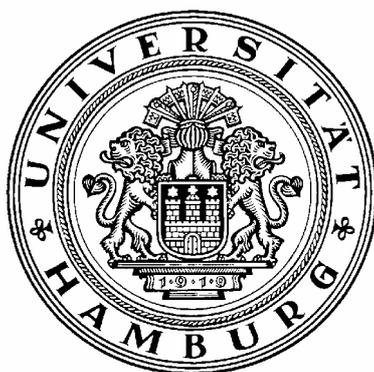


**Optimierung der organisch-anorganischen
Grenzschichten in organischen
Feldeffekttransistoren
mit selbstanordnenden Monoschichten
höherer Chalkogenide**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Department Chemie

Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Müller

aus Hamburg

Hamburg 2007

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum
zwischen August 2002 und Mai 2007
am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg
im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck,
Arbeitsgruppe Dr. A. Terfort,
durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
Prof. Dr. V. Vill

Si vis pacem, para bellum

Wenn Du das Gute willst bereite dich auf das Schlechte vor

Publius Flavius Vegetius Renatus

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ALD	atomic layer deposition
CVD	chemical vapor deposition
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigester (Ethylacetat)
IR	Infrarot [Spektrum]
MC	Methylenchlorid (Dichlormethan)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NEXAFS	Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur
PE	Petrolether(60/70)
ppm	parts per million
PVD	physical vapor deposition
SAM	selbstassemblierende Monoschicht
SPM	Rastersondenmikroskopie
STM	Rastertunnelmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Danksagung

Diese Arbeit wurde erst durch die Hilfe vieler Menschen ermöglicht, bei denen ich mich bedanken will. An erster Stelle stehen meine Eltern, die immer an mich geglaubt und mich unterstützt haben. Dem akademischen Vater dieser Arbeit, Prof. Dr. Andreas Terfort, gebührt ebenfalls großer Dank für die Überlassung des Themas, die fordernde Motivation und die lehrreiche Betreuung.

Den Arbeitsgruppenmitgliedern Dr. Markus Brunnbauer, Dr. Björn Zeysing, Dr. Kevin Raiber, Tobias Winkler, Nino Papukashvili, Birte Jürgens und Heidi Thomas möchte ich für ihren Rat und ihre Tat, ihre freundschaftliche Unterstützung und die gute Zeit danken.

Diese Arbeit wurde nur durch wissenschaftliche Kooperation ermöglicht. Deshalb möchte ich Dr. Andrey Shaporenko und PD Dr. Michael Zharnikov, Universität Heidelberg, für die NEXAFS- und HRXPS-Spektren, Dr. Leo Merz und Prof. Dr. Masamichi Fujihira, Tokyo Institute of Technology, für die Einführung in die Rastersondenmikroskopie sowie Dr. Carsten Busse, Dr. Pjotr Cyganik und Prof. Dr. Cristof Wöll, Ruhr-Universität Bochum für die Hilfe und Unterstützung bei den rastersondenmikroskopischen Untersuchungen danken.

Die praktischen Arbeiten wurden durch viele Studierende unterstützt, die ihr Forschungspraktikum in unserer Arbeitsgruppe absolviert haben.

Diese Arbeit wurde auch durch das gesamte Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unterstützt. So wäre sie niemals ohne Prof. Dr. Jürgen Heck, Dr. Erhard Haupt, Heinz Graeske, Katrin Brüggemann und vielen weiteren Mitarbeitern des Instituts und Fachbereichs zu Stande gekommen.

Die Finanzierung der Arbeit erfolgte im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1121: „Organische Feldeffekt-Transistoren: strukturelle und dynamische Eigenschaften“ durch die DFG.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung.....	1
1.1. Einleitung	1
1.1.1. Organische Feldeffekttransistoren (OFETs)	1
1.1.2. Chemische Problemstellungen in der Halbleitertechnik	3
1.1.3. Aufgabenstellung	3
1.2. Methoden zur Oberflächenmodifikation	5
1.2.1. Selbstassemblierende Monoschichten.....	5
1.2.2. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD).....	6
1.2.3. Mikrokontaktstempeln (μ CP).....	8
1.3. Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen.....	9
1.3.1. Ellipsometrie.....	9
1.3.2. Kontaktwinkelmessung	11
1.3.3. Photoelektronenspektroskopie.....	13
1.3.4. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)	15
1.3.5. Rastersondenmikroskopie	17
2. SAMs höherer Chalkogenide	19
2.1. Einleitung	19
2.1.1. Elektrische Leitfähigkeit und Ankergruppe	21
2.2. Voruntersuchungen.....	22
2.2.1. Synthese reiner Diorganylselenide	22
2.2.2. Schichtbildungseigenschaften von Organoselenderivaten	26
2.3. Bis(methylbiphenylalkyl)diselenide	32
2.3.1. Synthese	32
2.3.2. Kontaktwinkel	36
2.3.3. Ellipsometrie.....	37
2.3.4. NEXAFS	39
2.3.5. Hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie.....	41
2.3.6. Sonderfall der benzylichen Selenide	43
2.3.7. Fazit.....	44
2.4. Untersuchungen zu α,ω -Diselenoorganylen	45
2.4.1. Synthese	45
2.5. Tellurverbindungen.....	47
2.5.1. Synthese	47

2.5.2. Schichtbildungseigenschaften	50
2.5.3. Röntgenspektroskopische Untersuchungen an BPTe-SAMs	53
2.5.4. Fazit.....	55
3. Acene.....	56
3.1. Pentacen	57
3.2. 2- ω -Mercaptoalkoxytetracen.....	65
3.2.1. Vorbetrachtung	65
3.2.2. Aufbau des Tetracengerüsts.....	66
3.2.3. Synthese des 5-(Undec-10-enyloxy)isobenzofuran-Precursors	67
3.2.4. Reduktion von Tetracenchinon.....	69
3.2.5. Photochemische Thioacetylierung von Tetracenderivaten	69
3.3. 2-Selenoacetylanthracen	72
3.3.1. Motivation	72
3.3.2. Synthese	73
3.3.3. Erste Untersuchungen an 2-Selenoanthracenschichten.....	73
4. Selektive Metallabscheidung auf organischen Oberflächen	75
4.1.1. XPS-Untersuchung zur Gold-CVD	77
4.1.2. Einfluss der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum.....	79
4.1.3. Strukturierte Metallabscheidung.....	81
4.1.4. Fazit.....	85
5. Experimenteller Teil.....	87
5.1.1. Verwendete Materialien und Geräte	87
5.1.2. Lösungsmittel	87
5.1.3. Säulenchromatographie.....	88
5.1.4. Ellipsometrie.....	88
5.1.5. Kontaktwinkelmessung	88
5.2. Synthesen	89
5.2.1. 4-Methylphenylmagnesiumbromid (4)	89
5.2.2. 4,4'-Dimethylbiphenyl (14).....	89
5.2.3. 4-Brommethyl-4'-methylbiphenyl (15)	89
5.2.4. 4,4''-Dimethylterphenyl und 4-Brom-4' methylbiphenyl (5+6).....	90
5.2.5. 4,4''-Bis(brommethyl)-[1,1',4',1'']terphenyl	91
5.2.6. 4,4''-Bis(thiopivaloylmethyl) -[1,1',4',1'']terphenyl.....	91
5.2.7. Terphenyldimethanthiol, TPDMT (54).....	91

5.3.	Brom- ω -(4'-methylbiphenyl)alkane ¹¹⁸	92
5.3.1.	4-Methyl-4'-(3-bromopropyl)biphenyl (8)	92
5.3.2.	4-Methyl-4'-(4-bromobutyl)biphenyl (9).....	93
5.3.3.	4-Methyl-4'-(5-bromopentyl)biphenyl (10)	93
5.3.4.	4-Methyl-4'-(6-bromohexyl)biphenyl (11)	93
5.3.5.	4-Methyl-4'-(10-bromodecyl)biphenyl (12)	93
5.3.6.	4-Methyl-4'-(11-bromoundecyl)biphenyl (13)	93
5.4.	Organoselenocyanate	94
5.4.1.	Hexadecylselenocyanat (1).....	94
5.4.2.	4-Methyl-4'-selenocyanatomethylbiphenyl (17).....	94
5.4.3.	4-Methyl-4'-(2-selenocyanatoethyl)biphenyl (18)	95
5.4.4.	4-Methyl-4'-(3-selenocyanatopropyl)biphenyl (19).....	95
5.4.5.	4-Methyl-4'-(4-selenocyanatobutyl)biphenyl (20).....	95
5.4.6.	4-Methyl-4'-(5-selenocyanatopentyl)biphenyl (21)	96
5.4.7.	4-Methyl-4'-(6-selenocyanatohexyl)biphenyl (22)	96
5.4.8.	4-Methyl-4'-(10-selenocyanatodecyl)biphenyl (23).....	97
5.4.9.	4-Methyl-4'-(11-selenocyanatoundecyl)biphenyl (24).....	97
5.5.	Diorganodiselenide	97
5.5.1.	Bis(hexadecyl)diselenid (2).....	98
5.5.2.	Bis(4'-methylbiphenylmethyl)diselenid (25)	98
5.5.3.	Bis(2-(4'-methylbiphenyl-4-yl)ethyl)diselenid (26).....	98
5.5.4.	Bis(3-(4'-methylbiphenyl-4-yl)propyl)diselenid (27)	99
5.5.5.	Bis(4-(4'-methylbiphenyl-4-yl)butyl)diselenid (28).....	99
5.5.6.	Bis(5-(4'-methylbiphenyl-4-yl)pentyl)diselenid (29).....	99
5.5.7.	Bis(6-(4'-methylbiphenyl-4-yl)hexyl)diselenid (30)	100
5.5.8.	Bis(10-(4'-methylbiphenyl-4-yl)decyl)diselenid (31)	100
5.5.9.	Bis(11-(4'-methylbiphenyl-4-yl)undecyl)diselenid (32)	100
5.5.10.	Bis(4'-methylbiphenylyl)diselenid (7).....	101
5.6.	Alkylselenoacetate	101
5.6.1.	Darstellung von Pentaphenylcyclopentaphosphan ⁹⁹	101
5.6.2.	Darstellung von Woollins-Reagenz	102
5.6.3.	Darstellung von Selenoessigsäure	102
5.6.4.	Umsetzung mit Selenoessigsäure	102
5.6.5.	1-Hexadecanselenoacetat (3).....	102

