtdicke $\overline{\Delta} = \Delta$ -Wert vor der Belegung $\Delta = \Delta$ -Wert nach der Belegung $\overline{\Psi} = \Psi$ -Wert vor der Belegung $\Psi = \Psi$ -Wert nach der Belegung

$$C_{\Delta} = \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{\lambda}\right) \cdot \frac{\cos\phi_{1} \cdot \sin^{2}\phi_{1} \cdot \left(\cos^{2}\phi_{1} - \alpha\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{n_{2}^{2}}\right)}{\left(\cos^{2}\phi_{1} - \alpha\right)^{2} + \alpha_{1}^{2}}$$

$$C_{\Psi} = \left(\frac{180}{\pi} \cdot \frac{\sin 2\Psi}{2}\right) \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{\lambda}\right) \cdot \frac{\cos\phi_{1} \cdot \sin^{2}\phi_{1} \cdot \alpha_{1} \cdot \left(1 - n_{2}^{2} \cdot \cos^{2}\phi_{1}\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{n_{2}^{2}}\right)}{\left(\cos^{2}\phi_{1} - \alpha\right)^{2} + \alpha_{1}^{2}}$$

$$(42)$$

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

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

Da die Werte von ψ vor und nach der Belegung eines Substrates mit einer organischen Monoschicht nur sehr geringe Unterschiede aufweisen, kann zur Bestimmung der Schichtdicke nur die Änderung des Δ -Wertes verwendet werden.¹⁵⁹ Somit findet nur Gleichung (42) Anwendung.

Bei der Untersuchung dickerer Schichten kann die Änderung beider Parameter, Ψ und Δ , zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden.

5.1.1.4 Experimentelles Vorgehen bei Ellipsometrie-Messungen

Als Lichtquelle für Ellipsometrie-Messungen dient ein Laser, der zirkular polarisiertes Licht emittiert. Das zirkular polarisierte Licht durchläuft zunächst einen Polarisator, bei dem nur Licht von einer Polarisation durchgelassen wird. Mit dieser Anordnung kann linear polarisiertes Licht beliebiger - durch die Stellung des Polarisators einstellbarer - Orientierung erzeugt werden. Das nun linear polarisierte Licht trifft auf ein $\lambda/4$ -Plättchen.

 λ /4-Plättchen sind optisch anisotrope Elemente, in denen die Geschwindigkeit des Lichtes von der Orientierung der Welle relativ zu den beiden senkrecht aufeinander stehenden Achsen des λ /4-Plättchen abhängig ist. Es wird eine schnelle und eine langsame Achse voneinander unterschieden.

Beim Durchlaufen des $\lambda/4$ -Plättchen wird elliptisch polarisiertes Licht erzeugt, das danach auf die Probe trifft. Dort wird es, wie in Abschnitt 4.1.1.3 genauer beschrieben wurde, reflektiert und ändert dabei seine Polarisierung. Das reflektierte Licht trifft auf einen drehbaren Polarisator, der in Abhängigkeit von seiner Stellung nur Licht bestimmter Orientierung durchlässt und somit als Analysator dient. Am Ende des Strahlenganges ist ein Photodetektor, der die Intensität des ankommenden Lichtes bestimmt. Der Polarisator und der Analysator werden während der Messung gedreht und die Intensität des an der Photoelektrode ankommenden Lichtes wird in Abhängigkeit von den Stellungen von Polarisator und Analysator registriert.

Bei der Nullellipsometrie, die in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurde, wird die Elliptizität des auf die Probe treffenden Lichtes so gewählt, dass nach der Reflexion linear polarisiertes Licht auf den Analysator trifft. Ist dieses Licht vollständig linear polarisiert, gibt es eine Stellung für den Analysator, in dem er kein Licht durchlässt. Der Strahlengang mit den Polarisationszuständen des Lichtes ist in Abbildung 52 dargestellt.



Abbildung 52: Strahlengang und Polarisation des Lichtes bei der Nullellipsometrie²⁵

Die Stellung von Analysator und Polarisator am Intensitätsminimum sind die aus dem Experiment zu erhaltenen Größen, aus denen Δ und Ψ bestimmt werden können. Zu dieser Bestimmung muss zunächst berücksichtigt werden, dass es mehrere Stellungen von Analysator und Polarisator relativ zueinander gibt, in denen die Intensität am Photodetektor Null ist. Wenn die Stellung des zweiten $\lambda/4$ -Plättchens auf 45 ° fest-gelegt wird, gibt es zwei Bereiche von Stellungen des Polarisators und Analysators zueinander, die nicht redundant sind. Diese Bereiche werden Zonen genannt.

Zone 1 : -45 ° < P_1 < 135 ° und 0 ° < A_1 < 90 ° Zone 3 : -135 ° < P_3 < 45 ° und -90 ° < A_3 < 0 °

 P_n = Stellung des Polarisators in Zone n A_n = Stellung des Analysators in Zone n

Bei jeder Messung wird in beiden Zonen gemessen, um eventuelle Fehler in der Stellung des $\lambda/4$ -Plättchens zu verringern. Die Werte für Δ und Ψ ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

Zone 1 : $\Delta_1 = 270^{\circ} - P_1$ und $\Psi_1 = A_1$ (46)Zone 3 : $\Delta_3 = 90^{\circ} - 2 P_1$ und $\Psi_1 = -A_3$ (47)

5.1.1.5 Bestimmung der Schichtdicke von dünnen Filmen durch Ellipsometrie

Um durch Ellipsometrie die Schichtdicke eines dünnen Films auf einem Substrat bestimmen zu können, müssen zunächst die Werte des Substrats für Δ und Ψ ohne den Film gemessen werden. Anschließend werden Δ und Ψ für das Substrat mit dem Film gemessen. Dabei ist es sehr wichtig, dass die Messungen an denselben Stellen des Substrates gemessen werden, da die Werte von Δ und Ψ auf realen Substraten an verschiedenen Orten zum Teil erhebliche Unterschiede aufweisen können.

Mit Hilfe der oben dargestellten Gleichungen kann nun aus den beiden Wertepaaren von Δ und Ψ die Schichtdicke des Filmes bestimmt werden. Bei der Berechnung der Schichtdicke muss der Brechungsindex für den Film abgeschätzt werden, da zu wenig unabhängige Parameter bei der Messung bestimmt werden können. Als Näherung werden hier die Brechungsindices der bulk-Substanzen verwendet, die meist literaturbekannt sind oder sich zumindest leicht bestimmen lassen. Organische Monoschichten weisen einen Brechungsindex von 1.35-1.60 auf. Sie besitzen normalerweise bei der zur Messung verwendeten Wellenlänge von 632.8 nm keinen Imaginärteil der Brechungsindices k, sind also transparent.

Alternativ kann über Ellipsometrie auch der Brechungsindex eines unbekannten Filmes bestimmt werden. Hierbei muss die Schichtdicke bekannt sein, oder sie muss angenähert werden. Eine neuere Veröffentlichung beschreibt eine spezielle Methode der Ellipsometrie, in der gleichzeitig Brechungsindex und Schichtdicke einer dünnen Schicht auf einem Substrat bestimmt werden können.¹⁶⁰ Dabei muss der Einfallswinkel allerdings extrem genau bekannt sein, was mit den handelsüblichen Ellipsometern nicht in der für diese Methode geforderten Weise möglich ist.

Um die Schichtdicken der in dieser Arbeit dargestellten SAMs aus α -Ferrocenylalkan- ω -thiolen mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmen zu können, muss der Brechungsindex der Ferrocenderivate bekannt sein. Zur Bestimmung des Brechungsindices wurde 1-Ferrocenyldecan synthetisiert und vermessen. Die Synthese verlief analog zu der bereits oben (Reaktionsschema 3, Seite 19) dargestellten Synthese der α -Ferrocenylalkan- ω -thiolen (Reaktionsschema 51).



Reaktionsschema 51: Darstellung von 1-Ferrocenyldecan zur Bestimmung des komplexen Brechungsindexes dieser Molekülklasse

1-Ferrocenyldecan wurde gewählt, da es chemisch den untersuchten α -Ferrocenylalkan- ω -thiolen ähnelt und einen Schmelzpunkt nahe bei Raumtemperatur aufweist. Zur Messung des Brechungsindexes des Ferrocenderivates mit Hilfe des Multiskops der Firma Optrel muss die untersuchte Probe flüssig sein, da eine Flüssigkeit eine ideal glatte Oberfläche besitzt. Der Brechungsindex der auf 30 °C erwärmten flüssigen Probe wurde unter verschiedenen Einfallswinkeln der Strahlung gemessen. Die für die jeweiligen Einfallswinkel ermittelten Brechungsindices wurden gemittelt. Es wurde ein Brechungsindex von 1.533 (Realteil) und -0.016 (Imaginärteil) bestimmt. Dieser Wert wird im Folgenden für alle α -Ferrocenyl- ω -alkanthiole als Brechungsindex angenommen.

Für die Alkanthiole wurde ein Brechungsindex von 1.45 (Realteil) ohne Imaginärteil angenommen. Die in der Literatur für Alkanthiole bestimmten oder angenommenen Werte für den Realteil der Brechungsindices variieren je nach Literaturstelle zwischen 1.45 und 1.50 - jeweils ohne Imaginärteil.¹⁶¹ Für teilfluorierte Alkanthiole wurde ein Brechungsindex von 1.35 (Realteil) ohne Imaginärteil angenommen. Der Brechungsindex eines gemischten SAMs ergibt sich aus dem nach dem Mischungsverhältnis der Thiole gewichteten Mittelwert der Brechungsindices der einzelnen Thiole.

5.1.2 Kontaktwinkelmessungen

Über die Messung von Kontaktwinkeln von Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung können Aussagen über die Oberflächenergie der betrachteten Oberfläche getroffen werden. Die untersuchten Oberflächen werden bei der Messung normalerweise nicht beschädigt.

5.1.2.1 Kontaktwinkel

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine Oberfläche gegeben, bildet dieser eine für das gegebene System charakteristische Tropfenform aus. Die Tropfenform lässt sich über den Kontaktwinkel an der Phasenlinie fest/flüssig/gasförmig beschreiben. Dieser Kontaktwinkel ist eine wichtige Größe zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften eines Substrates. Er ist von den Grenzflächenspannungen der beteiligten Grenz-flächen fest/flüssig, fest/gasförmig und flüssig/gasförmig abhängig.

Die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase wird auch Oberflächenspannung genannt. Sie resultiert daraus, dass die potentielle Energie von Molekülen in einer Phase von den Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen abhängig ist. Wenn ein Molekül sich an der Phasengrenze zu einem anderen Medium aufhält, erfährt es nicht dieselben Wechselwirkungen wie die Moleküle im Innern der Phase und unterscheidet sich somit von diesen in seiner potentiellen Energie. Für Flüssigkeiten hat dies zur Folge, dass sie bestrebt sind, möglichst kleine Oberflächen auszubilden, also möglichst Kugelform anzunehmen. Zur Deformierung der Kugel müssen Flüssigkeitsmoleküle aus dem Innern der Flüssigkeit an die Grenzfläche zur Gasphase gebracht werden. Dazu muss eine Arbeit verrichtet werden, da die Energie der Moleküle an der Grenzfläche größer ist als im Innern der Flüssigkeit. Die Zunahme der Energie ΔG ist proportional zur Zunahme der Oberfläche ΔA der Flüssigkeit. Der Proportionalitätsfaktor ist σ_{iv} , die Oberflächenspannung.

$$\Delta G = \sigma_{iv} \cdot \Delta A \tag{48}$$

$$\sigma_{iv} = \frac{dG}{dA} \tag{49}$$

Die Grenzflächenspannung zwischen der festen und gasförmigen Phase σ_{sv} , wird auch Oberflächenenergie genannt. Die dritte Grenzflächenspannung σ_{sl} tritt zwischen der festen und flüssigen Phase auf.

Der Zusammenhang zwischen den drei Grenzflächenspannungen, die den Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche bestimmen, wird im Gleichgewicht über die Young'sche Gleichung beschrieben:

$$\sigma_{\rm sv} = \sigma_{\rm sl} + \sigma_{\rm lv} \cdot \cos\Theta \tag{50}$$

Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 53 dargestellt.



Abbildung 53: Grenzflächenspannungen bei einem Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche

Der Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf Oberflächen kann zwischen 0 ° und 180 ° variieren. Bei einem Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens von 0 ° wird die Oberfläche von diesem Tropfen komplett benetzt, während bei einem Kontaktwinkel von 180 ° der Flüssigkeitstropfen eine Kugel bildet und idealerweise die Oberfläche nur in einem Punkt berührt. Bei einem Kontaktwinkel von wässrigen Lösungen über 90 ° liegt eine hydrophobe Oberfläche vor. Werden Kontaktwinkel unter 90 ° ausgebildet, ist die Oberfläche hydrophil (Abbildung 54).





Wenn das System Oberfläche/Wassertropfen nicht im Gleichgewicht ist, können sich auf beiden Seiten des Tropfens unterschiedliche Kontaktwinkel ausbilden. Ein solches System ist z.B. ein Wassertropfen, der eine schräge Oberfläche herunterläuft. Auf der einen Seite des Tropfens wird der so genannte fortschreitende (advancing) Θ_{adv} und auf der anderen Seite der zurückziehende (receding) Kontaktwinkel Θ_{rec} ausgebildet (Abbildung 55).



Abbildung 55: Wassertropfen auf einer schiefen Oberfläche

Dasselbe Phänomen, dass fortschreitender und zurückziehender Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf derselben Oberfläche nicht identisch sind, lässt sich beobachten, wenn einem Wassertropfen mit einer Spritze langsam Wasser zugeführt wird bzw. wieder entzogen wird. Bei der langsamen Zuführung von Wasser zu einem Tropfen ändert sich die Kontaktfläche des Tropfens auf der Oberfläche nicht, bis ein bestimmter Kontaktwinkel überschritten wird. Anschließend breitet sich der Tropfen gleichmäßig in alle Richtungen aus, wobei der fortschreitende Kontaktwinkel während des gesamten Ausbreitungsvorganges konstant bleibt.

Wird nun mit Hilfe einer Spritze Wasser aus dem Tropfen entfernt, ändert sich die Kontaktfläche des Tropfens auf der Oberfläche, bis zur Unterschreitung eines bestimmten Volumens, nicht. Danach zieht sich der Tropfen gleichmäßig zusammen, wobei der zurückziehende Kontaktwinkel ausgebildet wird. Der Effekt, dass der fortschreitende und der zurückziehende Kontaktwinkel unterschiedlich groß sind, wird Kontaktwinkelhysterese genannt. Die Ursachen für die Kontaktwinkelhysterese sind nicht genau bekannt. Es wird aber davon ausgegangen, dass die Oberflächenrauigkeit des Substrats einen großen Einfluss auf diesen Effekt hat. Je größer die Rauigkeit ist, desto größer wird die Kontaktwinkelhysterese.¹⁶²⁻¹⁶⁴

5.1.2.2 Raue Oberflächen

Die Rauigkeit einer Substratoberfläche hat außer dem vermuteten Einfluss auf die Kontaktwinkelhysterese auch einen Einfluss auf den Kontaktwinkel selbst. Da nahezu alle Materialien nicht ideal glatt sind, ist die nähere Betrachtung dieses Einflusses für den Bereich der Fluidik und Mikrofluidik von großem Interesse. Die ersten detaillierten Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden von Wenzel gemacht.¹⁶⁵

Er stellte ein Modell zum Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Benetzbarkeit der Oberfläche bei systematischen Untersuchungen zur Darstellung wasserfester textiler Stoffe auf. Ausgehend von der Betrachtung der Ausbreitung zweier Tropfen auf je einer rauen und einer glatten Oberfläche stellte er fest, dass bei gleicher Ausbreitung beider Tropfen unterschiedlich große reale Oberflächen benetzt werden. Dies hat zur Folge, dass die beiden Tropfen, die sich jeweils bis zum Kräftegleichgewicht ausbreiten, sich unterschiedlich weit ausbreiten und somit auch unterschiedliche Kontaktwinkel aufweisen.

In seinem Modell wird aufgrund der Rauigkeit des Substrates ein Korrekturfaktor f_w eingeführt, der das Verhältnis von der real benetzten Oberfläche A zu der ideal glatten Oberfläche A' beschreibt.

$$f_{w} = \frac{A}{A'}$$
(51)

Der Korrekturfaktor - auch Wenzel-Verhältnis genannt - ist immer größer als 1, da jede reale Oberfläche größer ist als eine ideal glatte Oberfläche. Die Auswirkungen der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel lassen sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\cos\Theta_{\rm real} = f_{\rm W} \cdot \cos\Theta_{\rm ideal} \tag{52}$$

Hierbei ist Θ_{ideal} der Kontaktwinkel, den das betrachtete System mit ideal glatter Oberfläche ausbilden würde. Θ_{real} beschreibt den real zu beobachtenden Kontaktwinkel. Bei bekannter Oberflächenrauigkeit lässt sich über diese Gleichung mit Hilfe des gemessenen Kontaktwinkels der "ideale" Kontaktwinkel berechnen. Über die gezielte Änderung der Rauigkeit des Substrates kann nach Gleichung (52) ein genau definierter Kontaktwinkel eingestellt werden. Dies unterliegt jedoch bestimmten Randbedingungen. Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass drei Fälle unterschieden werden können:

- Θ_{ideal} < 90 ° ⇒ cos Θ_{ideal} > 0
 Je größer das Wenzel-Verhältnis wird, desto kleiner wird der reale Kontaktwinkel.
- 2.) $\Theta_{ideal} = 90 \circ \Rightarrow \cos \Theta_{ideal} = 0$

Unabhängig vom Wenzel-Verhältnis bleibt der reale Kontaktwinkel 90 °.

Der reale Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Reihe verschiedener Oberflächen mit unterschiedlichen idealen Kontaktwinkeln wird in Abbildung 56 in Abhängigkeit vom Wenzel-Verhältnis dargestellt. Es ist hierbei zu beachten, dass bei der graphischen Auftragung nach Gleichung (52) auch reale Kontaktwinkel für Wenzel-Verhältnisse zwischen 0 und 1 erhalten werden können. Wie bereits erwähnt, ist es jedoch physikalisch unmöglich, Oberflächen mit einem Wenzel-Verhältnis kleiner 1 herzustellen. Daher werden diese Werte in der Grafik nicht dargestellt.



Abbildung 56: Änderung des Kontaktwinkels auf rauen Oberflächen

Cassie und Baxter stellten ein eigenes Modell für die Änderung von Kontaktwinkeln durch raue oder poröse Oberflächen auf.¹⁶⁶ In diesem Modell gehen sie davon aus, dass eine raue Oberfläche als Mischung aus zwei glatten Oberflächen beschrieben werden kann. Eine Oberfläche wird durch das Substrat gebildet, die andere durch den Einschluss von Luft. Der reale Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf der rauen Oberfläche ergibt sich nach ihrem Modell aus dem gewichteten Mittelwert zwischen den Kontaktwinkeln der Flüssigkeit auf dem Substrat und auf Luft.

$$\cos\Theta_{\text{real}} = -1 + \Phi_{s} (1 + \cos\Theta_{\text{ideal}})$$
(53)

 Φ_s beschreibt den Anteil des Substrates an der Gesamtoberfläche.

Systeme mit kleinen Kontaktwinkeln werden besser durch das Wenzel-Modell beschrieben, während zur Beschreibung von Systemen mit großen Kontaktwinkeln das Modell von Cassie und Baxter besser geeignet ist.¹⁶⁷

Heutzutage sind noch eine Reihe weiterer Modelle zur Beschreibung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel bekannt.^{168,169} Da das Wenzel-Modell jedoch eine sehr einfache und anschauliche Theorie aufweist, die die meisten Messergebnisse sehr gut beschreibt, wird es in vielen Untersuchungen als Arbeitsgrundlage verwendet.

Das Prinzip, dass ein System beim Übergang von einer glatten zu einer rauen Oberfläche die Benetzungseigenschaften stark ändert, ist aus der Natur vom so genannten Lotus-Effekt her bekannt. Die Lotusblätter weisen eine extrem raue, hydrophobe Oberfläche auf, die aufgrund ihrer Rauigkeit noch schlechter benetzbar ist als die meist ebenfalls hydrophoben Schmutzpartikel, die auf ihr haften. Bei Regen benetzt das vom Blatt abperlende Wasser diese Schmutzpartikel besser als das Blatt und reinigt dieses somit (Abbildung 57).

Dieser Effekt findet technische Anwendung in Farben an Außenwänden, die diesen Selbstreinigungsprozess bei Regen ausnutzen.



Abbildung 57: Lotus-Effekt

5.1.2.3 Methoden zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Es existiert eine Vielzahl verschiedener Methoden, um den Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf Oberflächen zu messen. Die bekanntesten und am häufigsten verwendeten Methoden sind die Wilhelmy-Platten-Methode und die Messung am sitzenden Tropfen (*sessile drop*-Methode).

Wilhelmy-Platten-Methode

Das zu vermessende Substrat wird mit einem Faden an einem Kraftmesser befestigt. Der Probentisch, auf dem ein Flüssigkeitsbehälter steht, wird über einen Motor nach oben bewegt, sodass das Substrat senkrecht in die Flüssigkeit eintaucht. Wenn die Flüssigkeit beim Eintauchen des Substrates auf der Probenoberfläche einen Kontaktwinkel von weniger als 90 ° aufweist, die Probe also benetzt wird, wirkt eine zusätzliche Gewichtskraft F durch die Flüssigkeit auf der Probenoberfläche. Diese Kraft ist abhängig von dem Umfang der Probe p, der Oberflächenspannung γ_{lv} und dem Kontaktwinkel Θ der Flüssigkeit auf der Probe.

$$\mathsf{F} = \gamma_{\mathsf{i}\mathsf{v}} \cdot \mathsf{p} \cdot \cos\Theta \tag{54}$$

Der Probentisch wird so lange weiter nach oben gefahren, bis die Probe durch Auftrieb eine ebenso große Kraft erfährt, wie die zusätzliche Gewichtskraft durch die Benetzung der Probe mit der Flüssigkeit. Da der Auftrieb sich bei bekannter Dichte der Flüssigkeit und bekannter Eintauchtiefe der Probe leicht berechnen lässt, kann mit Hilfe der Gleichung (54) entweder der Kontaktwinkel bei bekannter Oberflächenspannung oder die Oberflächenspannung bei bekanntem Kontaktwinkel berechnet werden. Der Messaufbau der Wilhelmy-Platten-Methode ist schematisch in Abbildung 58 dargestellt.

5 Mikrofluidik



Abbildung 58: Die Wilhelmy-Platten-Methode

Sessile drop-Methode

Bei der *sessile drop*-Methode, die in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wird, wird die Form eines auf einer ebenen Oberfläche liegenden Tropfens bestimmt. Dazu wird über eine Mikroliterspritze ein Tropfen einer wässrigen Lösung auf die zu untersuchende Substratoberfläche gegeben. Der Tropfen wird von einer Seite beleuchtet. Auf der anderen Seite ist eine Kamera, die den Tropfen aufnimmt und das Bild an einen Computer weitergibt (Abbildung 59).



Abbildung 59: Experimenteller Aufbau zur Kontaktwinkelbestimmung¹⁷⁰

Die Auswertung des Kontaktwinkels kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Bei der ersten Methode wird der auf der Oberfläche liegende Tropfen als Kugelsegment

einer Kugel mit dem Radius R angesehen (Abbildung 60). Durch die Messung des Radius r und der Höhe z des Tropfens kann über folgende Gleichung der Kontaktwinkel des Tropfens berechnet werden:

$$r = R \cdot \sin\Theta \tag{55}$$

$$Z = R \cdot (1 - \cos \Theta) \tag{56}$$

$$\Theta = 2 \cdot \arctan\left(\frac{z}{r}\right)$$
(57)



Abbildung 60: Berechnung des Kontaktwinkel über die Kugelsegment-Methode

Die zweite Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels ist die sogenannte Young-Laplace-Methode, in der durch eine numerische Anpassung einer Tropfenkontur an die Lösung der Young-Laplace-Gleichung der Kontaktwinkel des Tropfens bestimmt werden kann. Die relativ komplexen Rechnungen werden von einem Auswertungsprogramm des Computers durchgeführt.

5.2 Literaturübersicht über schaltbare Oberflächeneigenschaften

Im Zuge der Miniaturisierung der in der Fluidik verwendeten Bauteilen wurde in den letzten zehn Jahren eine Vielzahl von verschiedenen Ansätzen vorgestellt, kleinste Flüssigkeitsmengen kontrolliert zu bewegen, miteinander zu mischen und dabei auftretende Reaktionen zu verfolgen.¹⁷¹⁻¹⁷⁶ Insbesondere im Bereich der kombinatorischen Chemie besteht ein großer Bedarf an Systemen, die geringe Flüssigkeits-

mengen gezielt mit einer großen Anzahl verschiedener Reagenzien parallel umsetzen und zu einer Detektionseinheit befördern. Dies kann durch den so genannten *top-down*-Ansatz realisiert werden, in dem bestehende makroskopische Bauteile wie Pumpen, Ventile und Reaktoren verkleinert werden. Problematisch bei diesem Ansatz sind hauptsächlich die beweglichen Teile, die in vielen Pumpen vorhanden sind und verschleißen können. Auch in der zu überbrückenden Strecke verbleibende Restvolumen der Flüssigkeit stellen bei Mikrofluidik-Systemen ein großes Problem dar, da sie bei einem Einsatz von wenigen Mikrolitern Substanz einen erheblichen prozentualen Verlust an Fluid bedeuten können.

Ein Ansatz zur gezielten Bewegung von Flüssigkeiten ohne bewegliche Teile ist die Ausnutzung von so genannten Marangoni-Effekten. So werden allgemein hydrodynamische Effekte genannt, die auf Gradienten der Oberflächenspannung beruhen.^{177,178} Da die Oberflächenspannung eine Funktion der Temperatur, Zusammensetzung der Oberfläche und der Größe eines möglicherweise anliegenden elektrischen Potenzials ist, lässt sich prinzipiell über die Änderung jeder dieser Parameter eine Bewegung von Flüssigkeiten erreichen.¹⁷⁸ Es wird allgemein angenommen, dass die treibende Kraft für die Bewegung von Flüssigkeiten auf Grund von Marangoni-Effekten unterschiedliche Benetzbarkeiten an der vorderen und hinteren Seite eines Flüssigkeitstropfens ist. Die auf den Tropfen wirkende Kraft F_γ lässt sich in guter Näherung durch eine modifizierte Young-Gleichung beschreiben:¹⁷⁹

$$F_{\gamma} = L \cdot \gamma_{\nu} \cdot (\cos \theta_{ad\nu} - \cos \theta_{rec})$$
(58)

In dieser Gleichung ist L der Abstand zwischen vorderem und hinterem Ende des Tropfens, γ_{lv} ist die Oberflächenspannung an der flüssig/gasförmig Grenzfläche und θ_{adv} bzw. θ_{rec} beschreiben den fortschreitenden bzw. zurückziehenden Kontaktwinkel des Tropfens.

Marangoni-Effekte wurden erstmals 1989 von F. Brochard benutzt, um eine Flüssigkeit über Gradienten in der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche zu bewegen.¹⁸⁰

Chaudhury und Whitesides haben gezeigt, dass Wasser auch ohne Pumpen eine geneigte Oberfläche aufwärts bewegt werden kann.¹⁸¹ Dazu muss die Oberfläche einen Gradienten in der Oberflächenenergie aufweisen. Dies erreichen sie durch eine ungleichmäßige Belegung der Oberfläche mit einem Silan. In einem geschlossenen

Gefäß wurde eine Lösung eines Silans in Öl neben einen Silizium-Wafer gegeben. Durch den hohen Dampfdruck des Silans und seiner langsamen Diffusion in der Gasphase entsteht ein Gradient im Dampfdruck des Silans, der direkt mit einem Gradienten in der Belegung des Silizium-Wafers mit dem Silan korreliert (Abbildung 61).



Abbildung 61: Erzeugung eines Gradienten in der Oberflächenenergie

Ein einfacher Mikroreaktor zur Erzeugung solcher Gradienten in der Zusammensetzung von Oberflächen oder Mischungen wurde von der Arbeitsgruppe von G. Whitesides dargestellt.¹⁸²

Diesen und anderen hier nicht aufgeführten Arbeiten, die einen Marangoni-Effekt zur Bewegung von Flüssigkeitstropfen ausnutzen, ist gemein, dass eine Flüssigkeit immer nur in eine - durch den experimentellen Aufbau vorgegebene - Richtung bewegt werden kann. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Gradient einer Oberflächeneigenschaft dem Substrat vor dem Experiment vorgegeben wird und während des Experimentes nicht geändert werden kann.

Für eine flexiblere Bewegung von Flüssigkeiten ist es notwendig, die Oberflächeneigenschaften des betrachteten Systems reversibel durch äußere Einflüsse verändern zu können. Somit können Gradienten von Oberflächeneigenschaften während des Experimentes hergestellt und in ihrer Richtung verändert werden. Für diesen Ansatz wurden in der Literatur verschiedene Systeme untersucht.

Krupenkin et al. nutzen den Effekt des *electrowettings* aus, um flüssige Mikrolinsen in ihren Brechungseigenschaften zu verändern.¹⁸³ *Electrowetting* beschreibt den Effekt, dass der Kontaktwinkel eines Elektrolyten durch Anlegen einer Spannung geändert werden kann (Abbildung 62). Beim Anlegen einer Spannung wird der Kontaktwinkel des Elektrolyten geändert, da dieser über die vergrößerte Kontaktfläche mit dem Festkörper eine höhere Kapazität aufweist.



Abbildung 62: Schematische Darstellung der electrowetting-Methode

Durch einen geeigneten Aufbau von unabhängig voneinander schaltbaren Oberflächensegmenten ist eine gezielte Bewegung von Flüssigkeiten möglich. Ein Nachteil dieser Methode des Schaltens ist die relativ hohe Spannung von ca. 80 V, die für eine Änderung des Kontaktwinkels benötigt wird.

Eine ebenfalls *electrowetting* genannte Methode, die jedoch auf einem ganz anderen Prinzip beruht, wurde 2003 von der Arbeitsgruppe von R. Langer entwickelt.¹⁸⁴ Sie stellten zunächst einen carbonsäureterminierten SAM mit sterisch anspruchsvoller Säureschutzgruppe dar (Abbildung 63).



Abbildung 63: Carbonsäure-terminierter SAM mit voluminöser Schutzgruppe

Im nächsten Schritt wurde die Schutzgruppe abgespalten. Dadurch entsteht ein SAM mit negativ geladenen Endgruppen, in dem die Thiolatmoleküle einen großen Abstand voneinander haben (Abbildung 64).



Abbildung 64: Carboxylat-terminierter SAM

Beim Anlegen einer negativen Spannung am Substrat ändert sich die Ausrichtung der Moleküle im SAM nicht, da die Coulomb-Abstoßung mit den ebenfalls negativ geladenen Carboxylat-Gruppen zu einer Abstoßung führt. Durch Anlegen einer positiven Spannung am Substrat wird dagegen das Alkangerüst der Moleküle verbogen, da die Kopfgruppe über Coulomb-Wechselwirkungen vom Substrat angezogen wird (Abbildung 65).



Abbildung 65: Coulomb-Wechselwirkungen der Kopfgruppe mit dem Substrat

Die nach dem Schalten methylen-terminierte Oberfläche weist für wässrige Lösungen einen höheren Kontaktwinkel auf als die beim Anlegen einer negativen Spannung vorliegende carboxylat-terminierte Oberfläche. Mit diesem Aufbau können die Autoren durch das Anlegen von geringen Spannungen zwischen -80 mV und 300 mV den Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche reversibel zwischen 25 ° und 45 ° schalten.

Neben den beiden vorgestellten Methoden zur gezielten Bewegung von Flüssigkeiten gibt es in der Literatur eine Reihe von Systemen, die auf der Verwendung von Azobenzolen oder Ferrocenthiolen basieren.¹⁸⁵

SAMs aus Azobenzolderivaten können über eine reversible lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung in ihrer Oberflächenenergie geschaltet werden. Durch UV-Licht wird die *cis*-Form erzeugt, die über Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder in die *trans*-Form überführt werden kann.¹⁸⁶ Eine andere Arbeitsgruppe verwendete Tenside mit einer Azobenzoleinheit im Molekül, die reversibel lichtinduziert die Oberflächenspannungen von Lösungen ändern können und somit eine gewisse Kontrolle über die Flüssigkeit erlauben.¹⁸⁷

Ferrocen-terminierte SAM bieten einen anderen Ansatz für schaltbare Oberflächen. Die Ferroceneinheit lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel oxidieren. Mit Hilfe von IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy* = Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie) wurde festgestellt, dass die Ferroceneinheit dabei ihre relative Orientierung zur Substratoberfläche ändert.¹⁸⁸ EQCM-Messungen (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance* = Elektrochemische Quarzkristall Mikrowaage) ergaben, dass die Ferroceniumeinheit dabei mit dem in der Untersuchung verwendeten Perchlorat-Anion ein Ionenpaar bildete. Eine andere Untersuchung kommt zu dem Ergebnis, dass nicht nur die Anionen, sondern auch die Kationen der Elektrolytlösung einen Einfluss auf den Redoxprozess der Ferroceneinheit haben.¹⁸⁹

Bei den ersten Versuchen, schaltbare Oberflächen mit Hilfe von ferrocen-terminierten SAMs darzustellen, wurde ein SAM aus 1-Ferrocenylcarbonylpentadecan-15-thiol auf einem Goldsubstrat untersucht.⁴⁶ Die Autoren stellten fest, dass der Kontaktwinkel einer wässrigen Elektrolytlösung auf dieser Oberfläche reversibel durch Anlegen einer Spannung verändert werden kann. Dabei nahm die Änderung des Kontaktwinkels nach jedem Schaltvorgang stark ab. Zusätzlich beobachteten die Autoren eine Kontaktwinkel zwischen oxidierter und reduzierter Form des Ferrocens. Nahezu zeit-gleich untersuchten Sondag-Huethorst und Fokkink gemischte SAMs aus Alkanthiolen und einem 1-Ferrocencarbonyloxyundecan-11-thiol.⁴⁷ Sie erhielten ähnliche Ergebnisse wie die zuvor vorgestellten Autoren bezüglich des Schaltverhaltens der Schichten. Zusätzlich stellten sie einen Einfluss des Mischungsverhältnisses zwischen Ferrocenthiol und Alkanthiol fest, den sie allerdings nicht systematisch untersucht haben. Beide Forschergruppen nutzten die schaltbare Oberfläche nicht zur lateralen Bewegung von Flüssigkeiten.

5.3 Flüssigkeitstransport in einem Mikrofluidik-System

Zur gezielten Bewegung von Flüssigkeiten wurde in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Harburg ein Mikrofluidik-System konzipiert, das auf der Basis von schaltbaren Benetzungseigenschaften zum gezielten Transport kleinster Flüssigkeitsmengen geeignet sein sollte. Das einfachste denkbare Modellsystem zur Untersuchung des Flüssigkeitstransportes besteht aus zwei Reservoiren, die durch eine Transportstrecke verbunden sind (Abbildung 66).



Abbildung 66: Mikrofluidik-System zum Transport kleiner Flüssigkeitsmengen

Die Reservoire, sowie die Transportstrecke bestehen aus einer Goldoberfläche, die mit einem geeigneten SAM beschichtet werden kann. Zwischen der Transportstrecke und den Reservoiren ist jeweils eine schmale Lücke im Gold, an der natives, hydrophiles Siliziumoxid die Oberfläche bildet. Der Rest des Silizium-Wafers, sowie die äußeren Begrenzungen der Goldflächen sind mit hydrophobem Teflon beschichtet.