5.6.6. 1,10-Decandiselenoacetat (33)	103
5.6.7. 1,11-Undecandiselenoacetat (34)	103
5.6.8. 4,4'-Di(selenoacetylmethyl)biphenyl (35).....	103
5.6.9. 4,4''-Di(selenoacetylmethyl)-[1, 1',4',1'']terphenyl (36).....	104
5.7. Tellurverbindungen.....	104
5.7.1. Kaliumtellurit, K_2TeO_3	104
5.7.2. Thioharnstoffdioxid	104
5.7.3. Natriumtellurid, Na_2Te^{125}	105
5.7.4. Bis(hexadecyl)ditellurid, 1. Methode (38).....	105
5.7.5. Bis(hexadecyl)ditellurid, 2. Methode	105
5.7.6. Bis(hexadecyl)ditellurid, 3. Methode	106
5.7.7. Versuchte Darstellung von 1-Tellurocyanatohexadecan	107
5.7.8. Bis(4'-methylbiphenyl)ditellurid (40).....	107
5.7.9. Bis(3-(4'-methylbiphenyl-4-yl)propyl)ditellurid (39)	108
5.8. Acenchemie	108
5.8.1. 2-Selenoacetylanthracen (53)	108
5.8.2. 4-(Undec-10-enyloxy)benzaldehyd ¹⁵⁶ (47)	109
5.8.3. 1-(Undec-10-enyloxy)-4-(dimethoxymethyl)benzol (48).....	109
5.8.4. 2-(Dimethoxymethyl)-5-(undec-10-enyloxy)benzaldehyd (49).....	110
5.8.5. (2-(Dimethoxymethyl)-5-(undec-10-enyloxy)phenyl)methanol (50).....	110
5.8.6. 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen-5,12-dion (51)	111
5.8.7. 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen (52)	111
5.8.8. Pentacenchinon (41) ¹⁴²	112
5.8.9. Pentacen-6(13H)-on (42) ¹⁴⁵	112
5.8.10. Pentacen (43) ¹⁴⁵	113
5.8.11. Bis(N,N-trimethylsilyl)acetamid (44) ¹⁴⁷	113
5.8.12. Sulfinylacetamid (45) ¹⁴⁸	114
5.8.13. Addition von Sulfinylacetamid an Pentacen ¹⁴⁶ (46)	114
5.8.14. Bromo(trimethylphosphan)gold	114
5.8.15. Methyl(trimethylphosphan)gold ²¹²	115
5.8.16. Palladium-Nanopartikel	115
6. Zusammenfassung	117
6.1. Untersuchungen zur Synthese organischer Chalkogenide sowie deren Einsatz in selbstassemblierenden Monoschichten.....	117

6.2.	Aufbau (oberflächenaktiver) Acene.....	118
6.3.	Strukturierte Abscheidung von Gold auf organischen Monoschichten	118
7.	Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe.....	119

1. Einführung

1.1. Einleitung

1.1.1. Organische Feldeffekttransistoren (OFETs)

Ein Feldeffekttransistor ist ein elektronisches Bauteil, welches in der Halbleitertechnik eine herausragende Bedeutung einnimmt. Der Feldeffekttransistor dient sowohl als Logikelement bei der Verarbeitung von Daten als auch als Datenspeicher. Er besteht aus drei Elektroden: Source, Gate und Drain, wobei sich zwischen der Source- und Drainelektrode ein Halbleiter befindet. Die Gateelektrode ist durch eine Isolatorschicht von den anderen beiden Elektroden abgetrennt. Wird eine Spannung U_G zwischen Gate- und Sourceelektrode angelegt, verhält sich die Schaltung als Kondensator, in dem auf den dazwischenliegenden Halbleiter ein elektrisches Feld wirkt. Dieses Feld polarisiert den Halbleiter, wobei freie Ladungsträger entstehen. Dies führt zu einer Verringerung des Widerstandes zwischen der Source- und Drainelektrode und somit bei einer konstanten Spannung U_D zur Erhöhung des Source-Drain-Stromes I_D .

Wird bei konstanter Gatespannung U_G die Spannung U_D zwischen Source und Drain variiert, so zeigen sich zwei ausgezeichnete Bereiche. Bei kleinen Spannungen U_D ist der Strom I_D zwischen Source und Drain proportional zu dieser Spannung. In diesem linearen Bereich verhält sich der Halbleiter wie ein Ohm'scher Widerstand. Bei hohen Spannungen U_D zeigt sich dagegen keine Abhängigkeit des Stromes I_D von der Spannung mehr. In diesem Sättigungsbereich stehen keine weiteren Ladungsträger mehr zum Ladungstransport zur Verfügung. Die Ladungsträgerdichte kann nur durch die Gatespannung U_G variiert werden.¹

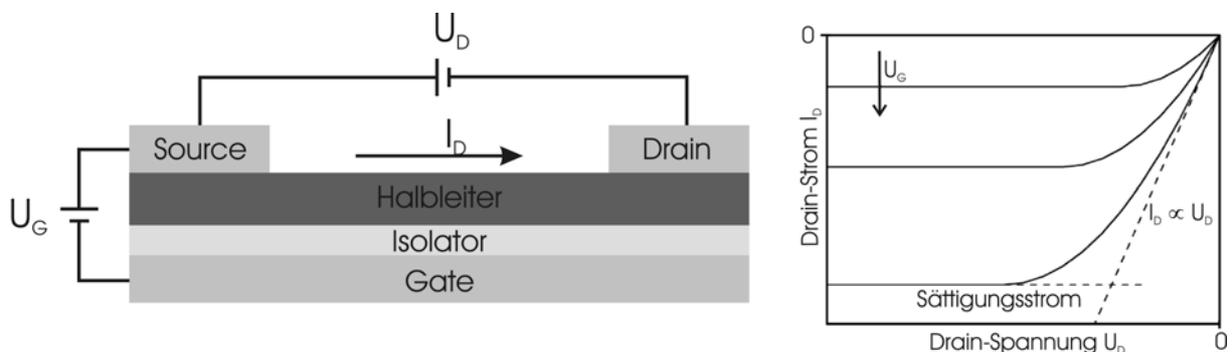


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau eines Feldeffekttransistors und seine Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Besonderheit organischer Feldeffekttransistoren ist die Verwendung organischer Moleküle als Halbleiter. Dies hat gegenüber den klassischen halbleitenden Materialien wie Silizium und Germanium einige Vorteile. So lassen sich viele organische Materialien aus Lösung verarbeiten² und ermöglichen eine Strukturierung durch Drucktechniken, ohne dass sehr teure lithographische Verfahren zur Anwendung kommen müssen.³ Dadurch ist eine kostengünstige Massenfertigung möglich, da kontinuierliche Herstellungsverfahren zum Einsatz kommen können. Auch sind organische Materialien weniger spröde als anorganische Materialien, was zu einer erhöhten mechanischen Flexibilität führt und die möglichen Anwendungen, zum Beispiel flexible Transistoren in „elektronischem Papier“,⁴ erweitert.^{5,6} Ein Nachteil der organischen Halbleiter ist die relativ geringe Ladungsträgerbeweglichkeit. Anorganische Materialien weisen eine um mehrere Größenordnungen höhere Ladungsträgerbeweglichkeit auf. Somit können die organischen die anorganischen Materialien in Hochleistungsbereichen nicht verdrängen. Ihr Anwendungsgebiet wird die günstige Massenfertigung sein, die dazu führt, dass alltägliche Gegenstände mit „Intelligenz“ (Datenspeicherungs- und Datenverarbeitungskapazität) ausgestattet werden können.^{7,8}

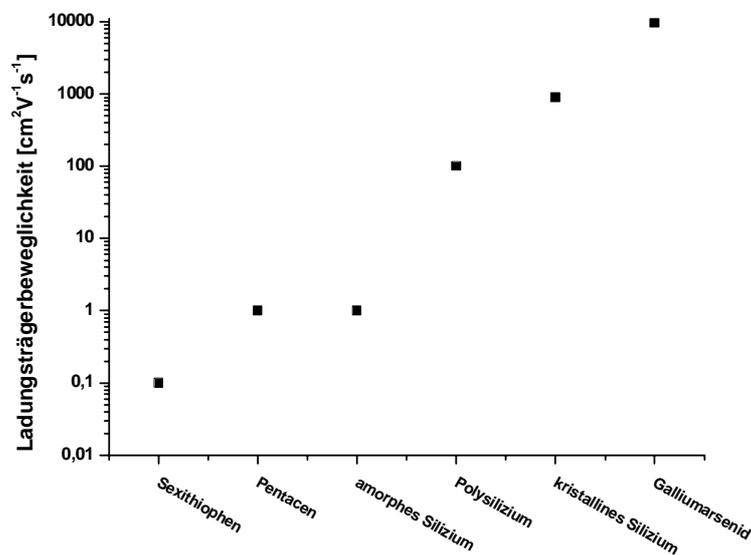


Abbildung 2: Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer und anorganischer Materialien nach [7]

1.1.2. Chemische Problemstellungen in der Halbleitertechnik

Die Halbleitertechnik ist seit langer Zeit ein interdisziplinäres Arbeitsgebiet, das eine Vielzahl von Betrachtungsebenen zulässt. Für den unbestreitbaren Erfolg dieser Technik sind dabei die Schnittstellen dieser Betrachtungsebenen von herausragender Bedeutung. Die abstrakte Logik der Informatik muss in elektrische Schaltkreise übersetzt werden, deren wichtigster Baustein der Transistor ist. Diese theoretische Ebene kann dann in das stoffliche Layout übersetzt werden, welches durch hohe technische Fähigkeiten materialisiert werden kann. Die Fertigungstechnik basiert dabei auf Wissen um die elektronischen Eigenschaften der Materialien. Dieses Gebiet der Halbleiterphysik wird auf experimenteller Seite von Materialwissenschaftlern unterstützt, die die benötigten Materialien darstellen und optimieren. Da das bevorzugte Material Silizium ist, haben die Festkörperchemiker wichtige Beiträge liefern können. Dennoch wird die Rolle der Molekülchemiker immer wichtiger. Dies liegt darin begründet, dass die chemische Gasphasenabscheidung, bei der Moleküle auf Substraten zu Festkörpern zerfallen, ein immer wichtigeres Werkzeug der Halbleitertechnik wird.⁹ Mit ihr können Materialien erzeugt werden, die auf anderen Wegen nicht in anwendbarer Form erzeugt werden können. Zu den aktuell wichtigsten Materialien, die per chemischer Gasphasenabscheidung erzeugt werden, zählen Hafniumoxid¹⁰ und Galliumnitrid.¹¹ Die Molekülchemie spielt aber auch eine weitere Rolle in der Halbleitertechnik. Mittlerweile kommen anstatt Festkörpern verstärkt molekulare Materialien zum Einsatz.¹² Damit lässt sich die Anzahl der zur Verfügung stehenden Materialien durch die Strukturvielfalt der Moleküle um Größenordnungen erweitern, sowie mit chemischen Strategien optimieren.

Ein weiterer Aspekt der Molekülchemie ist, dass ihre Techniken in der Subnanowelt, der Welt der Moleküle, anwendbar sind. Zu diesen Techniken gehört auch die Selbstorganisation von Molekülen, die in der Natur schon faszinierende „Maschinen“ und komplexe Systeme hervorgebracht hat. Das Ausnutzen der Prinzipien der Selbstorganisation könnte uns die heute meist photolithographische Strukturierung der Materie abnehmen und den Aufbau komplexer Systeme in Molekülgröße ermöglichen. Dies wäre ein weiterer Schritt der wichtigen Miniaturisierung von elektronischen Schaltungen.¹³

1.1.3. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Einführung und Optimierung chemischer Prozesse zum Bau von organischen Feldeffekttransistoren. Insbesondere die Schnittstelle zwischen den metallischen Elektroden zur Ansteuerung des Transistors und dem aktivem Material, dünne Filme organischer Moleküle, sollte dabei untersucht werden. Der Ansatz dabei ist die Verwendung

des Phänomens der Selbstorganisation, wobei vorwiegend die Technik der selbst-assemblierenden Monoschichten angewendet wurde. Bei dieser Technik bilden sich spontan Monoschichten auf Oberflächen aus, die hochgeordnet und kovalent an diese Oberflächen gebunden sind.

So sollte der Kontakt zwischen den verwendeten Goldelektroden und der eingesetzten Monoschicht untersucht werden, damit der elektrische Kontakt zwischen organischem und anorganischem Material gezielt optimiert werden kann. Daneben sollte die Monoschicht auch das Aufwachsen dünner Filme der schaltaktiven Moleküle durch Inkorporation entsprechender Motive in die Monoschicht verbessern. Des Weiteren sollte die Strukturierung der Elektroden über das Mikrokontaktstempeln erfolgen, wobei die konventionelle Route des strukturierten Ätzens zum Abbau nicht benötigter Metallstrukturen durch selektive Gasphasenabscheidung und somit zum Aufbau benötigter Metallstrukturen eingesetzt werden sollte. Letztendlich sollte durch Kombination aller Ergebnisse ein Feldeffekttransistor gebaut werden, dessen aktive Schicht sich vollständig in der Monoschicht befindet, da dann die vertikale Dimension des Transistors molekular wird. Dadurch wäre in einer Dimension das Limit der Miniaturisierung erreicht.

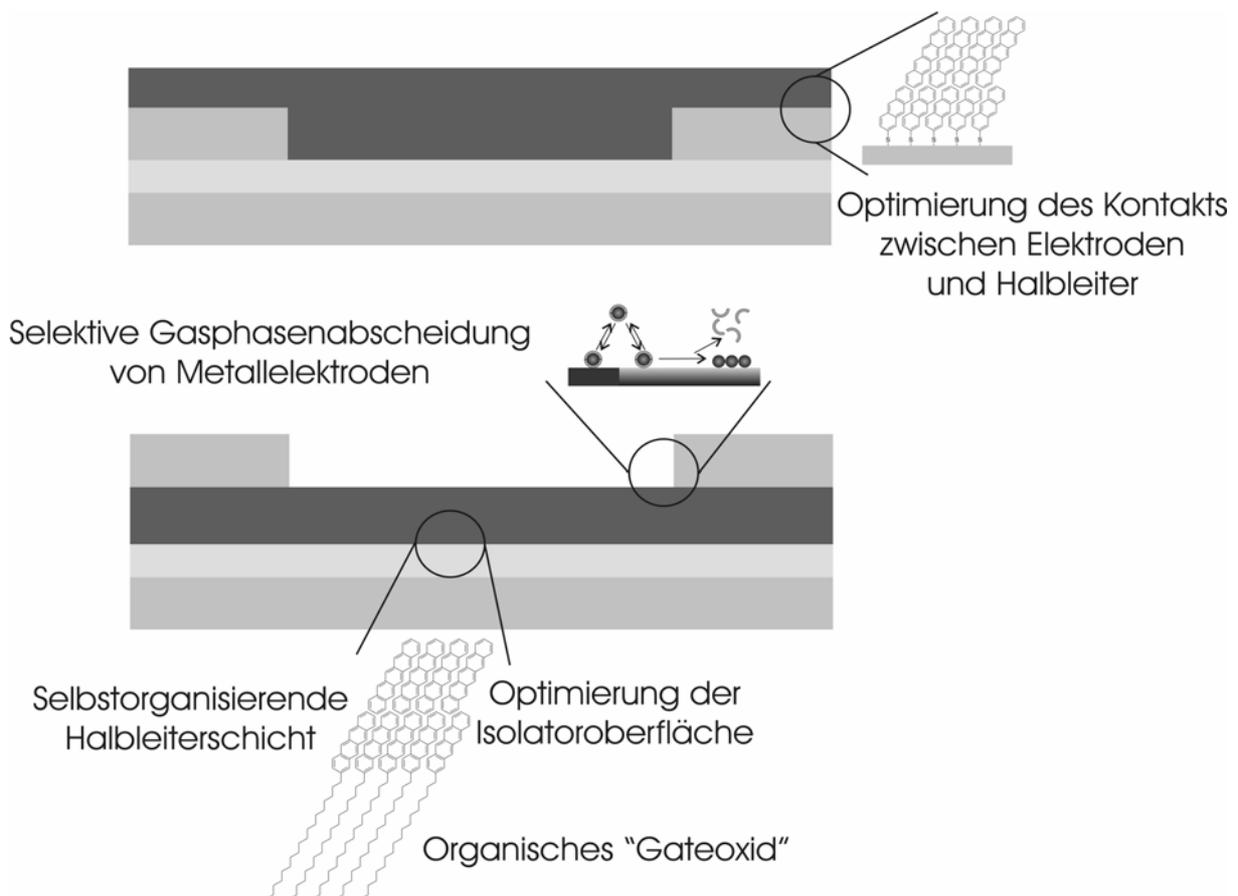


Abbildung 3: In dieser Arbeit behandelte Ansätze zur Herstellung organischer Feldeffekttransistoren.

1.2. Methoden zur Oberflächenmodifikation

Oberflächen haben einen enormen Einfluss auf das Erscheinungsbild und Verhalten von Körpern. So ist die Oberfläche bei Korrosion oder Interaktion mit biologischen Proben von entscheidender Bedeutung. Die gezielte Veränderung von Oberflächen bekommt daher eine erhebliche Relevanz. Einige Methoden sollen an dieser Stelle erläutert werden.

1.2.1. Selbstassemblierende Monoschichten

Selbstassemblierende Monoschichten, im folgendem SAMs genannt, gehören seit ihrer Entdeckung durch Nuzzo und Allara¹⁴ zu einem Gebiet der Oberflächenchemie, welches neben der reinen Grundlagenforschung immer mehr Gebiete der Chemie durchdringt.¹⁵ So findet es unter anderem Anwendung in der Elektrochemie,^{16,17} der Biosensorik,¹⁸⁻²⁰ in organischen Feldeffekttransistoren,^{21,22} der molekularen Elektronik²³⁻²⁵ und in der Mikrostrukturierung.²⁶⁻²⁸

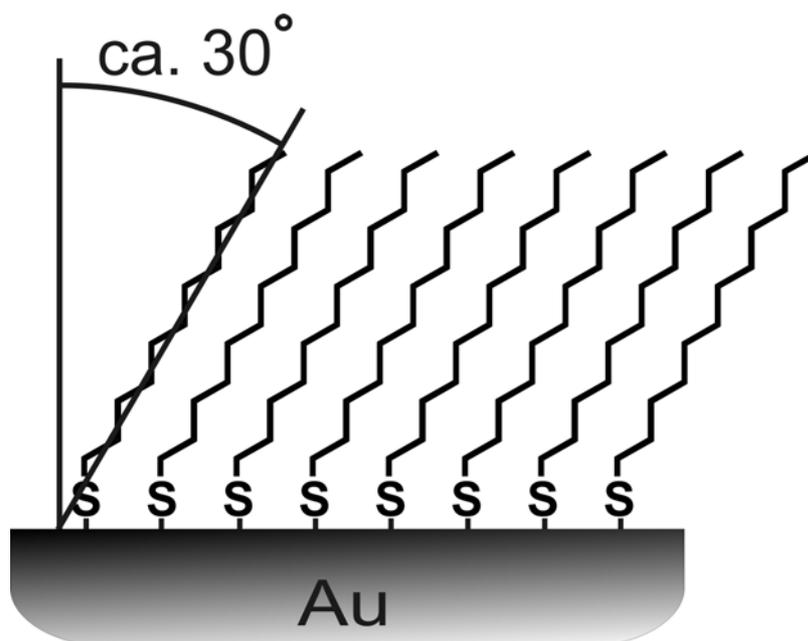


Abbildung 4: Alkanthiolatmonoschicht auf Gold

Das zu Grunde liegende Prinzip der SAMs ist die Selbstorganisation von Molekülen, die eine Oberflächen-affine, funktionelle Gruppe enthalten, auf geeigneten Oberflächen. Die funktionelle Gruppe reagiert mit der Oberfläche unter Ausbildung einer chemischen Bindung und besetzt somit einen Oberflächenplatz. Wenn alle Plätze der Oberfläche besetzt sind, dann terminiert sich der Prozess von selbst, da die Schicht aus gebundenen Molekülen keine weiteren Reaktionen mit den in der Lösung oder Gasphase verbliebenden Molekülen eingehen kann. Somit entsteht eine definierte, monomolekulare Schicht, die in vielen Fällen

sogar eine zweidimensionale Kristallinität aufweist. Als besonders geeignete Reaktionen haben sich die Reaktion von Thiolen mit Gold,²⁹ die Kondensation von Trichlor- und Trialkoxysilanen mit Hydroxy-terminiertem Siliziumdioxid,^{30,31} die Addition von 1-Alkenen an Hydrid-terminiertes Silizium³² und die Adsorption von Phosphonaten auf Stahl³³ erwiesen. Für die Kristallinität ist es wichtig, dass die Moleküle sich in der Schicht gut packen können, damit die van-der-Waals-Wechselwirkungen maximal werden. Es werden deshalb häufig lineare Moleküle wie n-Alkan- oder Oligophenyl-Derivate verwendet. Gelegentlich finden Struktur motive mit erhöhtem Platzbedarf, wie Adamantan,³⁴ Bicyclooctan³⁵ oder Triptycen, Anwendung, da diese, bedingt durch einen größeren intermolekularen Abstand in der Schicht, sterische Probleme umgehen, die auftreten, wenn die Schichten Rezeptoren für die Analytik biologischer Moleküle tragen.