Um die Benetzungseigenschaften der drei Segmente getrennt voneinander schalten zu können, ist jedes Segment mit einem Kontaktpad verbunden, an dem über Anschlüsse eine Spannung angelegt werden kann. Die Verbindung zwischen den Kontaktpads und den drei Segmenten wurde mit Teflon beschichtet, um einen direkten Kontakt der Flüssigkeit mit den Anschlüssen zu verhindern.

Die Flüssigkeit sollte über geeignetes Schalten der Oberflächeneigenschaften der drei Segmente vom linken Reservoir über die Transportstrecke in das rechte Reservoir befördert werden. Der geplante Transportvorgang ist schematisch in Abbildung 67 dargestellt. Zunächst wird ein Tropfen einer Elektrolytlösung auf das linke Reservoir gegeben (oberes Bild in Abbildung 67).

Über das Anlegen einer Spannung zwischen dem linken Reservoir und der Transportstrecke wird die Oberfläche des Reservoirs hydrophob und die der Transportstrecke hydrophil geschaltet. Dabei sind die durch das angelegte Potenzial reduzierten bzw. oxidierten Ferroceneinheiten des SAMs in den betrachteten Segmenten für den Wechsel der Benetzungseigenschaften verantwortlich. Voraussetzung dafür ist, dass an der Transportstrecke ein positiveres Potenzial als an dem Reservoir anliegt. Der Stromfluss findet über den Flüssigkeitstropfen statt, der das hydrophile, native Siliziumoxid zwischen Reservoir und Transportstrecke benetzt und somit den Kontakt zwischen beiden Goldflächen herstellt.

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften von Reservoir und Transportstrecke wird sich die Flüssigkeit vollständig in die Transportstrecke bewegen (mittleres Bild in Abbildung 67). Restvolumen im linken Reservoir können nur vermieden werden, wenn die Oberfläche nach dem Schaltvorgang entnetzend ist. Das bedeutet, dass der Kontaktwinkel der wässrigen Lösung einen Wert von über 90 ° aufweist.

Durch Anlegen einer Spannung zwischen dem rechten Reservoir und der Transportstrecke bewegt sich der Tropfen in das rechte Reservoir, solange am Reservoir ein positiveres Potenzial anliegt (unteres Bild in Abbildung 67).



Abbildung 67: Transport eines Flüssigkeitstropfens
Für den oben beschriebenen Transport von Flüssigkeiten im Mikrofluidik-System müssen einige Voraussetzungen erfüllt werden. Der Unterschied zwischen dem Kontaktwinkel des Elektrolyten auf der oxidierten und der reduzierten Oberfläche sollte möglichst groß sein. Eine genaue Bestimmung des notwendigen Kontaktwinkelunterschiedes mit Hilfe einer Computersimulation schlug fehl.¹⁹⁰

Für einen schnellen Flüssigkeitstransport sollte der fortschreitende Kontaktwinkel des Elektrolyten auf der oxidierten Oberfläche wesentlich kleiner als 90 ° sein. Der Kontaktwinkel auf der reduzierten Oberfläche sollte größer als 90 ° sein, damit kein Flüssigkeitsverlust beim Transport auftritt. Da in realen Systemen die Kontaktwinkelhysterese berücksichtigt werden muss, ist die wichtigste Voraussetzung für den Flüssigkeitstransport, dass der zurückziehende Kontaktwinkel der reduzierten Oberfläche größer als der fortschreitende Kontaktwinkel der oxidierten Oberfläche sein muss. Wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, findet eine Überkompensation der potenzialinduzierten Kontaktwinkeländerung durch die Kontakwinkelhysterese statt und die Flüssigkeit kann nicht transportiert werden.

Vor der Realisierung des Flüssigkeitstransportes in dem oben vorgestellten Mikrofluidik-System wurden zunächst auf unstrukturierten Goldoberflächen die Parameter untersucht, die zu einer Optimierung der Schalteigenschaften einer SAM-bedeckten Oberfläche führen. Variiert wurden folgende Parameter:

- 1. das zu verwendende Metallocenthiol
- 2. die zum Schalten angelegte Spannung
- 3. das Lösungsmittel der Thiollösung
- 4. die Einlegzeit der Goldsubstrate in die Thiollösung
- 5. die zum Schalten verwendete Elektrolytlösung
- 6. das Mischungsverhältnis der Thiole
- 7. Verwendung von teilfluorierten Verdünnungsthiolen
- 8. die Rauigkeit der Goldsubstrate

Zur Bestimmung des am besten geeigneten Wertes für die verschiedenen Parameter wurde jeweils mindestens eine Messreihe durchgeführt, in der einer der oben genannten Parameter variiert wurde, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Die Messreihen wurden nach folgendem Protokoll durchgeführt:

Ein Goldsubstrat wurde im Wasserstoff-Plasma gereinigt und sofort anschließend in eine Thiollösung eingelegt. Die Thiollösung wurde mit absolutem Lösungsmittel unter Stickstoff hergestellt und wies eine Konzentration von ca. 1 mmol/l auf. Es wurde entweder eine Lösung aus einem elektrochemisch aktiven Thiol, oder eine Lösung aus einem elektrochemisch aktiven Thiol und einem Alkanthiol in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen verwendet. Das Goldsubstrat wurde nach der Schichtbildung mit Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom trocken geblasen. Anschließend wurde die Schichtdicke der ausgebildeten Schicht mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmt. Danach wurde jeweils der fortschreitende und zurückziehende Kontaktwinkel eines Tropfens einer Elektrolytlösung auf dem Substrat bei verschiedenen angelegten Spannungen vermessen. Das Goldsubstrat diente dabei als eine Elektrode, während ein Platin-Kapillarröhrchen, das als Kanüle auf die Spritze geklebt worden war, als Gegenelektrode diente. Es ist sehr wichtig, dass die Untersuchung der Schichten sofort nach der Belegung der Substrate durchgeführt wird. Anderenfalls nimmt die gemessene Schichtdicke durch Verunreinigungen aus der Luft zu und das Schaltverhalten der SAMs nimmt stark ab.

5.3.1 Einfluss des verwendeten Metallocenthiols

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Metallocenthiole dargestellt, die zur Anwendung im Mikrofluidik-System in Frage kamen (Abbildung 68):



Abbildung 68: Dargestellte Metallocenthiole

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass sich der Kontaktwinkel von SAMs aus aromatischen Metallocenthiolen über das Anlegen einer Spannung nur wenig verändern lässt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Metalloceneinheit durch die Bindung zum aromatischen System - im Gegensatz zur Bindung an eine aliphatische Brücke - keine Möglichkeit hat, ihre Orientierung relativ zur Substratoberfläche zu ändern.

Die spannungsabhängige Kontaktwinkeländerung der drei aliphatischen Ferrocenthiole war vergleichbar groß. Die Ferrocenalkanthiole schalteten erwartungsgemäß bei einem anderen Potenzial als das Ferrocenoxoalkanthiol. Für die weiteren Untersuchungen wurden wegen des niedrigeren Schaltpotenzials die beiden Ferrocenylalkanthiole (1-Ferrocenyloctan-8-thiol und 1-Ferrocenylundecan-11-thiol) verwendet.

5.3.2 Einfluss der angelegten Spannung

Es wurde ein gemischter SAM aus 1-Ferrocenyloctan-8-thiol und Heptan-1-thiol in absolutem THF im Mischungsverhältnis 1:5 dargestellt. Die Einlegzeit des Goldsubstrates in die Thiollösung betrug vier Stunden. Die Schichtdickenbestimmung des gebildeten SAMs über Ellipsometrie ergab eine Schichtdicke von 1.25 ± 0.01 nm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert, der sich aus der Annahme ergibt, dass das Mischungsverhältnis der Thiolate auf dem Substrat dem der Thiole in Lösung entspricht. Der angegebene Fehler ergibt sich aus den Abweichungen von an drei verschiedenen Stellen des Substrates durchgeführten Messungen.

Ein Tropfen einer Phosphatpuffer-Lösung (pH 7, 0.1 mol/l) wurde auf die Goldoberfläche gegeben und der fortschreitende und der zurückziehende Kontaktwinkel wurden gemessen. Diese Werte sind in den folgenden Graphen als Schaltvorgang 0 dargestellt. Anschließend wurde die Spannung zwischen den Werten +100 mV und -100 mV geschaltet und der fortschreitende und der zurückziehende Kontaktwinkel wurden jeweils gemessen. Dabei liegt bei positiven angelegten Spannungen eine ungerade Anzahl an Schaltvorgängen vor und bei negativen angelegten Spannungen Die gleichen Messungen wurden an anderen Stellen des Substrates mit anderen angelegten Spannungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind, der Übersichtlichkeit halber, getrennt für fortschreitenden und zurückziehenden Kontaktwinkel, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in Abbildung 69a und 69b zusammengefasst.



Abbildung 69a: Potenzialabhängige Änderung des fortschreitenden Kontaktwinkels



Abbildung 69b: Potenzialabhängige Änderung des zurückziehenden Kontaktwinkels

Anhand der in Abbildung 69a und 69b dargestellten Graphen ist ersichtlich, dass das Schalten zwischen oxidierter und reduzierter Form bei ±100 mV absolut reversibel ist. Bei ±200 mV und ±300 mV nimmt der Kontaktwinkel der Elektrolytlösung bei negativer angelegter Spannung mit zunehmender Anzahl an Schaltvorgängen langsam ab, während der Kontaktwinkel der Elektrolytlösung bei positiver angelegter Spannung konstant bleibt. Die Kontaktwinkeländerung zwischen reduzierter und oxidierter Form der Ferroceneinheit ist hier wesentlich größer als bei ±100 mV. Bei dem Anlegen von ±400 bzw. ±500 mV wird die Schicht schon nach wenigen Schaltvorgängen irreversibel geschädigt. Dies ist daran zu erkennen, dass der Kontaktwinkel sich nach wenigen Schaltvorgängen nahezu unabhängig von dem Vorzeichen der angelegten Spannung verhält. Die oben beschriebenen Effekte lassen sich deutlicher an Hand des zurückziehenden als des fortschreitenden Kontaktwinkels zeigen. Da die Kontaktwinkeländerung zwischen reduzierter und oxidierter Form bei ±200 mV viel größer ist, als die bei ±100 mV und der Schaltvorgang noch hinreichend reversibel stattfindet, wurde für die folgenden Messungen diese Spannung zum Schalten gewählt.

5.3.3 Einfluss des Lösungsmittels der Thiollösung und der Einlegzeit der Goldsubstrate

Es wurden sechs Lösungen von 1-Ferrocenylundecan-11-thiol und Decan-1-thiol im Mischungsverhältnis 1:2 in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt. In diese Lösungen wurde je ein Goldsubstrat ½ Stunde, 1 Stunde, 5½ Stunden und 20 Stunden lang eingelegt. Anschließend wurden die Schichtdicken und die fortschreitenden Kontaktwinkel einer Phosphat-Pufferlösung ohne angelegte Spannung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 70 zusammengefasst. Die Balken geben die jeweilige Schichtdicke und die über Linien verbundenen Punkte die fortschreitenden Kontaktwinkel an. Die Balken der sechs verschiedenen Proben wurden ausschließlich der Übersichtlichkeit halber nebeneinander dargestellt. Die Einlegzeit war bei den Proben aller Lösungsmittel jeweils gleich.



Abbildung 70: Schichtdicke und Kontaktwinkel in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Einlegzeit

Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicke des SAMs mit zunehmender Einlegzeit, im Rahmen der Messgenauigkeit, leicht zunimmt. Die Änderung der Schichtdicke der SAMs ist nach einer Stunde weitgehend abgeschlossen, da nur noch geringe Änderungen der Schichtdicke bei längeren Belegungszeiten auftreten. Mit Ausnahme der in Aceton und der in Cyclohexan eingelegten Proben, die eine größere bzw. kleinere Schichtdicke als die anderen Proben aufweisen, scheint kein Unterschied zwischen den anderen vier Lösungsmitteln für die Schichtbildung zu bestehen.

Die Gründe für die Abweichungen der Schichtdicken der in Aceton und Cyclohexan eingelegten Proben sind mit den hier verwendeten Methoden nicht zu bestimmen. Möglicherweise wird der Anteil der unterschiedlich polaren Thiole im gemischten SAM durch die Polarität des Lösungsmittels bei der SAM-Bildung beeinflusst. Gegen diese Vermutung spricht jedoch die Tatsache, dass die Kontaktwinkel der Elektrolytlösung auf dem SAM durch die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln bei der SAM-Bildung nicht signifikant beeinflusst werden.

Die fortschreitenden Kontaktwinkel bei 0 mV zeigen weder eine Abhängigkeit von der Art der in dieser Messreihe verwendeten Lösungsmittel, noch von der Einlegzeit der Substrate. Die leichten Schwankungen der Werte sind auf Messungenauigkeit und die Verwendung von unterschiedlichen Goldsubstraten zurückzuführen. Die unterschiedlichen Goldsubstrate können fertigungsbedingt verschiedene Rauigkeiten aufweisen, was den Kontaktwinkel beeinflusst.

Die potenzialabhängige Änderung des Kontaktwinkels einer Phosphat-Pufferlösung auf den verschiedenen Schichten beim Schalten zwischen +200 mV und -200 mV ist nicht dargestellt, da kein signifikanter Unterschied zwischen allen vermessenen Proben bestand. Die Schalteigenschaften sind also für alle hier verwendeten Lösungsmittel und Einlegzeiten im Rahmen der Messungenauigkeit vergleichbar.

Als geeignetes Lösungsmittel für folgende Untersuchungen könnte aufgrund der oben dargestellten Ergebnisse THF, Ethanol, Dichlormethan oder Toluol verwendet werden. Da THF alle in dieser Arbeit dargestellten Thiole so gut löst, das 1 millimolare Lösungen hergestellt werden können, wurde es in den folgenden Untersuchungen als Lösungsmittel für die Thiole verwendet. Der Parameter der Einlegzeit der Substrate wurde in einer neuen Messreihe mit einer größeren Anzahl an verschiedenen Einlegzeiten genauer bestimmt.

Es wurden sieben Goldsubstrate unterschiedlich lange in eine Lösung aus 1-Ferrocenyloctan-8-thiol und Heptan-1-thiol im Mischungsverhältnis 1:1 in abs. THF eingelegt. Als Einlegzeiten wurden 1 Minute, 10 Minuten, 30 Minuten, 1 Stunde, 2 Stunden, 4 Stunden und 6 Stunden gewählt. Die Schichtdicken der gebildeten SAMs und die fortschreitenden Kontaktwinkel eines Tropfens einer Phosphat-Pufferlösung auf den SAMs wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 dargestellt.



Abbildung 71: Schichtdicke und Kontaktwinkel für verschiedene Einlegzeiten

Sowohl die Werte für die Schichtdicke, als auch für die Kontaktwinkel weisen eine gewisse Schwankung für die unterschiedlichen Einlegzeiten auf, so dass sich kein klarer Trend hinsichtlich des Einflusses der Einlegzeit auf die Ordnung der Schicht erkennen lässt. Die Schalteigenschaften der unterschiedlichen Proben wurden über die Bestimmung des Kontaktwinkels einer Phosphat-Pufferlösung in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial bestimmt. Das Potenzial wurde zwischen den Werten +200 mV und -200 mV variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 72a und 72b dargestellt.



Abbildung 72a: Fortschreitender Kontaktwinkel beim Schalten gemischter SAMs in Abhängigkeit von der Einlegzeit



Abbildung 72b: Zurückziehender Kontaktwinkel beim Schalten gemischter SAMs in Abhängigkeit von der Einlegzeit

In Abbildung 72a und 72b ist zu erkennen, dass die potenzialabhängige Änderung des Kontaktwinkels mit zunehmender Anzahl an Schaltvorgängen bei allen SAMs langsam abnimmt. Dabei bleibt der Kontaktwinkel bei positivem Potenzial (ungerade Anzahl an Schaltvorgängen) konstant, während er bei negativem Potenzial im Laufe des Experimentes abnimmt. Das Schaltverhalten der Probe mit einer Einlegzeit von 1 Minute ist deutlich kleiner als das der anderen Proben.

Die Darstellung des fortschreitenden Kontaktwinkels in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial ist nicht so einfach zu interpretieren. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Probe mit der Einlegzeit von 1 Minute ein schlecht ausgeprägtes Schaltverhalten besitzt. Das zweitschlechteste Schaltverhalten besitzt jedoch nicht eine Probe mit einer kurzen Einlegzeit, sondern die mit einer Einlegzeit von 2 Stunden. Da die 10 Minuten lang eingelegte Probe ein gutes Schaltverhalten aufweist, reicht diese Einlegzeit aus, um ein ausgeprägtes Schaltverhalten zu erreichen. Das schlechte Schaltverhalten der 2 Stunden lang eingelegten Probe ist vermutlich auf ein defektes oder verunreinigtes Substrat zurückzuführen. In den folgenden Versuchen wurde eine Einlegzeit von mindestens 4 Stunden gewählt.

5.3.4 Einfluss der Elektrolytlösung

Um einen Einfluss der Elektrolytlösung auf das Schaltverhalten untersuchen zu können, wurde ein gemischter SAM aus 1-Ferrocenyloctan-8-thiol und Heptan-1-thiol im Mischungsverhältnis 1:5 hergestellt. Als Lösungsmittel wurde abs. THF verwendet. Der Kontaktwinkel verschiedener Elektrolytlösungen auf dem SAM wurde in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial bestimmt. Als Elektrolytlösungen wurden wässrige Lösungen mit einer Konzentration von 0.1 mol/l verwendet. In Abbildung 73a und 73b ist das Schaltverhalten des 5 Stunden lang eingelegten SAMs für die verschiedenen Elektrolytlösungen dargestellt.



Abbildung 73a: Fortschreitender Kontaktwinkel beim Schalten eines gemischten SAMs mit verschiedenen Elektrolyten



Abbildung 73b: Zurückziehender Kontaktwinkel beim Schalten eines gemischten SAMs mit verschiedenen Elektrolyten

Aus der Auftragung des zurückziehenden Kontaktwinkels gegen die Anzahl der Schaltvorgänge ist zu erkennen, dass die Natriumhydroxid-Lösung als Elektrolyt ungeeignet ist, da der Kontaktwinkel mit zunehmender Anzahl der Schaltvorgänge kontinuierlich abnimmt. Diese Abnahme des Kontaktwinkels deutet auf eine Zerstörung der Monoschicht hin. Bei Verwendung der Phosphat-Pufferlösung zeigt der Kontaktwinkel ein potenzialabhängiges Verhalten. Dieses Schaltverhalten ist jedoch nicht so ausgeprägt und reversibel wie bei der Verwendung der restlichen drei Elektrolytlösungen. Die Auftragung des fortschreitenden Kontaktwinkels gegen die Anzahl der Schaltvorgänge zeigt ebenfalls, dass die Natriumhydroxid-Lösung als Elektrolyt ungeeignet ist. Aufgrund starker Schwankungen der Kontaktwinkel bei der Verwendung der anderen vier Elektrolyte ist ein Vergleich zwischen diesen Elektrolyten nur bedingt möglich.

Daher wurde die Abhängigkeit des Schaltverhaltens von der Art des verwendeten Elektrolyts erneut untersucht. Das Mischungsverhältnis der Thiole wurde dabei auf 1:1 und die Einlegzeit auf 20 Stunden geändert (Abbildung 74a und 74b). Die Erhöhung des Ferrocenthiol-Anteils am gemischten SAM sollte eine Vergrößerung der Kontaktwinkeländerung beim Schalten zur Folge haben. Die Einlegzeit wurde verlängert, um die Wahrscheinlichkeit von Defekten in der Monoschicht zu minimieren.



Abbildung 74a: Fortschreitender Kontaktwinkel beim Schalten eines gemischten SAMs mit verschiedenen Elektrolyten



Abbildung 74b: Zurückziehender Kontaktwinkel beim Schalten eines gemischten SAMs bei verschiedenen Elektrolyten

Die in Abbildung 74a und 74b gezeigten Daten bestätigen die vorher gemachte Beobachtung, dass die Natriumhydroxid-Lösung als Elektrolyt für die Schaltversuche ungeeignet ist. Die Phosphat-Pufferlösung, die in einigen Veröffentlichungen wegen ihrer Pufferwirkung als Elektrolyt für die Cyclovoltammetrie von Ferrocenverbindungen verwendet wird, zeigt ein Schaltverhalten und ist somit für die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen geeignet. Der Schaltprozess ist jedoch geringer als bei der Verwendung der anderen drei Elektrolyte. Die Schaltprozesse der anderen drei Elektrolyte sind im Rahmen der Messungenauigkeit gleich groß. Somit sind alle drei für eine Anwendung im Mikrofluidik-System geeignet.

5.3.5 Einfluss des Mischungsverhältnisses der Thiole im SAM

Es wurden SAMs von 1-Ferrocenyloctan-8-thiol mit Heptan-1-thiol in sieben verschiedenen Mischungsverhältnissen auf Goldsubstraten hergestellt. Als Lösungsmittel wurde abs. THF verwendet. Die Einlegzeit der Goldsubstrate betrug vier Stunden. Zunächst wurde die Schichtdicke mit Hilfe der Ellipsometrie bestimmt. Wie in Abbildung 75 dargestellt ist, nimmt die Schichtdicke des gemischten SAMs mit zunehmendem Anteil an 1-Ferrocenyloctan-8-thiol zu. Da das Ferrocenthiol deutlich länger als das Alkanthiol ist, ist die Zunahme der Schichtdicke ein Hinweis dafür, dass ein zunehmender Anteil an Ferrocenthiol in Lösung auch einen zunehmenden Anteil an Ferrocenthiolat im SAM zur Folge hat.

Anschließend wurde für jeden gemischten SAM der fortschreitende Kontaktwinkel einer Phosphat-Pufferlösung ohne angelegte Spannung gemessen. Der Kontaktwinkel nimmt mit zunehmendem Anteil an Ferrocenthiol im gemischten SAM ab. Auch dies deutet darauf hin, dass mit zunehmendem Anteil an Ferrocenthiol in der Lösung auch der Anteil an Ferrocenthiolat auf dem SAM zunimmt. Die Verbindungslinie zwischen den Punkten ist als Hilfslinie zur besseren Orientierung zu betrachten.



Abbildung 75:Verdünnungsreihe eines gemischten SAMs

In Abbildung 76a und 76b ist der fortschreitende und zurückziehende Kontaktwinkel eines Tropfens der Elektrolytlösung auf den verschiedenen gemischten SAMs in Abhängigkeit von der angelegten Spannung dargestellt. Es ist sowohl bei der Darstellung des fortschreitenden, als auch bei der des zurückziehenden Kontaktwinkels zu erkennen, dass der Kontaktwinkel bei zunehmendem Anteil an 1-Ferrocenyloctan-8-thiol stetig abnimmt. Gleichzeitig nimmt das Schaltverhalten - also der Unterschied zwischen dem Kontaktwinkel beim Anlegen einer positiven bzw. negativen Spannung - mit steigendem Anteil an Ferrocenthiol zu.

Der reine 1-Ferrocenyloctan-8-thiol-SAM zeigt die am stärksten ausgeprägte potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung. Allerdings liegen alle Kontaktwinkel unter 90 °, sodass ein Flüssigkeitsverlust im Mikrofluidik-System auftreten würde, da keine komplette Entnetzung der Oberflächen stattfindet.

Die potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung der gemischten SAMs mit einem Ferrocenanteil zwischen 17% und 50% ist vergleichbar groß. Die gemischten SAMs mit einem Ferrocenoctan-Anteil unter 17% zeigen geringe potenzialabhängige Kontaktwinkeländerungen. Die Spannungsabhängigkeit des Kontaktwinkels der Elektrolytlösung auf dem reinen Alkanthiol-SAMs ist überraschend, da es keine Ferrocen-Kopfgruppe trägt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnten elektrostatische Effekte liefern.



Abbildung 76a: Fortschreitender Kontaktwinkel beim Schalten gemischter SAMs in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Thiole



Abbildung 76b: Zurückziehender Kontaktwinkel beim Schalten gemischter SAMs in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Thiole

Die oben dargestellten Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei allen untersuchten Mischungsverhältnissen der Thiole ein dichter SAM gebildet wird, dessen Zusammensetzung dem Mischungsverhältnis der Thiole in Lösung zumindest ähnlich ist. Diese Ergebnisse stehen in Kontrast zu den von R. Voicu et al. veröffentlichten Untersuchungsergebnissen an gemischten SAMs aus 1-Ferrocenylcarbonyloxyundecan-11-thiol und Decan-1-thiol.¹⁹¹ Die Autoren stellten bei Untersuchungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie eine sehr geringe Abhängigkeit der Zusammensetzung des gemischten SAMs von dem Mischungsverhältnis der Thiole in Lösung fest, solange der Anteil des Ferrocenthiols unter 90% blieb.

Aus den oben dargestellten Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass gemischte SAMs mit einem Ferrocenylalkanthiol-Anteil zwischen 17% und 50% die besten Schalteigenschaften aufweisen. Dabei setzen sich die Schalteigenschaften aus drei Kriterien zusammen: dem Betrag der potenzialabhängigen Kontaktwinkeländerung wässriger Lösungen auf dem SAM, der Reproduzierbarkeit dieses Schaltprozesses über möglichst viele Schaltzyklen und der Voraussetzung, dass der Kontaktwinkel zwischen einem Wert < 90 ° und einem Wert > 90 ° geschaltet werden soll.

Somit fallen SAMs aus reinem Ferrocenylalkanthiol aus dem Anforderungsprofil heraus, da der Betrag der potenzialabhängigen Kontaktwinkeländerung zwar größer ist als bei gemischten SAMs, aber nur Kontaktwinkel unter 90 ° erreicht werden können.

Über gemischte SAMs aus Ferrocenylalkanthiolen und Alkanthiolen lässt sich dies nur mit einem geringen Ferrocenylalkanthiol-Anteil erreichen, der wiederum relativ geringe Beträge an potenzialabhängigen Kontaktwinkeländerungen aufweist.

Zur Lösung dieses Problems sollten die Alkanthiole in gemischten SAMs durch teilfluorierte Alkanthiole mit CF₃-Kopfgruppe ersetzt werden. Wässrige Lösungen weisen nämlich auf Monoschichten teilfluorierter Alkanthiole einen um ca. 15 ° größeren Kontaktwinkel als auf Schichten entsprechender unfluorierter Thiole auf. Dadurch sollten gemischte SAMs mit teilfluorierten Alkanthiolen und Ferrocenylalkanthiolen bei hohen Ferrocenylalkanthiol-Anteilen, wo die vorher gezeigten Systeme ihr größtes Schaltverhalten zeigten, einen zurückziehenden Kontaktwinkel der "reduzierten Oberfläche" von mehr als 90 ° aufweisen.

5.3.6 Verwendung von teilfluorierten Thiolen

Es wurden gemischte SAMs aus 1-Ferrocenyloctan-11-thiol und F₁₀H₂SH in sieben verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt. In Abbildung 77 sind die Schichtdicken der SAMs, sowie die fortschreitenden Kontaktwinkel einer Phosphat-Pufferlösung in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der gemischten SAMs dargestellt.



Abbildung 77: Verdünnungsreihe eines gemischten SAMs mit F₁₀H₂SH

Aus Abbildung 77 ist ersichtlich, dass sich die Schichtdicke der SAMs in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses der Thiole im Rahmen der Messungenauigkeit kaum ändert. Überraschenderweise sind die Schichtdicken der SAMs der beiden reinen Thiole vergleichbar groß, obwohl 1-Ferrocenylundecan-11-thiol wesentlich länger ist als das teilfluorierte Thiol. Dies lässt darauf schließen, dass das teilfluorierte Thiol dichte Schichten ausbildet und - wie bereits in der Literatur¹⁹² beschrieben – im SAM aufrechter steht als das Ferrocenylalkanthiol. Da der Kontaktwinkel der 1:1 Mischung der Thiole einen wesentlich größeren Wert als den zu erwartenden Mittelwert der Kontaktwinkel der beiden reinen Thiole aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall der Anteil des teilfluorierten Alkanthiols im gemischten SAM über 50% liegt.

Das Schaltverhalten der sechs Mischungsverhältnisse, die teilfluoriertes Thiol enthalten, ist in Abbildung 78a und 78b dargestellt.



Abbildung 78a: Fortschreitender Kontaktwinkel beim Schalten gemischter SAMs in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Thiole



Abbildung 78b: Zurückziehender Kontaktwinkel beim Schalten gemischter SAMs in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Thiole

In Abbildung 78a und 78b ist zu erkennen, dass die gemischten SAMs mit einem 1-Ferrocenylundecan-11-thiol-Anteil zwischen 17% und 50% nahezu keine Potenzialabhängigkeit des Kontaktwinkels vom angelegten Potenzial zeigen. Die gemischten SAMs mit einem 1-Ferrocenylundecan-11-thiol-Anteil zwischen 0% und 17% zeigen eine Potenzialabhängigkeit des Kontaktwinkels - diese ist aber genau umgekehrt zu der erwarteten Abhängigkeit. Beim Anlegen einer positiven Spannung steigt der Kontaktwinkel und bei einer negativen angelegten Spannung sinkt der Kontaktwinkel. Das Schaltverhalten ist nicht sehr groß - es besteht ein Unterschied von maximal 3 ° zwischen den Kontaktwinkeln bei den Schaltvorgängen.

Ein Messfehler in dieser Größenordnung kann ausgeschlossen werden, insbesondere da diese Messwerte in einer weiteren Messreihe bestätigt wurden. Wahrscheinlich ist ein elektrostatischer Effekt für dieses "inverse Schaltverhalten" von gemischten SAM mit teilfluorierten Thiolen bei geringem 1-Ferrocenylundecan-11thiol-Anteil verantwortlich. Warum dieser elektrostatische Effekt eine andere Auswirkung als der vermutete elektrostatische Effekt bei reinen Alkanthiol-SAMs hat, kann mit Hilfe der hier durchgeführten Messungen nicht erklärt werden. Ein Erklärungsansatz könnte die unterschiedliche Polarisierbarkeit der CF₃- und der CH₃-Kopfgruppe liefern.

Das Fehlen jeglichen Schaltverhaltens bei den gemischten SAMs mit einem Ferrocenylalkanthiol-Anteil zwischen 17% und 50% lässt sich an Hand dieser Daten nicht endgültig klären. Eine Möglichkeit wäre, dass das "inverse Schaltverhalten" der teilfluorierten Thiole und das "normale Schaltverhalten" der Ferrocenylalkanthiole sich gegenseitig aufheben und effektiv kein Schalten betrachtet wird. Gegen diesen Erklärungsversuch spricht jedoch, dass das "inverse Schaltverhalten" die Größenordnung von ca. 3 ° aufweist, während das "normale Schaltverhalten" in dem vorigen Kapitel eine Größenordnung von ca. 20 ° aufwies.

Eine andere Möglichkeit, das fehlende Schaltverhalten zu erklären, ist die Annahme einer Domänenbildung der beiden Thiole auf der Substratoberfläche. Es ist bekannt, dass teilfluorierte Thiole in dem unfluorierten Teil und in dem fluorierten Teil des Moleküls unterschiedliche Kippwinkel relativ zur Substratoberfläche im SAM aufweisen.¹⁹³ Dies könnte dazu führen, dass zur Maximierung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen bevorzugt teilfluorierte Alkanthiole nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen, während in einer anderen Domäne Ferrocenylalkanthiole nebeneinander vorliegen (Abbildung 79). Dies würde zu einer Wechselwirkung der Ferroceneinheiten unter Beeinträchtigung des Schaltverhaltens des gemischten SAMs führen.



Abbildung 79: Mögliche Domänenbildung bei gemischten SAMs

Dieser Effekt sollte allerdings nicht zu einem kompletten Verlust des Schaltverhaltens führen, da reine Ferrocenylalkanthiol-SAMs ein "normales Schaltverhalten" mit großen Kontaktwinkeländerungen aufweisen. Eventuell ist eine Kombination beider Effekte für das fehlende Schaltverhalten verantwortlich. Zur Aufklärung der Frage, ob bei diesen gemischten SAMs eine Domänenbildung auftritt, wurden die Proben zu einer anderen Arbeitsgruppe zur Untersuchung mit Hilfe von STM geschickt. Bis heute ist die Aufklärung dieser Fragestellung noch nicht gelungen.

Aus Abbildung 79 ist ebenfalls zu erkennen, dass die C₁₂-Kette des teilfluorierten Thiols durch ihren geringeren Kippwinkel relativ zur Oberflächennormalen des Substrats (und somit erhöhter lokaler Schichtdicke) eine sterische Hinderung für die Ferroceneinheit darstellen könnte. Dies wäre eine weitere mögliche Erklärung für die schlechten Schalteigenschaften der gemischten SAMs mit teilfluorierten Thiolen.

Mit Hilfe der hier durchgeführten Messung kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass auf dem Goldsubstrat lediglich ein SAM aus dem teilfluorierten Thiol gebildet wurde. Dies würde allerdings voraussetzen, dass dies energetisch günstiger als die Bildung eines gemischten SAMs ist, was bis heute in der Literatur noch nicht bekannt ist.

Um zu überprüfen, ob die schlechten Schalteigenschaften des gemischten SAMs mit dem teilfluorierten Thiol $F_{10}H_2SH$ durch sterische Hinderungen der Ferroceneinheiten begründet waren, wurde eine Verdünnungsreihe von gemischten SAMs aus 1-Ferrocenylundecan-11-thiol und F_6H_2SH untersucht. Als Lösungsmittel wurde abs. Ethanol verwendet. Die Proben wurden vier Stunden in die Thiollösungen eingelegt. In Abbildung 80 sind die Schichtdicken und die fortschreitenden Kontaktwinkel der Elektrolytlösung dargestellt. Als Elektrolytlösung wurde 0.1 molare Natriumsulfatlösung verwendet. Die Werte des reinen 1-Ferrocenylundecan-11-thiol-SAMs wurden aus der vorigen Messung übernommen.



Abbildung 80: Verdünnungsreihe eines gemischten SAMs mit F₆H₂SH

Es ist zu erkennen, dass die Schwankungen in der Schichtdicke und dem Kontaktwinkel sehr viel größer sind als bei den vorher untersuchten Systemen. Dies deutet auf eine schlechte Ordnung in den Monoschichten hin. Die anschließend durchgeführten Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial sind in Abbildung 81a und 81b dargestellt. Die Messung mit dem Mischungsverhältnis der Thiole von 1:5 musste nach wenigen Schaltvorgängen wegen eines Defektes der Probe abgebrochen werden. Die Messung mit dem Mischungsverhältnis der Thiole von 1:1 wurde aufgrund einer offensichtlich nicht komplett ausgebildeten Monoschicht nach zwei Schaltvorgängen abgebrochen.



Abbildung 81a: Fortschreitender Kontaktwinkel beim Schalten von gemischten SAMs mit F₆H₂SH



Abbildung 81b: Zurückziehender Kontaktwinkel beim Schalten von gemischten SAMs mit F₆H₂SH

Alle hier untersuchten Proben zeigen kein ausgeprägtes, reproduzierbares Schaltverhalten. Eine mögliche Erklärung ist, dass SAMs mit hohem Anteil an F₆H₂SH nicht durch genügend Wechselwirkungen der Moleküle untereinander stabilisiert werden und die Thiolate somit keine geordnete Schicht ausbilden können. Die Tendenz kurzkettiger Alkanthiole, ungeordnete Schichten auszubilden, wurde bereits in Kapitel 1.2 besprochen. Eine andere Erklärung wäre die oben angesprochene Domänenbildung der verschiedenen Thiole, die bei dem kurzkettigen teilfluorierten Thiol ausgeprägter sein könnte als beim langkettigen.