1.2.2. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) ist eine Methode zur Erzeugung dünner Schichten auf Oberflächen. Im Gegensatz zur physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD), bei der die Filme durch Aufdampfen oder Resublimieren aufgetragen werden, beruht die CVD auf einer chemischen Reaktion eines gasförmigen Precursors an der Oberfläche. Daraus ergeben sich gegenüber der PVD eine Vielzahl von Vorteilen. So wird bei der PVD ein Material gebraucht, welches sich unzersetzt verdampfen lässt. Häufig werden dabei Metalle verwendet, doch dies führt zu hohen Prozesstemperaturen, welche das Substrat thermisch belasten. Daneben ist der Fluss des Materials gerichtet und es kann so zu einem Schattenwurf kommen. Dies wird bei so genannten Schattenmasken zur lateralen Strukturierung der Schicht ausgenutzt, doch kann es auch zu Defekten in den abgeschiedenen Filmen führen. Eine Variante der PVD ist das Sputtern, bei der das verdampfte Metall durch Restgas in der Verdampfungskammer abgekühlt wird. Die Metallatome diffundieren dann mit niedriger Energie, so dass die thermische Belastung des Substrats minimiert wird. Dies führt zu gleichmäßigen Schichten, die aber nicht über Schattenmasken strukturiert werden können.

Wie das Sputtern ist die CVD auch diffusionskontrolliert und führt zu einem gleichmäßigen Filmwachstum, das nicht richtungsabhängig ist. Auch müssen, wie bei der PVD, die Substanzen flüchtig sein, doch werden nur moderate Temperaturen benötigt, da der Dampfdruck der verwendeten Verbindungen, meist metallorganische Substanzen, durch geeignete Wahl der Liganden gezielt modifiziert werden kann. Die CVD besitzt noch zwei weitere Vorteile: Sie ist nicht auf Metalle und sublimierbare Moleküle beschränkt, sondern durch den Zerfall des verwendeten Precursors können auch Schichten aus nicht

verdampfenden Substanzen aufgebaut werden. Galliumnitrid und Hafniumoxid sind hierbei mittlerweile weit verbreitete Materialien, die technisch durch CVD gebildet werden. Weiterhin kann der Zerfall des Precursors auf chemisch inhomogenen Oberflächen selektiv geschehen. So kann eine Oberfläche durch eine hydrophobe Beschichtung, wie zum Beispiel eine Alkanthiolatschicht, passiviert werden: Der Schicht-bildende Zerfall des Precursors findet nur an den nicht passivierten Orten statt.³⁶ Durch selektive Passivierung oder Aktivierung der Oberfläche lassen sich somit gezielt Strukturen aufbauen.³⁷

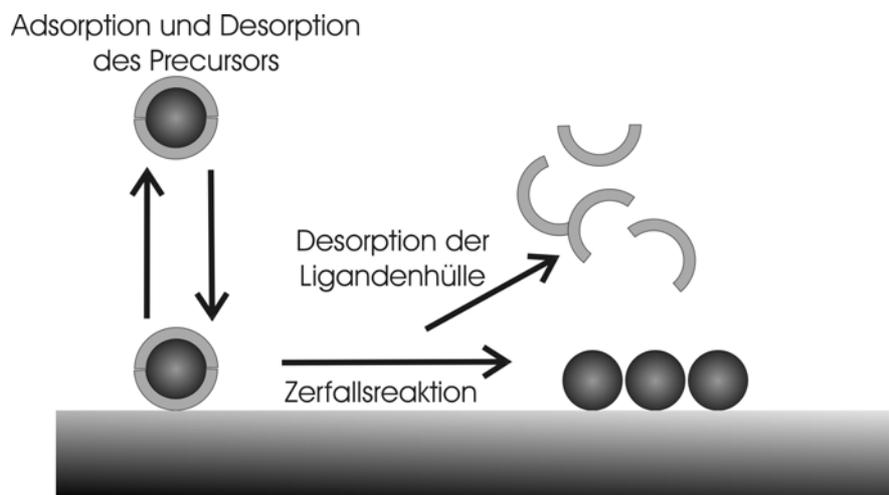


Abbildung 5: Prozesse bei der chemischen Gasphasenabscheidung

Ein Sonderfall der CVD ist die Atomschichtdeposition (atomic layer deposition, ALD), bei der zwei gasförmige Komponenten benötigt werden, die abwechselnd über die zu beschichtende Oberfläche geleitet werden. Die Komponenten werden dabei so gewählt, dass sie mit der Oberfläche reagieren, wobei diese Reaktion selbst-terminierend sein muss. Im Idealfall wird pro Zyklus eine Monolage des entstehenden Materials aufgetragen. Die Schichtdicke lässt sich dann atomlagengenau durch die Anzahl der Zyklen einstellen. Ein bewährtes System ist Aluminiumoxid, welches durch abwechselndes Exponieren der Oberfläche zu Wasser- und Trimethylaluminiumdampf aufgebaut wird.

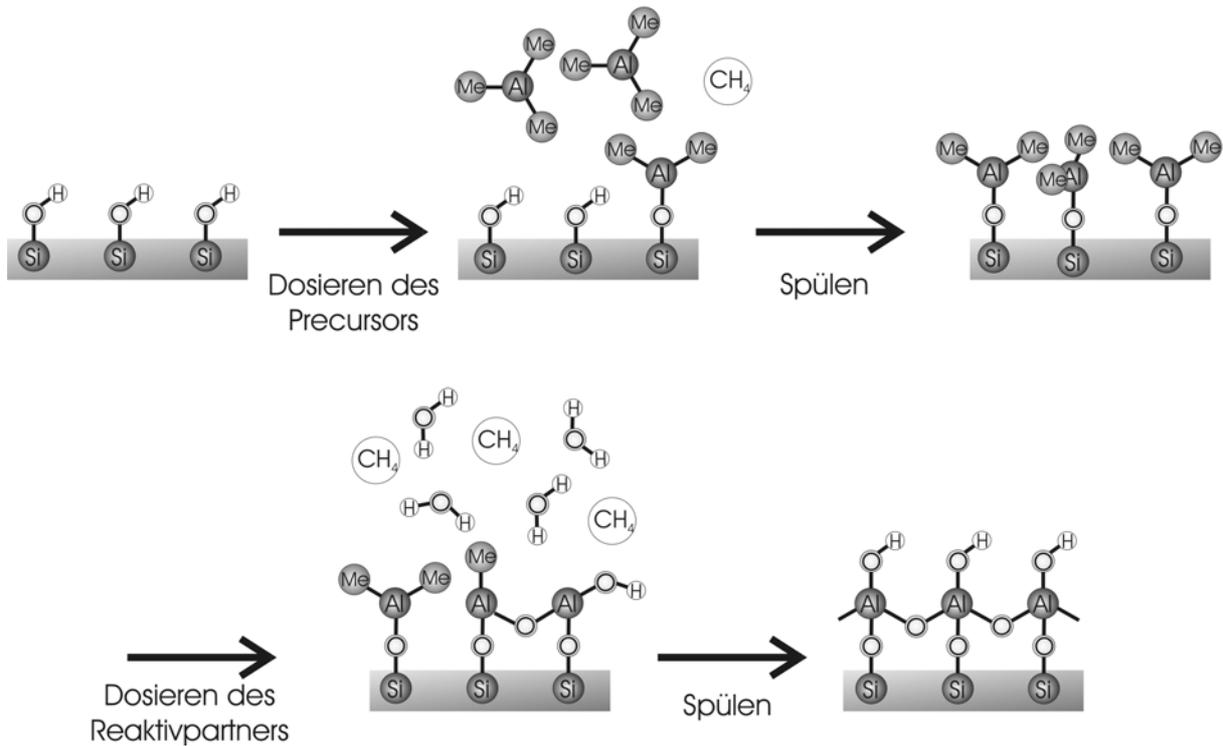


Abbildung 6: Prinzip der Atomschichtdeposition (ALD) beim Aufbau von Aluminiumoxidschichten aus Trimethylaluminium und Wasser

1.2.3. Mikrokontaktstempeln (μ CP)

Das Mikrokontaktstempeln (micro-contact printing, μ CP) ist ein Verfahren zur Strukturierung von Oberflächen.²⁶ Es beruht auf der Übertragung von Material von einem weichen, strukturierten Stempel, der meist aus Polydimethylsiloxan (PDMS) gefertigt ist, auf eine Oberfläche. Das übertragene Material bildet hierbei die Struktur des Stempels ab, wobei dieses Verfahren eine laterale Auflösung von unter einem Mikrometer erlaubt. Häufig wird ein Thiol auf eine Goldoberfläche übertragen. Dies bildet dann einen strukturierten SAM aus. Die nicht bedeckten Teile des Goldes können dann weggeätzt werden, was zu mikroskopischen Goldstrukturen führt, oder sie werden mit einem anders funktionalisierten Thiol aufgefüllt. So lassen sich Oberflächen zum Beispiel für die Biosensorik²⁰ in ihren chemischen Eigenschaften differenzieren und strukturieren. Das Mikrokontaktstempeln ist jedoch nicht auf kleine Moleküle, insbesondere Thiole, begrenzt. Es können auch Proteine,³⁸ Zellen³⁹ und Nanopartikel⁴⁰ (siehe Kapitel 4) strukturiert transferiert werden.

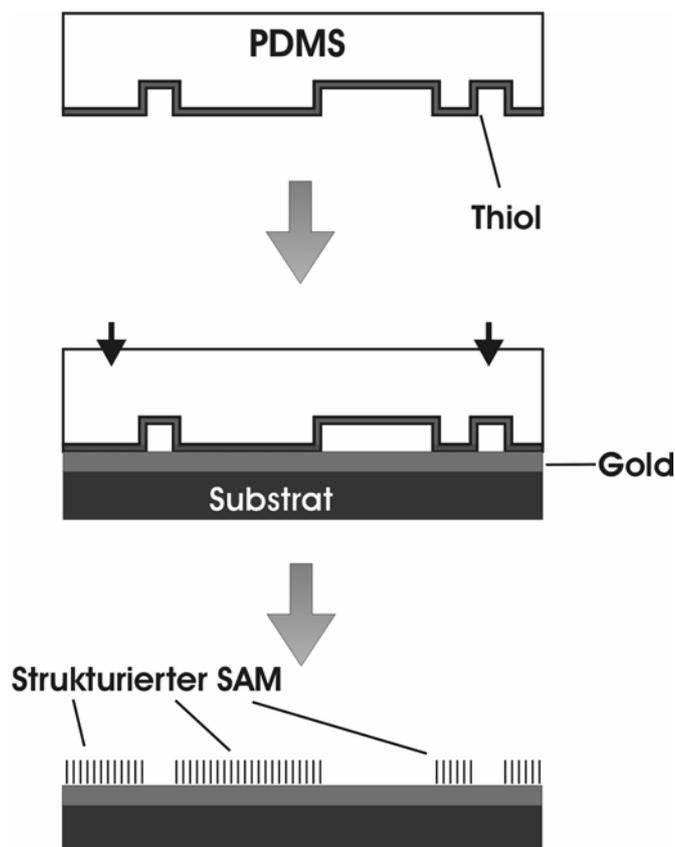


Abbildung 7: Strukturierte Abscheidung eines Thioms auf Gold durch Mikrokontaktstempeln

1.3. Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen

Komplementär zur Modifizierung ist die Charakterisierung von Oberflächen. Eine genaue Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften ist Voraussetzung für zielgerichtete Oberflächenmodifizierung. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden seien an dieser Stelle erläutert.