5.3.7 Verwendung von teilfluoriertem gemischten Disulfid

Da vermutet wurde, dass eine Domänenbildung bei den gemischten SAMs aus teilfluorierten Thiolen und Ferrocenylalkanthiolen für die schlechten Schalteigenschaften verantwortlich ist, wurde ein teilfluoriertes gemischtes Disulfid hergestellt. Dieses Disulfid sollte auf der einen Seite eine teilfluorierte Alkylkette und auf der anderen Seite eine Ferrocenylalkyl-Funktion tragen. Dies sollte dazu führen, dass bei der SAM-Bildung beide entstehenden Thiolate direkt nebeneinander in Kontakt mit dem Gold kommen. Wie bereits in Kapitel 1.2.4 diskutiert, sollte dies die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass beide Thiolate auch nebeneinander auf das Gold gebunden werden. Als Resultat sollte der gebildete SAM eine wesentlich geringere Domänenbildung aufweisen, als ein SAM, der aus einer 1:1-Mischung der beiden freien Thiole gebildet wurde.

Um dies zu überprüfen, wurden SAMs von dem gemischten Disulfid dargestellt und mit SAMs der freien Thiole im Mischungsverhältnis 1:1 verglichen. Dazu wurden jeweils vier Proben unterschiedlich lange in die Thiollösungen eingelegt. Als Lösungsmittel wurde abs. THF verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 82 dargestellt.



Abbildung 82: Vergleich der Schichtdicken von gemischten SAMs

Beim Vergleich der Schichtdicken der SAMs aus dem gemischten Disulfid und der Mischung aus den freien Thiolen fällt auf, dass sich die Schichtdicke der Mischung aus den Thiolen in Abhängigkeit von der Einlegzeit wesentlich stärker ändert als die des gemischten Disulfids. Zu erwarten wäre ein umgekehrtes Verhalten, da die Schichtbildung bei Disulfiden langsamer abläuft als bei Thiolen.

Anschließend wurde die potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung einer Phosphat-Puffrelösung auf den Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 83a und 83b zusammengefasst. Die Probe des gemischten SAMs aus den freien Thiolen, die vier Stunden eingelegt wurde, war defekt und wurde daher nicht vollständig vermessen.



Abbildung 83a: Vergleich der Schalteigenschaften von gemischten SAMs



Abbildung 83b: Vergleich der Schalteigenschaften von gemischten SAMs

Die SAMs aus dem gemischten Disulfid zeigen für alle Einlegzeiten im fortschreitenden Kontaktwinkel kein bzw. nur ein sehr geringes Schaltverhalten. Beim zurückziehenden Kontaktwinkel ist das Schaltverhalten besser, aber immer noch wesentlich geringer als bei dem System aus 1-Ferrocenylundecan-11-thiol und Decan-1-thiol. Die SAMs des gemischten Disulfids zeigen mit zunehmender Einlegzeit ein geringeres Schaltverhalten und zunehmende Kontaktwinkel. Dies könnte darauf hinwiesen, dass bei längerer Einlegzeit der Anteil an teilfluorierten Thiolaten auf dem Substrat zunimmt. Die gemischten SAMs aus den freien Thiolen zeigen mit zunehmender Einlegzeit ein besseres Schaltverhalten und einen abnehmenden Kontaktwinkel. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass bei längerer Einlegzeit der Anteil an teilfluorierten Thiolaten auf dem Substrat abnimmt. Eine Begründung für dieses gegenläufige Verhalten des gemischten Disulfids und der freien Thiole kann aufgrund der hier gemachten Untersuchungen nicht gegeben werden.

Um die Reproduzierbarkeit des guten Schaltverhaltens der 16 Stunden lang eingelegten Proben in die 1:1-Mischung zu untersuchen, wurde die Messung mit zwei weiteren Proben unter gleichen Bedingungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 84 dargestellt. Die schwarz dargestellten Kontaktwinkel sind die von der ersten Probe erhaltenen Werte.



Abbildung 84: Reproduktionsversuch: Untersuchung der Kontaktwinkel dreier unter gleichen Bedingungen hergestellter gemischter SAMs

Aus Abbildung 84 ist ersichtlich, dass die Werte der drei Kurven zwar Kontaktwinkel in der gleichen Größenordnung aufweisen, aber insbesondere beim Schaltverhalten zum Teil deutliche Unterschiede bestehen. Daraus folgt, dass das System aus 1-Ferrocenylundecan-11-thiol und F₆H₂SH in allen untersuchten Variationen, einschließlich der Verwendung des gemischten Disulfides, zwar in einigen Fällen Schalteigenschaften aufweist, aber wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse keine Verbesserung gegenüber den nicht-fluorierten Systemen aufweist.

5.3.8 Raue Oberflächen

Da die Verwendung von teilfluorierten Thiolen zu keiner signifikanten Verbesserung der Schalteigenschaften der SAMs führte, wurde versucht, die Schalteigenschaften von gemischten SAMs durch die Verwendung von rauen Goldsubstraten zu verbessern. Mit Hilfe von rauen Substratoberflächen, deren Wenzel-Verhältnis wesentlich größer als eins ist, sollte sich der Betrag der potenzialabhängigen Kontaktwinkeländerung wesentlich vergrößern lassen. Voraussetzung dafür ist, dass der Kontaktwinkel bei einem positiven angelegten Potenzial auf einem glatten Substrat größer als 90 ° und bei einem negativen angelegten Potenzial kleiner als 90 ° ist.

5.3.8.1 Darstellung rauer Goldoberflächen durch stromlose Goldabscheidung

Der erste Versuch, ein raues Goldsubstrat darzustellen, wurde mit dem kommerziell erhältlichen AURUNA[®] 530-Goldbad zur stromlosen Abscheidung von Gold gemacht. Zwei glatte Goldsubstrate wurden in eine AURUNA[®]-Lösung eingelegt. Die Goldoberfläche eines Substrates zeigte in der Lösung nach oben, die des anderen Substrates zeigte nach unten. Das Goldbad wurde anschließend zwei Stunden auf 75 °C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit fiel ein flockiger brauner Niederschlag aus der Lösung aus. Nach dem Waschen der Substrate mit Wasser, Ethanol, Aceton, Dichlormethan und Petrolether wurden sie im Stickstoffstrom trockengeblasen. Die Probe, die mit der Goldoberfläche auf. Die Probe, die mit der Goldoberfläche nach oben im Goldbad lag (Probe 2), war mit einem unregelmäßigen braunen Überzug von Gold bedeckt.

Beide Proben wurden mit einem unbehandelten Goldsubstrat über Nacht in eine Lösung von Hexadecan-1-thiol in Ethanol eingelegt, um einen alkylterminierten SAM auf den Oberflächen zu erzeugen. Anschließend wurde der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf den Oberflächen gemessen, um den Einfluss der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel zu untersuchen. Ein Wassertropfen auf der Probe 1 wies einen ähnlich großen Kontaktwinkel wie auf dem unbehandelten (glatten) Goldsubstrat auf (jeweils 108 °). Bei der Probe 2 war die Oberfläche so hydrophob, dass der Wassertropfen von der Kanüle nicht auf das Goldsubstrat übertragen werden konnte. Bei der Annäherung der Kanülenspitze an die Goldoberfläche wurde der Tropfen deformiert

und bewegte sich an der Kanülenspitze hoch. Dies Verhalten ist in Momentaufnahmen in Abbildung 85 dargestellt.



Abbildung 85: Wassertropfen auf extrem hydrophober, rauer Oberfläche

Bei der Entfernung der Spritze von der Substratoberfläche blieb der Tropfen an der Kanülenspitze hängen und benetzte die Oberfläche nicht.

Um einen Kontaktwinkel des Wassertropfens auf der extrem hydrophoben Oberfläche von Probe 2 bestimmen zu können, wurde das Tropfenvolumen an der Spritzenspitze bei einer größeren Entfernung von der Spritze zur Oberfläche so weit erhöht, dass die Gewichtskraft des Tropfens größer als die Adhäsionskräfte wurde. Der Tropfen fiel auf die Oberfläche, bewegte sich jedoch aufgrund seiner hohen Energie und den extrem geringen Wechselwirkungen mit der Oberfläche sofort von dem Substrat herunter. Auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches konnte auf Grund der schnellen Bewegung des Tropfens keine Momentaufnahme des Tropfens auf der Oberfläche gemacht werden. An Hand dieser Ergebnisse kann angenommen werden, dass der Kontaktwinkel von wässrigen Lösungen auf der extrem hydrophoben Oberfläche nahe bei 180 ° liegt.

Unter Verwendung der Benetzungstheorie von rauen Oberflächen nach Wenzel kann das Wenzel-Verhältnis der Oberfläche aus den Kontaktwinkeln von Wassertropfen auf der rauen Oberfläche und denen der analog beschichteten glatten Oberfläche erhalten werden. Ein Wassertropfen wies auf der glatten Oberfläche einen Kontaktwinkel von 108 ° auf. Durch Einsetzen von 108 ° als Θ_{ideal} und 180 ° als Θ_{real} in Gleichung 52 ergibt sich für die Probe 2 ein Wenzel-Verhältnis von mindestens 3.2. Um den Unterschied zwischen den beiden Proben genauer untersuchen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Substrate gemacht. In Abbildung 86 sind die Seitenansicht und die Aufsicht auf Probe 1 dargestellt. Die Vergrößerung der Aufnahme von der Aufsicht ist wesentlich größer als die von der Seitenansicht. Das gleiche gilt für die in Abbildung 87 dargestellten Aufnahmen der Probe 2.



Abbildung 86: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der rauen Goldoberfläche von Probe 1 (links Seitenansicht, rechts Aufsicht)



Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der rauen Goldoberfläche von Probe 2 (links Seitenansicht, rechts Aufsicht)

Es ist deutlich zu erkennen, dass Probe 2 eine wesentlich höhere Rauigkeit aufweist als Probe 1. Dies ist damit zu begründen, dass bei der Darstellung von Probe 1 Gold aus der Lösung ausschließlich direkt auf der Oberfläche abgeschieden werden kann. Bei Probe 2 kann sowohl Gold auf der Oberfläche abgeschieden werden, als auch in der Lösung ausgefallenes Gold auf der Goldoberfläche physisorbieren. Das physisorbierte Gold kann anschließend durch stromlos abgeschiedenes Gold in festen Kontakt mit dem Substrat gebracht werden. In Abbildung 87 ist das aus der Lösung ausgefallene Gold in der Seitenansicht in Form verzweigter Ketten kleiner, annähernd kugelförmiger, Teilchen zu erkennen.

Aus Abbildung 87 ist auch ersichtlich, dass diese Art der Darstellung einer rauen Goldoberfläche für die Herstellung eines Mikrofluidik-Systems nicht geeignet ist. Bei

der Darstellung dieses Systems müssen über Mikrostrukturierungsprozesse genau definierte Oberflächen geschaffen werden. Das unkontrollierte Wachstum von physisorbiertem Gold auf bestehenden Goldoberflächen würde die Strukturen zerstören und evtl. zu Kurzschlüssen führen.

5.3.8.2 Darstellung rauer Goldoberflächen durch Mikrostrukturierung

Um das unkontrollierte Wachstum von Goldpartikeln bei der Herstellung von rauen Oberflächen zu umgehen, wurden Oberflächen von Goldsubstraten über Mikrostrukturierung aufgeraut. Dazu wurden vier verschiedene Siliziumsubstrate mit Photolack bedeckt und mit Hilfe verschiedener Masken über Photolithographie strukturiert. Der Photolack an den belichteten Stellen wurde abgelöst und das gesamte Substrat wurde mit Gold besputtert.

So entstanden raue Goldsubstrate mit lochartigen Vertiefungen, die einen quadratischen Umfang besaßen. Die Kantenlänge der Quadrate, die durch die Maske vorgegeben wurde, betrug 6 μ m, 10 μ m, 20 μ m bzw. 50 μ m. Die Tiefe der Strukturen wurde durch die Dicke der Photolackschicht vorgegeben und betrug ca. 25 μ m.

Diese Substrate wurden - gemeinsam mit einem nicht-strukturierten Goldsubstrat mit einem gemischten SAM aus 1-Ferrocenylundecan-11-thiol und F₆H₂SH belegt. Dieser Versuch wurde ungefähr zeitgleich mit den anderen Untersuchungen mit teilfluorierten Thiolen durchgeführt. Daher waren die schlechten Schalteinschaften von gemischten SAMs mit teilfluorierten Thiolen noch nicht bekannt.

Bei der Messung des Kontaktwinkels einer Phosphat-Pufferlösung in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial konnte jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den Kontaktwinkeln auf den SAMs auf den mikrostrukturierten Oberflächen und der nichtstrukturierten Oberfläche festgestellt werden. Es wurde vermutet, dass die Strukturen auf den mikrostrukturierten Oberflächen eine ungenügende Tiefe aufwiesen und somit das Wenzel-Verhältnis der Proben zu nahe bei 1 lag, um eine signifikante Kontaktwinkeländerung durch das Substrat zu beobachten. Zur Überprüfung der Tiefe der Strukturen wurden Aufnahmen der Substrate mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie gemacht. Exemplarisch für diese Aufnahmen ist die Struktur mit Quadraten von 50 µm Kantenlänge in Abbildung 88 dargestellt.



Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mikrostrukturierten Goldoberfläche

Die in Abbildung 88 dargestellten Strukturen weisen eine geringe Fehlerdichte auf. Auch die Tiefe der Strukturen sollte ausreichend sein, um eine raue Oberfläche zu darzustellen. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Abstand zwischen den einzelnen Quadraten zu groß ist, um die Benetzungseigenschaften der mit einem SAM belegten Oberfläche zu verändern. Da keine anderen Muster zur Verfügung standen, wurde ein anderer Weg gewählt, um eine raue Oberfläche darzustellen.

5.3.8.3 Darstellung rauer Goldoberflächen durch Chemical Vapor Deposition (CVD)

Zur Darstellung einer extrem rauen Goldoberfläche, die ortsselektiv erzeugt werden kann, wurde die Eignung von CVD als Abscheidungsmethode untersucht. Zunächst wurde mit Hilfe von Mikrostrukturierungsverfahren eine Goldoberfläche geeignet strukturiert. Die Begrenzungen des Goldes wurden durch Teflon abgedeckt. Als Teststrukturen wurden die in der Technischen Universität Harburg hergestellten Mikrofluidik-Systeme verwendet.

Da der CVD-Prozess autokatalytisch ablief, wurde Gold nur auf den freien Goldflächen abgeschieden, nicht aber auf den Teflon-bedeckten Flächen. Über eine geeignete Wahl der Parameter kann bei diesem Prozess eine extrem raue Goldoberfläche erzeugt werden.¹⁹⁴ Insbesondere die Temperatur, bei der die Abscheidung durchgeführt wird, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der entstehenden Goldschicht. Bei dem hier verwendeten Precursor Trimethylphosphanmethyl-gold konnten bei Abscheidungstemperaturen über 85 °C extrem raue Goldoberflächen erzeugt werden, die eine mattgelbe bis braune Farbe aufwiesen. In Abbildung 89 sind die REM-Aufnahme von zwei Goldoberflächen dargestellt. Die links dargestellte Goldoberfläche wurde bei einer Temperatur unter 85 °C und die rechte bei einer Temperatur über 85 °C mittels CVD dargestellt.



Abbildung 89: REM-Aufnahmen von über CVD dargestellten Goldoberflächen. Abscheidungstemperatur links 80 °C und rechts 90 °C

Es ist deutlich zu erkennen, dass die bei höherer Temperatur hergestellte Goldoberfläche eine wesentlich größere Rauigkeit aufweist, als die bei niedrigerer Temperatur hergestellte Goldoberfläche.

Eine mit dieser Methode dargestellte raue Goldoberfläche wurde mit einem SAM aus Hexadecan-1-thiol beschichtet. Bei dem Versuch, den Kontaktwinkel eines Tropfens einer Phosphat-Pufferlösung auf der Oberfläche zu messen, trat dasselbe "Problem" wie bei der über stromlose Abscheidung erhaltenen rauen Oberfläche auf. Der Tropfen konnte nicht von der Spritzenspitze auf die Substratoberfläche transferiert werden. Bei der Übertragung eines Tropfens der Lösung auf die Substratoberfläche aus größerer Entfernung bewegte sich der Tropfen so schnell von der Oberfläche weg, dass keine Momentaufnahme erhalten werden konnte. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Flüssigkeit auf der Oberfläche einen Kontaktwinkel von ca. 180 ° aufweist.

Da über CVD abgeschiedenes Gold definiert auf vorher strukturiertem Gold abgeschieden werden kann, ist diese Art der Darstellung von rauen Oberflächen auch für die Anwendung im Mikrofluidik-System geeignet, da bestehende Strukturen erhalten bleiben. Um den Einfluss der Rauigkeit der Oberfläche auf die Schalteigenschaften von Ferrocen-terminierten SAMs zu untersuchen, wurde ein gemischter SAM aus 1-Ferrocenyloctan-11-thiol und F_6H_2SH im Verhältnis 1:1 auf die Oberfläche gebracht. Auch dieser Versuch geschah ungefähr zeitgleich mit den restlichen Untersuchungen an gemischten SAMs mit teilfluorierten Thiolen, sodass ihre schlechten Schalteigenschaften noch nicht bekannt waren.

Bei dem Versuch, den Kontaktwinkel eines Tropfens einer Phosphat-Pufferlösung über das Angelegen eines Potenzials zu verändern, wurde festgestellt, dass das Anlegen eines positiven Potenzials eine Verkleinerung des Kontaktwinkels bis hin zu 0 ° (vollständige Benetzung) zur Folge hatte. Das Anlegen eines negativen Potenzials führte jedoch zu keiner Kontaktwinkeländerung. Eine einmal benetzte Oberfläche konnte nicht mehr über das Anlegen einer Spannung entnetzt werden.

Die Konsequenz daraus ist, dass eine Oberfläche für die Anwendung im Mikrofluidik-System nicht geeignet ist. Die extrem hohe Kontaktwinkelhysterese verhindert die Entnetzung eines einmal benetzten Teils der Oberfläche und würde somit im Mikrofluidik-System zu Verlusten bei der zu transportierenden Flüssigkeit führen. Da dies kein Problem der Art der Herstellung der rauen Oberfläche ist, sondern ein Problem, dass allgemein mit rauen Oberflächen zusammenhängt, wurden die weiteren Messungen mit glatten Goldsubstraten durchgeführt.

5.3.9 Verwendung eines flüssig/flüssig-Systems

Ende 2003 wurde von R. Hayes und J. Feenstra ein inverses *electrowetting*-System vorgestellt, in die potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung eines Öltropfens untersucht wird, der von einer wässrigen Phase bedeckt ist.¹⁹⁵ Dabei stellten die Autoren bei diesem Versuchsaufbau eine sehr kleine Kontaktwinkelhysterese des Öltropfens fest. Obwohl der Kontaktwinkel des Öltropfens in diesem System durch *electrowetting* geändert wird, sollte das Ergebnis auch auf das in dieser Arbeit dargestellte Mikrofluidik-System übertragbar sein.

Basierend auf dem oben vorgestellten System wurde dies modifiziert, um den Anforderungen des Mikrofluidik-Systems zu genügen. Die einzige Änderung zu dem vorher verwendeten Aufbau zur Bestimmung von Kontaktwinkeln ist, dass das SAMbeschichtete Goldsubstrat in ein quadratisches, durchsichtiges Gefäß gegeben wurde, das zur Hälfte mit Hexadecan gefüllt war. Hexadecan wurde gewählt, da es mit wässrigen Lösungen nicht mischbar ist und einen unterschiedlichen Brechungsindex im Vergleich zur Elektrolytlösung aufweist. Der unterschiedliche Brechungsindex ist notwendig, um die beiden klaren, farblosen Flüssigkeiten voneinander unterscheiden zu können.

Die gegenüber den vorigen Messungen geänderte "Messzelle" ist schematisch in Abbildung 90 dargestellt.



Abbildung 90: Schematische Darstellung der "Messzelle" des flüssig/flüssig-Systems

Die ersten Messungen wurden mit nicht-strukturierten Goldsubstraten durchgeführt. Zunächst wurde ein gemischter SAM aus 1-Ferrocenoctan-8-thiol und Heptan-1-thiol im Mischungsverhältnis 1:1 auf einem Goldsubstrat hergestellt. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet. Die Bestimmung des potenzialabhängigen Kontaktwinkels geschah mit 0.1 molarer Natriumperchloratlösung als Elektrolyt.

Um die Messung nicht durch eine Vermischung von Elektrolyt und Hexadecan in der Mikroliterspritze durch Aufziehen eines Teils der Elektrolytlösung zu verfälschen, wurde zur Bestimmung des potenzialabhängigen Kontaktwinkels nicht bei jeder angelegten Spannung der fortschreitende und zurückziehende Kontaktwinkel gemessen. Vielmehr wurde lediglich zu Beginn des Versuches der Elektrolyttropfen auf der Oberfläche abgesetzt, dessen Volumen während des Experimentes nicht verändert wurde. Das hat zur Folge, dass in die in diesem Experiment gemessenen Kontaktwinkel keine "echten" fortschreitenden oder zurückziehenden Kontaktwinkel sind. Bei dem Anlegen einer positiven Spannung breitet sich der Tropfen auf der Oberfläche aus. Der dabei angenommene Kontaktwinkel entspricht aber, wie eine Referenzmessung gezeigt hat, einem Wert, der zwischen dem des fortschreitenden und des zurückziehenden Kontaktwinkels liegt.

Die bei diesem Aufbau gemessenen Kontaktwinkel werden also quasi gegen die Kontaktwinkelhysterese gemessen (Abbildung 91).



Abbildung 91: Potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung im flüssig/flüssig-System

Insbesondere da in dieser Auftragung die Kontaktwinkelhysterese schon berücksichtigt ist, ist die potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung des Elektrolyten im flüssig/flüssig-System sehr groß.

Die Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkeländerung ist auch bei einer größeren Anzahl an Schaltvorgängen noch gegeben. Die Kontaktwinkel des Elektrolyten sind jedoch sowohl für positive, als auch negative angelegte Spannungen weit über 90 °. Dies ist für den Flüssigkeitstransport im Mikrofluidik-System, wie bereits beschrieben, ein Hindernis.

Um den Kontaktwinkel des Elektrolyten auf dem SAM abzusenken, wurde ein SAM aus reinem 1-Ferrocenoctan-8-thiol dargestellt und vermessen (Abbildung 92). Zur direkten Bestimmung des Unterschieds zwischen dem flüssig-flüssig-System und dem vorher verwendeten System zur Kontaktwinkelbestimmung unter Luft wurde dieselbe Probe auch unter Luft vermessen. In diesem Versuch wurden auch unter Hexadecan "echte" fortschreitende und zurückziehende Kontaktwinkel gemessen.



Abbildung 92: Vergleich des Schaltverhaltens eines SAMs im flüssig/flüssig-System mit dem desselben SAMs im System unter Luft

In Abbildung 92 ist zu erkennen, dass nicht nur der absolute Kontaktwinkel der Elektrolytlösung auf dem SAM, sondern auch der Betrag der potenzialabhängigen Kontaktwinkeländerung im flüssig/flüssig-System größer ist als in dem vorher verwendeten System unter Luft. Weiterhin tritt in dem flüssig/flüssig-System eine kleinere Kontaktwinkelhysterese als in dem System unter Luft auf. Allerdings sind die fortschreitenden Kontaktwinkel in dem flüssig/flüssig-System auch bei der Verwendung eines reinen Ferrocenylalkanthiol-SAMs noch über 90 °.

Dies sollte nach den vorher getroffenen Aussagen dazu führen, dass dieses System zum Flüssigkeitstransport im Mikrofluidik-System nicht geeignet ist. Um diese Aussage zu überprüfen, wurde ein Mikrofluidik-System mit einem SAM aus 1-Ferrocenoctan-8-thiol beschichtet und es wurde versucht, einen Tropfen Natriumperchloratlösung unter Hexadecan durch Anlegen von Spannungen zu bewegen.

Da die Bewegung des Elektrolyttropfens nicht gelang, kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich der fortschreitende Kontaktwinkel bei positiver angelegter Spannung kleiner als 90 ° sein muss. Mit den in dieser Arbeit dargestellten Thiolen kann jedoch kein SAM dargestellt werden, auf dem eine wässrige Elektrolytlösung einen kleineren Kontaktwinkel aufweist, als bei dem bereits untersuchten System.

Daher wurde der Flüssigkeitstransport im flüssig/flüssig-System nicht weiter untersucht.

5.3.10 Vergleich der Schalteigenschaften mit Literaturwerten

Zum Vergleich der Schalteigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten SAMs mit Literaturwerten werden die mit dem flüssig/flüssig-System erhaltenen Daten nicht berücksichtigt, da kein vergleichbares System in der Literatur existiert. Bei dem flüssig/flüssig-System muss das Kräftegleichgewicht zwischen anderen Grenzflächenspannungen als bei dem Luft-System berücksichtigt werden. Daher können die Schalteigenschaften von SAMs, die mit Hilfe von unterschiedlichen Systemen vermessen wurden, nicht direkt miteinander verglichen werden.

Ein - repräsentativ für einen SAM mit guten Schalteigenschaften ausgewählter - in Kapitel 5.3.4 (Abbildung 74a und 74b, Elektrolyt: Natriumperchlorat-Lösung) vorgestellter gemischter SAM aus 1-Ferrocenyloctan-8-thiol mit Heptan-1-thiol im Mischungsverhältnis 1:1 wurde in seinen Schalteigenschaften mit schaltbaren SAMs aus der Literatur verglichen (Abbildung 93).

In der ersten Literaturstelle [46] wurde ein 1-Ferrocenyl-1-oxo-pentadecan-15-thiol-SAM untersucht. Zum Schalten wurde die angelegte Spannung zwischen den Werten 100 mV und 500 mV variiert. Da die zurückziehenden Kontaktwinkel nicht für alle Schaltvorgänge angegeben wurden, wurden sie in der Grafik nicht aufgeführt. Die Autoren geben an, dass die Kontaktwinkelhysterese 13 ° betrug.

In der zweiten Literaturstelle [47] wurde ein gemischter SAMs aus 1-((Ferrocenylcarbonyl)oxy)undecan-11-thiol und Dodecanthiol untersucht. Es wurden SAMs mit drei verschiedenen Mischungsverhältnissen der Thiole untersucht. Das Mischungsverhältnis mit den besten Schalteigenschaften wird in Abbildung 93 dargestellt. Die zum Schalten angelegte Spannung wurde zwischen 0 mV und +900 mV variiert. Da der SAM eine Kontaktwinkelhysterese aufweist, die größer als die potenzialabhängige Kontaktwinkeländerung war, wurde der zurückziehende Kontaktwinkel konstant mit 58 ° beschrieben.


Abbildung 93: Vergleich der Schalteigenschaften eines gemischten SAMs aus FcC₈H₁₆SH/C₇H₁₅SH (1:1) [Abbildung 74a und 74b] mit Literaturwerten eines SAMs aus FcCO(CH₂)₁₅SH [Lit. 46] und Literaturwerten eines gemischten SAMs aus FcCO₂C₁₁H₂₂SH/C₁₂H₂₅SH (3:2) [Lit. 47]

Es ist deutlich zu erkennen, dass der in dieser Arbeit dargestellte gemischte SAM gegenüber den "Literatur-SAMs" ein stark verbessertes Schaltverhalten aufweist. Die potenzialabhängige Änderung des Kontaktwinkels des Elektrolyten ist bei dem in dieser Arbeit hergestellten SAM größer und der zurückziehende Kontaktwinkel zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Da der Elektrolyt auf dem in dieser Arbeit dargestellten SAM einen größeren Wert für den zurückziehenden Kontaktwinkel bei negativem angelegten Potenzial als für den fortschreitenden Kontaktwinkel bei positivem Potenzial aufweist, ist das entscheidende Kriterium für einen Flüssigkeitstransport im Mikrofluidik-System erfüllt. Dieses Kriterium erfüllt keiner der beiden in der Literatur untersuchten SAMs.

5.4 Zusammenfassung des Mikrofluidik-Kapitels

Es wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um eine Substratoberfläche so zu modifizieren, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer wässrigen Lösung durch Anlegen verschiedener Spannungen möglichst stark verändert werden kann. Von den in dieser Arbeit untersuchten Systemen ist ein gemischter SAM aus einem Ferrocenylalkanthiol mit einem etwas kürzeren Alkanthiol am Besten für eine Anwendung zum Flüssigkeitstransport im Mikrofluidik-System geeignet. Der Anteil des Ferrocenylalkanthiols sollte, um möglichst große potenzialabhängige Kontaktwinkeländerungen zu erhalten, größer als 17% sein.

Da die Kontaktwinkel von reinen Ferrocenylalkanthiol-SAMs zu klein sind, um einen Flüssigkeitstransport im Mikrofluidik-System zu erlauben, sind gemischte SAMs mit einem Ferrocenylalkanthiol-Anteil zwischen 17% und ca. 50% am besten für das Mikrofluidik-System geeignet.

Das Goldsubstrat sollte möglichst glatt sein, um die Kontaktwinkelhysterese zu minimieren. Sowohl die Verwendung von rauen Oberflächen, als auch der Einsatz von teilfluorierten Alkanthiolen führte zu einer Verschlechterung der Schalteigenschaften der dargestellten SAMs.

Das Lösungsmittel bei der SAM-Bildung scheint keinen ausgeprägten Einfluss auf die Schalteigenschaften der Monoschicht zu haben. Die Einlegzeit sollte größer als zehn Minuten sein, wobei in dieser Arbeit, um unterschiedlich raue Substrate und unterschiedliche Adsorptionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Thiole zu berücksichtigen, mindestens vier Stunden als Einlegzeit gewählt wurden.

Die in einem Mikrofluidik-System zu transportierenden Flüssigkeiten sollten nicht zu basisch sein, da dies eine Zerstörung der Monoschicht zur Folge haben kann. Die angelegten Spannungen von +200 mV bzw. -200 mV wurden als geeigneter Mittelweg zwischen reproduzierbarem Schaltverhalten und großen Kontaktwinkeländerungen der Elektrolytlösung beim Schalten bestimmt.

Die Verwendung eines flüssig/flüssig-Systems, bei dem ein Tropfen einer wässrigen Elektrolytlösung unter Hexadecan auf einem SAM-bedeckten Substrat geschaltet wurde, führte zu einer Verringerung der Kontaktwinkelhysterese und zu einer Vergrößerung des Betrages der potenzialabhängigen Kontaktwinkeldifferenz. Weiterhin war der fortschreitende Kontaktwinkel des Elektrolyten in diesem System bei jeder

172

angelegten Spannung größer als 90 °. Dadurch erfüllt dieses System eine der Voraussetzungen für den Flüssigkeitstransport im Mikrofluidik-System nicht. Der Versuch, eine Elektrolytlösung durch das in Kapitel 5.3 vorgestellte Mikrofluidik-System zu transportieren, schlug sowohl für das flüssig/flüssig-System als auch für das Luft-System fehl.

5.5 Ausblick

Es können zwei verschiedene verschiedene Routen zur Verbesserung der untersuchten Systeme gemacht werden. Zum einen können raue Oberflächen in dem flüssig/flüssig-System untersucht werden. Die rauen Oberflächen fanden in dem Luft-System aufgrund ihrer hohen Kontaktwinkelhysterese keine Anwendung. Möglicherweise kann die Kontaktwinkelhysterese für ein System mit hoher Rauigkeit durch die Verwendung eines flüssig/flüssig-System weit genug abgesenkt werden, um einen Flüssigkeitstransport zu realisieren.

Zum anderen kann versucht werden, die Kontaktwinkel des Elektrolyten im flüssig/flüssig-System durch die Substitution von Hexadecan durch eine andere Flüssigkeit abzusenken. Diese andere Flüssigkeit müsste die gleichen Eigenschaften wie Hexadecan aufweisen: durchsichtig sein, einen gegenüber dem Elektrolyten unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen, nicht mit dem Elektrolyt mischbar sein und isolierend wirken. Zusätzlich müsste die Flüssigkeit dann aber eine niedrigere Oberflächenenergie als Hexadecan aufweisen.

An dem Mikrofluidik-System können ebenfalls Modifikationen vorgenommen werden, um den Flüssigkeitstransport zu erleichtern. Durch systematische strukturelle Variationen des Systems und dem Vergleich der jeweiligen Transporteigenschaften der mit "geeigneten SAMs" beschichteten Systeme kann das Mikrofluidik-System optimiert werden.

Nach der Untersuchung der für den Flüssigkeitstransport am besten geeigneten Geometrie von Reservoiren und Transportstrecken müssten zur Anwendung dieses Systems in der kombinatorischen Chemie Elemente geschaffen werden, die einen Flüssigkeitsstrom teilen und verschiedene Flüssigkeiten miteinander vermischen können. Dies kann prinzipiell über eine geeignete Geometrie des Systems erreicht werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Thiole mit unterschiedlichen elektrochemisch aktiven Gruppen synthetisiert. Selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) dieser Moleküle auf Gold wurden zum einen verwendet, um den Ladungstransfermechanismus durch organische Moleküle zu untersuchen. Zum anderen wurden die Monoschichten zur gezielten Bewegung von Flüssigkeiten in einem Mikrofluidik-System optimiert.

Zur Untersuchung des Ladungstransfers mittels Impedanzspektroskopie erwiesen sich ausschließlich Thiole mit Ferrocen als elektrochemisch aktiver Gruppe als geeignet. Durch die Bestimmung der Ladungstransferraten von α-Ferrocenylalkan-ω-thiolen mit unterschiedlichen Kettenlängen konnte sowohl die in dieser Arbeit verwendete Messmethode zur Bestimmung der Ladungstransferraten validiert, als auch der in der Literatur^{I,II} vorgeschlagene *superexchange*-Tunnelmechanismus für aliphatische Brücken untermauert werden.

Bei der Untersuchung von Ferrocenthiolen mit chemisch unterschiedlichen, aber gleich langen Brücken wurde festgestellt, dass die Ladungstransferrate k_{et} der Moleküle stark von der Größe des HOMO-LUMO-Abstandes der Brücke abhängig ist (Abbildung I).



Abbildung I: Ladungstransferraten durch Ferrocenthiole mit gleich langen, aber chemisch unterschiedlichen Spacern

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Anwendung der dargestellten Ferrocenthiole als SAMs in einem Mikrofluidik-System zum verlustfreien Transport kleinster Flüssigkeitsmengen untersucht. Das Transportprinzip beruht auf der reversiblen Änderung der Benetzungseigenschaften von SAMs aus Ferrocen-terminierten Thiolen bei der elektrochemischen Reduktion bzw. Oxidation (Abbildung II).



Abbildung II: Gezielte, reversible Änderung der Benetzungseigenschaften von SAM-bedeckten Oberflächen über Potenzialänderungen

Dazu wurden an unstrukturierten Goldsubstraten systematische Untersuchungen der Parameter durchgeführt, die zu einer Optimierung der Schalteigenschaften der SAMs führen. Neben der Größe der potenzialinduzierten Kontaktwinkeländerung der Elektrolytlösung werden Schalteigenschaften von SAMs in dieser Arbeit durch die Reversibilität des Schaltprozesses und die absoluten Werte der Kontaktwinkel (KW) des Elektrolyten bewertet.

Es wurde eine starke Abhängigkeit der Schalteigenschaften der SAMs festgestellt von:

- 1.) der Art des verwendeten Ferrocenthiols: aliphatische Thiole sind besser geeignet als aromatische Thiole
- 2.) der zum Schalten angelegten Spannung: \pm 200 mV sind optimal
- 3.) dem Mischungsverhältnis der Thiole im gemischten SAM: ein Anteil von 17% 50% Ferrocenthiol im gemischten SAM führt zu den besten Schalteigenschaften
- 4.) der Rauigkeit des Goldsubstrates: glatte Goldsubstrate führen zu geringerer Kontakwinkelhysterese

Die anderen untersuchten Parameter (Lösungsmittel der Thiollösung, Einlegzeit der Substrate in die Thiollösung und verwendete Elektrolytlösung) hatten eine untergeordnete Bedeutung für das Schaltverhalten des SAMs.

Durch die in dieser Arbeit durchgeführte systematische Studie der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Schalteigenschaften von Ferrocenthiol-SAMs konnte das Schaltverhalten dieser SAMs, verglichen mit Literaturwerten^{III,IV}, stark verbessert werden (Abbildung III).



Abbildung III: Vergleich der Schalteigenschaften eines in dieser Arbeit dargestellten gemischten SAMs aus FcC₈H₁₆SH/C₇H₁₅SH (1:1), mit zwei Literaturwerten.

- [III] N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 10, **1994**, 1493-1497.
- [IV] J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, 10, **1994**, 4380-4387.

[[]I] J. J. Sumner, K. Weber, L. A. Hocket, S. E. Creager, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 7449-7454.

[[]II] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, 2004-2013.

7 Summary

In this thesis, different thiols with various electrochemical active groups have been synthesized. Self-assembled monolayers (SAMs) of these molecules on gold were used to investigate the charge transfer mechanism through organic molecules. In addition, these monolayers were optimized for the directed transport of liquids in a microfluidic device.

Exclusively thiols with ferrocene as electrochemical active group were appropriate for the investigation of the charge transfer mecahnism by impedance spectroscopy. By the determination of the charge transfer rates of α -ferrocenylalkane- ω -thiols with different chain length both the validation of the applied measurement method in this thesis and the affirmation of the superexchange tunneling mechanism for aliphatic spacers proposed in literature^{I,II} could be achieved.

During the investigation of ferrocenethiols with chemically different spacers of equal length, a dependence of the charge transfer rate of the molecules on the size of the HOMO-LUMO gap of the spacer was found (Figure I).



Figure I: Charge transfer rates through ferrocenethiols with equally long, but chemically inequivalent spacers and the size of the HOMO-LUMO gap

In the second part of this thesis, the application of the synthesized ferrocenethiols as SAMs for the fluid transport in a microfluidic device was investigated. The transport principle was based on the reversible change of the wettability of ferroceneterminated SAMs through electrochemical reduction or oxidation (Figure II).



Figure II: Directed, reversible switching of the wettability of SAM covered surfaces by electrochemical oxidation and reduction

A systematic study of the parameter leading to an optimized switching performance of the SAMs was conducted on unstructured gold substrates. The quality of the switching abilities was defined by the magnitude of the change in contact angle upon oxidation/reduction of the ferrocene moiety, the reversibility of this switching process, and the absolute values of the contact angles (CA).

The switching performance of the SAMs is strongly dependent on:

- 1.) the spacer of the ferrocenethiol: aliphatic thiols are better suited than aromatic thiols
- 2.) the applied voltage for oxidation/reduction: \pm 200 mV are optimal
- 3.) the mixing ratio between the thiols in the mixed SAM: a fraction of the ferrocene thiol, between 17% and 50%, lead to the best switching performances
- 4.) the roughness of the gold substrate: the contact angle hysteresis was minimal at smooth surfaces

The other investigated parameters (solvent of the thiol solution, incubation time of the substrates in the thiol solution and used electrolyte solution) were found to have less influence on the switching performances of the SAMs.

Through the systematic study of the influence of different parameters on the switching performances of ferrocene thiol SAMs, it was shown that switching

performances of ferrocene-terminated SAMs could be greatly improved in comparison to previously published systems (Figure III). III,IV



Figure III: Comparison of the switching abilities of a FcC₈H₁₆SH/C₇H₁₅SH (1:1)-SAM measured in this thesis with two literature systems

- [III] N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 10, **1994**, 1493-1497.
- [IV] J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, 10, **1994**, 4380-4387.

[[]I] J. J. Sumner, K. Weber, L. A. Hocket, S. E. Creager, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 7449-7454.

[[]II] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, 2004-2013.

8 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen in dieser Arbeit wurden, soweit es in der Vorschrift nicht erwähnt wird, unter Verwendung der Schlenktechnik mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit als abs. bezeichneten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Erhitzen über den jeweiligen Trocknungsmitteln getrocknet. Während des Trocknungsvorganges wurden diese Lösungsmittel mit Stickstoff gesättigt. Es wurden folgende Trocknungsmittel verwendet:

Natrium-Kalium-Legierung	:	DME, THF
Na	:	Toluol
Magnesiumethanolat	:	EtOH
CaH ₂	:	MC, DMAA, DMF
NaH, destillieren, dann P ₄ O ₁₀	:	Acetonitril

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographischen Reinigungen wurden in den meisten Vorschriften nicht mit einem konstanten Laufmittelgemisch durchgeführt, sondern das Mischungsverhältnis der verwendeten Laufmittel wurde mit einem Gradienten geändert. Dabei wurde nach jeweils einem Säulenvolumen der Anteil des polareren Laufmittels verdoppelt. In den Vorschriften im experimentellen Teil wird nur das Mischungsverhältnis der Lösungsmittel zu Beginn der Säulenchromatographie, mit dem Hinweis, dass ein Gradient verwendet wurde, angegeben.

Dünnschichtchromatographie

Für thiolhaltige Produkte wurde 5,5'-Dithio-*bis*-(2-nitrobenzoesäure) als Färbereagenz zur Identifikation von thiolhaltigen Spots auf dem DC (Dünnschichtchromatogramm) verwendet. Dazu wurde die DC-Folie kurz in eine Lösung von 5,5'-Dithio*bis*-(2-nitrobenzoesäure) in Aceton und anschließend in NH₃-Dämpfe gehalten. Dabei trat bei thiolhaltigen Spots auf dem DC eine gelbe Farbe auf. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Abbildung 94 dargestellt. Die gelbe Farbe der thiolhaltigen Spots auf dem DC rührt von der polarisierten chinoiden Form des Thiolates her.



Abbildung 94: Mechanismus des Thiol-Nachweisreagenzes

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi ohne Korrektur bestimmt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektralphotometer PE1720 der Firma Perkin Elmer jeweils im Wellenzahl-Bereich 4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem 200 MHz-Multikern-NMR-Spektrometer Gemini 200 BB der Firma Varian mittels Puls-Fourier-Transform Technik bei Raumtemperatur mit TMS als internem Standard aufgenommen.

AA'BB'-Spektren, die bei vielen para-substituierten Oligophenylen auftreten, werden in dieser Arbeit als dd-Spektren ausgewertet, wobei nur die größere Kopplungskonstante angegeben wird.

Ellipsometrie/Kontaktwinkelmessungen

Ellipsometrie- und Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem Multiskop der Firma Optrel durchgeführt.

Cyclovoltammetrie/Impedanzspektroskopie

Für die Cyclovoltammetrie und die Impedanzspektroskopie wurden der Frequency Response Detector Modell 1025 von Princeton Applied Research und der Potentiostat/Galvanostat Modell 283 von Princeton Applied Research in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Lambert (Universität Würzburg) verwendet.

Der Golddraht für die Goldball-Elektrode wurde von der Firma Alfa Aesar (0.1mm, Premion®, 99.998%) gekauft.

Darstellung einer Palladium-Kolloidlösung¹⁹⁴

400 mg (1.8 mmol) Palladiumacetat und 270 mg (0.49 mmol) Tetraoctylammoniumbromid wurden in 20 ml THF und 2.5 ml EtOH suspendiert und über Nacht unter Rückfluss gerührt.

8.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Umsetzung von @Bromcarbonsäuren in @Bromcarbonsäurechloride

1 mol ω-Bromcarbonsäure wurde in 3 mol Thionylchlorid gelöst und mit einigen Tropfen DMF versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

AAV 2: Friedel-Crafts Acylierung von Ferrocen mit ω-Bromcarbonsäurechloriden

1 mol ω -Bromcarbonsäurechlorid wurde bei 0 °C in abs. MC (2.5 l pro mol ω -Bromcarbonsäurechlorid) mit 1 mol AlCl₃ versetzt. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1 mol Ferrocen in abs. MC (1.5 l pro mol Ferrocen) gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wurde dreimal mit H₂O gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit K₂CO₃ alkalisch gemacht, mit 3 mol NaBH₄ versetzt und anschließend dreimal mit MC extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 10:1) gereinigt.

AAV 3: Reduktion von ω -Ferrocenyl-1-bromalkanonen zu ω -Ferrocenyl-1-bromalkanen⁵⁰

Zu einer Lösung von 1 mol ω-Ferrocenyl-1-bromalkan in abs. THF (2.5 I pro mol ω-Ferrocenyl-1-bromalkan) wurden 5 mol NaBH₄ gegeben. Zu dieser Reaktionslösung wurden langsam 6 mol BF₃*Et₂O getropft. Diese Lösung wurde 1 h bei 50 °C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig unter Eisbadkühlung mit H₂O hydrolysiert (starke Gas- und Wärmeentwicklung). Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt.

AAV 4: Thioacetylierung von substituierten ω-Ferrocenyl-1-bromalkanen

Eine Lösung von 1 mol ω -Ferrocenyl-1-bromalkan in abs. DMF (3.5 l pro mol) wurde zu einer Lösung aus 2 mol Kalium-*tert*-butanolat und 4 mol Thioessigsäure in DMF (0.9 l pro mol Kalium-*tert*-butanolat) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die überschüssige Thioessigsäure wurde anschließend im Vakuum entfernt und die Reaktionslösung wurde auf H₂O gegossen. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit H₂O gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel der organischen Phasen entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 10:1) gereinigt.

AAV 5: Entschützung von 1-Ferrocenylalkan-ω-thioacetaten zu 1-Ferrocenylalkan-ω-thiolen

Eine Lösung von 1 mol 1-Ferrocenylalkan-ω-thioacetat in abs. EtOH (1 I pro mol 1-Ferrocenylalkan-ω-thioacetat) wurde dreimal entgast und mit Stickstoff gespült. Zu dieser Lösung wurden 2 mol KOH gegeben und die Reaktionslösung wurde wieder dreimal entgast und mit Stickstoff gespült. Die Lösung wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde mit verdünnter HCI angesäuert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Der Feststoff wurde mit MC und H₂O aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit H₂O gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 10:1) gereinigt.

AAV 6: Umsetzung eines Arylhalogenids zum Arylthioether

1 mol Arylhalogenid und 1.1 mol Natriumalkanthiolat wurden in abs. DMF (70 l pro mol Arylhalogenid) gelöst und 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung auf H₂O gegossen und das Produkt wurde mehrfach mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit H₂O gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel der organischen Phasen entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit heißem CH/CHCl₃ (Gradient ab 50:1) gereinigt.

Natriumalkanthiolate wurde nach folgender Vorschrift dargestellt:195

1 mol Alkanthiol wurden in abs. THF (0.5 I pro mol Alkanthiol) gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam 1 mol Na in kleinen Stücken zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 h bei Raumtemperatur gerührt.

Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit insgesamt 2 I abs. THF gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet.

AAV 7: Entschützung von Arylthioethern zu Arylthiolen

1 mol Arylthioether in abs. THF (15 I pro mol Arylthioether) wurden zu einer Lösung aus 4 mol Na in frisch einkondensiertem NH₃ (15 I pro mol Arylthioether) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 min bei -70 °C gerührt. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei das NH₃ entwich.

Die entstandene Suspension wurde mit 1 N HCI hydrolysiert und angesäuert und das Produkt wurde mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit stark verdünnter HCI gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch mit heißem CH/CHCI₃ (Gradient ab 50:1) gereinigt.

AAV 8: Suzuki-Kupplung eines Arylhalogenids mit Arylboronsäureanhydrid

1 mol Arylhalogenid, 1.1 mol Arylboronsäureanhydrid, 1.5 mol K₃PO₄ und 0.05 mol Pd(PPh₃)₄ wurden in abs. DME (5.5 I pro mol Arylhalogenid) suspendiert und 12 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/EE (Gradient ab 9:1) gereinigt.

AAV 9: Negishi-Kupplung eines Metallocens mit einem Arylhalogenid

2 mol Metallocen wurden in abs. THF gelöst (6 I pro mol Metallocen). Zu dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur 1 mol *t*-BuLi (1.5 mol/l Lösung in Pentan) getropft. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 1.1 mol ZnCl₂*1.5 THF zu der Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach zu einer Lösung aus 0.75 mol Arylhalogenid und 0.05 mol Pd(PPh3)4 in abs. THF (10 I pro mol Arylhalogenid) getropft. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf gesättigte NH₄Cl-Lösung (gleiches Volumen wie organische Phase) gegossen. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mehrmals mit MC extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit heißem CH/CHCl₃ (Gradient ab 10:1) gereinigt.

Das für die Negishi-Kupplung verwendete Zinkchlorid-THF-Addukt wurde nach folgender Vorschrift dargestellt:¹⁹⁶

100 g (733 mmol) ZnCl₂ wurden in 150 ml Thionylchlorid suspendiert und 15 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Thionylchlorid abdestilliert und das ZnCl₂ wurde am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das ZnCl₂ wurde in 400 ml abs. THF suspendiert und 12 h gerührt. Die leicht trübe Reaktionslösung wurde filtriert und aus dem Filtrat wurde ZnCl₂*1.5 THF bei -20 °C auskristallisiert. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	quant.
Aussehen	farbloser Feststoff
Summenformel	$C_6H_{12}O_{1.5}ZnCl_2$
Molgewicht	252.4 g/mol

AAV 10: Chlorsulfonierung von Oligophenylen⁶⁰

1 mol Oligophenyl wurden in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (26 I pro mol Oligophenyl) gelöst und bei 0 °C langsam zu 13 mol Chlorsulfonsäure getropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Die Suspension wurde mehrmals mit H₂O und anschließend mit gesättigter K₂CO₃-Lösung gewaschen. Danach wurde die organische Phase solange mit H₂O gewaschen, bis der pH neutral war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus 1,1,2,2-Tetra-

chlorethan umkristallisiert.

Aktivierung von Zinkpulver

Zinkpulver wurde zur Aktivierung 5 min in verdünnter HCI (ca. 1 mol/l) suspendiert. Anschließend wurde das Zinkpulver abfiltriert und mit H₂O gewaschen.

8.2 Synthesen

Darstellung von 1-Ferrocenyl-8-octen

9.30 g (50.0 mmol) Ferrocen wurden in 25 ml abs. THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurden 34.4 ml einer *t*-BuLi-Lösung (1.7 mol/l in Pentan; 58.5 mmol *t*-BuLi) zugetropft. Aus der klaren, roten Lösung fiel während der Zugabe ein oranger Feststoff aus. Die Suspension wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei -15 °C mit 60 ml abs. Hexan zur Fällung des Produktes versetzt. Der orange Feststoff wurde unter Stickstoff filtriert und so lange mit abs. Hexan gewaschen bis das Filtrat nahezu farblos war. Das entstandene Ferrocenyllithium wurde ohne Charakterisierung weiter eingesetzt.

1.63 g (5.99 mmol) Ferrocenyllithium wurden in 25 ml abs THF gelöst. Zu der roten Lösung wurden bei -80 °C 1.26 g (6.59 mmol) 1-Brom-8-octen in 10 ml abs. THF getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 25:1) als Laufmittel gereinigt. Da keine vollständige Abtrennung der Edukte bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte, wurden die Edukte über eine Kugelrohrdestillation vom Produkt abgetrennt.

Die Reaktion wurde auch mit *in-situ* dargestelltem Ferrocenyllithium durchgeführt. Diese Umsetzung ergab eine vergleichbare Ausbeute.

Ausbeute	1.22 g (4.12 mmol): 69%
Aussehen	orange/braune Flüssigkeit
Summenformel	C ₁₈ H ₂₅ Fe
Molgewicht	296.9 g/mol
R _f -Wert	0.44 (MC/Hex 1:9)



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 5.71-5.91 (1H, ddt, -CH₂-CH=CH₂, ${}^{3}J_{1E-2}$ = 17 Hz, ${}^{3}J_{1Z-2}$ = 10 Hz, ${}^{3}J_{2-3}$ = 7 Hz), 4.94-5.04 (1H, md, -CH=CH₂, H-1E), 4.91-4.94 (1H, md, -CH=CH₂, H-1Z), 4.08 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 4.03 (2H, breites s, subst. Cp-Ring), 4.00 (2H, breites s)

(1)

s, subst. Cp-Ring), 2.30 (2H, dt, -CH₂-CH=CH₂, J_t =7 Hz, J_d = 3 Hz), 1.32-1.48 (8H, m, Alkylkette).

Versuchte Darstellung von 1-Ferrocenyloctan-8-thioacetat (2)

0.35 g (1.2 mmol) 1-Ferrocenyl-8-octen wurden in 15 ml abs. THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.4 ml (6 mmol) AcSH gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Wasserkühlung 1 d mit einer 25-Watt UV-Lampe beleuchtet. Ein DC ergab jedoch, dass keine Umsetzung stattgefunden hat.

Eine neu angesetzte Reaktionslösung aus 2.98 g (10.1 mmol) 1-Ferrocenyl-8-octen in 15 ml abs. THF wurde mit 3.2 ml (45 mmol) AcSH versetzt und 3 d mit einer 150 Watt UV-Lampe belichtet. Auch bei dieser Reaktion konnte ausschließlich Edukt zurückgewonnen werden.

Darstellung von 11-Bromundecansäurechlorid

26.6 g (100 mmol) 11-Bromundecansäure wurden mit 22.0 ml (303 mmol) Thionylchlorid nach AAV 1 umgesetzt.

Ausbeute	"quant."
Aussehen	farblose Flüssigkeit
Summenformel	C ₁₁ H ₂₀ BrOCI
Molgewicht	283.4 g/mol

Darstellung von 1-Ferrocenyl-1-oxo-11-bromundecan

Das in der vorigen Vorschrift dargestellte 11-Bromundecansäurechlorid wurde mit 18.6 g (83.6 mmol) Ferrocen nach AAV 2 umgesetzt.

Ausbeute	36.2 g (83.6 mmol): 84%
Aussehen	brauner Feststoff
Summenformel	C ₂₁ H ₂₉ FeBrO
Molgewicht	432.8 g/mol
R _f -Wert	0.32 (MC/Hex (1:1))



Br—(CH₂)₁₀ Cl

(3)

(4)

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.78 (2H, t, H-2', H-5', subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'}= 2$ Hz), 4.48 (2H, t, H-3', H-4', subst. Cp-Ring), 4.19 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.40 (2H, t, BrCH₂, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.69 (2H, t, -COCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.31-1.88 (16H, m, Alkylkette).

Darstellung von 1-Ferrocenyl-11-bromundecan

36.2 g (83.5 mmol) 1-Ferrocenyl-1-oxo-11-bromundecan wurden nach AAV 3 umgesetzt. Die Reduktion ist laut DC und NMR, vermutlich aufgrund zu inaktivem NaBH₄, nicht vollständig abgelaufen. Alle folgenden Produkte sind mit einem großen Anteil der nicht reduzierten analogen 1-Ketoverbindung verunreinigt. Die weiteren Reaktionen wurden ohne weitere Reinigung durchgeführt.

"Rohausbeute" 35.4 g (Produktgemisch)

Aussehen	brauner Feststoff
Summenformel	$C_{21}H_{31}FeBr$
Molgewicht	418.8 g/mol



"Nebenprodukt" 1-Ferrocenyl-1-oxo-11-bromundecan

Aussehen	brauner Feststoff
Summenformel	C ₂₁ H ₂₉ FeBrO
Molgewicht	432.8 g/mol
R _f -Wert	0.32 (PE/MC (1:1))



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.78 (2H, t, H-2', H-5', subst. Cp-Ring {Nebenprodukt}, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.48 (2H, t, H-3', H-4', subst. Cp-Ring {Nebenprodukt}), 4.19 (5H, s, unsubst. Cp-Ring {Nebenprodukt}), 4,09 (5H, s, unsubst. Cp-Ring {Produkt}), 4.04 (4H, s, subst. Cp-Ring {Produkt}), 3.40 (2H, t, BrCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.69 (2H, t, -COCH₂- {Nebenprodukt}, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.31 (2H, t, Fc-CH₂- {Produkt}, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.31-1.88 (16H, m, Alkylkette).

(5')

Darstellung von 1-Ferrocenylundecyl-11-thioacetat

35.3 g des vorigen Rohproduktes 5[•] wurden - anders als in AAV 4 angegeben - mit 17.9 g (218 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 4.2 ml (59 mmol) AcSH umgesetzt.

Das Produkt war auch nach einer säulenchromatographischen Reinigung mit PE/EE (Gradient ab 99:1) als Laufmittel laut NMR-Analyse noch mit der 1-Ketoverbindung verunreinigt. Da aber sowohl eine Umkristallisation aus EtOH als auch eine Reinigung durch Kugelrohrdestillation keine Abtrennung des Nebenproduktes zur Folge hatte, wurde das Produkt verunreinigt weiter umgesetzt. Bei der versuchten Reinigung durch Kugelrohrdestillation konnte der eingesetzte Teil des Rohproduktes in Folge einer Zersetzung nicht zurückgewonnen werden.

"Rohausbeute" 14.2 g (Produktgemisch)

Aussehen	brauner Feststoff
Summenformel	C ₂₃ H ₃₄ FeSO
Molgewicht	413.9 g/mol



Nebenprodukt 1-Ferrocenyl-1-oxo-undecan-11-thioacetat

Aussehen	brauner Feststoff
Summenformel	$C_{23}H_{32}FeSO_2$
Molgewicht	427.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.78 (2H, t, H-2', H-5', subst. Cp-Ring {Nebenprodukt}, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.49 (2H, t, H-3', H-4', subst. Cp-Ring {Nebenprodukt}), 4.19 (5H, s, unsubst. Cp-Ring {Nebenprodukt}), 4.09 (5H, s, unsubst. Cp-Ring {Produkt}), 4.04 (4H, s, subst. Cp-Ring {Produkt}), 2,86 (2H, t, AcSCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.69 (2H, t, -COCH₂- {Nebenprodukt}, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.32 (5H, m, -S-CO-CH₃, Fc-CH₂- {Produkt}), 1.31-1.88 (16H, m, Alkylkette).

(6')

Darstellung von 1-Ferrocenylundecan-11-thiol

12.1 g des vorigen Produktgemisches wurden mit 3.00 g (53.5 mmol) KOH nach AAV 5 umgesetzt. Die Mischung der beiden Thiole wurde säulenchromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 99:1) als Laufmittel getrennt. Die beiden Thiole wurden jeweils aus abs. Hexan umkristallisiert.

Ausbeute	470 mg (1.26 mmol)
Aussehen	gelber Feststoff
Schmelzpunkt	34 °C - 35 °C
Summenformel	$C_{21}H_{32}FeS$
Molgewicht	371.9 g/mol
R _f -Wert	0.43 (MC/Hex 1:1)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.09 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 4.04 (4H, s, subst. Cp-Ring), 2.54 (1H, t, -SH, ³J = 7 Hz), 2.50 (2H, t, -CH₂SH, ³J = 7 Hz), 2.22-2-31 (2H, m, Fc-CH₂-, ³J = 7 Hz), 1.31-1.61 (18H, m, Alkylkette).

¹³C-NMR (50 MHz; CDCI₃; TMS)

δ [ppm] = 89.48 (C-1, subst. Cp-Ring), 68.38 (C-1', C-2', C-3', C-4', C-5', unsubst. Cp-Ring), 67.98 (C-3, C-4, subst. Cp-Ring), 66.90 (C-2, C-5, subst. Cp-Ring), 39.16 (Fc-**C**H₂-), 34.01 (-CH₂-**C**H₂-SH), 31.10 (Fc-CH₂-**C**H₂-), 29.62, 29.56, 29.48, 29.19, 29.04, 28.51, 28.35, 24.64 (8 Kohlenstoff-Atome der Alkylkette).

IR (KBr)

 $\widetilde{\mathcal{V}}$ [cm⁻¹] = 3092 (v_{C-H (aromatisch)}), 2925 (v_{C-H (aliphatisch)}), 2851 (v_{C-H (aliphatisch)}), 1468 (v_{C-C} (aromatisch)), 1366 ($\delta_{C-H (aliphatisch)}$), 816 ($\delta_{C-H (aromatisch)}$).

Elementaranalyse [%]

	С	н	S	Fe
Berechnet:	67.73	8.66	8.61	15.00
Gefunden:	67.47	9.29	8.43	14.96

(7)

Nebenprodukt 1-Ferrocenyl-1-oxo-undecan-11-thiol

Ausbeute	5.50 g (14.3 mmol)
Aussehen	hellbrauner Feststoff
Schmelzpunkt	55 °C - 56 °C
Summenformel	$C_{21}H_{30}FeSO$
Molgewicht	385.9 g/mol
R _f -Wert	0.18 (MC/Hex 1:1)



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 4.78 (2H, t, H-2', H-5', subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'}= 2$ Hz), 4.49 (2H, t, H-3', H-4', subst. Cp-Ring), 4.20 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 2.65-2.70 (3H, m, -COCH₂-, -SH), 2.54 (2H, t, -CH₂SH, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.40-1.88 (16H, m, Alkylkette).

¹³C-NMR (50 MHz; CDCI₃; TMS)

δ [ppm] = 204.86 (Fc-**C**O-CH₂-), 76.63 (C-1, subst. Cp-Ring), 72.35 (C-3, C-4, subst. Cp-Ring), 69.98 (C-1', C-2', C-3', C-4', C-5', unsubst. Cp-Ring), 69.58 (C-2, C-5, subst. Cp-Ring), 40.03 (Fc-CO-**C**H₂-), 34.32 (-CH₂-**C**H₂-SH), 29.82, 29.76, 29.33, 28.64, 24.91 (8 Kohlenstoff-Atome der Alkylkette).

IR (KBr)

 $\widetilde{\mathcal{V}}$ [cm⁻¹] = 3095 (v_{C-H (aromatisch)}), 2917 (v_{C-H (aliphatisch)}), 2851 (v_{C-H (aliphatisch)}), 1661 (v_{C=O}), 1472 (v_{C-C (aromatisch)}), 1378 ($\delta_{C-H (aliphatisch)}$), 820 ($\delta_{C-H (aromatisch)}$).

Elementaranalyse [%]

	С	н	S	Fe
Berechnet:	65.28	7.83	8.30	14.45
Gefunden:	64.84	8.20	8.37	14.26

Darstellung von 8-Bromoctansäurechlorid

(9)

4.99 g (22.4 mmol) 8-Bromoctansäure wurden mit 56 ml (770 mmol) Thionylchlorid nach AAV 1 umgesetzt.

(8)

Ausbeute	"quant."	
Aussehen	farblose Flüssigkeit	
Summenformel	C ₈ H ₁₄ BrOCI	
Molgewicht	241.4 g/mol	



Darstellung von 1-Ferrocenyl-1-oxo-8-bromoctan

Das in der vorigen Vorschrift dargestellte 8-Bromoctansäurechlorid wurde mit 4.16 g (22.4 mmol) Ferrocen nach AAV 2 umgesetzt.

Ausbeute	7.55 g (19.3 mmol): 86%	
Aussehen	brauner Feststoff	
Summenformel	C ₁₈ H ₂₃ FeBrO	
Molgewicht	390.8 g/mol	
R _f -Wert	0.32 (MC/Hex 1:1)	



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.78 (2H, t, H-2', H-5', subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'}= 2$ Hz), 4.49 (2H, t, H-3', H-4', subst. Cp-Ring), 4.20 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.42 (2H, t, BrCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.70 (2H, t, -COCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.40-1.88 (10H, m, Alkylkette).

Darstellung von 1-Ferrocenyl-8-bromoctan

7.55 g (19.3 mmol) 1-Ferrocenyl-1-oxo-8-bromoctan wurden nach AAV 3 umgesetzt. Die Ausbeute über 100% lässt sich durch unvollständige Trocknung des Produktes erklären.

Ausbeute	7.56 g (20.1 mmol): " 104% "
Aussehen	brauner Feststoff
Summenformel	C ₁₈ H ₂₅ FeBr
Molgewicht	376.8 g/mol

Fe Br— (H ₂ C) ₇

(10)

(11)

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.09 (5H, s,unsubst. Cp-Ring), 4.04 (4H, s, subst. Cp-Ring), 3.41 (2H, t, BrCH₂-, ³*J* = 7 Hz), 2.31 (2H, t, Fc-CH₂-, ³*J* = 7 Hz), 1.31-1.89 (12H, m, Alkylkette).

Darstellung von 1-Ferrocenyloctan-8-thioacetat

6.87 g (18.2 mmol) 1-Ferrocenyl-8-bromoctan wurden mit 4.22 g (37.2 mmol) Kalium*tert*-butanolat und 4.8 ml (67 mmol) AcSH nach AAV 4 umgesetzt.

Ausbeute	4.25 g (11.4 mmol): 63%	
Aussehen	brauner Feststoff	
Summenformel	C ₂₀ H ₂₈ FeSO	
Molgewicht	371.9 g/mol	
R _f -Wert	0.33 (MC/Hex 1:1)	



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.08 (5H, s,unsubst. Cp-Ring), 4.02-4.03 (4H, m, subst. Cp-Ring), 2.86 (2H, t, AcS-CH₂-, ³J = 7 Hz), 2.28-2.34 (5H, m, Fc-CH₂-, -S-CO-CH₃), 1.31-1.89 (12H, m, Alkylkette).

Darstellung von 1-Ferrocenyloctan-8-thiol

(13)

(12)

4.25 g (11.4 mmol) 1-Ferrocenyloctan-8-thioacetat mit 1.24 g (22.1 mmol) KOH nach AAV 5 umgesetzt.

Ausbeute	3.42 g (10.9 mmol): 95%	
Aussehen	brauner Feststoff	
Schmelzpunkt	36 °C	
Summenformel	C ₁₈ H ₂₆ FeS	
Molgewicht	329.9 g/mol	
R _f -Wert	0.42 (MC/Hex 1:1)	



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.08 (5H, s,unsubst. Cp-Ring), 4.04 (4H, s, subst. Cp-Ring), 2.65 (1H, t, -**SH**, ³*J* = 7 Hz), 2.54 (2H, t, C**H**₂-SH, ³*J* = 7 Hz), 2.31 (2H, t, Fc-C**H**₂, ³J = 8 Hz), 1.31-1.61 (12H, m, Alkylkette).

13 C-NMR (50 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 89.74 (C-1, subst. Cp-Ring), 68.71 (C-1', C-2', C-3', C-4', C-5', unsubst. Cp-Ring), 68.30 (C-3, C-4, subst. Cp-Ring), 67.25 (C-2, C-5, subst. Cp-Ring), 39.80 (Fc-**C**H₂-), 34.32 (-CH₂-**C**H₂-SH), 31.39 (Fc-CH₂-**C**H₂-), 29.85, 29.68, 29.33, 28.66, 24.95 (Kohlenstoff-Atome der Alkylkette).

IR (KBr)

 $\widetilde{\mathcal{V}}$ [cm⁻¹] = 3086 (v_{C-H (aromatisch)}), 2927 (v_{C-H (aliphatisch)}), 2853 (v_{C-H (aliphatisch)}), 1465 (v_{C-C (aromatisch)}), 817 ($\delta_{C-H (aromatisch)}$).

Elementaranalyse [%]

	С	н	S	Fe
Berechnet:	65.45	7.93	9.71	16.91
Gefunden:	65.34	8.78	9.62	16.62

Darstellung von 1-Ruthenocenyl-1-oxo-11-bromundecan (14')

Zu einer Lösung aus 8.02 g (34.7 mmol) Ruthenocen in 240 ml abs. THF wurden bei Raumtemperatur 23.5 ml einer *t*-BuLi-Lösung (15% in Pentan, 34.7 mmol *t*-BuLi) getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -40 °C gekühlt. Diese Lösung wurde zu einer - auf -100 °C gekühlten - Lösung aus 9.82 g (34.6 mmol) 11-Bromundecansäurechlorid in 40 ml abs. THF getropft. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde mit MC aufgenommen und dreimal mit H₂O gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der organischen Phase wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit warmem CH/CHCl₃ (Gradient ab 9:1) gereinigt. "Ausbeute" 3.50 g (7.56 mmol): 22%

(Laut NMR-Spektrum ist das Produkt zu ca. 30% mit 1-Ruthenocenyl-1-oxo-11chlorundecan verunreinigt)

 Aussehen
 braun/gelber Feststoff

 Summenformel
 C₂₁H₂₉RuBrO

 Molgewicht
 478.44 g/mol

 R_r-Wert
 0.55 (PE/MC (1:1))



Nebenprodukt: 1-Ruthenocenyl-1-oxo-11-chlorundecan

Aussehen	braun/gelber Feststoff	
Summenformel	C ₂₁ H ₂₉ RuClO	
Molgewicht	433.99 g/mol	
R _f -Wert	0.55 (PE/MC (1:1))	



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 5.10 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz.), 4.77 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.58 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.53 (2H, t, -CH₂-Cl {Nebenprodukt}, ${}^{3}J = 7$ Hz), 3.41 (2H, t, -CH₂-Br, ${}^{3}J = 7$ Hz), 2.56 (2H, t, -CH₂-CO-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.20-1.40 (16H, m, Alkylkette).

MS(EI)

m/z = 480 (50%, Molekülpeak [Bromid]), 434 (20%, Molekülpeak [Chlorid]), 398 (12%, Molekülpeak - Br bzw. -Cl [Bromid, Chlorid]), 274 (100%), 258 (58%, Rc-CO), 231 (70%, Rc).

Darstellung von 1-Ruthenocenyl-11-bromundecan (15')

3.50 g (7.56 mmol) der Mischung aus 1-Ruthenocenyl-11-bromundecan und der entsprechenden Chlorverbindung wurden nach AAV 3 umgesetzt.

"Ausbeute"2.66 g (5.90 mmol): 78%(Laut NMR-Spektrum ist das Produkt zu ca. 30% mit 1-Ruthenocenyl-11-
chlorundecan verureinigt)Aussehengelber, kristalliner FeststoffSummenformel $C_{21}H_{31}RuBr$ Molgewicht464.45 g/molRr-Wert0.38 (MC, auf Alox)

Nebenprodukt: 1-Ruthenocenyl-11-chlorundecan

Aussehen	gelber, kristalliner Feststoff	
Summenformel	$C_{21}H_{31}RuCl$	
Molgewicht	420.00 g/mol	
R _f -Wert	0.38 (MC, auf Alox)	



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.50 (7H, m, 2H von subst. Cp-Ring und 5H von unsubst. Cp-Ring), 4.43 (2H, t, subst. Cp-Ring, ³*J* = 7 Hz), 3.53 (2H, t, -CH₂-Cl {Nebenprodukt}, ³*J* = 7 Hz), 3.41 (2H, t, -CH₂-Br, ³*J* = 7 Hz), 2.17 (2H, t, -CH₂-Rc, ³*J* = 8 Hz), 1.20-1.45 (18H, m, Alkylkette).