1.3.1. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke dünner Filme.⁴¹ Sie beruht auf dem unterschiedlichen Reflexionsverhalten von elektromagnetischer Strahlung an einer Oberfläche in Abhängigkeit der Orientierung der Feldvektoren in Bezug auf die Einfallsebene. Feldvektoren in der Einfallsebene erfahren eine andere Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Schichtsystem als dazu senkrecht orientiertes Licht. So kann sich die optische Weglänge unterscheiden, was zu einer Phasenverschiebung der Komponenten führt.

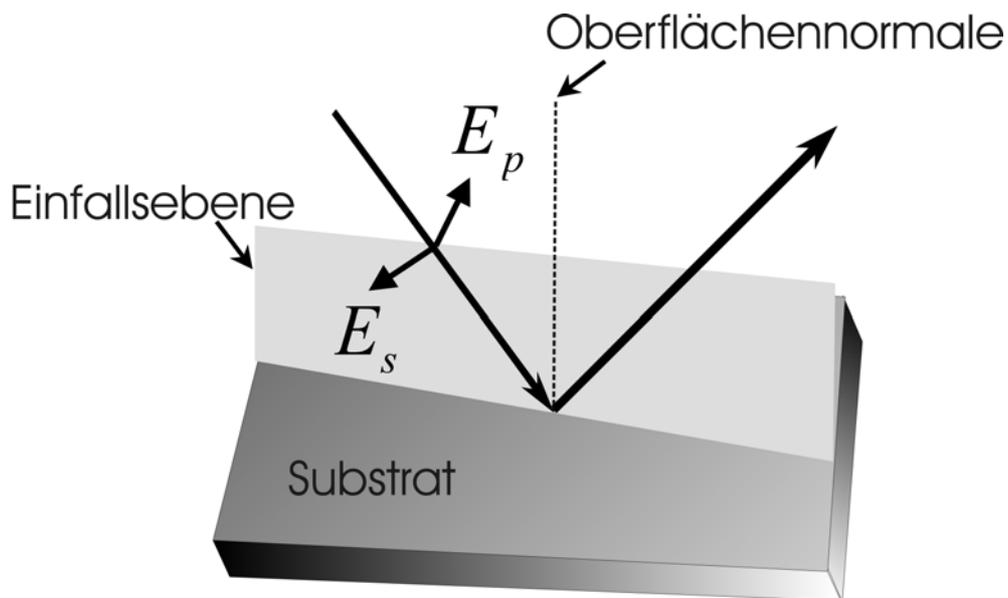


Abbildung 8: Orientierung der elektrischen Feldvektoren bei Reflexion an einer Ebene

Diese Phasenverschiebung führt zu einer Änderung des Polarisationszustandes des Lichts, welcher die Messgröße des Verfahrens ist. Durch eine von Drude eingeführte Näherung⁴² kann durch Modellierung die Schichtdicke ermittelt werden, wobei die Schichtdicke klein gegenüber der Wellenlänge des verwendeten Lichts sein muss. Die wichtigsten Parameter der Modellierung sind hierbei die komplexen Brechungsindizes \tilde{N} der beteiligten Medien:

$$\tilde{N} = n - i k \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \text{ ,}$$

die sich aus einem Realteil n und einem Imaginärteil k zusammensetzen. Der Realteil ist das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit im Medium und ist somit für die optische Weglänge zuständig, aus der eine Phasenverschiebung resultieren kann. Der Imaginärteil ergibt sich hingegen durch Absorption und verändert die Amplitude der elektromagnetischen Schwingung.

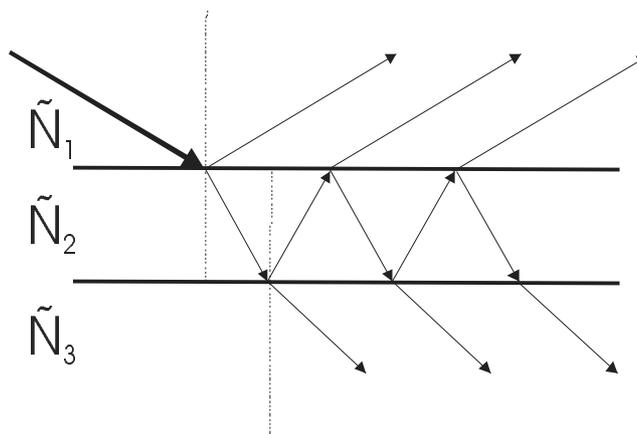


Abbildung 9: Strahlengang bei Reflexion von Licht an einem Mehrschichtensystem

Bei der Modellierung des Schichtsystems müssen mehrere Annahmen getroffen werden. So ist die Anzahl der optisch homogenen Phasen abzuschätzen. Häufig werden bei selbstassemblierenden Monoschichten von Thiolen auf Gold drei Schichten angenommen: Luft – organische Schicht – Gold. Die Grenzschicht zwischen organischer Schicht und dem Substrat, eine Monolage Goldthiolat, und die damit einhergehende Modulation des Brechungsindex, wird dabei vernachlässigt. Auch wird angenommen, dass die optischen Parameter der organischen Monoschicht denen des Bulks entsprechen. Dass diese Annahmen gerechtfertigt sind, zeigen vergleichende Schichtdickenbestimmungen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (Kapitel 1.3.3).

1.3.2. Kontaktwinkelmessung

Wenn ein Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche liegt, dann bildet er in der Projektion einen Bogenabschnitt eines Kreises aus.⁴³ Der an der Grenzfläche flüssig/fest ausgebildete Winkel wird als Kontaktwinkel bezeichnet. Seine Größe wird durch das Kräftegleichgewicht der vorliegenden Grenzflächenspannungen vorgegeben (Abbildung 10). Hierbei findet, wenn die auftretenden Kräfte groß gegenüber der Gravitation sind, die Young'sche Gleichung Anwendung:

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \Theta$$

Mit σ = Grenzflächenspannung, s = Festkörper, v = Gasphase, l = Flüssigkeit und Θ = Kontaktwinkel

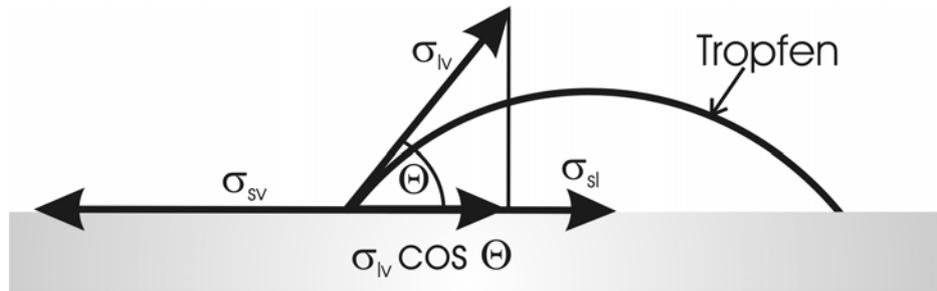


Abbildung 10: Vektoren der Grenzflächenspannung

Zur Messung des Kontaktwinkels gibt es mehrere Möglichkeiten. An dieser Stelle sei nur die Methode des liegenden Tropfens erläutert. Hierbei wird ein Tropfen einer Probenflüssigkeit auf die Oberfläche gebracht und durch eine Optik abgebildet. Dadurch lässt sich am Bild der Kontaktwinkel ausmessen. Da es sich im Allgemeinen bei der Probenflüssigkeit um Wasser handelt und somit die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, die Oberflächenspannung, konstant ist, kann man Rückschlüsse auf die Grenzflächenspannung zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ziehen. So handelt es sich bei Oberflächen, deren Kontaktwinkel kleiner 90° ist, um hydrophile Oberflächen. Oberflächen, auf denen sich ein Winkel von größer 90° ausbildet, werden als hydrophob bezeichnet.

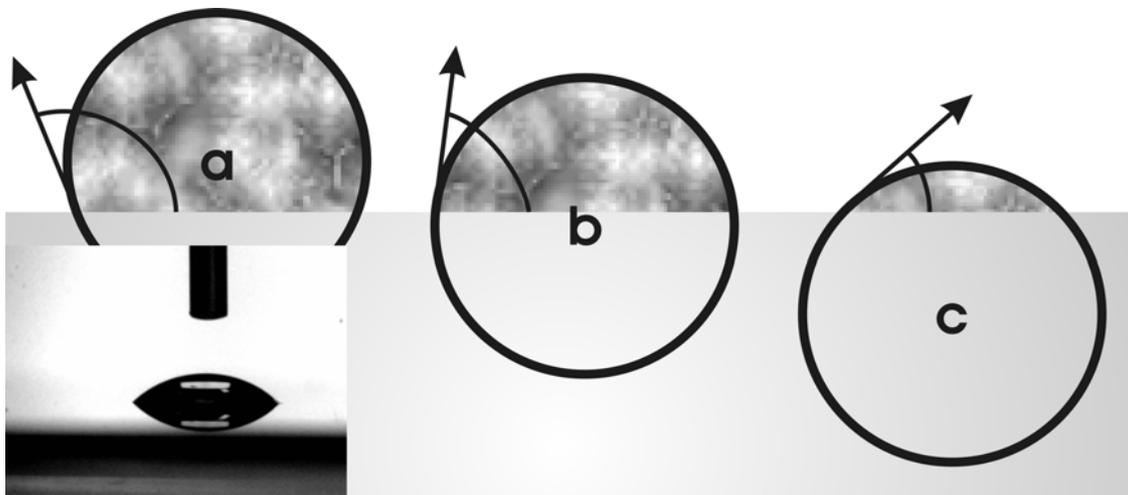


Abbildung 11: Form eines Wassertropfens und vervollständigter Kreis zur Bestimmung des Kontaktwinkels einer a) hydrophoben, b) mittleren und c) hydrophilen Oberfläche sowie ein Bild eines realen Tropfens zur Bestimmung des Kontaktwinkels (insert)

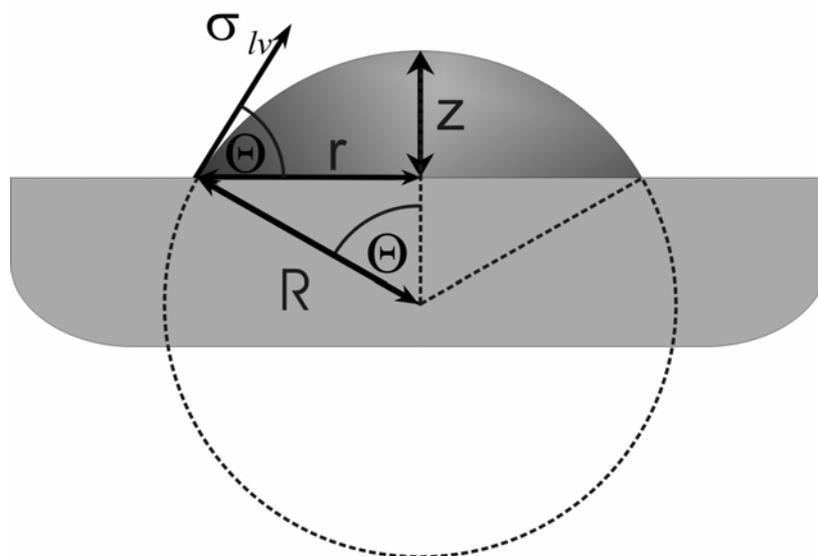


Abbildung 12: Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung des Kontaktwinkels über die Kreissegmentmethode