Versuchte Darstellung von 1-Ruthenocenylundecan-11-thioacetat (16)

2.66 g (5.90 mmol) der Mischung aus 1-Ruthenocenyl-11-bromundecan und der entsprechenden Chlorverbindung wurden nach AAV 4 umgesetzt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Hex/MC (Gradient ab 9:1) auf Alox gereingt. Während der Chromatographie veränderte sich die Farbe des Produktes auf der Säule. Da kein Produkt isoliert werden konnte, trat während der Reinigung wahrscheinlich eine Zersetzung des Produktes auf.

Versuchte Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-isobuttersäurethioester (17)

320 mg (1.51 mmol) 4-Ferrocenboronsäureanhydrid wurden mit 500 mg (1.37 mmol) 2-Methoxy-2-methyl-thiopropionsäure-(4'-brom-biphenyl-4-yl)-ester nach AAV 8 umgesetzt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

Versuchte Darstellung von 4-Brom-4⁻-ferrocenylbiphenyl (I) (18)

492 mg (2.32 mmol) Ferrocenboronsäureanhydrid wurden mit 673 mg (2.16 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl nach AAV 8 umgesetzt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

Versuchte Darstellung von 4-Brom-4⁻-ferrocenylbiphenyl (II) (18)

522 mg (2.47 mmol) Ferrocenboronsäureanhydrid, 769 mg (2.47 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl, 1.31 g (6.16 mmol) K_3PO_4 und 162 mg (0.14 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ wurden in 70 ml abs. Toluol suspendiert und 12 h unter Rückfluss gerührt.

Nachdem ein DC gezeigt hat, dass nahezu keine Umsetzung stattgefunden hat, wurde die Reaktionslösung weitere 4 d unter Rückfluss gerührt. Da auch nach dieser Zeit keine Umsetzung stattgefunden hat, wurde die Reaktion abgebrochen.

(19)

Darstellung von 4,4'-Diiodbiphenyl

Eine Mischung aus 30.9 g (200 mmol) Biphenyl, 51.0 g (201 mmol) lod, 100 ml Eisessig und 40 ml CCl₄ wurden bei 90 °C innerhalb 1 h zu einer Mischung aus 45 ml (810 mmol) konzentrierter H₂SO₄ und 12 ml (170 mmol) 65%iger HNO₃ getropft. Dabei bildeten sich braune Dämpfe. Nach 1 h Rühren wurden weitere 7.0 ml (99 mmol) 65%ige HNO₃ langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung weitere 25 min gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung unter ständigem Rühren auf Eiswasser gegossen. Dabei fiel ein violetter Niederschlag aus der rotbraunen Lösung aus. Es wurde so viel Na₂SO₃ zu der Suspension gegeben, bis die Lösung gelb wurde und der Niederschlag sich weitgehend entfärbt hatte.

Das CCl₄ wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die Suspension wurde anschließend filtriert. Der Filterrückstand wurde dreimal mit H₂O gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Trotz mehrfacher Umkristallisation konnte eine Verunreinigung nicht abgetrennt werden. Das Produkt wurde mit dieser Verunreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute	38.6 g (95.1 mmol): 47%
Aussehen	hellgelber, kristalliner Feststoff
Schmelzpunkt	195 °C (Literatur : 201 °C - 204 °C)
Summenformel	$C_{12}H_{10}I_2$
Molgewicht	405.8 g/mol

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.30 (s, Verunreinigung), 7.77 (4H, d, H-3, H-5, H-3', H-5', ${}^{3}J_{2-3} = {}^{3}J_{5-6} = {}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{5'-6'} = 9$ Hz), 7.29 (4H, d, H-2, H-6, H-2', H-6').

Darstellung von 4'-lod-4-methylsulfanylbiphenyl

2.0 g (87 mmol) Na wurden in 150 ml frisch einkondensiertem NH₃ gelöst. Zu dieser blauen Lösung wurden 4.1 g (44 mmol) Dimethyldisulfid gegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nach dem Abdampfen des NH₃ wurden zu dem zurückbleibenden weißen Feststoff 35 g (86 mmol) 4,4⁻Diiodbiphenyl und 300 ml abs. DMF gegeben. Die dunkelbraune Lösung wurde 40 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 1 N HCl aufgenommen und das Produkt wurde dreimal mit je 200 ml MC extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit CH/CHCl₃ (Gradient ab 20:1) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute	14.2 g (43.5 mmol): 50% (bezogen auf 4,4'-Diiodbiphenyl)		
Aussehen	hellgelber, kristalliner Feststoff		
Schmelzpunkt	170 °C		
Summenformel	C ₁₃ H ₁₁ IS	H ₃ C ³	
Molgewicht	326.2 g/mol		

(20)

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.77 (2H, d, H-3', H-5', ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{5'-6'} = 9$ Hz), 7.46 (2H, d, H-3, H-5), 7.33 (2H, d, H-2', H-6'), 7.29 (2H, d, H-2, H-6, ${}^{3}J_{2-3} = {}^{3}J_{5-6} = 9$ Hz), 2.53 (3H, s, CH₃).

Darstellung von 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl (21)

18.0 g (96.8 mmol) Ferrocen wurden mit 15.8 g (48.4 mmol) 4'-lod-4-methylsulfanylbiphenyl nach AAV 9 umgesetzt.

Ausbeute	8.3 g (22 mmol): 45%
Aussehen	oranger Feststoff
Schmelzpunkt	165 °C
Literaturschmelzpunkt ⁴⁹	166 °C - 168 °C
Summenformel	$C_{23}H_{20}FeS$
Molgewicht	383.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.54 (2H, d, H-3, H-5), 7.52 (4H, d, H-3', H-5', H-2', H-6'), 7.36 (2H, d, H-2, H-6), 4.68 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.34 (2H, t, subst. Cp-Ring,), 4.08 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 2.54 (3H, s, CH₃).

Röntgenstruktur-Daten sind im Anhang A beigefügt.



2.50 g (6.51 mmol) 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl wurden mit 400 mg (17.4 mmol) Na nach AAV 7 umgesetzt.

Ausbeute	300 mg (0.80 mmol): 12%
Aussehen	oranger Feststoff
Schmelzpunkt	194 °C
Summenformel	$C_{22}H_{18}FeS$
Molgewicht	369.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.46-7.59 (6H, m, H-2, H-6, H-2', H-6', H-3', H-5'), 7.35 (2H, d, H-3, H-5, ${}^{3}J_{2-3} = {}^{3}J_{5-6} = 8$ Hz), 4,69 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.36 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.08 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.50 (1H, s, SH) ppm.

Darstellung von 4-Ferrocenylbiphenyl-4⁻-thiol (II) (22)

510 mg (0.69 mmol) 4-Ferrocenyl-4'-disulfanylbiphenyl wurden in 45 ml entgastem Eisessig, 21 ml abs. Toluol und 15 ml abs. THF gelöst. Zu dieser Reaktionslösung wurden 4.52 g (69.1 mmol) Zinkpulver hinzugegeben und die Suspension wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurden THF und Toluol im Olpumpenvakuum entfernt. In diese Suspension wurde unter starkem Rühren 25 min lang H₂S eingeleitet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit MC und H₂O ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit MC extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter HCI gewaschen. Die organische Phase wurde filtriert und das Lösungsmittel wurde entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit MC/Hexan 1:1 gereinigt.

Ausbeute	410 mg (1.1 mmol): 80%
Aussehen	oranger Feststoff
Summenformel	C ₂₂ H ₁₈ FeS
Molgewicht	369.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 7.46-7.59 (6H, m, H-2, H-6, H-2', H-6', H-3', H-5'), 7.35 (2H, d, H-3, H-5, ${}^{3}J_{2-3} = {}^{3}J_{5-6} = 8$ Hz), 4,69 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.36 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.08 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.50 (1H, s, SH) ppm.

MS(EI)

m/z = 370 (100%, Molekülpeak), 338 (4%, Molekülpeak - SH), 40 (7%).

Darstellung von 4-Ferrocenyl-4'-disulfanylbiphenyl

4.49 g (11.7 mmol) 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl wurden mit 6.60 g (58.8 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 200 ml abs. DMF gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde auf 500 ml 1 N HCl gegossen und mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter HCl gewaschen und anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute	510 mg (0.69 mmol): 12%
Aussehen	oranger Feststoff
Schmelzpunkt	Zersetzung bei 191 °C
Summenformel	$C_{44}H_{34}Fe_2S_2$
Molgewicht	737.7 g/mol
R _f -Wert	0.14 (PE/MC (1:1))



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.46-7.59 (6H, m, H-2, H-6, H-2', H-6', H-3', H-5'), 7.35 (2H, d, H-3, H-5, ${}^{3}J_{2-3} = {}^{3}J_{5-6} = 8$ Hz), 4,69 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.36 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.08 (5H, s, unsubst. Cp-Ring).

Darstellung von 4-Ruthenocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl (24)

10.0 g (43.3 mmol) Ruthenocen wurden mit 5.64 g (17.3 mmol) 4-lod-4'-methylsulfanylbiphenyl nach AAV 9 umgesetzt.

Ausbeute5.44 g (12.7 mmol): 73%Aussehenhellgelber FeststoffSchmelzpunkt184 °CSummenformelC23H20RuSMolgewicht429.2 g/molR_f-Wert0.47 (EE/Hex (1:9))



(23)

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.52 (2H, d, H-3, H-5, ${}^{3}J_{2\cdot3} = {}^{3}J_{5\cdot6} = 8$ Hz), 7.44 (4H, s, H-2, H-6,H-2', H-6'), 7.32 (2H, d, H-3', H-5', ${}^{3}J_{2'\cdot3'} = {}^{3}J_{5'\cdot6'} = 8$ Hz), 5.06 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'\cdot3'} = {}^{3}J_{4'\cdot5'} = 2$ Hz), 4.68 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.49 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 2.53 (3H, s, SCH₃).

Darstellung von 4-Ruthenocenylbiphenyl-4'-thiol

1.00 g (2.33 mmol) 4-Ruthenocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl wurden mit 260 mg (11.3 mmol) Na nach AAV 7 umgesetzt.

Ausbeute	810 mg (1.95 mmol): 84%
Aussehen	hellgelber Feststoff
Schmelzpunkt	208 °C
Summenformel	$C_{22}H_{18}RuS$
Molgewicht	415.2 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.47 (2H, d, H-3, H-5, ${}^{3}J_{2-3} = {}^{3}J_{5-6} = 8$ Hz), 7.44 (4H, s, H-2, H-6, H-2', H-6'), 7.33 (2H, d, H-3', H-5', ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{5'-6'} = 8$ Hz), 5.06 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.68 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.49 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.49 (1H, s, S**H**).

¹³C-NMR (50 MHz; CDCI₃; TMS)

 δ [ppm] = 137.93 (C-4'), 137.75 (C-1, C-1'), 129.83 (C-3, C-5), 129.49 (C-4), 127.41 (C-3', C-5'), 126.97 (C-2, C-6), 126.51 (C-2, C-6), 77.22 (C-1", subst. Cp-Ring), 71.51 (unsubst. Cp-Ring), 70.91 (C-2", C-5", subst. Cp-Ring), 69.48 (C-3", C-4", subst. Cp-Ring).

Darstellung von 4-Brom-4"-methylsulfanyl-[1,1',4',1"]terphenyl (26)

2.64 g (8.10 mmol) 4-lod-4'-methylsulfanylbiphenyl und 1.63 g (8.95 mmol) 4-Bromphenylboronsäureanhydrid wurden nach AAV 8 umgesetzt. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde die säulenchromatographische Reinigung auf-

(25)

grund der schlechten Löslichkeit der Edukte und Produkte mit heißem CH/CHCl₃ (Gradient ab 20:1) durchgeführt.

Ausbeute	250 mg (0.70 mmol) 9%
Aussehen	weißer Feststoff
Summenformel	$C_{19}H_{15}BrS$
Molgewicht	355,3 g/mol
R _f -Wert	0.14 (MC/Hex 1:9)
	0.67 (MC/Hex 1:1)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.35 (2H, dd, H-3", H-5", ${}^{3}J_{2"-3"} = {}^{3}J_{5"-6"} = 8$ Hz), 7.47-7.67 (10 H, m, restliche aromatische Protonen), 2.54 (3H, s, -S-C**H**₃).

MS(EI)

m/z = 356 (100%, Molekülpeak), 341 (31%, Molekülpeak - SMe), 276 (43%, Molekülpeak - Br).

Versuchte Darstellung von 4-Ferrocenyl-4"-methylsulfanyl-[1,1',4',1'']terphenyl (27)

93 mg (0.50 mmol) Ferrocen wurden mit 89 mg (0.25 mmol) 4-Brom-4"-methylsulfanylterphenyl nach AAV 9 umgesetzt. Da nach der in der allgemeinen Arbeitsvorschrift üblichen Reaktionszeit im DC kein Umsatz nachgewiesen werden konnte, wurde die Reaktionslösung weitere 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Da im DC immer noch kein Umsatz zu erkennen war, wurde die Lösung weitere 2 d unter Rückfluss gerührt. Auch hierbei fand kein Umsatz statt.

Die Reaktion wurde wiederholt, wobei die Reaktionslösung diesmal 1 d bei Raumtemperatur und 5 d unter Rückfluss gerührt wurde. Wieder fand kein Umsatz statt.

Versuchte Darstellung von 4'-Ferrocenyl-biphenyl-4-iodid

9.15 g (49.2 mmol) Ferrocen wurden mit 20.0 g (49.2 mmol) 4,4'-Diiodbiphenyl nach AAV 9 umgesetzt. Es konnten jedoch nach zwei säulenchromatographischen Reinigungen mit heißem CH/CHCl₃ (Gradient ab 20:1) ausschließlich die Edukte Ferrocen und 4,4'-Diiodbiphenyl zurückgewonnen, sowie 4,4'-Diferrocenylbiphenyl erhalten werden.

Nebenprodukt: 4,4'Diferrocenylbiphenyl

Ausbeute	1.33 g (2.24 mmol) 9%
Aussehen	dunkeloranger Feststoff
Summenformel	$C_{32}H_{26}Fe_2$
Molgewicht	521.7 g/mol
R _f -Wert	0.60 (MC/Hex 1:1)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

 δ [ppm] = 7.55 (8H, s, Phenylprotonen), 4.70 (4H, s, subst. Cp-Ringe), 4.35 (4H, s, subst. Cp-Ringe), 4.08 (10H, s, unsubst. Cp-Ringe).

Massenspektrum

m/z = 522 (100%, Molekülpeak), 401 (12%, Molekülpeak – Cp-Fe), 261 (10%), 121 (5%).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang **B** dargestellt.

Die Reaktion wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Es konnten wieder - in vergleichbaren Ausbeuten - nur 4,4'-Diiodbiphenyl und 4,4'-Diferrocenylbiphenyl isoliert werden.

Darstellung von α -Methoxyisobuttersäure⁵⁵ (29)

63.3 g (1.13 mol) KOH wurden in einer Mischung aus 39.5 ml H₂O und 141 ml MeOH gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 50 g (0.28 mol) 2-(Trichlormethyl)-

(28)

2-propanol in 102 ml MeOH getropft. Dabei wurde der Reaktionskolben durch ein Wasserbad auf Raumtemperatur gehalten. Anschließend wurde die Lösung 45 min bei Raumtemperatur und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und der Filterrückstand wurde mit MeOH gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Kaliumsalz der α-Methoxyisobuttersäure wurde mit 130 ml 2N H₂SO₄ in die freie Säure überführt. Die Lösung wurde wieder filtriert, wobei wenig weißer Feststoff abgetrennt wurde. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Et₂O aus dem Filtrat extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt durch eine Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt.

Ausbeute	15.2 g (129 mmol): 46%
Aussehen	farblose Flüssigkeit
Siedepunkt	93 °C bei ca. 15 torr
Literatursiedepunkt ⁵⁵	66 °C - 67 °C bei 4 torr
Summenformel	$C_5H_{10}O_3$
Molgewicht	118.1 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

 δ [ppm] = 3.35 (3H, s, OCH₃), 1.47 (6H, s, CH₃).

Das Säureproton konnte im ¹H-NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Darstellung von α -Methoxyisobuttersäure-1-bromphenyl-4-thioester (30)

Zu einer Suspension aus 8.28 g (40.1 mmol) DCC und 4.74 g (40.2 mmol) α -Methoxyisobuttersäure in 70 ml abs. THF wurden 7.60 g (40.2 mmol) 4-Bromthiophenol in 70 ml abs. THF getropft. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Filterrückstand wurde mit THF nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit CH/EE (Gradient ab 99:1) gereinigt. Da das Produkt noch immer leicht verunreinigt war, wurde eine weitere Reinigung durch Kugelrohrdestillation des Rohproduktes im Vakuum vorgenommen. Dabei war eine Zersetzung einer geringen Menge des Produktes bei 90 °C zu beobachten.
Ausbeute	7.45 g (25.8 mmol): 64%
Aussehen	farblose Flüssigkeit
Summenformel	$C_{11}H_{13}SO_2Br$
Molgewicht	289.2 g/mol
R _f -Wert	0.30 (EE/Hex 1:9)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm]= 7.54 (2H, H-2, H-6, ${}^{3}J$ = 9 Hz), 7.27 (2H, H-3, H-5, ${}^{3}J$ = 9 Hz), 3.40 (3H, s, OCH₃), 1.44 (6H, s, CH₃).

Darstellung von 1,4-Phenyldiboronsäure⁵⁶

1.00 g (41.1 mmol) Mg-Späne wurden mit wenig lod aktiviert. Zu den aktivierten Mg-Spänen wurden 4.72 g (20.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 40 ml abs. THF getropft. Dabei entfärbte sich die zunächst gelbe Lösung nach der Zugabe von ca. 10 ml 1,4-Dibrombenzol-Lösung. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der auch bei Zugabe von 50 ml abs. Et₂O nicht wieder in Lösung ging.

Die Suspension wurde - ohne vorheriges Abkühlen- in eine Lösung aus 8.2 ml (31 mmol) Tributylborat in 50 ml abs. THF getropft, die auf -90 °C gekühlt wurde. Während der Zugabe wurde mit Hilfe eines Innenthermometers darauf geachtet, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über -75 °C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 1 h bei -90 °C und 12 h ohne Kühlung gerührt.

Zu der Reaktionslösung wurden 125 ml 10 %ige HCI gegeben und das Produkt wurde mehrmals mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen und anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Entfernung des entstandenen Butanols wurde H₂O zu dem in Butanol suspendierten Rohprodukt gegeben und das Butanol wurde so azeotrop am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus H₂O gereinigt.

(31)

Ausbeute	1.84 g (11.1 mmol): 56%
Aussehen	farbloser Feststoff
Summenformel	$C_6H_8B_2O_4$
Molgewicht	165.6 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; D₂O)

δ = 7.45 (4H, d, H-2, H-3, H-5, H-6, ³*J* = 1 Hz).

Die Säureprotonen liegen unter dem Wasserpeak. Es liegt ein AA`-Spektrum vor.

Darstellung von *Tetrakis-*(triphenylphosphan)palladium⁵⁸ (32)

Eine Lösung von 8.87 g (50.0 mmol) PdCl₂ und 6.14 g (105 mmol) NaCl wurden in 250 ml entgastem H₂O gelöst und zu einer warmen (ca. 40 °C) Lösung von 54.9 g (210 mmol) PPh₃ in 1.25 l entgastem EtOH gegeben. Dabei fiel ein hellgelber Feststoff aus. Zu der Reaktionslösung wurden bei Raumtemperatur eine Lösung aus 8.50 g (225 mmol) NaBH₄ in 150 ml entgastem H₂O getropft und die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde unter Stickstoff abfiltriert, zweimal mit warmem, entgastem EtOH gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Rohprodukt wurde in 70 ml heißem, entgastem Toluol gelöst und filtriert, wobei wenig unlösliches NaCl abgetrennt wurde. Zum Filtrat wurden 350 ml siedender, entgaster PE gegeben und das Produkt wurde über Nacht zum Kristallisieren stehen gelassen. Die Suspension wurde anschließend 1 h im Eisbad gekühlt und der ausgefallene Feststoff wurde unter Stickstoff abfiltriert. Zur Verbesserung der Ausbeute wurde die Mutterlauge etwas eingeengt und auf demselben Wege wurde weiteres Produkt kristallisiert.

Ausbeute	54.7 g (47.4 mmol): 95%
Aussehen	hellgelber Feststoff
Summenformel	$C_{72}H_{60}P_4Pd$
Molgewicht	1154.3 g/mol

PPh₃ Ph₂P-Pd-PPh₃ ΡPh₃

Versuchte Darstellung von [1,1',4',1'']Terphenyl-4,4''-bis(α -methoxyisobuttersäurethioester (I) (33)

735 mg (5.50 mmol) 1,4-Phenyldiboronsäure, 3.18 g (11.0 mmol) α -Methoxyisobuttersäure-1-bromphenyl-4-thioester, 7.00g (33.0 mmol) K₃PO₄ und 634 mg (0.55 mmol) Pd(PPH₃)₄ wurden nach AAV 8 umgesetzt. Bei der anschließenden Reinigung durch Säulenchromatographie konnte kein Produkt isoliert werden.

Versuchte Darstellung von [1,1',4',1'']Terphenyl-4,4''-bis(α -methoxyisobuttersäurethioester⁵⁷ (II) (33)

1.04 g (7.78 mmol) 1,4-Phenyldiboronsäure, 3.00 g (10.38 mmol) α -Methoxyisobuttersäure-1-bromphenyl-4-thioester und 6.62 g (31.2 mmol) K₃PO₄ wurden in 45 ml abs. Dioxan gelöst und auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurden 62 mg (0.11 mmol) SK-CC01-A - ein in der Patentphase befindlicher Palladium-Katalysator der Firma Solvias - in 5 ml abs. Dioxan gegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden das K₃PO₄ und der Katalysator abfiltriert und der Filterrückstand wurde mit MC gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde entfernt. Das Rohprodukt - ein oranger Feststoff - wurde säulenchromatographisch mit CH/MC (Gradient ab 50:1) gereinigt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Darstellung von [1,1';4',1'']Terphenyl-4,4''-di(sulfonylchlorid)⁶⁰ (34)

2.50 g (11.4 mmol) Terphenyl wurden mit 10 ml (150 mmol) Chlorsulfonsäure nach AAV 10 umgesetzt.



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.15 (4H, d, H-2, H-6, H-2", H-6", ³*J* = 9 Hz), 7.87 (4H, d, H-3, H-5, H-3", H-5", ³*J* = 9 Hz), 7.78 (4H, s, H-2', H-3', H-5', H-6').

Darstellung von [1,1';4',1'']Terphenyl-4,4''-dithiol (35)

650 mg (1.52 mmol) [1,1';4',1"]Terphenyl-4,4"-di(sulfonylchlorid) wurden in 220 ml abs. THF gelöst und bei -80 °C zu einer Suspension aus 300 mg (7.91 mmol) LiAlH₄ in 30 ml abs. THF getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei -80 °C, anschließend 1 h bei Raumtemperatur und danach über Nacht unter Rückfluss gerührt.

Das überschüssige LiAlH₄ wurde mit einer Mischung aus Eis und HCl hydrolysiert. Das Rohprodukt wurde mehrfach mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit stark verdünnter HCl gewaschen und das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfernt. Das Rohprodukt - 500 mg eines hellgelben Feststoffes - wurden aus 170 ml entgaster Essigsäure umkristallisiert.

Ausbeute	90 mg (0.31 mmol): 20%
Aussehen	gelblicher Feststoff
Schmelzpunkt	>300 °C
Summenformel	$C_{18}H_{14}S_2$
Molgewicht	294.4 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.63 (4H, s, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.52 (4H, H-2, H-6, H-2", H-6", ${}^{3}J = 8$ Hz), 7.36 (4H, H-3, H-5, H-3", H-6", ${}^{3}J = 8$ Hz), 3.51 (2H, s, S**H**).

MS(EI)

m/z = 294 (100%, Molekülpeak), 260 (14%), 228 (7%, Molekülpeak –(2xSH)), 40 (15%).

Darstellung von Biphenyl-4,4'-di(sulfonylchlorid)⁶⁰ (36')

5.00 g (32.4 mmol) Biphenyl wurden mit 10 ml (150 mmol) Chlorsulfonsäure nach AAV 10 umgesetzt. Das Produkt konnte trotz mehrerer Versuche durch Umkristallisation nicht vollständig gereinigt werden.

Rohausbeute	0.9 g
Aussehen	gelblicher Feststoff
Summenformel	$C_{12}H_8S_2O_4CI_2$
Molgewicht	351,0 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.19 (4H, d, H-3, H-5, H-3', H-5', ${}^{3}J$ = 9 Hz), 7.86 (4H, d, H-2, H-6, H-2', H-6', ${}^{3}J$ = 9 Hz).

Darstellung von 4,4'-Bis-ethylsulfanylbiphenyl⁶² (37')

2.00 g (6.90 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl und 5.14 g (89.3 mmol) NaSEt wurden nach AAV 6 umgesetzt.

Laut NMR-Analyse war das Produkt noch mit 4-Ethylsulfanylbiphenyl-4⁻-thiol und 4,4⁻Biphenyldithiol verunreinigt. Das Edukt wurde vollständig umgesetzt.

"Rohausbeute"	1.86 g: "quant. "
Aussehen	gelblicher Feststoff
Summenformel	$C_{16}H_{18}S_2$
Molgewicht	274.5 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.51 (4H, d, H-2, H-6, H-2', H-6', ³J = 8 Hz), 7.38 (4H, d, H-3, H-5, H-3', H-5', ³J = 8 Hz), 2.99 (4H, q, SCH₂CH₃), 1.35 (6H, t, SCH₂CH₃).

Darstellung von 4,4'-Biphenyldithiol

1.86 g des Rohproduktes aus der vorangegangenen Umsetzung wurden in 100 ml abs. DMAA gelöst. Zu dieser Lösung wurden 6 g Na-Suspension (40% in Öl => 100 mmol Na) gegeben. Die schwarze Reaktionslösung wurde bei 100 °C 3 d gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf verdünnte HCI gegossen und mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit stark verdünnter HCI gewaschen und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt. Der entstandene gelbe Feststoff war noch mit öliger Flüssigkeit verunreinigt. Zum Entfernen des Öls wurde das Rohprodukt zweimal mit je 20 ml abs. Hexan gewaschen und filtriert. Der Feststoff wurde zur Reinigung aus abs. EtOH umkristallisiert.

Ausbeute	451 mg (2.07 mmol): 31%
Aussehen	hellgelber Feststoff
Schmelzpunkt	168 °C - 169 °C
Literaturschmelzpunkt ¹⁹	⁷ 174 °C
Summenformel	$C_{12}H_{10}S_2$
Molgewicht	218.3 g/mol
R _f -Wert:	0.46 (MC/Hex 1:1)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.43 (4H, d, H-2, H-6, H-2', H-6', ${}^{3}J$ = 8 Hz), 7.33 (4H, d, H-3, H-5, H-3', H-5', ${}^{3}J$ = 8 Hz), 3.49 (2H, s, S**H**).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCI₃, TMS)

δ [ppm] = 137.22 (C-1, C-1'), 129.38 (C-4, C-4'), 129.21 (C-3, C-5, C-3', C-5'), 126.85 (C-2, C-6, C-2', C-6').

MS(EI)

m/z = 218 (100%, Molekülpeak), 185 (32%, Molekülpeak - SH), 184(34%), 152 (15%, Molekülpeak -(2xSH)).

(38)

Darstellung von 4-Brom-1,2-*bis*(dibrommethyl)benzol⁶³ (39)

Vorsicht: Produkt ist stark tränen- und hautreizend

Die Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

13.4 ml (262 mmol) Br₂ wurden bei 120 °C zu 28.81 g (134.1 mmol) 4-Brom-o-xylen gegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 160 °C erhitzt und weitere 14.7 ml (287 mmol) Br₂ wurden zur Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Br₂ im Wasserstrahlvakuum entfernt und 50 ml CHCl₃ wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde zur Kristallisation auf -30 °C gekühlt. Es fielen hellbraune Kristalle aus, die sich jedoch in kaltem CHCl₃ (0 °C) wieder lösten und somit kein Produkt sein konnten. Die Kristalle wurden mit der Mutterlauge zusammengegeben und mit 24 ml (470 mmol) Br₂ unter Belichtung mit einer 150 W UV-Lampe über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurden Br₂ und CHCl₃ entfernt und das Rohprodukt wurde zweimal aus CHCl₃ umkristallisiert.

Ausbeute	9.87 g (20.8 mmol): 15%
Aussehen	weisser, kristalliner Feststoff
Summenformel	$C_8H_5Br_5$
Molgewicht	498.5 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.83 (1H, d, H-2, ⁴*J*_{H-2,H-6}= 2 Hz), 7.57 (1H, d, H-5 ³*J*_{H-5,H-6}= 8 Hz), 7.49 (1H, d, H-6) 7.06 (1H, s, -C**H**Br₂), 7.02 (1H, s, -C**H**Br₂)

Darstellung von 2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-[1,4]-benzochinon⁶⁴ (40)

Die Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

2.7 g (18 mmol) frisch über Kugelrohrdestillation gereinigtes 2,5-Dimethoxyanilin wurde in 21 ml 2 N HCl gelöst. Unter starkem Rühren wurde bei 5 °C langsam eine Lösung von 1.23 g (17.8 mmol) NaNO₂ in 4.3 ml H₂O zugetropft. Zu der grünen Reaktionslösung wurde eine Lösung aus 2.28 g (21.2 mmol) Benzochinon in H₂O gegeben. Anschließend wurden 5.4 g (66 mmol) Natriumacetat hinzugegeben, wobei sich die Lösung braun färbte und ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Die Suspen-

sion wurde 2 h bei 5 °C gerührt und anschließend filtriert. Der Filterrückstand wurde im Vakuum getrocknet und zur Reinigung aus EtOH umkristallisiert.

 Ausbeute
 0.7 g (3 mmol): 16%

 Aussehen
 rot-brauner Feststoff

 Summenformel
 C₁₄H₁₂O₄

 Molgewicht
 244.0 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 6.76-7.03 (5H, m, H-3, H-6, H-3', H-4', H-6'), 6.74 (1H, d, H-4, ³J₃₋₄ = 3 Hz), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 3.74 (3H, s, -OCH₃).

Darstellung von 6(7)-Brom-2-(2',5'-dimethoxyphenyl)-1,4-anthrachinon (41')

Die Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

5.03 g (101 mmol) 1-Brom-3,4-*bis*-(dibrommethyl)benzol, 3.89 g (159 mmol) 2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-[1,4]-benzochinon und 10 g (67 mmol) Nal wurden in 50 ml THF gelöst und 24 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die braun-violette Reaktionslösung auf 350 ml H₂O gegossen. Eine Lösung von 1.57 g (6.23 mmol) Na₂S₂O₅ in 5 ml H₂O wurde langsam zugetropft, um das lod zu entfernen. Der rotbraune Niederschlag wurde mit abfiltriert, getrocknet und zur Reinigung mit PE/EE (1:1) als Laufmittel säulenfiltriert.

Ausbeute2.2 g (5.2 mmol): 52%Aussehenoranger FeststoffSummenformel $C_{22}H_{16}O_4$ Molgewicht422.9 g/mol

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.60 (3H, m, H-6 [bzw. H-7], H-9, H-10), 8.24 (1H, d, H-6', ${}^{4}J_{4'-6'}$ = 2 Hz), 7.95 (1H, d, H-5, ${}^{3}J_{5-6}$ = 9 Hz), 7.76 (1H, dd, H-6 [bzw. H-7], ${}^{4}J_{6-8}$



 $[bzw. {}^{4}J_{5-7}] = 2 Hz), 6.97 (1H, dd, H-8), 6.99 (1H, dd, H-4', {}^{3}J_{3'-4'}= 9 Hz, {}^{4}J_{4'-6'}= 3 Hz), 6.94 (1H, d, H-6'), 6.85 (1H, d, H-3'), 3.81 (3H, s, -OCH_3), 3.77 (3H, s, -OCH_3).$

Versuchte Darstellung von 6(7)-Brom-2-(2',5'-dimethoxyphenyl)-anthracen (42')

Die Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

1.0 g (2.4 mmol) 6(7)-Brom-2-(2',5'-dimethoxyphenyl)-1,4-anthrachinon wurden in 30 ml 25%-igem NH₃ gelöst und mit 1.0 g (15 mmol) Zinkpulver versetzt. Die Suspension wurde 4 ½ h unter Rückfluss gerührt. Nach 2 ½ h wurden weitere 10 ml 25%-iges NH₃ zugegeben. Nach dem Abkühlen wurden 20 ml kaltgesättigte Na₂CO₃-Lösung und 30 ml H₂O zur Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde die Suspension zum Sieden erhitzt und heiss filtriert. Um die Zinkreste zu entfernen, wurden 5 ml HCl zugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit MC gewaschen.

Ein IR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass die Reduktion nicht stattgefunden hat.

Darstellung von 6(7)-Brom-2-(2',5'-dimethoxyphenyl)-anthracen (42')

Die Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

1.0 g (2.4 mmol) 6(7)-Brom-2-(2',5'-dimethoxyphenyl)-1,4-anthrachinon wurden in 40 ml Isopropanol suspendiert und portionsweise mit 1.7 g (46 mmol) NaBH₄ versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das überschüssige NaBH₄ durch Zugabe von verdünnter HCI zerstört. Bei der Zugabe fiel ein gelber Feststoff aus. Das Rohprodukt wurde mehrfach mit MC extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter NaOH, H₂O und verdünnter HCI gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Säulenfiltration mit PE/EE (1:1) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute230 g (0.58 mmol): 25%Aussehengelber FeststoffSummenformelC22H18O2Molgewicht392.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 7.36-8.44 (8H, m, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6 [bzw. H-7], H-8, H-9, H-10),6.84-7.08 (3H, m, H-3', H-4', H-6'), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 3.80 (3H, s, -OCH₃).

Versuchte Darstellung von 2-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-6(7)-mercaptoanthracen (43)

160 mg 6(7)-Brom-2-(2',5'-dimethoxyphenyl)-anthracen wurden in 5 ml abs. THF gelöst und bei -30 °C langsam mit 0.55 ml (0.66 mmol) *t*-BuLi (15%-ige Lösung in Pentan) versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach auf -90 °C abgekühlt. Bei -90 °C wurden 16 mg (0.50 mmol) Schwefel hinzugegeben und die Kühlung wurde entfernt. Die Reaktionslösung wurde über Wochenende bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wurde langsam Eiswasser zugegeben und die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert. Im DC der organischen Phase wurden mehrere Spots detektiert, von denen einer mit Hilfe des Thiol-Testreagenzes als Thiol identifiziert werden konnte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der organischen Phase wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit PE/EE (Gradient ab 50:1) gereinigt. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

Versuchte Darstellung vom Natriumsalz der 2-Brom-anthrachinon-6-sulfonsäure (I) (44)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

1.05 g (2.55 mmol) Natriumsalz der 2,6-Anthrachinondisulfonsäure wurden in 26 ml H₂O gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.9 ml (4 mmol) Br₂ gegeben und die Reaktionslösung wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Da das Produkt aus wässriger Lösung ausfallen sollte und sich kein Niederschlag gebildet hatte, wurde weitere 48 h unter Rückfluss erhitzt, bis kein mehr Brom in der Lösung vorhanden war. Eine anschließende Kristallisation ergab einen gelben Feststoff, der jedoch nicht das gewünschte Produkt war.