Bei idealen Oberflächen hängt der Kontaktwinkel nicht davon ab, ob sich ein Tropfen ausbreitet oder zusammenzieht. Dies wird jedoch bei realen Systemen nicht beobachtet. Die Differenz des fortschreitenden und des zurückschreitenden Kontaktwinkels wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. Diese Hysterese ist ein unbestimmtes Maß für die Abweichung einer Oberfläche von der Idealität.⁴⁴

1.3.3. Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PS) handelt es sich um eine Methode, die auf der Messung der kinetischen Energie von Elektronen beruht, die durch den photoelektrischen Effekt von einer Oberfläche emittiert werden. Dazu wird eine Probe im Vakuum mit monochromatischer Strahlung belichtet. Die Elektronen des Substrats nehmen hierbei die Energie der Lichtquanten auf und werden bei ausreichender Energiezufuhr aus dem Material geschlagen. Da die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper nur wenige Nanometer beträgt, können hierbei nur Elektronen der obersten Atomlagen ungestört ins Vakuum übertreten. Die PS ist somit sehr oberflächensensitiv.

Der Photoelektronenspektroskopie liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$h\nu = E_{kin} + E_B + \phi_{Spek}$$

Die eingestrahle Energie ($h\nu$) ist gleich der Summe der kinetischen Energie der emittierten Elektronen (E_{kin}), der Bindungsenergie der Elektronen (E_B) und der Austrittsarbeit (ϕ_{Spek}).

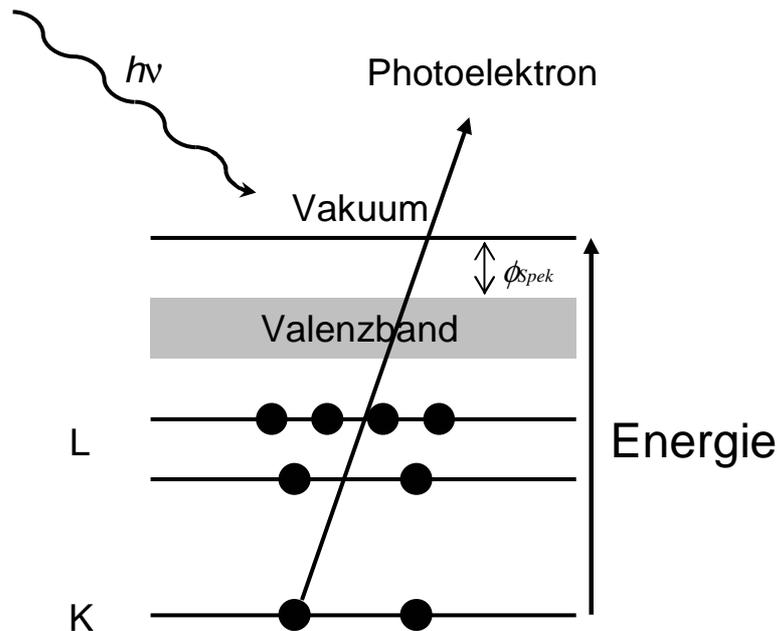


Abbildung 13: Energieschema der XPS

Da die Anregungsenergie bekannt und die Austrittsarbeit konstant ist, lässt sich durch Messung der kinetischen Energie der Elektronen die Bindungsenergie bestimmen. Die Bindungsenergie ist hierbei die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem entsprechenden Orbital zu entfernen. Durch die Wahl der Strahlungsquelle kann man somit die zu untersuchenden Orbitale auswählen. Für äußere, energetisch hoch liegende Orbitale wird ultraviolette Strahlung verwendet und man spricht von UPS. Energetisch tiefer liegende, innere Orbitale werden durch Röntgenstrahlung angeregt (XPS).

Die Kenntnis der Bindungsenergie lässt qualitative Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probenoberfläche zu. So ist die Bindungsenergie von Elektronen elementspezifisch, jedoch variiert die Energie mit dem Oxidationszustand und somit der chemischen Umgebung des Elements, so dass in einem gewissen Rahmen eine Speziation möglich ist. Da die Anzahl der emittierten Elektronen proportional zur Anzahl der angeregten Atome ist, lässt sich die Elementzusammensetzung darüber hinaus noch quantifizieren.

Die Intensität der Signale kann bei bekannten Schichtsystemen auch ausgenutzt werden, Schichtdicken zu ermitteln, da Photoelektronen, die aus unteren Atomlagen kommen, durch Wechselwirkung abgeschwächt werden. Die Abschwächung durch Absorption ist dabei in erster Näherung proportional zur Schichtdicke.

1.3.4. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie nahe von Absorptionskanten ist eng mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie verwandt. Durch monochromatische Röntgenstrahlung werden kernnahe Elektronen angeregt. Dabei wird jedoch, anders als bei der XPS, die Anregungsenergie durchgestimmt und die Absorption der Röntgenstrahlung gemessen. Die Messung der Absorption erfolgt aber selten direkt, sondern dienen vielmehr die erzeugten Auger-Elektronen als Messgröße, weil diese leichter detektierbar sind. Da Auger-Elektronen

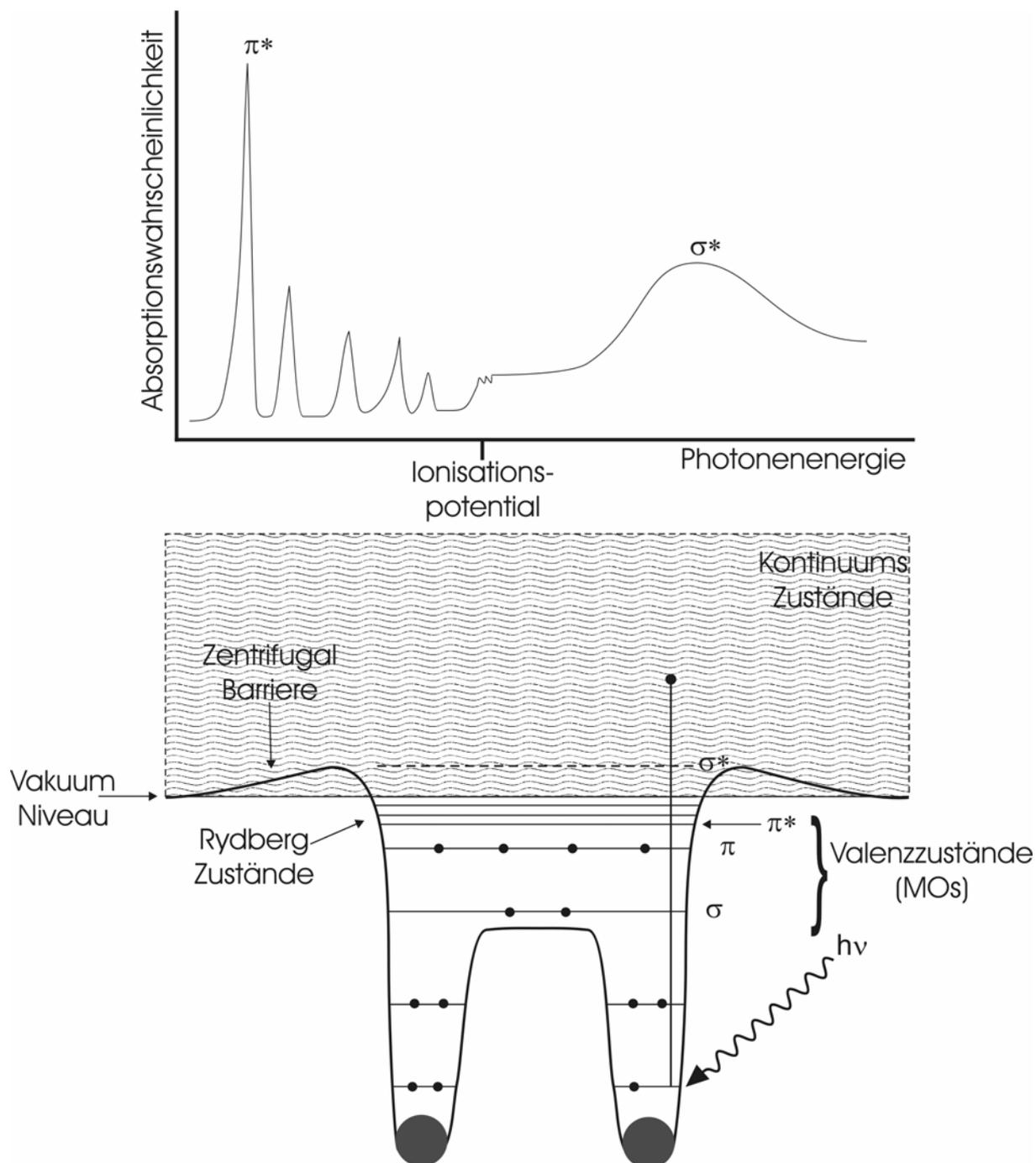


Abbildung 14: Energieschema der NEXAFS-Spektroskopie

eine Ausdringtiefe von weniger als einem Nanometer haben, ist die NEXAFS-Spektroskopie oberflächensensitiv. Die Röntgenabsorption zeigt eine Feinstruktur, die durch die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials bestimmt wird. So ist die Absorption maximal, wenn sie resonant erfolgt. Hierbei wird ein kernnahes Elektron in ein virtuelles Orbital angeregt. Bei den virtuellen Orbitalen handelt es sich um unbesetzte, nicht- oder antibindende Molekülorbitale des Adsorbats, die in der Nähe des Vakuumniveaus liegen. Die Intensität der Absorption ist bei diesem Prozess winkelabhängig, da sie vom Übergangsdipolmoment der Anregung abhängig ist. Die Orientierung des Übergangsdipolmomentes wird durch die Symmetrie des virtuellen Molekülorbitals und die Orientierung des Moleküls bezüglich der Oberflächennormalen bestimmt. Wenn der elektrische Feldvektor der anregenden Strahlung parallel zum Übergangsdipolmoment ist, dann ist die Absorption maximal. Bei orthogonaler Orientierung ist die Absorption minimal. Es gilt dabei folgender Zusammenhang:

$$I^2 \propto \cos^2 \delta$$

mit I = Intensität der Absorption und δ = Winkel zwischen elektrischem Feldvektor E und Übergangsdipolmoment TDM.

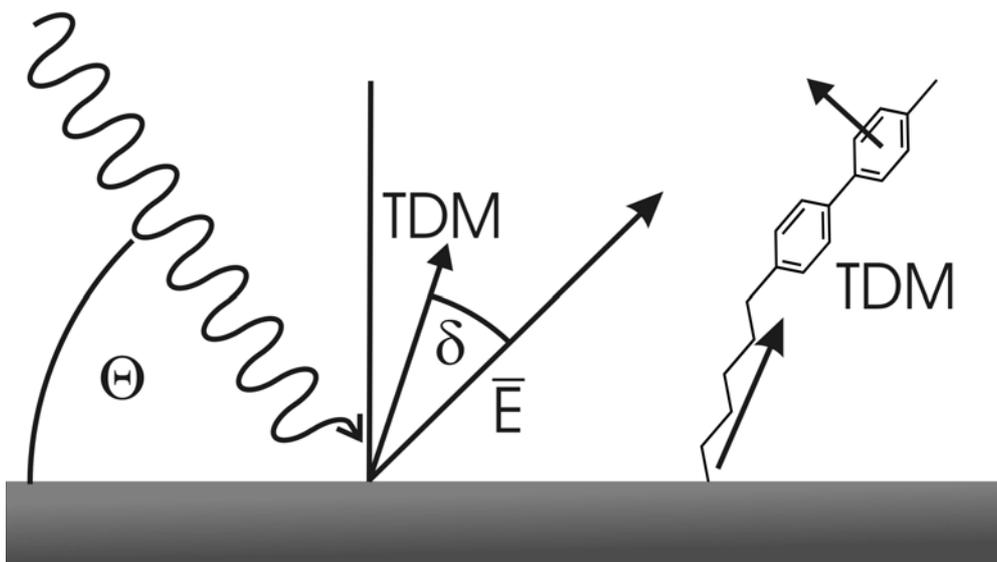


Abbildung 15: Orientierung der Vektoren bei der NEXAFS-Spektroskopie und die wichtigsten Übergangsdipolmomente (TDM) eines Alkylbiphenyls

Bei bekannter Molekülgeometrie lässt sich durch die Aufnahme von NEXAFS-Spektren in Abhängigkeit des Einfallswinkels der angeregten Strahlung die Orientierung des Moleküls zur Oberflächennormalen bestimmen.⁴⁵

1.3.5. Rastersondenmikroskopie

Unter dem Begriff Rastersondenmikroskopie werden drei Arten von abbildenden Verfahren zusammengefasst: Die Rastertunnelmikroskopie, die Rasterkraftmikroskopie und die optische Nahfeldmikroskopie. Allen ist zu eigen, dass mit einer Sonde eine Oberfläche punktweise beprobt wird. Die Auftragung des Messwertes, wie zum Beispiel eine Kraft oder ein Strom, gegen den Ort bildet dabei die Oberfläche in der jeweiligen Eigenschaft ab. An dieser Stelle seien die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Methoden, Rastertunnelmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie, erläutert.⁴⁶

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine leitfähige Spitze über eine leitfähige Probe bewegt, ohne dass es zu einer Berührung kommt. Zwischen der Spitze und der Probe wird dann eine Spannung angelegt und der Tunnelstrom gemessen.⁴⁷ Für diesen Strom gilt folgender Zusammenhang:

$$I \propto e^{-d}$$

Die logarithmische Stromstärke ist umgekehrt proportional zum Abstand. Der am häufigsten verwendete Messmodus ist hierbei die Messung bei konstantem Strom. Dabei wird der

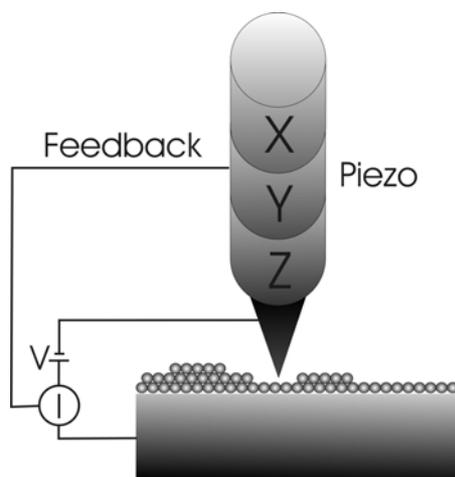


Abbildung 16: Schema eines Rastertunnelmikroskops

Abstand der Spitze so nachregelt, dass der Strom konstant bleibt. Die für die Steuerung der Spitze angelegte Spannung des Piezoelements dient als Abbild der Oberfläche. Wenn die Oberfläche elektronisch homogen ist, ist dieses Abbild topographisch, jedoch können höhere Ströme nicht nur auf einen geringeren Abstand zwischen Spitze und Probe, sondern auch auf eine bessere Leitfähigkeit der Probe zurückzuführen sein, so dass es zu einer Überlagerung beider Eigenschaften kommt. Bei Kenntnis der Topographie lassen sich somit auch die elektronischen Eigenschaften der Probe untersuchen.

Die Rasterkraftmikroskopie wurde 1986 von Binnig⁴⁸ entwickelt und stellt eine Ergänzung zur Rastertunnelmikroskopie da, doch ist sie nicht wie diese auf leitfähige Proben angewiesen, so dass auch Isolatoroberflächen untersucht werden können.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Kraft zwischen einer Sonde und einer Oberfläche gemessen. Die aufgetragene Kraft ist, bei chemisch homogener Oberfläche, abhängig von der Entfernung der Oberfläche, so dass näherungsweise eine topologische Abbildung der Oberfläche erfolgt.

Bei der Sonde handelt es sich um eine feine Spitze, deren Größe das Auflösungsvermögen der Methode bestimmt. Diese Spitze ist an einem Hebelarm angebracht, dessen Verformung nach dem Hook'schen Gesetz proportional zur Kraft ist:

$$F = -k \cdot z$$

Mit F = auf den Hebelarm wirkende Kraft, k = Federkonstante und z = Auslenkung des Hebelarms

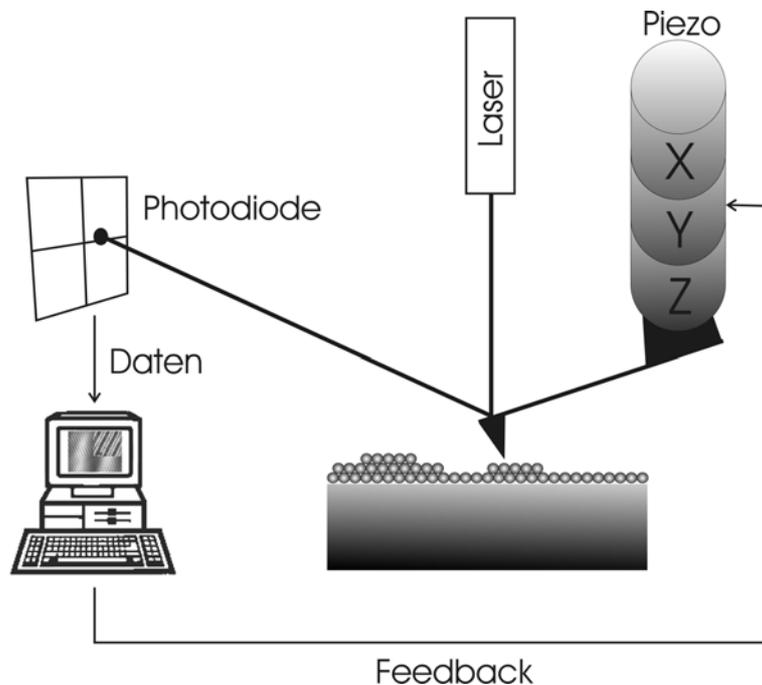


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

Bei der Messung wird entweder der Abstand zur Probe konstant gehalten und die Verbiegung des Hebelarmes gemessen oder eine Regelelektronik steuert den Abstand der Spitze zur Probe durch eine Piezoelement so nach, dass die Kraft konstant bleibt. Hierbei ist die Größe der Regelspannung der Messwert.

Ein weiterer Messmodus der Rasterkraftmikroskopie ist der „semi-contact“-Modus. Hierbei oszilliert der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz. Die Frequenz, Phase und Amplitude dieser Schwingung werden dabei durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche beeinflusst und können als Messgröße dienen.

2. SAMs höherer Chalkogenide

2.1. Einleitung

Obwohl Monoschichten von Schwefel-substituierten Molekülen auf Gold schon seit 1983¹⁴ bekannt sind, wurden Monoschichten auf Basis der höheren Chalkogenide erst ab 1992⁴⁹ (Selen) beziehungsweise 2000⁵⁰ (Tellur) untersucht.

Die erste strukturelle Untersuchung von SAMs auf Basis von Selen ist in [49] beschrieben. Die Autoren kommen auf Grund des Wasserkontaktwinkels von 110-112° zur Annahme, dass das verwendete Docosanselenol eine dichte, geordnete Schicht bildet. Dies wird durch Röntgenbeugungsexperimente untermauert. Es wurde dabei gefunden, dass sich die Struktur der Alkanselenolatschichten von der Struktur von Thiol-basierten SAMs geringfügig unterscheidet. Für letztere wird eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur gefunden,⁵¹ wohingegen die Selenole eine inkommensurable Überstruktur ausbilden. Es handelt sich dabei um eine verzerrte, hexagonale Packung, die um 3% von einer perfekten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur abweicht. Diese Abweichung kann auch die Moiré-Muster in STM-Aufnahmen von Dodecylselenolatschichten auf Gold erklären, die wegen der großen Domänen der Schichten sichtbar werden.⁵²

Zur genaueren Untersuchung der Bildung von Selenolatschichten wurde insbesondere das Diphenyldiselenid (DPDSe) herangezogen, da dieses kommerziell erhältlich, stabil und seit langem bekannt ist.⁵³ Die ersten STM-Untersuchungen an Schichten dieses Moleküls ergaben eine $(3\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.⁵⁴ Bemerkenswert ist, dass sich die Schichten, die durch das entsprechende Thiol gebildet werden, nicht im STM abbilden lassen. Dies spricht für eine, im Vergleich zu Schwefel, stärkere Interaktion des Selens mit dem Substrat. Ein weiterer Unterschied der Selenolatschichten ist auch das Verhalten der belegten Goldschicht beim Tempern. So bilden sich mit einem DPDSe-SAM hexagonale Goldinseln, während sich beim entsprechenden Thiol trigonale Inseln bilden.