Versuchte Darstellung vom Natriumsalz der 2-Brom-anthrachinon-6-sulfonsäure (II) (44)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

Der oben beschriebene Versuch wurde in einem Druckkolben im geschlossenen System wiederholt. Das gewünschte Produkt konnte auch unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden.

Versuchte Darstellung vom Natriumsalz der 2-Brom-anthrachinon-6-sulfonsäure (III) (44)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

2.00 g (4.85 mmol) Natriumsalz der 2,6-Anthrachinon-disulfonsäure wurden in 95 ml H_2O gelöst und mit 9.5 ml (175 mmol) 47%-iger HBr versetzt. Diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt, und über mehrere Stunden wurde eine 10 %-ige NaClO₃-Lösung (4.76 g [44.7 mmol] NaClO₃) zugegeben. Dabei trat sofort eine starke Bromentwicklung auf. Die Reaktionslösung wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das nicht abreagierte Br₂ im Wasserstrahlvakuum mit Hilfe einer Kühlfalle entfernt. Das Produkt wurde zur Kristallisation auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde 30 min in MC suspendiert und anschließend wurde die Suspension filtriert, um das in MC lösliche 2,6-Dibromanthrachinon abzutrennen. Der ungelöste Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

NMR- und IR-Untersuchungen zeigten, dass das erhaltene Rohprodukt - 1.40 g eines gelben Feststoffes - nicht das gewünschte Produkt war. Dieser Versuch wurde noch einmal wiederholt, wobei jedoch das gewünschte Produkt auch nicht gebildet wurde.

Darstellung vom Natriumsalz der 2-Chlor-anthrachinon-6-sulfonsäure⁶⁷ (45)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

4.00 g (9.70 mmol) Natriumsalz der 2,6-Anthrachinondisulfonsäure wurden in 190 ml H₂O und 19 ml konzentrierte HCl gelöst und die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt. Zu dieser Lösung wurde über einen Zeitraum von 7 h eine Lösung von 9.50 g (89.2 mmol) NaClO₃ in 86 ml H₂O zugegeben. Sofort bei der Zugabe des NaClO₃ trat eine Gelbfärbung der Lösung auf, aus der im weiteren Reaktionsverlauf

ein gelber Feststoff ausfiel. Die Reaktionslösung wurde nach beendeter NaClO₃-Zugabe weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung filtriert und das Rohprodukt - ein gelber Feststoff - wurde an der Ölpumpe getrocknet. Anschließend wurde zur Entfernung des möglichen Nebenproduktes 2,6-Dichloranthrachinon das Rohprodukt mit 30 ml Toluol gewaschen.

"Rohausbeute"	2.53 g (7.34 mmol)	mol): 76%	
	Literatur ⁶⁷	82%	
Aussehen	gelblicher Feststoff	:	
Summenformel	$C_{14}H_6CISO_5Na$		
Molgewicht	344.6 g/mol		



Darstellung vom Natriumsalz der 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-anthrachinon-2sulfonsäure (46)

1.0 g (2.9 mmol) Natriumsalz der 2-Chlor-anthrachinon-6-sulfonsäure und 0.58 g (3.1 mmol) 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid wurden nach AAV 8 umgesetzt. Da sich auch in der Siedehitze nicht alle Edukte komplett gelöst waren, wurden - abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift - 100 ml entgastes H₂O zur Reaktionslösung gegeben und die Reaktionslösung wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der orange Feststoff mit 400 ml heißem H₂O gewaschen, um unumgesetzte Boronsäure und K₃PO₄ zu entfernen. Der zurückgebliebene Feststoff wurde getrocknet und ohne weitere Reinigung umgesetzt.

"Rohausbeute"0.9 g (2 mmol): 66%Aussehenoranger FeststoffSummenformelC22H15SO7NaMolgewicht464.4 g/mol



Darstellung von 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-anthrachinon-2-sulfonylchlorid (47)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

0.9 g (2 mmol) Natriumsalz der 6-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-anthrachinon-2-sulfonsäure wurden in 30 ml Eisessig suspendiert und mit 440 mg (2.08 mmol) PCl₅ und 0.6 ml (20 mmol) POCl₃ versetzt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. In der Siedehitze löste sich das Edukt vollständig und es entstand eine rote Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und mit MC mehrfach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen und das Lösungsmittel wurde entfernt.

Das laut NMR-Analyse verunreinigte Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt, da die Reinigung auf der nächsten Stufe über Säulenchromatographie eine einfachere Trennung erlauben sollte.



Versuchte Darstellung von 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-anthrachinon-2-thiol (48)

0.5 g (1.2 mmol) 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-anthrachinon-2-sulfonylchlorid wurden in 50 ml abs. THF gelöst und bei -78° C zu einer Suspension von 380 mg (10 mmol) NaBH₄ in 40 ml abs. THF getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei -78° C, 1 h bei Raumtemperatur und 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit verdünnter HCl angesäuert und die organische Phase wurde nach der Phasentrennung mit H₂O gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit EE/PE (Gradient ab 1:50) als Laufmittel gereinigt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

Versuchte Darstellung vom Natriumsalz der 2,6-Anthracendisulfonsäure (49)

Die Reaktion wurde nicht unter Schlenkbedingungen durchgeführt.

10.0 g (24.3 mmol) vom Natriumsalz der 2,6-Anthrachinondisulfonsäure wurden in 350 ml 20%-iger (NH₄)₂CO₃-Lösung suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 10.0 g (153 mmol) aktiviertes Zinkpulver gegeben und die Reaktionslösung wurde 3 h bei 70 °C gerührt. Nach der Zugabe von weiteren 10.0 g (153 mmol) aktiviertem Zinkpulver wurde die Suspension über Wochenende bei 70 °C gerührt. Die orangebraune Suspension wurde heiß filtriert und das Filtrat wurde unter Eisbadkühlung mit 40 ml konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Anschließend wurde das Produkt bei 4 °C kristallisiert.

Die 6.31 g hellbrauner Feststoff, die als Rohprodukt erhalten wurden, waren nicht das gewünschte Produkt. Dieses konnte nicht isoliert werden.

Darstellung von 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen⁶⁹ (50)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schutzgas durchgeführt.

20.00 g (84.00 mmol) 2,6-Diaminoanthrachinon wurden in 190 ml 10% iger NaOH suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 15 g (230 mmol) aktiviertes Zinkpulver hinzugegeben und diese Suspension wurde 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach 30 min und 60 min Rühren wurden jeweils weitere 15 g (230 mmol) aktiviertes Zinkpulver hinzugegeben.

Nach dem Abkühlen wurde die Suspension filtriert und der Filterrückstand wurde so lange mit H₂O gewaschen, bis das Waschwasser farblos war. Anschließend wurde der Rückstand mit 100 ml MeOH gewaschen und danach mit heißem Aceton extrahiert. Das Lösungsmittel wurde nach der Extraktion entfernt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde ein kleiner Teil des Rohproduktes zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert. Das restliche Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

14.40 g (68.57 mmol): 82%
hellgelber Feststoff
$C_{14}H_{14}N_2$
210.0 g/mol
278 °C (unter Zersetzung)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 7.04 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 8$ Hz), 6.63 (2H, d, H-1, H-5, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 6.53 (2H, dd, H-3, H-7), 3.75 (4H, s, H-9a, H-9b, H-10a, H-10b), 3.55 (4H, s, NH₂).

Diese Reaktion wurde im Laufe der Arbeit mehrmals durchgeführt. Die erhaltenen Ausbeuten variierten zwischen 82% und 96%.

Darstellung von 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen⁷⁰ (50[°])

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

14.00 g (58.80 mmol) 2,6-Diaminoanthrachinon wurden in 60 ml 25% iger NH_{3} -Lösung und 20 ml H_2O suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 56 g (0.86 mol) aktiviertes Zinkpulver hinzugegeben und diese Suspension wurde 3 d bei 90 °C gerührt. Über den Zeitraum von 3 d verteilt, wurden in mehreren Portionen insgesamt 200 ml 25%-ige NH_3 -Lösung zur Reaktionslösung gegeben.

Nach dem Abkühlen wurde die Suspension filtriert und der Filterrückstand wurde mit wenig MeOH gewaschen. Danach wurde der Filterrückstand mit so lange mit heißem Aceton extrahiert, bis das Aceton keine Gelbfärbung mehr aufwies. Das Lösungsmittel wurde nach der Extraktion entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Laut NMR-Untersuchungen liegt eine Mischung aus 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen und 2,6-Diaminoanthracen vor.

Rohausbeute12.0 g (57.2 mmol): 97%Aussehenhellgelber Feststoff

Diese Reaktion wurde im Laufe der Arbeit mehrmals durchgeführt. Die erhaltenen Ausbeuten variierten zwischen 60% und 97%.



Versuchte Darstellung von 2,6-Dibromanthracen

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

14.40 g (68.57 mmol) 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen wurden bei 0 °C in 37 g Eis und 108 ml (1.99 mol) 47%-iger HBr suspendiert. 10.10 g (146.4 mmol) NaNO₂ wurden in 107 ml H₂O gelöst und langsam zu der Suspension getropft, die nach beendeter Zugabe 20 min bei 0 °C gerührt wurde. Die entstandene Suspension wurde unter Eisbadkühlung zu einer Lösung von 20.70 g (144.3 mmol) CuBr in 59 ml (1.09 mol) 47%-iger HBr gegeben. Um eine allzu starke Schaumentwicklung zu vermeiden, wurden 10 ml EtOH zur Reaktionslösung gegeben.

Die entstandene schwarze Suspension wurde 30 min bei 0 °C und 2 h bei 100 °C gerührt und anschließend 12 h bei Raumtemperatur ohne rühren stehen gelassen. Die Suspension wurde filtriert und der Filterrückstand wurde so lange mit H₂O gewaschen, bis das Waschwasser farblos wurde. Anschließend wurde der Filterrückstand mit wenig MeOH gewaschen und das schwarze Rohprodukt wurde an der Ölpumpe getrocknet.

Eine NMR-Analyse ergab, dass eine Mischung von 2,6-Dibromoanthracen und 2,6-Dibrom-9,10-dihydroanthracen, verunreinigt mit einigen Nebenprodukten, vorlag.

Rohausbeute19.95 gAussehenschwarzer Feststoff



Versuchte Darstellung von 2,6-Dibromanthracen

(I)⁷¹

(52)

1.0 g der oben erhaltenen Mischung aus 2,6-Dibromanthracen und 2,6-Dibrom-9,10dihydroanthracen und 2.91 g (11.8 mmol) o-Chloranil wurden in 140 ml abs. Toluol gelöst und 2 d bei 30 °C gerührt.

Nachdem mit Hilfe einer GC-Analyse der Reaktionslösung kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionslösung 24 h bei 80 °C gerührt. In einer erneuten GC-Analyse wurde kein Umsatz festgestellt. Daher wurde die Reaktionslösung wei-

(51')

tere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Lösung mit 25%-iger Na₂SO₃-Lösung ausgeschüttelt und das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfernt. NMR- und GC-Analyse ergaben, dass kein Umsatz stattgefunden hat.

Versuchte Darstellung von 2,6-Dibromanthracen (II) (52)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

1.0 g einer Mischung aus 2,6-Dibromanthracen und 2,6-Dibrom-9,10-dihydroanthracen wurden in 70 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 160 mg Pd/C (5 mol% Pd) und 2 ml Nitrobenzol gegeben und die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem in einer GC-Analyse kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionslösung weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Auch eine erneute Zugabe von 2 ml Nitrobenzol und einer Verlängerung der Reaktionszeit um 5 d ergab keinen Umsatz.

Versuchte Darstellung von 2,6-Dibromanthracen (III) (52)

340 mg der Mischung aus 2,6-Dibromanthracen und 2,6-Dibrom-9,10-dihydroanthracen wurden in 28 ml Toluol suspendiert. 60 mg Pd/C (5 mol% Pd) und 1 ml (10 mmol) Nitrobenzol wurden zugegeben und die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nachdem in einer GC-Analyse kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurde die Reaktion abgebrochen.

Darstellung von 2,6-Dibromanthracen (I) (52)

Das Lösungsmittel der oben beschriebenen Reaktionslösung wurde entfernt und die verwendeten 340 mg der Mischung aus 2,6-Dibromanthracen und 2,6-Dibrom-9,10dihydroanthracen wurden weiter eingesetzt. Das Edukt wurde in 5 ml Nitrobenzol gelöst und mit 60 mg Pd/C (5 mol% Pd) 72 h unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde das Nitrobenzol im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde mit heißem Toluol säulenfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Nachdem eine NMR-Analyse ergeben hatte, dass das Eduktgemisch vollständig in 2,6-Dibromanthracen umgesetzt wurde, wurde der Versuch mit den restlichen 18.95 g der Mischung wiederholt. Die Ausbeute bezieht sich auf das ursprünglich zur Umsetzung eingesetzte 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen. Die Oxidationsreaktion verläuft nahezu quantitativ. Die geringe - unten angegebene - Ausbeute resultiert aus der Vielzahl an Nebenreaktionen bei der vorigen Sandmeyer-Reaktion.

Ausbeute3.50 g (10.42 mmol)15 % bezogen auf die Mischung aus2,6-Diaminoanthracen und 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen

Aussehengoldgelbe PlättchenSummenformelC14H8Br2Molgewicht336.0 g/molRr-Wert0.67 (MC/Hex 1:1)0.58 (EE/Hex 1:9)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.31 (2H, s, H-9, H-10), 8.17 (2H, d, H-1, H-5, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.88 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.38 (2H, dd, H-3, H-7).

Darstellung von 2,6-Dibromanthracen (II) (52)

4.50 g (12.8 mmol) 2,6-Dibrom-10H-anthracen-9-on wurden in 450 ml entgastem Isopropanol suspendiert und mit 3.5 g (83 mmol) NaBH₄ versetzt. Die Suspension, die sich bei der Zugabe rot gefärbt hat, wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb der ersten Stunde des Erhitzens entstand eine klare rot/braune Lösung und es war eine Gasentwicklung zu beobachten.

Beim Abkühlen fiel wenig gelber Niederschlag aus. Die Suspension wurde auf 1 I Stickstoff-gesättigtes Eiswasser gegossen. Zur Entfernung des überschüssigen NaBH₄ wurde bis zur sauren Reaktion verdünnte HCI zur Suspension gegeben. Bei pH < 7 fiel eine größere Menge gelber Feststoff aus. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, mit viel H₂O gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zunächst mit 500 ml siedendem Toluol als Laufmittel säulenfiltriert und anschließend aus den 500 ml Toluol umkristallisiert. Dabei stellte sich - bei mehreren unabhängig voneinander durchgeführten Versuchen - heraus, das bei der ersten Kristallisation reines Produkt auskristallisiert. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge kristallisiert trotz mehrfacher Umkristallisation des erhaltenen Niederschlages immer nur ein Gemisch aus Produkt und 2,6-Dibrom-10H-anthracen-9-on aus. Dieses Gemisch wurde durch säulenchromatographische Reinigung mit PE/MC (Gradient ab 10:1) getrennt.

Ausbeute530 mg (1.58 mmol): 12%Charakterisierungsiehe oben

Darstellung von 2,6-Dibromanthrachinon (I) (53)

10.0 g (42.0 mmol) 2,6-Diaminoanthrachinon wurden in 120 ml abs. CH_3CN suspendiert und zu einer Lösung aus 37.6 g (168 mmol) $CuBr_2$ und 22.4 ml (120 mmol) Isopentylnitrit in 200 ml abs. CH_3CN getropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 3 h bei 80 °C gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension auf eine Mischung aus 600 ml 20%-ige wässrige KOH-Lösung und 60 ml Ethylendiamin gegossen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Filterrückstand wurde mit Hilfe eines Soxlett-Extraktors mit siedender Essigsäure extrahiert. Dabei entstand eine braune Lösung, aus der beim Erkalten ein brauner und ein blauer Feststoff ausfielen. Um das Produkt - einen braunen Feststoff - zu reinigen, wurde der ausgefallene Feststoff in siedender Essigsäure gelöst und heiß filtriert. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Feststoffe voneinander getrennt waren.

Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus 1-Hexanol gereinigt.

Ausbeute	5.98 g (16.3 mmol): 39%
Aussehen	brauner, pulverförmiger Feststoff
Schmelzpunkt	255-258 °C
Summenformel	$C_{14}H_6O_2Br_2$
Molgewicht	366.0 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.44 (2H, d, H-1, H-5, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 8.18 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 8$ Hz), 7.95 (2H, dd, H-3, H-7).

Darstellung von 2,6-Dibromanthrachinon (II) (53)

2,6-Diaminoanthrachinon wurde in abs. Hexan (2.8 mL pro mmol) suspendiert. Diese Suspension wurde in eine Lösung aus Kupfer(II)-bromid (3-4 mmol pro mmol 2,6-Diaminoanthrachinon) in abs. CH_3CN (1,1 mL pro mmol Cu(II)-bromid) und Isopentylnitrit (0.5 mL pro mmol 2,6-Diaminoanthrachinon) gegeben und die erhaltene Lösung 24 h bei 80 °C gerührt.

Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum abdestilliert. Auf den erhaltenen violetten Feststoff wurde Eis gegeben und die erhaltene bräunliche Suspension mit 48 %iger HBr (5 mL pro mmol 2,6-Diaminoanthrachinon) versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit H₂O gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit CHCl₃ säulenfiltriert und das Lösungsmittel der produkthaltigen Fraktion im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde zweimal aus Essigsäure umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute12.4 g (34.4 mmol: 53 %)Charakterisierungsiehe oben

Darstellung von 2,6-Dibrom-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol⁷² (54[•])

5.38 g (14.7 mmol) 2,6-Diaminoanthrachinon wurden in 350 ml entgastem MeOH suspendiert. Bei 0 °C wurden 2.16 g (57.2 mmol) NaBH₄ portionsweise zur Reaktionslösung gegeben. Während der Zugabe verfärbte sich die Suspension zunächst orange, klärte sich dann auf und wurde orange/rot.

Die Reaktionslösung wurde $3\frac{1}{2}$ h bei 0 °C gerührt und anschließend auf 1.2 l Eiswasser gegossen. Dabei fiel ein gelblicher Niederschlag aus. Die Suspension wurde 15 min gerührt, und anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit viel H₂O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

"Rohausbeute"4.95 g (13.4 mmol): 91%Aussehengelb/brauner FeststoffSummenformelC14H10Br2O2Molgewicht370.0 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CD_3OD ; TMS)

δ [ppm] = 7.82-7.83 (2H, d, H-1, H-5, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.59-7.63 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 8$ Hz), 7.44-7.49 (2H, dd, H-3, H-7), 5.34 (2H, s, H-9, H-10). Das Signal der OH-Protonen liegt wahrscheinlich unter dem Wasserpeak.

Darstellung von 2,6-Dibrom-10H-anthracen-9-on⁷² (55')

4.95 g (13.4 mmol) 2,6-Dibrom-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol wurden in 350 ml 5 N HCl suspendiert und 6 h bei 80 °C gerührt. Während der Reaktionszeit verfärbte sich die Suspension gelb. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension filtriert und der Filterrückstand wurde mit viel H₂O gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe einer Säulenfiltration mit heißem EE als Laufmittel gereinigt, wobei aber die extrem schlechte Löslichkeit des Produktes eine vollständige Abtrennung der Verunreinigungen verhinderte. Daher wurde das Produkt ohne weitere Reinigungsschritte weiter umgesetzt.

"Rohausbeute"	4.50 g (12.8 mmol): 96%
Aussehen	gelb/grüner Feststoff
Summenformel	$C_{14}H_8Br_2O$
Molgewicht	352.0 g/mol



(56)

Darstellung von 2,6-Diiodanthracen

5.00 g (23.8 mmol) 2,6-Diamino-9,10-dihydroanthracen wurden bei 0 °C in 12.5 g Eis und 29 ml konzentrierter HCl suspendiert. 3.70 g (53.6 mmol) NaNO₂ wurden in 20 ml H₂O gelöst und langsam zu der Suspension getropft, die nach beendeter Zugabe 10 min bei 0 °C gerührt wurde. Anschließend wurde eine Lösung aus 8.00 g (48.2 mmol) Kl in 100 ml H₂O zugetropft.

Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur und danach 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Filterrückstand wurde mit wenig MeOH und anschließend mit wenig MC gewaschen. Zur Reinigung wurde ein Teil des Rohproduktes sublimiert. Dabei trat jedoch eine Zersetzung zu Anthracen auf, sodass die Reinigung des restlichen Rohproduktes über Umkristallisation aus Toluol erfolgte.

Ausbeute	1.09 g (2.53 mmol): 11%
Aussehen	gelber Feststoff
Summenformel	$C_{14}H_8I_2$
Molgewicht	430.0 g/mol
R _f -Wert	0.68 (MC/Hex 1:1)



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 8.41 (2H, breites s [sollte d sein], H-1, H-5), 8.25 (2H, s, H-9, H-10), 7.74 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.67 (2H, d, H-3, H-7, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz).

Versuchte Darstellung von 2-Brom-6-(2',5'-dimethoxyphenyl)-anthracen (57)

2.50 g (7.50 mmol) 2,6-Dibromanthracen, 1.23 g (7.50 mmol) 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid und 126 mg (0.11 mmol) Pd(PPh₃)₄ wurden in 60 ml abs. Toluol und 48 ml abs. EtOH gelöst. Zu dieser Lösung wurden 6.9 ml einer 2 molaren, entgasten Na₂CO₃-Lösung (13.8 mmol Na₂CO₃) gegeben und die Reaktionslösung wurde 24 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit CH/EE (Gradient ab 25:1) gereinigt.

Es wurde das Produkt verunreinigt mit 2-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-anthracen isoliert. Das Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt ist laut NMR ca. 1:1. Da sich die Verunreinigung auf dieser Stufe säulenchromatographisch nicht abtrennen ließ, wurde das Produkt nicht weiter umgesetzt.

Darstellung von 2-Brom-6-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-anthracen (57)

820 mg (2.44 mmol) 2,6-Dibromanthracen, 400 mg (2.44 mmol) 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid, 1.29 g (6.10 mmol) K_3PO_4 und 211 mg (0.18 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ wurden in 60 ml abs. Toluol suspendiert und 3 d bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit EE/PE (Gradient ab 1:10) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute	420 mg (1.07 mmol): 44%
Aussehen	gelber Feststoff
Summenformel	$C_{22}H_{17}O_2Br$
Molgewicht	393.3 g/mol
R _f -Wert	0.67 (EE/Hex 1:1)
	0.43 (EE/Hex 1:4)



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.42 (1H, s, H-9), 8.33 (1H, s, H-10), 8.18 (1H, d, H-1, ${}^{4}J_{1-3} = 2$ Hz), 8.10 (1H, d, H-5, ${}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 8.01 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.88 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4} = 9$ Hz), 7.72 (1H, dd, H-7), 7.50 (1H, dd, H-3), 7.06 (1H, d, H-6', ${}^{3}J_{4'-6'} = 3$ Hz), 6.99 (1H, d, H-3', ${}^{3}J_{3'-4'} = 9$ Hz), 6.91 (1H, dd, H-4'), 3.85 (3H, s, OCH₃), 3.80 (3H, s, OCH₃).

Versuchte Darstellung von 6-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-2-ethylsulfanylanthracen (58)

100 mg (0.25 mmol) 2-Brom-6-(2',5'-dihydroxyphenyl)-anthracen wurden mit 240 mg (2.86 mmol) NaSEt in 15 ml abs. DMF gelöst. Die violette Reaktionslösung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das DMF im Vakuum entfernt und 30 ml verdünnte HCl wurden hinzugegeben, wobei eine gelbe Suspension entstand. Das Rohprodukt wurde dreimal mit Diethylether und zwei mal mit MC extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der vereinigten organischen Phasen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit CH/EE (Gradient ab 50:1) gereinigt.

Es wurden 21 mg eines hellgelben Feststoffes isoliert, der aus einer Mischung von 6-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-2-ethylsulfanylanthracen und 6-(2'-Hydroxy-5'-methoxyphenyl)-2-ethylsulfanylanthracen bestand. Da diese Mischung nicht getrennt werden konnte und nur eine sehr geringe Menge eines verunreinigten Produktes vorlag, wurde das Produkt nicht weiter umgesetzt.

Versuchte Darstellung von 2-Brom-6-(2',5'-dihydroxyphenyl)-anthracen (59)

118 mg (0.30 mmol) 2-Brom-6-(2',5'-dimethoxyphenyl)-anthracen wurden in 10 ml abs. MC gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei -20 °C 0.1 ml (0.1 mmol) BBr₃ getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei -20 °C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10 ml H₂O zugegeben und das Produkt wurde drei mal mit MC und anschließend drei mal mit Et₂O extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromato-graphisch mit CH/EE (Gradient ab 10:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

Darstellung von 2-Brom-6-methylsulfanylanthracen (60)

797 mg (2.37 mmol) 2,6-Dibromanthracen und 180 mg (2.57 mmol) NaSMe wurden in 200 ml abs. DMF suspendiert und 4 d unter Rückfluss erhitzt. Beim Erwärmen löste sich schnell der gelbe, vorher ungelöste, Feststoff und es entstand eine klare rote Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelrote Reaktionslösung auf 200 ml H₂O gegossen. Dabei entstand ein gelber Niederschlag. Das Produkt wurde mehrmals mit MC extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit H₂O gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit warmem CH/EE (Gradient ab 25:1) gereinigt.

Das Produkt enthielt laut NMR und DC noch Spuren von 2,6-Dibromanthracen und 2,6-Di(methylsulfanyl)-anthracen, die sich aufgrund der ähnlichen R_f-Werte und der schlechten Löslichkeit der Substanzen auch durch zwei säulenchromatographische Reinigungen nicht vollständig abtrennen ließen. Das Nebenprodukt 2,6-Di(methylsulfanyl)-anthracen konnte isoliert werden.

Eine Isolierung des Produktes ließ sich weder durch Umkristallisation aus Toluol noch mit Hilfe einer Kugelrohrdestillation erreichen. Da das Nebenprodukt im nächsten Reaktionsschritt nicht reagieren und die gewünschte Reaktion stören kann, wurde das Produkt leicht verunreinigt weiter eingesetzt.

"Rohausbeute"	640 mg (2.11 mmol): 89%	
Aussehen	hellgelber, plättchenförmiger Fest	stoff
Summenformel	$C_{15}H_{11}BrS$	
Molgewicht	303.2 g/mol	
R _f -Wert	0.48 (EE/Hex (1:9))	Br.



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.30 (1H, s, H-9), 8.25 (1H, s, H-10), 8.13 (1H, d, H-1, ${}^{4}J_{1-3} = 2$ Hz), 7.87 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4} = 9$ Hz), 7.84 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.65 (1H, d, H-5, ${}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.50 (1H, dd, H-3), 7.35 (1H, dd, H-7), 2.62 (3H, s, Methylgruppe).

Nebenprodukt:	2,6-Di(methylsulfanyl)-anth	nracen (61)
Aussehen	hellgelber Feststoff	
Summenformel	$C_{16}H_{14}S_2$	
Molgewicht	270.4 g/mol	CH ₃
R _f -Wert	0.42 (EE/Hex (1:9))	n ₃ C _S
Schmelzpunkt	156 °C	

¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 8.21 (2H, s, H-9, H-10), 7.85 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.65 (2H, d, H-1, H-5, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.32 (2H, dd, H-3, H-7), 2.62 (6H, s, Methylgruppe).

Darstellung von 6-(2^{,5}-Dimethoxy-phenyl)-2-methylsulfanylanthracen (62)

600 mg (1.98 mmol) 2-Brom-6-methylsulfanylanthracen (aus der vorigen Umsetzung, leicht verunreinigt mit 2,6-Dibromanthracen und 2,6-Di(methylsulfanyl)-anthracen), 325 mg (1.98 mmol) 2,5-Dimethoxyphenylboronsäureanhydrid und 133 mg (0.12 mmol) Pd(PPh₃)₄ wurden in 30 ml abs. Toluol und 24 ml abs. EtOH gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1.8 ml einer 2 molaren, entgasten Na₂CO₃-Lösung (3.6 mmol Na₂CO₃) gegeben. Die gelb/orange Reaktionslösung wurde 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wurde in H₂O aufgenommen und mit MC mehrfach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen und anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie mit PE/MC (Gradient ab 50:1) als Laufmittel, wobei der Anteil des polaren Lösungsmittels nur sehr langsam erhöht wurde.

Ausbeute	370 mg (1.03 mmol): 52%	
Aussehen	hellgelber, plättchenförmiger F	eststoff
Summenformel	$C_{23}H_{20}O_2S$	
Molgewicht	360.5 g/mol	
R _f -Wert	0.26 (EE/Hex (1:9))	
	0.27 (MC/Hex (1:1))	H-C
	0.67 (EE/Hex (1:1))	130~



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.37 (1H, s, H-9), 8.29 (1H, s, H-10), 8.09 (1H, d, H-1, ${}^{4}J_{1-3} = 2$ Hz), 7.98 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4} = 9$ Hz), 7.89 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.69 (1H, dd, H-3), 7.69 (1H, d, H-5, ${}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.33 (1H, dd, H-7), 7.06 (1H, d, H-6', ${}^{4}J_{4'-6'} = 3$ Hz), 6.98 (1H, d, H-4', ${}^{3}J_{3'-4'} = 9$ Hz), 6.90 (1H, dd, H-3'), 3.85 (3H, s, OCH₃), 3.80 (3H, s, OCH₃), 2.64 (3H, s, SCH₃).

13 C-NMR (50 MHz; CDCl₃; TMS)

$$\begin{split} \delta \text{ [ppm]} &= 152.1 \ (\text{C-5'}), \ 151.1 \ (\text{C-2'}), \ 132.1 \ (\text{C-4}), \ 129.9 \ (\text{C-9}), \ 128.4 \ (\text{C-5}), \ 128.1 \ (\text{C-10}), \ 127.3 \ (\text{C-1}), \ 126.5 \ (\text{C-6}), \ 125.5 \ (\text{C-8}), \ 124.3 \ (\text{C-3}), \ 122.0 \ (\text{C-1'}), \ 116.8 \ (\text{C-3'}), \ 113.4 \ (\text{C-6'}), \ 112.8 \ (\text{C-4'}), \ 56.4 \ (\text{O}\textbf{C}\textbf{H}_3), \ 55.9 \ (\text{O}\textbf{C}\textbf{H}_3), \ 15.5 \ (\text{S}\textbf{C}\textbf{H}_3). \end{split}$$

Darstellung von 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-anthracen-2-thiol (63)

210 mg (0.60 mmol) 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-2-methylsulfanylanthracen und 334 mg (2.98 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 100 ml abs. DMF gelöst und über Nacht bei 120 °C gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde nach dem Abkühlen auf 100 ml 1 N HCl gegeben und das Rohprodukt wurde mehrfach mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrfach mit verdünnter HCl gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 50:1) gereinigt.

Ausbeute	70 mg (0.20 mmol): 33%
Aussehen	hellgelber Feststoff
Summenformel	$C_{22}H_{18}O_2S$
Molgewicht	346.4 g/mol
R _f -Wert	0.44 (MC/Hex (1:1))



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.38 (1H, s, H-9), 8.25 (1H, s, H-10), 8.09 (1H, d, H-1, ${}^{4}J_{1,3} = 2$ Hz), 8.08 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{4-5} = 9$ Hz), 7.98 (1H, d, H-5, ${}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.88 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 8$ Hz), 7.69 (1H, dd, H-3), 7.29 (1H, dd, H-7), 7.05 (1H, d, H-6', ${}^{4}J_{4'-6'} = 3$ Hz), 6.98 (1H, d, H-4', ${}^{3}J_{3'-4'} = 9$ Hz), 6.90 (1H, dd, H-3'), 3.84 (3H, s, OCH₃), 3.80 (3H, s, OCH₃), 3.63 (1H, s, SH).

Massenspektrum

m/z = 346 (100%), 298 (43%), 40 (18%).

Nebenprodukt: *Bis*(6-(2',5'-dimethoxy-phenyl)-anthracen-2)-disulfid (64)

100 mg (0.15 mmol) 50%
hellgelber Feststoff
$C_{22}H_{18}O_2S$
690.0 g/mol
0.36 (MC/Hex (1:1))



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.40 (1H, s, H-9), 8.31 (1H, s, H-10), 8.16 (1H, breites s (sollte d sein), H-1), 8.09 (1H, breites s (sollte d sein), H-5), 7.97 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4} = 9$ Hz), 7.93 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.69 (1H, dd, H-3), 7.61 (1H, dd, H-7), 7.05 (1H, d, H-6', ${}^{4}J_{4'-6'} =$ 3 Hz), 6.98 (1H, d, H-4', ${}^{3}J_{3'-4'} = 9$ Hz), 6.90 (1H, dd, H-3'), 3.84 (3H, s, OCH₃), 3.79 (3H, s, OCH₃).

Versuchte Darstellung von 6-(2',5'-Dihydroxy-phenyl)-anthracen-2-thiol (65)

20 mg (0.06 mmol) 6-(2',5'-Dimethoxy-phenyl)-anthracen-2-thiol wurden in 15 ml abs. MC gelöst. Bei -20 °C wurden 0.1 ml (0.1 mmol) BBr₃ zugetropft. Die gelbe Reaktionslösung wurde 1 h bei -20 °C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10 ml H₂O zugegeben und das Produkt wurde mehrfach mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter HCl gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit CH/EE (Gradient ab 10:1) gereinigt.

Das Produkt konnte nicht isoliert werden. Im NMR war zu erkennen, dass die Methylgruppen nicht vollständig abgespalten worden sind.

Die Reaktion wurde mit einer leicht abgewandelten Versuchsvorschrift wiederholt. 10 mg (0.03 mmol) 2-(2,5-Dihydroxy-phenyl)-anthracen-6-thiol wurden in 10 ml abs. MC gelöst. Bei -80 °C wurden 0.1 ml (0.1 mmol) BBr₃ zugetropft. Die gelbe Reaktionslösung wurde 1 h bei -80 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und 10 ml H₂O wurden zugetropft. Das Produkt wurde mehrfach mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter HCl gewaschen und das Lösungsmittel wurde entfernt.

Im NMR des Rohproduktes ist zu erkennen, dass das aromatische System bei der Reaktion beschädigt wurde.

Versuchte Darstellung von *Bis*(6-(2',5'-dihydroxy-phenyl)-anthracen-2)-disulfid (66)

100 mg *Bis*(6-(2',5'-dimethoxy-phenyl)-anthracen)-2-disulfid wurden in 30 ml abs. MC gelöst und bei -20 °C mit 0.5 ml (0.5 mmol) BBr₃ versetzt. Die orange Lösung wurde 1 h bei -20 °C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Da das DC keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurde die Reaktionslösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 100 ml H₂O wurde das Rohprodukt mit MC und anschließend mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phase und die MC-Phase wurden getrennt mit verdünnter HCl gewaschen und danach zusammengegeben. Das Lösungsmittel

wurde entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/EE (Gradient ab 10:1) gereinigt.

Im NMR der verschiedenen nach der Säulenchromatographie erhaltenen Fraktionen ist zu erkennen, dass das aromatische System der Verbindung bei der Reaktion beschädigt wurde.

Darstellung von 2-Brom-6-dodecylsulfanylanthracen (67)

2.28 g (11.3 mmol) 1-Dodecanthiol wurden in 50 ml abs. DMF gelöst und zu einer Suspension aus 270 mg (11.3 mmol) NaH in 50 ml abs. DMF getropft. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer Lösung von 2.50 g (7.45 mmol) 2,6-Dibromanthracen in 350 ml abs. DMF getropft. Diese Lösung wurde 2 d unter Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus der rosafarbenen Lösung aus.

Die Reaktionslösung wurde auf 400 ml H₂O gegossen und mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit H₂O gewaschen und anschließend einrotiert. Da noch DMF im Produkt verblieb, das nicht am Rotationsverdampfer entfernt werden konnte, wurde das Rohprodukt in 500 ml Et₂O aufgenommen und mehrmals mit H₂O gewaschen. Dabei blieb ein Teil des gelben Feststoffes ungelöst in der Etherphase. Der unlösliche Feststoff wurde abfiltriert und mit Et₂O gewaschen.

Das Lösungsmittel des Filtrates wurde entfernt und das daraus gewonnene Rohprodukt, 2.90 g eines gelben Feststoffes, wurde säulenchromatographisch mit PE/EE (Gradient ab 99:1) gereinigt.

Ausbeute	1.94 g (4.24 mmol): 57%
Aussehen	gelber Feststoff
Summenformel	$C_{26}H_{33}SBr$
Molgewicht	457.5 g/mol
R _f -Wert	0.74 (MC/Hex 1:1)
	0.65 (EE/Hex 1:9)



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 8.24 (2H, s, H-9, H-10), 8.13 (1H, d, H-5, ${}^{4}J_{5-7}$ = 2 Hz), 7.88 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8}$ = 9 Hz), 7.83 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4}$ = 9 Hz), 7.77 (1H, d, H-1, ${}^{4}J_{1-3}$ = 2Hz), 7.49 (1H, dd, H-7), 7.37 (1H, dd, H-3), 3.07 (2H, t, SCH₂-, ${}^{3}J$ = 7 Hz), 1.25-1.78 (20H, m, Protonen der Alkylkette), 0.87 (3H, t, CH₃, ${}^{3}J$ = 6 Hz).

Nebenprodukt: 2,6-Bis(dodecylsulfanyl)-anthracen (unlöslicher Feststoff) (68)

Ausbeute	750 mg (1.30 mmol): 12 9
Aussehen	hellgelber Feststoff
Summenformel	$C_{38}H_{58}S_2$
Molgewicht	578.4 g/mol
Schmelzpunkt	122 °C - 123 °C



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 8.21 (2H, s, H-9, H-10), 7.86 (2H, d, H-4, H-8, ${}^{3}J_{3-4} = {}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.78 (2H, d, H-1, H-5, ${}^{4}J_{1-3} = {}^{4}J_{5-7} = 1$ Hz), 7.35 (2H, dd, H-3, H-7), 3.06 (2H, t, SCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.25-1.78 (20H, m, Protonen der Alkylkette), 0.88 (3H, t, CH₃, ${}^{3}J = 6$ Hz).

Darstellung von 2-Ferrocenyl-6-dodecylsulfanylanthracen

374 mg (1.97 mmol) Ferrocen, 1.7 ml einer 1.7 molaren *t*-BuLi-Lösung in Pentan (2.1 mmol *t*-BuLi), 645 mg (2.67 mmol) ZnCl₂*1.5 THF, 500 mg (1.10 mmol) 2-Bromo-6-dodecylsulfanylanthracen und 240 mg (0.21 mmol) Pd(PPh₃)₄ wurden nach AAV 9 umgesetzt.

Ausbeute	150 mg (0.27 mmol): 25%
Aussehen	oranger Feststoff
Summenformel	C ₃₆ H ₄₂ SFe
Molgewicht	561.9 g/mol
R _f -Wert	0.48 (EE/Hex 1:9)



(69)

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 8.28 (1H, s, H-9), 8.22 (1H, s, H-10) 7.96 (1H, d, H-5, ${}^{4}J_{5-7} = 2$ Hz), 7.91 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.87 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4} = 9$ Hz), 7.78 (1H, d, H-1, ${}^{3}J_{1-3} = 2$ Hz), 7.64 (1H, dd, H-7), 7.35 (1H, dd, H-3), 4.79 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.40 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.08 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 3.06 (2H, t, SCH₂-, ${}^{3}J = 7$ Hz), 1.25-1.78 (20H, m, Protonen der Alkylkette), 0.88 (3H, t, CH₃, ${}^{3}J = 6$ Hz).

Versuchte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol (I) (70)

150 mg (0.27 mmol) 2-Ferrocenyl-6-dodecylsulfanylanthracen wurden nach AAV 7 umgesetzt. Eine NMR-Analyse des Rohproduktes ergab, dass der Thioether nicht gespalten wurde.

Versuchte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol (II) (70)

100 mg (0.18 mmol) 2-Ferrocenyl-6-dodecylsulfanylanthracen wurden in 20 ml abs. DMAA gelöst und mit 50 mg (2.2 mmol) Na versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 100 ml verdünnte HCl gegossen und das Rohprodukt wurde mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit verdünnter HCl gewaschen und das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit PE/EE (Gradient ab 99:1) konnte kein Produkt isoliert werden.

Versuchte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol (III) (70)

20 mg (0.04 mmol) 2-Ferrocenyl-6-dodecylsulfanylanthracen wurden mit 120 mg (1.71 mmol) NaSMe in 10 ml abs.DMF gelöst und 22 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit 50 ml verdünnter HCI angesäuert und das Rohprodukt wurde mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit verdünnter HCI gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfent.

Eine DC-Analyse mit Thiol-Testreagenz ergab, dass kein Thiol im Rohprodukt vorhanden war.

Versuchte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol (IV) (70)

48 mg (0.12 mmol) 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen wurde mit 50 mg (2.17 mmol) Na nach AAV 7 umgesetzt. Das Edukt wurde unumgesetzt zurückgewonnen.

Versuchte Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol (V) (70)

40 mg (0.10 mmol) 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen wurden mit 50 mg (2.17 mmol) Na in 15 ml abs. DMAA gelöst und 18 h bei 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung auf 50 ml halbkonzentrierte HCl gegossen und das Produkt wurde mehrfach mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter HCl gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein NMR des Rohproduktes gemacht. Die NMR-Analyse ergab, dass zwar die Methylgruppe abgespalten wurde, aber das aromatische System bei der Umsetzung beschädigt wurde.

Der Versuch wurde mit einer auf 10 h verkürzten Reaktionszeit wiederholt. Bei der anschließenden Aufarbeitung wurde festgestellt, dass das aromatische System nicht beschädigt wurde, aber die Methylgruppe nicht abgespalten wurde.

Darstellung von 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol (70)

65 mg (0.16 mmol) 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen wurden mit 90 mg (0.80 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 15 ml abs. DMF gelöst und 6 h bei 160 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die rote Reaktionslösung auf 100 ml verdünnte HCl gegossen und das Produkt wurde mehrmals mit MC extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Entfernung des DMFs mehrmals mit verdünnter HCl gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein rotbrauner Feststoff als Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt wurde durch säulenchromatographische Reinigung mit Hex/MC (Gradient ab 5:1) gereinigt.

Da kein sauberes Produkt isoliert werden konnte, wurde eine größere Menge an 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen dargestellt und nach der oben beschrie-

benen Vorschrift entschützt. Das Rohprodukt dieses Ansatzes wurde säulenchromatographisch mit Hexan/MC (Gradient ab 50:1) gereinigt.

Da auch beim zweiten Ansatz kein sauberes Produkt isoliert werden konnte, wurde der Ansatz mit auf 18 h verlängerter Reaktionszeit wiederholt. Eine säulenchromatographische Reinigung mit Hex/MC (Gradient ab 50:1) ergab wiederum verunreinigtes Produkt.

Die drei verunreinigten Produkte –insgesamt 128 mg eines orange/roten Feststoffeswurden zusammengegeben und durch Lösen in abs. MC und Überschichten mit abs. Hexan umkristallisiert. Weder der ausgefallene Feststoff noch die Lösung wiesen reines Produkt auf. Daher wurden die beiden Fraktionen nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum getrennt weiter gereinigt.

Der ausgefallene Feststoff wurde in 220 ml abs. MC suspendiert und filtriert. Als Filterrückstand wurden 6 mg reines 2-Ferrocenylanthracen-6-thiol erhalten.

Aus den anderen Fraktionen konnte trotz mehrmaliger Umkristallisation aus abs. MC/Hexan kein weiteres sauberes Produkt erhalten werden.

Ausbeute	6 mg (0.29 mmol): 50%
Aussehen	oranger Feststoff
Summenformel	C ₂₄ H ₁₈ SFe
Molgewicht	393.9 g/mol
R _f -Wert	0.36 (EE/Hex 1:9)
	0.19 (MC/Hex 1:1)



Aufgrund der extrem geringen Ausbeute konnte von der reinen Fraktion "nur" ein Massenspektum - sowie ein Cyclovoltammogramm und ein Impedanzspektrum – aufgenommen werden. Die Abspaltung der Methlygruppe wurde, außer in dem Massenspektrum, auch in den NMRs der diversen bei der Reinigung auftretenden verunreinigten Fraktionen nachgewiesen.

MS(EI)

m/z = 394 (100%, Molekülpeak), 362 (4%, Molekülpeak - SH), 239 (13%, Molekülpeak - SH - Cp-Fe), 40 (13%).

Darstellung von 2-Ferrocenyl-6-methylsulfanylanthracen (71)

295 mg (1.59 mmol) Ferrocen wurden mit 240 mg (0.59 mmol) 2-Brom-6-methylsulfanylanthracen nach AAV 9 umgesetzt. Das Produkt wurde nach der säulenchromatographischen Reinigung mit CH/EE (Gradient ab 99:1) als Laufmittel aus abs. EtOH umkristallisiert.

Ausbeute	120 mg (0.29 mmol): 50%
Aussehen	oranger Feststoff
Summenformel	C ₂₅ H ₂₀ SFe
Molgewicht	407.9 g/mol
R _f -Wert	0.50 (EE/Hex 1:9)



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 8.29 (1H, s, H-9), 8.23 (1H, s, H-10) 7.97 (1H, breites s [sollte d sein], H-5), 7.92 (1H, d, H-8, ${}^{3}J_{7-8} = 9$ Hz), 7.88 (1H, d, H-4, ${}^{3}J_{3-4} = 9$ Hz), 7.66 (1H, breites s [sollte d sein], H-1), 7.63 (1H, dd, H-7), 7.30 (1H, dd, H-3), 4.80 (2H, t, subst. Cp-Ring, ${}^{3}J_{2'-3'} = {}^{3}J_{4'-5'} = 2$ Hz), 4.41 (2H, t, subst. Cp-Ring), 4.08 (5H, s unsubst. Cp-Ring), 2.63 (3H, s, SCH₃).

Darstellung von 1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyl-1-thiol (72)

0.67 g (6.0 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 20 ml abs. MeOH gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.5 ml (7 mmol) AcSH gegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 2.0 g (3.0 mmol) 1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyliodid, gelöst in 35 ml abs. MeOH, versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit verdünnter HCI angesäuert und das Lösungsmittel wurde - unter starker Schaumentwicklung - entfernt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit CH/MC 9:1 als Laufmittel säulenfiltriert.

240

Ausbeute	800 mg (1.38 mmol): 46%	
Aussehen	farbloser Feststoff	
Summenformel	$C_{12}H_5F_{21}S$	
Schmelzpunkt	64-70 °C	
	68 °C (Literatur ¹⁹⁸)	
Molgewicht	580.1 g/mol	
R _f -Wert	0.50 (MC/Hex 1:9)	



¹H-NMR (200 MHz; $CDCI_3$; TMS)

δ [ppm] = 2.72-2.84 (2H, m, -CH₂SH), 2.30-2.56 (2H, m, -CF₂-CH₂-CH₂-), 1.62 (1H, t, -CH₂SH; ³J = 8 Hz).

¹⁹F-NMR (188 MHz; CDCl₃)

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm]} = -80.70 \text{ (3F, m, -CF}_3\text{), -114.36 (2F, m, -CH}_2\text{-}CF}_2\text{-}\text{), -121.69 (10F, m, -CF}_2\text{-} \text{Kette}\text{), -122,69 (2F, m, -CH}_2\text{-}(CF}_2\text{)}_2\text{-}CF}_2\text{-}\text{), -123.49 (2F, m, -CF}_2\text{-}CF}_2\text{-}CF}_3\text{), -126.10 (2F, m, -CF}_2\text{-}CF}_3\text{).} \end{split}$$

Darstellung von 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl-1-thiol (I) (73)

1.13 g (10.1 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 20 ml abs. MeOH gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.7 ml (10 mmol) AcSH gegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 3.00 g (6.33 mmol) 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyliodid versetzt und 12 h unter Rück-fluss gerührt.

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit verdünnter HCI angesäuert und auf H₂O gegeben. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit stark verdünnter HCI gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei war aufgrund des niedrigen Siedepunktes des Produktes darauf zu achten, dass der Druck nicht unter 500 mbar fiel.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Pentan als Laufmittel säulenfiltriert und anschließend mit Hilfe einer Kugelrohrdestille destilliert.

SH

Ausbeute	1.30 g (1.38 mmol): 46%	
Aussehen	farblose Flüssigkeit	
Summenformel	$C_8H_5F_{13}S$	
Siedepunkt	80 °C bei ca. 15 Torr	$\begin{bmatrix} F_2 & F_2 & F_2 \\ F_2 & C & C \\ C & C & C \\ C & C & C \\ C & C &$
	61 °C bei 10 Torr (Literatur ¹⁹⁸)	F_2 F_2
Molgewicht	380.2 g/mol	
R _f -Wert	0.44 (Pentan)	

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 2.72-2.85 (2H, m, -CH₂SH), 2.30-2.56 (2H, m, -CF₂-CH₂-CH₂-), 1.62 (1H, t, -CH₂SH; ^{3}J = 8 Hz).

¹⁹F-NMR (188 MHz; CDCl₃)

$$\begin{split} \delta \text{ [ppm]} &= -81.64 \text{ (3F, m, -C}\textbf{F_3}), \ -115.08 \text{ (2F, m, -C}\textbf{H_2-C}\textbf{F_2-}), \ -122.56 \text{ (2F, m, -C}\textbf{H_2-C}\textbf{F_2-}), \\ C\textbf{F_2-C}\textbf{F_2-}), \ -123.51 \text{ (2F, m, -C}\textbf{H_2-(C}\textbf{F_2)_2-C}\textbf{F_2-}), \ -124.19 \text{ (2F, m, -C}\textbf{F_2-C}\textbf{F_2-C}\textbf{F_3}), \\ -126.78 \text{ (2F, m, -C}\textbf{F_2-C}\textbf{F_3}). \end{split}$$

Darstellung von 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl-1-thiol (II) (73)

2.00 g (4.15 mmol) Natrium-1H,1H,2H,2H-perfluoroctyl-1-thiosulfat wurden in 70 ml abs. EtOH suspendiert und mit 18 ml 6 N entgaster HCl versetzt. Die Reaktionslösung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt 10 mal mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch eine Säulenfiltration mit Pentan und eine anschließende Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute1.06 g (2.79 mmol): 67%Charakterisierung: siehe oben

Darstellung von Natrium-1H,1H,2H,2H-perfluoroctyl-1-thiosulfat (74)

Diese Reaktion wurde nicht unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.
Eine Lösung von 6.20 g (25.0 mmol) $Na_2S_2O_3$ in 80 ml H₂O wurde zu einer Lösung aus 10.0 g (21.1 mmol) 1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyliodid in 80 ml EtOH gegeben und die Reaktionslösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bis auf einen Rest von ca. 20 ml entfernt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde abfiltriert.

Ausbeute	9.43 g (19.3 mmol): 91 %
Aussehen	weißer Feststoff
Summenformel	$C_8H_4F_{13}S_2O_3Na$
Molgewicht	488.2 g/mol



Darstellung von 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl-8-disulfanyl-11⁻-ferrocenylundecan (75)

380 mg (1.04 mmol) 1-Ferrocenylundecan-1-thiol wurden mit 67 mg (1.2 mmol) KOH in 10 ml abs. EtOH und 10 ml abs. DMSO suspendiert. Die Suspension wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Nach dem Abkühlen wird diese Lösung zu einer Lösung aus 0.50 g (1.04 mmol) Natrium-1H,1H,2H,2H-perfluoroctyl-1-thiosulfat in 60 ml abs. DMSO gegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf H₂O gegossen.

Das Produkt wurde mehrmals mit MC extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/MC (Gradient ab 50:1) gereinigt.

Ausbeute112 mg (0.22 mmol): 21%Aussehenölige, orange Flüssigkeit

Summenformel Molgewicht

C₁₈H₃₅F₁₃S₂Fe 503.0 g/mol

 $F_{2} F_{2} F_{2} F_{2}$ $F_{3}C C C C C C$ $F_{3}C F_{2} F_{3} C$

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.10 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 4.05 (4H, s, unsubst. Cp-Ring), 2.81-2.89 (2H, m, -S-CH₂), 2.71 (2H, t, -CH₂-S-, ³*J* = 7 Hz), 2.40-2.62 (2H, m, -CF₂-CH₂-CH₂-), 2.31 (2H, t, -CH₂-Fc, ³*J* = 8 Hz), 1.24-1.76 (18H, m, Alkylkette).



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

 δ [ppm] = 4.10 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 4.06 (4H, s, unsubst. Cp-Ring), 2.68 (2H, t, -CH₂-S-, ³*J* = 8 Hz), 2.31 (2H, t, -CH₂-Fc, ³*J* = 8 Hz), 1.28-1.71 (18H, m, Alkylkette).

Darstellung von 1-Ferrocenyl-1-oxo-decan

20.6 g (108 mmol) Decansäurechlorid wurden mit 18.6 g (100 mmol) Ferrocen nach AAV 2 umgesetzt.

Ausbeute	24.8 g (73.0 mmol): 73%
Aussehen	orange/brauner Feststoff
Summenformel	C ₂₀ H ₂₈ OFe
Molgewicht	339.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.90 (2H, s, subst. Cp-Ring), 4.60 (2H, s, subst. Cp-Ring), 4.30 (5H, s, unsubst Cp-Ring), 2.70 (2H, m, -CH₂-CO-), 1.70 (2H, m, -CH₂-CH₂-CO-), 1.28-1.71 (12H, m, Alkylkette), 0.90 (3H, t, -CH₃, ³J = 7 Hz).

(77)

Darstellung von 1-Ferrocenyldecan

20.0 g (58.8 mmol) 1-Ferrocenyl-1-oxo-decan wurde nach AAV 3 umgesetzt.

Ausbeute	18.4 g (56.5 mmol): 96%
Aussehen	orange/brauner Feststoff
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ Fe
Schmelzpunkt	27 °C - 29 °C
Molgewicht	325.9 g/mol



¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; TMS)

δ [ppm] = 4.09 (5H, s, unsubst. Cp-Ring), 4.04 (4H, s, unsubst. Cp-Ring), 2.30 (2H, t, -CH₂-Fc, ³J = 7 Hz), 1.26-1.55 (16H, m, Alkylkette), 0.88 (3H, t, -CH₃, ³J = 7 Hz).

(78)

9 Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe

Ammoniak	R: 10-23-34-50	T, N
	S: (1/2-)9-16-26-36/37/39-45-61	
<i>tert</i> -Butyllithium	R: 14-15-17-34	F, C
(15%-ige Lsg. in Pentan)	S: 16-26-27-36/37/39-45	
Calciumhydrid	R: 15	F
	S: 7/8-24/25-43.6	
Chlorsulfonsäure	R: 14-35-37	С
	S: 26-45	
Diethylether	R: 12-19-22-66-67	F, X _n
	S: 9-16-29-33	
Eisessig	R: 10-35	С
	S: 26-36/37/39-45	
Kalium	R: 14/15-34	F, C
	S: 8-43.12-45	
Kaliumhydroxid	R: 22-35	С
	S: 26-36/37/39-45	
Lithiumaluminiumhydrid	R: 15	F
	S: 7/8-24/25-43.6	
Natrium	R: 14/15-34	F, C
	S: 8-43.12-45	
Natriumnitrit	R: 8-25-50	O, T, N
	S: 45-61	
Nitrobenzol	R: 23/24/25-40-48/23/24-51/53-62	T, N
	S: 28-36/37-45-61	
Salzsäure (konzentriert)	R: 34-37	С
	S: 26-36/37/39-45	
1,1,2,2-Tetrachlorethan	R: 26/27-51/53	T ⁺ , N
	S: 38-45-61	
Toluol	R: 11-20	F, X _n
	S: 16-25-29-33	

246

10 Literatur

- [1] G. Moore, *Electronics*, 38, **1965**.
- [2] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 3483-3537.
- [3] B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, 97, **1997**, 1669-1680.
- [4] E. Arzt, *Acta Mater.*, 46, **1998**, 5611-5626.
- [5] S. R. J. Oliver, T. D. Clark, N. Bowden, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 8119-8120.
- [6] J. F. Bringley, R. S. Eachus, A. P. Marchetti, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 5346-5350.
- [7] H. Wu, V. R. Thalladi, S. Whitesides, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 14495-14502.
- [8] J. M. K. Ng, M. J. Fuerstman, B. A. Grzybowski, H. A. Stone, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 125, 2003, 7948-7958.
- [9] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, **1917**, 1848-1906.
- [10] K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., 57, 1935, 1007-1022.
- [11] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoud, *Adv. Mater.*, 12, **2000**, 1315-1328.
- [12] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, 1991.
- [13] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc., 105, **1983**, 365-369.
- [14] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Mater.*, 14, **2002**, 4576-4585.
- [15] Z. Yang, J. A. Galloway, H. Yu, *Langmuir*, 15, **1999**, 8405-8411.
- [16] Y. Du, S. S. Saavedra, *Langmuir*, 19, **2003**, 6443-6448.
- [17] A. Ulman, *Characterization of Organic Thin Films*, Butterworth-Heinemann, **1995**.
- [18] T. Imae, H. Torii, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 9218-9224.
- [19] K. Raiber, A. Terfort, *Veröffentlichung eingereicht*, 2003.
- [20] Persönliche Mitteilung Prof. Wöll, 2003.
- [21] T. Shibue, T. Nakanishi, T. Matsuda, T. Asahi, T. Osaka, *Langmuir*, 18, 2002, 1528-1534.
- [22] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir*, 10, **1994**, 2853-2856.
- [23] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.*, 65, **2000**, 151-256.

248	10 Literatur
[24]	E. Delamarche, B. Michel, Ch. Gerber, D. Anselmetti, HJ. Güntherodt, H. Wolf, H. Ringsdorf, <i>Langmuir</i> , 10, 1994 , 2869-2871.
[25]	A. Terfort, Habilitationsschrift, Universität Hamburg, 2003.
[26]	N. Camillone III, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles,
	<i>Langmui</i> r, 12, 1996 , 2737-2746.
[27]	P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, YT. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 113, 1991 , 7152-7167.
[28]	K. D. Truong, P. A. Rowntree, <i>J. Phys. Chem.</i> , 100, 1996 , 19917-19926.
[29]	C.A. Alves, E. A. Smith, M. D. Porter, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 114, 1992 , 1222-1227.
[30]	M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 109, 1987 , 3559-3568.
[31]	HJ. Himmel, K. Weiss, B. Jäger, O. Dannenberger, M. Grunze, C. Wöll, Langmuir, 13, 1997 , 4943-4947.
[32]	S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, <i>Langmuir</i> , 17, 2001 , 2408-2415.
[33]	HJ. Himmel, A. Terfort, C. Wöll, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 120, 1998 , 12069- 12074.
[34]	R. L. York, P. T. Nguyen, K. Slowinski, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 125, 2003 , 5948- 5953.
[35]	J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, <i>J. Phys. Chem. A</i> , 103, 1999 , 7883-7887.
[36]	K. Raiber, A. Terfort, unveröffentlichtes Ergebnis, 2003.
[37]	D. M. Collard, M. A. Fox, <i>Langmuir</i> , 7, 1991 , 1192-1197.
[38]	H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, <i>Langmuir</i> , 9, 1993 , 1766-1770.
[39]	C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, Langmuir, 5, 1989, 723-727.
[40]	K. Heister, D. L. Allara, K. Bahnck, S. Frey, M. Zharnikov, M. Grunze,
[41]	 H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 3839-3842.
[42]	P. Ionita, A. Caragheorgheopol, B. C. Gilbert, V. Chechik, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124, 2002 , 9048-9049.
[43]	J. Noh, M. Hara, <i>Langmuir</i> , 16, 2000 , 2045-2048.

- [44] T. Ishida, S. Yamamoto, W. Mizutani, M. Motomatsu, H. Tokumoto, H. Hokari,H. Azehara, M. Fujihira, *Langmuir*, 13, **1997**, 3261-3265.
- [45] S. Chen, L. Li, C. L. Boozer, S. Jiang, J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 2975-2980.
- [46] N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 10, **1994**, 1493-1497.
- [47] J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, 10, **1994**, 4380-4387.
- [48] M. Brunnbauer, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2003**.
- [49] M. Malessa, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.
- [50] J.-J. Helesbeux, O. Duval, D. Guilet, D. Séraphin, D. Rondeau, P. Richomme, *Tetrahedron*, 59, **2003**, 5091-5104.
- [51] D. C. Grohs, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2002**.
- [52] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *Organometallics*, 21, **2002**, 1111-1117.
- [53] M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics*, 21, **2002**, 3856-3859.
- [54] B. Zeysing, C. Gosch, A. Terfort, *Org. Lett.*, 2, **2000**, 1843.
- [55] M. S. Barber, L. M. Jackman, P. S. Manchand, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1966, 2166-2176.
- [56] G. C. Coutts, H. R. Goldschmid, O. C. Musgrave; *J. Org. Chem.*; **1970**; 488-493.
- [57] Solvias AG Basel, *Solvias Application Note*; **09/01**.
- [58] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Umgearbeitete Auflage, Band III, 1981, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 2013-2014.
- [59] C. I. Gosch, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1999**.
- [60] R. Sato, PCT Int. Appl., 2002, 34.
- [61] J. Pollak, M. Heimberg-Krauß, E. Katscher, O. Lustig, *Monatsh. Chem.*, 55, 1930, 358-378.
- [62] L. Testaferri, M. Riecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci; *Synthesis*; **1983**, 751-755.
- [63] M. Kerfanta, N. Soyer, Bull. Soc. Chem. Fr., 1966, 2966-2971.
- [64] P. Brassard, P. L'Écuyer, *Can. J. Chem.*, 36, **1958**, 700-708.
- [65] M. P. Cava, A. A. Deana, K Muth, J. Chem. Soc., 81, 1959, 6458-6460.
- [66] A. N. Meldrum, M. S. Shan, *J. Chem. Soc.*, 123, **1923**, 1982-1987.
- [67] A. Krebser, W. Anderau, *Helv. Chim. Acta*, **1927**, 197-227.

[68]	M. F. Acquavella, M. E. Evans, S. W. Farraher, C. J. Névoret, C. J. Abelt, J.
	<i>Org. Chem.</i> , 59, 1994 , 2894-2897.
[69]	M. A. Rabjohns, P. Hodge, P. A. Lovell, <i>Polymer</i> , 38, 1997 , 3395-3407.
[70]	K. Takimiya, T. Yanagimoto, T. Yamashiro, F. Ogura, T. Otsubo, Bull. Chem.
	<i>Soc. Jpn.</i> , 71, 1998 , 1431-1435.
[71]	R. T. Arnold, C. J. Collins, <i>J. Am. Chem. Soc</i> ., 61, 1939 , 1407-1408.
[72]	T. R. Criswell, B. H. Klanderman, <i>J. Org. Chem.</i> , 39, 1974 , 770-774.
[73]	R. Colorado, Jr., T. R. Lee, <i>Langmuir</i> , 19, 2003 , 3288-3296.
[74]	B. Milligan, J. M. Swan, <i>J. Chem. Soc.</i> , 1963 , 6008-6012.
[75]	P. Hiver, A. Dicko, D. Paquer; <i>Tetrahed. Lett.</i> , 35, 1994 , 9569-9572.
[76]	Y. K. Kang, I. V. Rubtsov, P. M. Iovine, J. Chen, M. J. Therien, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124, 2002 , 8275-8279.
[77]	J. M. Beebe, V. B. Engelkes, L. L.Miller, C. D. Frisbie, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124, 2002 , 11268-11269.
[78]	L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, <i>Science</i> , 271, 1996 ,1705-1707.
[79]	W. Haiss, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Höbenreich, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 125, 2003 , 15294-15295.
[80]	M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, <i>Science</i> , 278, 1997 , 252-254.
[81]	D. Vuillaume, B. Chen, R. M. Metzger, <i>Langmuir</i> , 15, 1999 , 4011-4017.
[82]	M. A. Rampi, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 72, 1998 , 1781-1783.
[83]	R. Haag, M. A. Rampi, R. E. Holmlin, G. M. Whitesides, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 121, 1999 , 7895-7906.
[84]	S. Ranganathan, I. Steidel, F. Anariba, R. L. Mc Creery, Nano Letters, 1, 2001, 491-494.
[85]	J. F. Smalley, C. V. Krishnan, M. Goldman, S. W. Feldberg, I. Ruzic, J.
	Electroanal. Chem., 248, 1988 , 255-282.
[86]	J. F. Smalley, L. Geng, S.W. Feldberg, J. Electroanal. Chem., 356, 1993, 181-
	200.
[87]	R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods
	in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, 1993.

250

- [88] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, **1998**.
- [89] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, **1987**.
- [90] S. L. Horswell, I. A. O'Neil, D. J. Schiffrin, *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, 4844-4854.
- [91] D. Halliday, R. Resnick, *Fundamentals of Physics*, John Wiley & Sons Inc., 3rd Edition, **1988**.
- [92] J. E. B. Randles, *Discussions of the Faraday Society*, 1, **1947**, 11-19.
- [93] R. P. Janek, W. R. Fawcett, A. Ulman, *Langmuir*, 14, **1998**, 3011-3018.
- [94] S. E. Creager, T. T. Wooster, Anal. Chem., 70, 1998, 4257-4263.
- [95] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., **2001**.
- [96] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 11914-11920.
- [97] M.-C. Parker, M. C. Davies, S. J. B. Tendler, J. Phys. Chem., 99, 1995, 16155-16161.
- [98] E. G. Emberly, G. Kirczenow, *Phys. Rev. Lett.*, 81, **1998**, 5205-5208.
- [99] R. Landauer, IBM J. Res. Dev., 1, 1957, 223.
- [100] A. Aviram; M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett., 29, 1974, 277.
- [101] R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 24, **1956**, 966-978.
- [102] R. Egger, B. Trauzettel, S. Chen, F. Siano, N. J. Phys., 5, 2003, 117.1-117.14.
- [103] E. G. Emberly, G. Kirczenow, Cond. Mat., 2003, in-print.
- [104] R. M. Metzger, Chem. Rev., 103, 2003, 3803-3834.
- [105] H. Yamamoto, D. H. Waldeck, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 7469-7473.
- [106] H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 35, 1961, 508-515.
- [107] M. A. Ratner, *Nature*, 397, **1999**, 480-481.
- [108] F. D. Lewis, T. Wu, X. Liu, R. L. Letsinger, S. R. Greenfield, S. E. Miller, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 2889-2902.
- [109] D. M. A. Smith, L. Adamovicz, J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 9345-9354.
- [110] F.-R. F. Fan, J. Yang, L. Cai, D. W. Price, Jr., S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. Yao, A. M. Rawlett, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 5550-5560.
- [111] A. M. Napper, H. Liu, D. H. Waldeck, J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 7699-7707.

- [112] T. Ishida, W. Mizutani, U. Akiba, K. Umemura, A. Inoue, N. Choi, M. Fujihira,
 H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B*, 103, **1999**, 1686-1690.
- [113] B. Mann, H. Kuhn, J. Appl. Phys., 42, **1971**, 4398.
- [114] E. E. Polymeropoulus, J. Sagiv, J. Phys. Chem., 69, 1978, 1836-1847.
- [115] H. O. Finklea, D. D. Hanshew, J. Am. Chem. Soc., 114, 1992, 3173-3181.
- [116] J. Cheng, D. B. Robinson, R. L. Cicero, T. Eberspacher, C. J. Barretet, C. E.
 D. Chidsey, *J. Phys. Chem. B.*, 105, **2001**, 10900-10904.
- [117] D. J. Wold, C. D. Frisbie, J. Am. Chem. Soc., 123, 2001, 5549-5556.
- [118] T.-C. Tsai, I-J. Chang, J. Am. Chem. Soc., 120, 1998, 227-228.
- [119] Y.-J. Liu, H.-Z. Yu, Chem. Phys. Chem., 9, 2002, 799-801.
- [120] J. J. Sumner, K. Weber, L. A. Hocket, S. E. Creager, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 7449-7454.
- [121] L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss, J. Phys. Chem. B, 103, 1999, 8122-8127.
- [122] J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton Y.-P. Liu, *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 13141-13149.
- [123] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J.
 P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 2004-2013.
- [124] Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, J. Phys. Chem. A, 104, 2000, 443-445.
- [125] E. Meggers, M.E. Michel-Beyerle, B. Giese, J. Am. Chem. Soc., 120, 1998, 12950-12955.
- [126] Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, J. Am. Chem. Soc., 123, 2001, 260-268.
- [127] J. Olofsson, S. Larsson, J. Phys. Chem. B, 104, 2001, 10398-10406.
- [128] K. Nakatani, C. Dohno, I. Saito, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 5893-5894.
- [129] Z. Kutnjak, C. Filipič, R. Podgornik, L. Nordenskiöld, N. Korolev, *Phys. Rev. Lett.*, 90, **2003**, 098101-1/098101-4.
- [130] S. B. Sachs, S. P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M. D. Newton, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 10563-10564.
- [131] D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 2813-2816.

- [132] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyc, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 5075-5085.
- [133] A. Onipko, *Phys. Rev. B*, 59, **1999**, 9995-10006.
- [134] Y. Selzer, A. Salomon, D. Cahen, J. Am. Chem. Soc., 124, 2002, 2886-2887.
- [135] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 8739-8745.
- [136] S. Sek, B. Palys, R. Bilewicz, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 5907-5914.
- [137] S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1999, 1059-1064.
- [138] F. Anariba, R. L. McCreery, J. Phys. Chem. B, 106, 2002, 10355-10362.
- [139] D. Segal, A. Nitzan, W. D. Davis, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 3817-3829.
- [140] E. G. Petrov, V. May, J. Phys. Chem. A, 105, 2001, 10176-10186.
- [141] W. J. Royea, A. M. Fajardo, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 11152-11159.
- [142] J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton Y.-P. Liu, *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 13141-13149.
- [143] P. Siddarth, R. A. Marcus, J. Phys. Chem., 97, 1993, 2400-2405.
- [144] S. H. Pullen, S. L. Studer-Martinez, M. D. Edington, A. L. Harris, A. Long, S.
 W. Baldwin, H. A. Staab, J. D. Simon, *J. Phys. Chem. A*, 103, **1999**, 10220-10225.
- [145] W. Wang, T. Lee, M. A. Reed, *Physica E*, 19, **2003**, 117-125.
- [146] A. O. Solak, S. Ranganathan, T. Itoh, R. L. McCreery, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, 2002, E43-E46.
- [147] A. O. Solak, L. R. Eichhorst, W. J. Clark, R. L. McCreery, Anal. Chem., 75, 2003, 296-305.
- [148] W. F. Perger, Chem. Phys. Lett., 368, 2003, 319-323.
- [149] V. Kriegisch, Persönliche Mitteilung, 2003.
- [150] J. Heck, *Persönliche Mitteilung*, **2003**.
- [151] B. Zeysing, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 2000.
- [152] H. Motschmann, R. Teppner, Novel methods to Study Interfacial Layers, edited by R. Miller, D. Moebius, Elsevier, 2001.
- [153] P. Drude, Ann. Phys. Chem., 36, 1889, 865-897.

- [154] H. Motschmann, Handbuch zum Multiskop, Optrel GBR, Golm, 2001.
- [155] H. C. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Inc., Boston, **1993**.
- [156] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1977**.
- [157] J.-W. Benjamins, B. Jönsson, K. Thuresson, T. Nylander, Langmuir, 18, 2002, 6437-6444.
- [158] A. N. Saxena, J. Opt. Soc. Am., 55, **1965**, 1061-1067.
- [159] D. den Engelsen, J. Phys. Chem., 76, 1972, 3390-3397.
- [160] D. Ducharme, A. Tessier, S. C. Russev, Langmuir, 17, 2001, 7529-7534.
- [161] L. M. Abrantes, M. Kalaji, A. S. Viana, *Russ. J. Electrochem.*, 38, **2002**, 39-43.
- [162] C. W. Extrand, *Langmuir*, 19, **2003**, 3793-3796.
- [163] K. Abe, H. Takiguchi, K. Tamada, *Langmuir*, 16, **2000**, 2394-2397.
- [164] J. P. Youngblood, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 32, **1999**, 6800-6806.
- [165] R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 288, 1936, 988-994.
- [166] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 40, **1944**, 546-551.
- [167] A. Lafuma, D. Quéré, Nature Mat., 2, 2003, 457-460.
- [168] T. S. Chow, J. Phys. Condens. Matter, 10, 1998, L445-L451.
- [169] C. W. Extrand, *Langmuir*, 18, **2002**, 7991-7999.
- [170] T. Uelzen, *Diplomarbeit*, Technische Universität Harburg, 2002.
- [171] D. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C. S. Effenhauser, A. Manz, *Science*, 261, **1993**, 895-897.
- [172] C. D. T. Bratten, P. H. Cobbold, J. M. Cooper, Anal. Chem., 69, 1997, 253-258.
- [173] S. C. Jacobson, R. Hergenröder, L. B. Koutny, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 66, **1994**, 2369-2373.
- [174] S. C. Jacobson, A. W. Moore, J. M. Ramsey, Anal. Chem., 67, 1995, 2059-2063.
- [175] S. C. Jacobson, R. Hergenröder, L. B. Koutny, R. J. Warmack, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 66, **1994**, 1107-1113.
- [176] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, R. Lipowsky, *Science*, 283, **1999**, 46-49.
- [177] T. Kuroda, *Forma*, 15, **2000**, 203-204.
- [178] H.-H. Lu, Y.-M. Yang, J.-R. Maa, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1996, 1921-1928.
- [179] H. Suda, S. Yamada, *Langmuir*, 19, **2003**, 529-531.

- [180] F. Brochard, *Langmuir*, 5, **1989**, 432-438.
- [181] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science*, 278, **1992**, 1539-1541.
- [182] N. L. Jeon, K. W. Dertinger, D. T. Chiu, I. S. Choi, A. D. Stroock, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 16, **2000**, 8311-8316.
- [183] T. Krupenkin, S. Yang, P. March, Appl. Phys. Lett., 82, 2003, 316-318.
- [184] J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer, *Science*, 299, **2003**, 371-374.
- [185] C. D. Bain, Chem. Phys. Chem., 2, 2001, 580-582.
- [186] K. Ichimura, S.-K.Oh, M. Nakagawa, *Science*, 288, 2000, 1624-1626.
- [187] J. Y. Shin, N. L. Abbott, *Langmuir*, 15, **1999**, 4404-4410.
- [188] S. Ye, T. Haba, Y. Sato, K. Shimazu, K. Uosaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1999, 3653-3659.
- [189] H. Ju, D. Leech, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 1999, 1549-1554.
- [190] T. Uelzen, *Persönliche Mitteilung*, 2003.
- [191] R. Voicu, T. H. Ellis, H. Ju, D. Leech, Langmuir, 15, 1999, 8170-8177.
- [192] Y. F. Miura, M. Takenaga, T. Koini, M. Graupe, N. Garg, R. L. Graham, Jr., T. R. Lee, *Langmuir*, 14, **1998**, 5821-5825.
- [193] C. Naud, P. Calas, A. Commeyras, *Langmuir*, 17, **2001**, 4851-4857.
- [194] C. Brandt, *B-Teil-Protokoll (AK Terfort)*, Universität Hamburg, **2003**.
- [195] R. A. Hayes, B. J. Feenstra, *Nature*, 425, 2003, 383-385.
- [196] P. C. Hidber, W. Helbig, E. Kim, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 12, **1996**, 1375-1380.
- [197] M. M. Kubicki, P. Oudet, C. Martin, C. Barre, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1995, 3699-3704.
- [198] T. Schuld, Persönliche Mitteilung.
- [199] B. de Boer, H. Meng, D. F. Perepichka, J. Zheng, M. M. Frank, Y. J. Chabal, Z. Bao, *Langmuir*, 19, **2003**, 4272-4284.
- [200] C. Naud, P. Calas, H. Blancou, A. Commeyras, J. Fluor. Chem., 104, 2000, 173-183.

11 Anhang

Anhang A: Röntgenstrukturdaten für 4-Ferrocenyl-4'-methylsulfanylbiphenyl

Tabelle 1: Kristallographische Daten von 4-Ferrocenylbiphenyl-4'-methylsulfanyl

Summenformel	$C_{23}H_{20}FeS$	
Molmasse	384.30 g/mol	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Zellparameter	a = 5.7658(4) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
	b = 9.7882(7) Å	$\beta = 90^{\circ}$.
	c = 30.429(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Zellvolumen	1717.3(2) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	1.486 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.001 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Kristallgröße	0.1 x 0.12 x 0.8 mm ³	
θ _{min-max}	2.19 to 28.03°.	
Indexbereich	-7<=h<=7, -12<=k<=12, -39<=l<=3	9
Gemessene Reflexe	20746	
Unabhängige Reflexe	4013 [R(int) = 0.0451]	
Vollständigkeit von $\theta = 28.03^{\circ}$	98.2 %	
Korrektur für Absorption	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Beschränkungen / Parameter	4013 / 0 / 226	
Goodness-of-fit (GOF) von F ²	0.607	
Endgültige R-Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0783	
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0813	
Absolute Strukturparameter	0.018(15)	
Größte Differenz zwischen Peak und Loch	0.447 and -0.212 e.Å ⁻³	

	x	У	Z	U(eq)
Fe(1)	9418(1)	6729(1)	1855(1)	17(1)
S(1)	7533(1)	13689(1)	-1277(1)	25(1)
C(17)	8012(4)	10508(2)	-171(1)	18(1)
C(18)	6114(3)	11388(2)	-224(1)	22(1)
C(21)	9747(4)	11592(2)	-813(1)	22(1)
C(22)	9821(4)	10641(2)	-473(1)	21(1)
C(19)	6029(4)	12340(2)	-562(1)	23(1)
C(8)	11954(4)	7170(2)	2305(1)	28(1)
C(11)	8237(4)	7492(2)	872(1)	19(1)
C(4)	9717(5)	4724(2)	1669(1)	27(1)
C(10)	9676(4)	8781(2)	1967(1)	26(1)
C(20)	7857(4)	12448(2)	-859(1)	19(1)
C(14)	8095(3)	9484(2)	191(1)	18(1)
C(5)	10287(4)	5590(2)	1313(1)	21(1)
C(1)	8337(3)	6441(2)	1216(1)	18(1)
C(2)	6554(4)	6074(2)	1526(1)	23(1)
C(15)	9949(4)	8590(2)	235(1)	29(1)
C(9)	11904(4)	8184(2)	1968(1)	25(1)
C(13)	6311(4)	9361(3)	497(1)	30(1)
C(7)	9754(4)	7157(2)	2510(1)	29(1)
C(16)	10024(4)	7616(3)	568(1)	29(1)
C(6)	8339(4)	8152(2)	2299(1)	27(1)
C(3)	7419(4)	5023(2)	1800(1)	26(1)
C(12)	6373(4)	8379(3)	827(1)	29(1)
C(23)	10167(5)	13541(3)	-1585(1)	41(1)

Tabelle 2:Atomkoordinaten (x 104) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å2x 103)U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors

Tabelle 3:	Bindungslängen [Å] und -winkel [¹]	
------------	------------------------------------	--

Fe(1)-C(3)	2.036(2)	C(15)-C(16)	1.393(3)
Fe(1)-C(6)	2.037(2)	C(13)-C(12)	1.391(3)
Fe(1)-C(2)	2.036(2)	C(7)-C(6)	1.423(3)
Fe(1)-C(10)	2.042(2)	C(3)-Fe(1)-C(6)	116.28(9)
Fe(1)-C(7)	2.044(2)	C(3)-Fe(1)-C(2)	40.70(9)
Fe(1)-C(8)	2.048(2)	C(6)-Fe(1)-C(2)	107.12(9)
Fe(1)-C(9)	2.049(2)	C(3)-Fe(1)-C(10)	149.50(10)
Fe(1)-C(4)	2.050(2)	C(6)-Fe(1)-C(10)	40.52(9)
Fe(1)-C(5)	2.055(2)	C(2)-Fe(1)-C(10)	116.78(9)
Fe(1)-C(1)	2.0629(19)	C(3)-Fe(1)-C(7)	107.61(9)
S(1)-C(20)	1.769(2)	C(6)-Fe(1)-C(7)	40.81(9)
S(1)-C(23)	1.790(2)	C(2)-Fe(1)-C(7)	128.43(9)
C(17)-C(22)	1.396(3)	C(10)-Fe(1)-C(7)	68.26(9)
C(17)-C(18)	1.402(3)	C(3)-Fe(1)-C(8)	129.21(9)
C(17)-C(14)	1.491(3)	C(6)-Fe(1)-C(8)	68.37(9)
C(18)-C(19)	1.387(3)	C(2)-Fe(1)-C(8)	167.05(9)
C(21)-C(20)	1.382(3)	C(10)-Fe(1)-C(8)	68.28(9)
C(21)-C(22)	1.391(3)	C(7)-Fe(1)-C(8)	40.41(10)
C(19)-C(20)	1.393(3)	C(3)-Fe(1)-C(9)	168.44(9)
C(8)-C(7)	1.413(3)	C(6)-Fe(1)-C(9)	68.15(9)
C(8)-C(9)	1.428(3)	C(2)-Fe(1)-C(9)	150.27(9)
C(11)-C(12)	1.389(3)	C(10)-Fe(1)-C(9)	40.35(9)
C(11)-C(16)	1.391(3)	C(7)-Fe(1)-C(9)	68.20(9)
C(11)-C(1)	1.468(3)	C(8)-Fe(1)-C(9)	40.78(9)
C(4)-C(3)	1.414(4)	C(3)-Fe(1)-C(4)	40.50(10)
C(4)-C(5)	1.415(3)	C(6)-Fe(1)-C(4)	149.72(9)
C(10)-C(9)	1.411(3)	C(2)-Fe(1)-C(4)	68.32(9)
C(10)-C(6)	1.412(3)	C(10)-Fe(1)-C(4)	168.87(10)
C(14)-C(15)	1.388(3)	C(7)-Fe(1)-C(4)	117.24(9)
C(14)-C(13)	1.392(3)	C(8)-Fe(1)-C(4)	109.04(9)
C(5)-C(1)	1.430(3)	C(9)-Fe(1)-C(4)	130.73(10)
C(1)-C(2)	1.440(3)	C(3)-Fe(1)-C(5)	68.06(9)
C(2)-C(3)	1.416(3)	C(6)-Fe(1)-C(5)	168.03(8)

C(2)-Fe(1)-C(5)	68.33(8)	C(21)-C(20)-C(19)	118.97(18)
C(10)-Fe(1)-C(5)	130.50(9)	C(21)-C(20)-S(1)	124.96(16)
C(7)-Fe(1)-C(5)	150.59(10)	C(19)-C(20)-S(1)	116.07(16)
C(8)-Fe(1)-C(5)	118.48(9)	C(15)-C(14)-C(13)	116.81(19)
C(9)-Fe(1)-C(5)	109.92(8)	C(15)-C(14)-C(17)	121.24(18)
C(4)-Fe(1)-C(5)	40.32(8)	C(13)-C(14)-C(17)	121.94(19)
C(3)-Fe(1)-C(1)	68.82(8)	C(4)-C(5)-C(1)	108.93(19)
C(6)-Fe(1)-C(1)	128.80(8)	C(4)-C(5)-Fe(1)	69.66(11)
C(2)-Fe(1)-C(1)	41.14(8)	C(1)-C(5)-Fe(1)	69.99(11)
C(10)-Fe(1)-C(1)	108.26(8)	C(5)-C(1)-C(2)	106.34(17)
C(7)-Fe(1)-C(1)	167.35(9)	C(5)-C(1)-C(11)	125.86(18)
C(8)-Fe(1)-C(1)	150.98(9)	C(2)-C(1)-C(11)	127.79(18)
C(9)-Fe(1)-C(1)	117.63(8)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.37(11)
C(4)-Fe(1)-C(1)	68.50(8)	C(2)-C(1)-Fe(1)	68.42(11)
C(5)-Fe(1)-C(1)	40.64(8)	C(11)-C(1)-Fe(1)	126.02(13)
C(20)-S(1)-C(23)	103.35(11)	C(3)-C(2)-C(1)	108.38(19)
C(22)-C(17)-C(18)	116.77(18)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.64(12)
C(22)-C(17)-C(14)	121.73(18)	C(1)-C(2)-Fe(1)	70.44(11)
C(18)-C(17)-C(14)	121.50(18)	C(14)-C(15)-C(16)	121.65(19)
C(19)-C(18)-C(17)	121.67(19)	C(10)-C(9)-C(8)	107.92(19)
C(20)-C(21)-C(22)	120.36(19)	C(10)-C(9)-Fe(1)	69.56(12)
C(21)-C(22)-C(17)	121.89(19)	C(8)-C(9)-Fe(1)	69.57(13)
C(18)-C(19)-C(20)	120.34(19)	C(14)-C(13)-C(12)	121.6(2)
C(7)-C(8)-C(9)	107.7(2)	C(8)-C(7)-C(6)	108.1(2)
C(7)-C(8)-Fe(1)	69.62(13)	C(8)-C(7)-Fe(1)	69.96(12)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.65(12)	C(6)-C(7)-Fe(1)	69.35(12)
C(12)-C(11)-C(16)	116.92(18)	C(11)-C(16)-C(15)	121.5(2)
C(12)-C(11)-C(1)	122.63(18)	C(10)-C(6)-C(7)	107.9(2)
C(16)-C(11)-C(1)	120.44(19)	C(10)-C(6)-Fe(1)	69.93(12)
C(3)-C(4)-C(5)	108.0(2)	C(7)-C(6)-Fe(1)	69.84(13)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.21(12)	C(4)-C(3)-C(2)	108.32(19)
C(5)-C(4)-Fe(1)	70.02(12)	C(4)-C(3)-Fe(1)	70.29(13)
C(9)-C(10)-C(6)	108.36(19)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.66(12)
C(9)-C(10)-Fe(1)	70.09(12)	C(11)-C(12)-C(13)	121.56(19)
C(6)-C(10)-Fe(1)	69.55(13)		

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
Fe(1)	23(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)	
S(1)	31(1)	23(1)	22(1)	5(1)	-4(1)	0(1)	
C(17)	22(1)	15(1)	16(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)	
C(18)	20(1)	26(1)	21(1)	2(1)	4(1)	2(1)	
C(21)	26(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	1(1)	
C(22)	22(1)	21(1)	21(1)	0(1)	1(1)	3(1)	
C(19)	23(1)	25(1)	22(1)	2(1)	-3(1)	7(1)	
C(8)	32(1)	26(1)	25(1)	-5(1)	-11(1)	1(1)	
C(11)	22(1)	19(1)	15(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)	
C(4)	46(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	-6(1)	2(1)	
C(10)	36(1)	15(1)	26(1)	-5(1)	-5(1)	0(1)	
C(20)	26(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	-5(1)	-3(1)	
C(14)	19(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)	
C(5)	25(1)	20(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	4(1)	
C(1)	22(1)	17(1)	16(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)	
C(2)	24(1)	24(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)	
C(15)	22(1)	37(1)	28(1)	12(1)	9(1)	7(1)	
C(9)	29(1)	21(1)	24(1)	-5(1)	1(1)	-6(1)	
C(13)	28(1)	34(1)	28(1)	7(1)	10(1)	15(1)	
C(7)	44(1)	29(1)	13(1)	-5(1)	-1(1)	-7(1)	
C(16)	23(1)	35(1)	28(1)	10(1)	6(1)	11(1)	
C(6)	29(1)	26(1)	26(1)	-10(1)	2(1)	0(1)	
C(3)	40(1)	19(1)	19(1)	0(1)	0(1)	-9(1)	
C(12)	27(1)	36(1)	23(1)	7(1)	9(1)	8(1)	
C(23)	55(2)	33(1)	35(1)	13(1)	20(1)	10(1)	

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å 2 x 10 3).

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameters hat die Form: $-2\pi^2$ [h² a^{*2}U¹¹ + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U¹²]

	x	У	Z	U(eq)
H(18A)	4855	11332	-24	27
H(21A)	11004	11654	-1014	26
H(22A)	11140	10065	-446	26
H(19A)	4718	12921	-590	28
H(8A)	13303	6575	2382	33
H(4A)	10761	4029	1806	33
H(10A)	9133	9519	1764	31
H(5A)	11815	5615	1158	25
H(2A)	4972	6490	1543	28
H(15A)	11198	8643	32	35
H(9A)	13212	8423	1766	30
H(13A)	5019	9961	479	36
H(7A)	9272	6550	2758	35
H(16A)	11325	7023	588	35
H(6A)	6692	8372	2374	32
H(3A)	6553	4570	2045	31
H(12A)	5110	8314	1026	34
H(23A)	10153	14200	-1827	61
H(23B)	10299	12614	-1703	61
H(23C)	11491	13729	-1392	61

Tabelle 5: Wasserstoff-Koordinaten (x 10^4) und isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10^3)

Anhang B: Röntgenstrukturdaten von 4,4'-Diferrocenylbiphenyl

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturparameter von 4,4'-Diferrocenylbiphenyl

Summenformel	$C_{32}H_{26}Fe_2$	
Molmasse	522.23 g/mol	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellparameter	a = 11.7587(4) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
	b = 7.6448(3) Å	$\beta = 94.1010(10)^{\circ}$.
	c = 12.7051(5) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Zellvolumen	1139.17(7) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	1.522 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.293 mm ⁻¹	
F(000)	540	
Kristallgröße	0.19 x 0.34 x 0.48 mm ³	
θ _{min-max}	1.74 to 32.51°.	
Indexbereich	-17<=h<=17, -11<=k<=11, -19<=l<	=19
Gemessene Reflexe	29964	
Unabhängige Reflexe	4120 [R(int) = 0.0373]	
Vollständigkeit von θ = 32.51 °	99.8 %	
Korrektur für Absorption	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Beschränkungen / Parameter	4120 / 0 / 154	
Goodness-of-fit (GOF) von F ²	1.097	
Endgültige R-Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1142	
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1226	
Größte Differernz zwischen Peak und Loch	0.839 and -0.225 e.Å ⁻³	

	x	У	Z	U(eq)
Fe(1)	3154(1)	1774(1)	6164(1)	25(1)
C(1)	1931(1)	34(2)	6559(1)	25(1)
C(2)	2946(2)	-859(2)	6293(1)	30(1)
C(3)	3160(2)	-405(3)	5231(2)	37(1)
C(4)	2281(2)	747(3)	4840(1)	37(1)
C(5)	1531(1)	1020(2)	5649(1)	30(1)
C(6)	3841(2)	2876(3)	7530(2)	42(1)
C(7)	4710(2)	2401(3)	6875(2)	42(1)
C(8)	4542(2)	3327(2)	5914(2)	42(1)
C(9)	3539(2)	4368(2)	5966(2)	43(1)
C(10)	3103(2)	4096(2)	6964(2)	42(1)
C(11)	1397(1)	14(2)	7572(1)	24(1)
C(12)	523(2)	1174(3)	7753(1)	39(1)
C(13)	-16(2)	1171(3)	8684(2)	40(1)
C(14)	294(1)	-2(2)	9499(1)	24(1)
C(15)	1179(1)	-1154(2)	9323(1)	31(1)
C(16)	1723(1)	-1149(2)	8383(1)	30(1)

Tabelle 2:Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³)U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und -winkel []

Fe(1)-C(2)	2.0353(17)	Fe(1)-C(7)	2.0388(19)
Fe(1)-C(6)	2.044(2)	Fe(1)-C(3)	2.0442(18)
Fe(1)-C(1)	2.0478(15)	Fe(1)-C(10)	2.0492(19)
Fe(1)-C(9)	2.0535(19)	Fe(1)-C(5)	2.0551(17)
Fe(1)-C(8)	2.0612(19)	Fe(1)-C(4)	2.0615(19)
C(1)-C(5)	1.431(2)	C(1)-C(2)	1.436(2)
C(1)-C(11)	1.472(2)	C(2)-C(3)	1.433(3)
C(3)-C(4)	1.420(3)	C(4)-C(5)	1.417(2)
C(6)-C(7)	1.412(3)	C(6)-C(10)	1.432(3)
C(7)-C(8)	1.412(3)	C(8)-C(9)	1.428(3)
C(9)-C(10)	1.417(3)	C(11)-C(12)	1.389(2)
C(11)-C(16)	1.394(2)	C(12)-C(13)	1.382(2)
C(13)-C(14)	1.398(2)	C(14)-C(15)	1.393(2)
C(14)-C(14)#1	1.491(3)	C(15)-C(16)	1.395(2)
C(2)-Fe(1)-C(6)	112.44(8)	C(2)-Fe(1)-C(7)	107.81(8)
C(2)-Fe(1)-C(3)	41.12(7)	C(7)-Fe(1)-C(6)	40.45(8)
C(6)-Fe(1)-C(3)	144.19(9)	C(7)-Fe(1)-C(3)	114.09(8)
C(7)-Fe(1)-C(1)	131.90(8)	C(2)-Fe(1)-C(1)	41.19(7)
C(3)-Fe(1)-C(1)	69.19(7)	C(6)-Fe(1)-C(1)	107.54(7)
C(7)-Fe(1)-C(10)	68.50(8)	C(2)-Fe(1)-C(10)	143.97(8)
C(3)-Fe(1)-C(10)	174.27(9)	C(6)-Fe(1)-C(10)	40.95(9)
C(2)-Fe(1)-C(9)	173.47(8)	C(1)-Fe(1)-C(10)	113.27(7)
C(6)-Fe(1)-C(9)	68.17(9)	C(7)-Fe(1)-C(9)	68.16(9)
C(1)-Fe(1)-C(9)	145.31(8)	C(3)-Fe(1)-C(9)	134.91(9)
C(2)-Fe(1)-C(5)	68.54(7)	C(10)-Fe(1)-C(9)	40.40(9)
C(6)-Fe(1)-C(5)	133.44(8)	C(7)-Fe(1)-C(5)	172.06(8)
C(1)-Fe(1)-C(5)	40.83(6)	C(3)-Fe(1)-C(5)	68.20(7)
C(9)-Fe(1)-C(5)	116.11(8)	C(10)-Fe(1)-C(5)	109.97(8)
C(7)-Fe(1)-C(8)	40.30(9)	C(2)-Fe(1)-C(8)	133.08(8)
C(3)-Fe(1)-C(8)	110.15(8)	C(6)-Fe(1)-C(8)	67.91(9)
C(10)-Fe(1)-C(8)	68.21(8)	C(1)-Fe(1)-C(8)	171.77(8)
C(5)-Fe(1)-C(8)	147.15(8)	C(9)-Fe(1)-C(8)	40.60(8)
C(7)-Fe(1)-C(4)	146.04(8)	C(2)-Fe(1)-C(4)	68.52(8)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.46(8)	C(6)-Fe(1)-C(4)	173.42(8)

C(10)-Fe(1)-C(4)	134.77(8)	C(1)-Fe(1)-C(4)	68.62(7)
C(5)-Fe(1)-C(4)	40.26(7)	C(9)-Fe(1)-C(4)	111.68(9)
C(5)-C(1)-C(2)	106.89(14)	C(8)-Fe(1)-C(4)	116.57(9)
C(2)-C(1)-C(11)	127.92(15)	C(5)-C(1)-C(11)	125.17(14)
C(2)-C(1)-Fe(1)	68.94(9)	C(5)-C(1)-Fe(1)	69.86(9)
C(3)-C(2)-C(1)	108.14(16)	C(11)-C(1)-Fe(1)	124.88(11)
C(1)-C(2)-Fe(1)	69.87(9)	C(3)-C(2)-Fe(1)	69.77(10)
C(4)-C(3)-Fe(1)	70.42(11)	C(4)-C(3)-C(2)	107.89(16)
C(5)-C(4)-C(3)	108.23(16)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.10(10)
C(3)-C(4)-Fe(1)	69.11(10)	C(5)-C(4)-Fe(1)	69.63(10)
C(4)-C(5)-Fe(1)	70.11(10)	C(4)-C(5)-C(1)	108.84(15)
C(7)-C(6)-C(10)	108.03(19)	C(1)-C(5)-Fe(1)	69.31(9)
C(10)-C(6)-Fe(1)	69.72(12)	C(7)-C(6)-Fe(1)	69.58(12)
C(6)-C(7)-Fe(1)	69.97(11)	C(6)-C(7)-C(8)	108.57(19)
C(7)-C(8)-C(9)	107.69(19)	C(8)-C(7)-Fe(1)	70.70(12)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.41(11)	C(7)-C(8)-Fe(1)	69.00(11)
C(10)-C(9)-Fe(1)	69.64(11)	C(10)-C(9)-C(8)	108.26(19)
C(9)-C(10)-C(6)	107.44(18)	C(8)-C(9)-Fe(1)	69.99(10)
C(6)-C(10)-Fe(1)	69.32(11)	C(9)-C(10)-Fe(1)	69.96(11)
C(12)-C(11)-C(1)	120.30(14)	C(12)-C(11)-C(16)	116.94(15)
C(13)-C(12)-C(11)	122.02(16)	C(16)-C(11)-C(1)	122.75(14)
C(15)-C(14)-C(13)	116.43(14)	C(12)-C(13)-C(14)	121.59(16)
C(13)-C(14)-C(14)#1	121.21(17)	C(15)-C(14)-C(14)#1	122.36(17)
C(11)-C(16)-C(15)	121.07(15)	C(14)-C(15)-C(16)	121.93(15)

Verwendete Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x,-y,-z+2

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å 2x 10 3).

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameters hat die Form: $-2\pi^2$ [h² a^{*2}U¹¹ + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U¹²]

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	27(1)	24(1)	27(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(1)	27(1)	23(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(2)	32(1)	24(1)	36(1)	-3(1)	8(1)	0(1)

			11	Anhan	g		
C(3)	39(1)	37(1)	35(1)	-11(1)	14(1)	-3(1)	
C(4)	43(1)	45(1)	23(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)	
C(5)	30(1)	36(1)	23(1)	1(1)	3(1)	-1(1)	
C(6)	48(1)	40(1)	39(1)	-8(1)	3(1)	-13(1)	
C(7)	33(1)	35(1)	57(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)	
C(8)	37(1)	37(1)	54(1)	3(1)	18(1)	-7(1)	
C(9)	46(1)	25(1)	59(1)	8(1)	4(1)	-2(1)	
C(10)	39(1)	31(1)	59(1)	-14(1)	13(1)	-5(1)	
C(11)	26(1)	24(1)	23(1)	1(1)	3(1)	-2(1)	
C(12)	49(1)	43(1)	27(1)	14(1)	12(1)	20(1)	
C(13)	50(1)	43(1)	29(1)	14(1)	15(1)	23(1)	
C(14)	27(1)	23(1)	22(1)	2(1)	3(1)	-1(1)	
C(15)	30(1)	35(1)	27(1)	9(1)	3(1)	5(1)	
C(16)	29(1)	34(1)	28(1)	7(1)	6(1)	6(1)	

Tabelle 5: Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10 ³)

	Х	у	Z	U(eq)
H(2A)	3422	-1657	6767	36
H(3A)	3812	-826	4835	44
H(4A)	2214	1294	4123	44
H(5A)	844	1795	5597	36
H(6A)	3753	2433	8260	50
H(7A)	5343	1559	7062	50
H(8A)	5029	3250	5302	50
H(9A)	3201	5149	5395	52
H(10A)	2409	4659	7227	51
H(12A)	288	1994	7219	47
H(13A)	-611	1986	8773	48
H(15A)	1418	-1968	9859	37
H(16A)	2325	-1952	8294	36

Anhang C: Röntgenstrukturdaten für 2,6,9-Tribromanthracen

Tabelle 1: Kristallographische Daten von 2,6,9-Tribromanthracen

Summenformel	$C_{14}H_7Br_3$	
Molmasse	414.93 g/mol	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellparameter	a = 10.7846(5) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
	b = 7.9469(4) Å	$\beta = 102.8030(10)^{\circ}$.
	c = 14.5771(7) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Zellvolumen	1218.26(10) Å ³	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Dichte (berechnet)	2.262 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	9.904 mm ⁻¹	
F(000)	784	
Kristallgröße	0.34 x 0.53 x 0.6 mm ³	
$\theta_{min-max}$	2.14 to 32.55°.	
Indexbereich	-16<=h<=16, -11<=k<=11, -22	2<=l<=21
Gemessene Reflexe	32177	
Unabhängige Reflexe	4369 [R(int) = 0.0693]	
Vollständigkeit von θ = 32.55°	98.7 %	
Korrektur für Absorption	keine	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F	2
Daten / Beschränkungen / Parameter	4369 / 0 / 154	
Goodness-of-fit (GOF) von F ²	0.969	
Endgültige R-Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0789	
R-Indices (alle Daten)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0808	
Größte Differenz zwischen Peak und Loch	1.248 and -0.900 e.Å ⁻³	

	X	У	Z	U(eq)
Br(1)	4813(1)	4464(1)	1742(1)	28(1)
C(1)	6502(2)	4886(3)	1634(2)	19(1)
Br(2)	11648(1)	5071(1)	2448(1)	27(1)
C(2)	7504(2)	4234(3)	2348(2)	22(1)
Br(3)	13688(1)	8816(1)	-112(1)	29(1)
C(3)	8726(2)	4547(3)	2311(2)	20(1)
C(4)	9040(2)	5509(3)	1567(1)	16(1)
C(5)	10284(2)	5888(3)	1502(1)	17(1)
C(6)	10570(2)	6838(3)	764(1)	16(1)
C(7)	11824(2)	7291(3)	699(2)	19(1)
C(8)	12013(2)	8191(3)	-43(2)	20(1)
C(9)	10997(2)	8714(3)	-790(2)	22(1)
C(10)	9795(2)	8315(3)	-741(2)	20(1)
C(11)	9522(2)	7392(3)	26(1)	16(1)
C(12)	8278(2)	7035(3)	85(1)	17(1)
C(13)	8012(2)	6125(3)	838(1)	16(1)
C(14)	6731(2)	5800(3)	902(2)	19(1)

Tabelle 2:Atomkoordinaten (x 104) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å2x 103)U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors

Tabelle 3:	Bindungslängen [Å] und -winkel [°]
abelle 3:	Bindungslangen [A] und -winkel ["]

Br(1)-C(1)	1.893(2)	C(5)-C(4)-C(3)	124.06(19)
C(1)-C(14)	1.358(3)	C(5)-C(4)-C(13)	118.00(19)
C(1)-C(2)	1.422(3)	C(3)-C(4)-C(13)	117.94(19)
Br(2)-C(5)	1.894(2)	C(4)-C(5)-C(6)	123.07(19)
C(2)-C(3)	1.353(3)	C(4)-C(5)-Br(2)	118.59(15)
Br(3)-C(8)	1.897(2)	C(6)-C(5)-Br(2)	118.34(16)
C(3)-C(4)	1.427(3)	C(5)-C(6)-C(7)	124.14(19)
C(4)-C(5)	1.398(3)	C(5)-C(6)-C(11)	117.72(18)
C(4)-C(13)	1.441(3)	C(7)-C(6)-C(11)	118.14(19)
C(5)-C(6)	1.404(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(2)
C(6)-C(7)	1.422(3)	C(7)-C(8)-C(9)	122.7(2)
C(6)-C(11)	1.445(3)	C(7)-C(8)-Br(3)	119.79(17)
C(7)-C(8)	1.349(3)	C(9)-C(8)-Br(3)	117.52(16)
C(8)-C(9)	1.425(3)	C(10)-C(9)-C(8)	118.3(2)
C(9)-C(10)	1.352(3)	C(9)-C(10)-C(11)	122.1(2)
C(10)-C(11)	1.422(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.58(19)
C(11)-C(12)	1.393(3)	C(12)-C(11)-C(6)	119.86(19)
C(12)-C(13)	1.397(3)	C(10)-C(11)-C(6)	118.55(19)
C(13)-C(14)	1.429(3)	C(11)-C(12)-C(13)	121.46(19)
C(14)-C(1)-C(2)	121.9(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.93(19)
C(14)-C(1)-Br(1)	120.42(17)	C(12)-C(13)-C(4)	119.83(19)
C(2)-C(1)-Br(1)	117.65(16)	C(14)-C(13)-C(4)	119.24(19)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(2)	C(1)-C(14)-C(13)	119.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(2)		

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br(1)	16(1)	41(1)	29(1)	2(1)	7(1)	-6(1)
C(1)	14(1)	21(1)	25(1)	-3(1)	8(1)	-3(1)
Br(2)	16(1)	35(1)	28(1)	8(1)	1(1)	2(1)
C(2)	21(1)	23(1)	25(1)	3(1)	10(1)	2(1)
Br(3)	21(1)	28(1)	40(1)	-3(1)	13(1)	-8(1)
C(3)	19(1)	21(1)	22(1)	4(1)	6(1)	3(1)
C(4)	15(1)	13(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(5)	15(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(6)	15(1)	12(1)	22(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
C(7)	14(1)	16(1)	26(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(8)	17(1)	17(1)	27(1)	-4(1)	8(1)	-4(1)
C(9)	27(1)	17(1)	25(1)	-1(1)	10(1)	-4(1)
C(10)	23(1)	17(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
C(11)	19(1)	10(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(12)	16(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(13)	15(1)	14(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(14)	14(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)

Tabelle 4: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³).

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsparameters hat die Form: - $2\pi^2$ [h² a*²U¹¹ + ... + 2 h k a* b* U¹²]

Tabelle 5: Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å ^{2}x 10³)

	x	У	Z	U(eq)
H(2A)	7318	3584	2847	27
H(3A)	9392	4114	2792	25
H(7A)	12529	6959	1179	22
H(9A)	11161	9328	-1310	27
H(10A)	9111	8662	-1234	24
H(12A)	7594	7420	-398	21
H(14A)	6043	6221	434	22