Die Schichtbildungseigenschaften von DPDSe wurden auch mit Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) untersucht, wobei erste Experimente keine Spaltung der Selen-Selen-Bindung fanden.⁵⁵ Spätere Experimente konnten diese Aussage widerlegen.^{15,56} Eine ähnliche Diskussion wurde auch bei Thiolen respektive Disulfiden geführt, wobei letztlich die Hinweise auf eine Schwefel-Schwefel-Bindungsspaltung bei Adsorption überwogen.⁵⁷ Dies spricht für einen sehr ähnlichen Verlauf der Adsorption von Diseleniden und Disulfiden auf

Gold und Silber. Um die Adsorption genauer zu untersuchen, wurden DPDS_{Se} und Diphenyldisulfid in Verdrängungs- und konkurrierenden Adsorptionsexperimenten untersucht. Die Experimente ergaben, dass das DPDS_{Se} eine um 2.9 kJ/mol höhere Affinität zum Goldsubstrat besitzt. Weiterhin wurde bei normalen Umgebungsbedingungen eine Oxidation des Selenolats zum Seleninat (RSeO₂⁻) innerhalb weniger Tage gefunden.⁵⁸ Dieses Verhalten ist ebenso, wenn auch mit langsamerer Kinetik, von den Thiolat-SAMs bekannt, die an Luft zu Sulfonaten oxidiert werden.⁵⁹

Schichten von DPDS_{Se} auf Gold wurden zudem elektrochemisch untersucht. Der Bedeckungsgrad entspricht mit über 99% dem eines auf Schwefel basierenden Systems.⁶⁰ Es wurden auch keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf die Barrierewirkung des SAMs auf der Goldelektrode gefunden.⁶¹ Zudem ergab sich, dass Phenylselenolat bei einem Potential von -0.82 V reduktiv desorbiert wird, wohingegen Phenylthiolat schon bei -0.61 V in Lösung geht. Dies ist ein Hinweis auf die höhere Stabilität der Gold-Selen-Bindung im Vergleich zu der Gold-Schwefel-Bindung, auch wenn die Schichtbildungskinetik bei Diseleniden langsamer ist.⁶² Eine weitere Gemeinsamkeit von Selen und Schwefel als Ankergruppe ist die Fähigkeit, Monoschichten auf Silber und anderen Münzmetallen zu bilden. Dies konnte für DPDS_{Se} durch diffuse Reflexions-IR-FT Spektroskopie (DRIFT) gezeigt werden.⁶³ Hierbei wird aber im Gegensatz zum Goldsubstrat eine etwas höhere freie Energie der Adsorption für das Schwefel-haltige Derivat ermittelt. $\Delta\Delta G_{\text{ads}}$ beträgt allerdings nur 1.2 kJ/mol. Weitere Indizien für die hohe Ähnlichkeit der Thiol- und Selenol-basierten SAMs liefert der Vergleich von Schichten, die aus Decanthiol beziehungsweise Didecyldiselenid aufgebaut wurden. Die IR-Spektren dieser Schichten gleichen sich stark, wohingegen der Unterschied zwischen Didecyldiselenid und DPDS_{Se} groß ist.⁶¹ Auch bei teilfluorierten Alkylseleniden wird die Struktur der Schicht wesentlich stärker durch den organischen Rest als durch die Ankergruppe bestimmt.⁶⁴

Es kann also festgestellt werden, dass Diorganodiselenide sehr gut für den Einsatz in selbst assemblierenden Monoschichten geeignet sind. Die Unterschiede zu den Thiol-basierten Systemen sind gering, aber sie können dazu dienen, die Eigenschaften der SAMs genau an ihre Funktion anzupassen. So weisen SAMs von Thiolen auf Gold und Silber unterschiedliche Packungsdichten und Orientierungen auf, was die Eigenschaften der Oberfläche beeinflusst. Dies ist auch bei aliphatischen Diseleniden der Fall, wobei der Verkippungswinkel der Moleküle noch wesentlich stärker als bei den Thiolen variiert.⁶⁵ Im Gegensatz dazu zeigt sich bei aromatischen Diseleniden kein signifikanter Einfluss des Substrats.⁶⁶

2.1.1. Elektrische Leitfähigkeit und Ankergruppe

Neben dem Einfluss des Chalkogenids auf die Struktur der gebildeten Schichten ist die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Dies rührt daher, dass ein genaues Verständnis des Metall-Molekül-Kontakts unabdingbare Voraussetzung für die Konstruktion von elektronischen Bauteilen auf Molekülbasis ist. Insbesondere die Effizienz der Ladungsträgerinjektion in organische Moleküle, ausdrückbar als Kontaktwiderstand, entscheidet über die Eignung der Ankergruppe in diesen zukünftigen Anwendungen. In der Literatur wurde diese Fragestellung auf vielfältige Weise angegangen, doch wurden bis jetzt keine klaren Ergebnisse erhalten. So zeigen theoretische Berechnungen auf Basis der Dichte-Funktional Theorie, bei der besonders die Elektronenaffinität als Maß für die Leitfähigkeit genommen wird, ein Maximum der Leitfähigkeit der Chalkogenidserie bei Schwefel,⁶⁷ während eine Molekulardraht-Betrachtung⁶⁸ eine 25fach höhere Leitfähigkeit des Selen- gegenüber des Schwefelkontaktes ergibt. Bei der selbstkonsistenten Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung im Formalismus der Dichte-Funktional Theorie⁶⁹ ergab sich dagegen nur eine dreifach höhere Leitfähigkeit des Selenkontaktes, doch konnte der Trend steigender Leitfähigkeit bei Zunahme der Ordnungszahl auch für Tellur gezeigt werden, welches in [68] nicht diskutiert wurde und nach [67] eine sehr ähnliche Leitfähigkeit wie Selen aufweist.

Chalkogen	Rel. Leitfähigkeit ⁶⁸	Leitfähigkeit ⁶⁹ [$2e^2/h$]
O	1	
S	3	0.036
Se	75	0.12
Te		0.88

Tabelle 1: Leitfähigkeiten unterschiedlicher Ankergruppen aus der Literatur

Neben den theoretischen Betrachtungen kommen auch Experimente nicht zu einer eindeutigen Aussage bezüglich der unterschiedlichen Leitfähigkeit von Schwefel und Selen als Ankergruppe. Nur für das Tellur lässt sich die Frage eindeutig beantworten, da gezeigt wurde, dass SAMs auf Basis von Tellur extrem leicht oxidieren⁷⁰ und somit isolierende Eigenschaften besitzen.⁷¹ Tellur scheint deshalb in Gegenwart von Sauerstoff als Ankergruppe für die molekulare Elektronik nicht geeignet zu sein.

Die experimentellen Untersuchungen zur Güte der Kontaktierung von organischen Molekülen mit Hilfe der Chalkogenide ergeben je nach Technik ein anderes Bild. So wurde mit der Nanopore-Technik¹⁸³ die erforderlichen Schwellspannungen ermittelt, bei denen das kontaktierte Molekül anfängt, Strom zu leiten. Hierbei sprechen niedrigere Werte für einen besseren Kontakt (Tabelle 2).

Chalkogen	Forward bias [V]	Reverse bias [V]
S	0.256	0.19
Se	0.33	0.25
Te	0.215	0.21

Tabelle 2: Bias von Biphenylchalkogeniden in einer Nanopore nach [72]

Es zeigt sich in Tabelle 2 eindeutig ein Maximum der Barrierenhöhe bei Selen, wogegen Tellur und Schwefel eine ähnlich hohe Bias-Spannung besitzen.

Eine weitere Methode zum Vergleichen von Leitfähigkeiten bietet das STM an. Der Tunnelstrom ist dabei sowohl von der Höhe als auch von der Leitfähigkeit des Moleküls abhängig. Wenn nun zwei gleichartige Moleküle, die sich nur in der Ankergruppe unterscheiden, vermessen werden und eines davon höher erscheint, so ist die Ankopplung des Moleküls an das Substrat besser. Im Falle von α,ω -substituierten Terthiophenen wird eine größere scheinbare Höhe bei der Verwendung von Selen an Stelle von Schwefel gefunden,^{73,74} wobei zusätzlich UPS-Untersuchungen diese Aussage stützen.⁷⁵ Wenn allerdings Alkylchalkogenide verwendet werden, verringert sich die scheinbare Höhe der Selenide im Vergleich zu den Thiolaten.⁷⁶

2.2. Voruntersuchungen

2.2.1. Synthese reiner Diorganylselenide

Organische Diselenide sind seit langer Zeit literaturbekannt.^{53,77} Ihre Chemie ähnelt der Chemie der Disulfide stark. So können sich beide Substanzklassen oxidativ an Metallzentren addieren und Organochalkogenolatkomplexe bilden.^{78,79}

Zur Darstellung der Diorganylselenide sind eine Vielzahl von Strategien bekannt, die eine große Variation an organischen Resten zulassen. So werden aromatische Selenole oder

Selenolate durch Umsetzung von metallierten Aromaten, wie Grignard-Reagenzien⁷⁷ oder lithiierten Aromaten,⁸⁰ mit elementarem Selen erhalten. Eine milde Oxidation durch Luft, H₂O₂,^{81,82} Natriumperborat,⁸³ Brom⁸⁴ oder selenige Säure⁸² liefert dann die wesentlich stabileren, symmetrischen aromatischen Diorganylselenide. Aliphatische Diselenide werden dagegen bevorzugt durch Substitution von Alkylhalogeniden mit einer nukleophilen Selenpezies erhalten. Der direkte Weg ist dabei die Verwendung von Salzen des Diselenidanions (Se₂²⁻).⁸⁵ Das Diselenidanion wird dabei durch Reduktion von elementarem Selen mit Magnesium/Methanol,⁸⁶ Lithiumsuperhydrid,⁸⁷ Lithium,⁸⁸ Natrium,⁸⁹ oder NaBH₄^{90,91} erhalten. Indirektere Wege zur Darstellung der Diorganodiselenide sind die oxidative Kopplung von Selenolen beziehungsweise Selenolaten, welche durch die Reaktion von Alkylhalogeniden mit Hydrogenselenid (HSe⁻)⁹²⁻⁹⁴ oder Selenid (Se²⁻)^{85,87} erhalten werden. Auch die Spaltung von Organoselenspezies wie Alkylselenocyanaten liefert Selenole.⁹⁵⁻⁹⁷ Solche Organoselenspezies werden auf einfache Weise durch nukleophile Substitution einer Abgangsgruppe am organischem Rest mit Selenoacetat^{98,99} oder Selenocyanat^{95,100,101} erhalten. Diese Route wird aber häufig auf Grund der Anzahl der Schritte (Substitution, Spaltung und anschließende Oxidation) vermieden.

Die meisten Diorganylselenide, die in der Literatur beschrieben werden, sind nach unserer Erfahrung nicht ausreichend charakterisiert. So werden zwar fast immer neben dem Schmelzpunkt ¹H NMR-, ¹³C NMR- und IR-Daten angegeben, doch fehlt der Nachweis, dass es sich um reine Diselenide handelt. Mit den genannten Methoden kann das Vorhandensein von höheren Seleniden, insbesondere Triseleniden, nicht ausgeschlossen werden. Wenn nun die Diselenide für die Präparation von SAMs eingesetzt werden sollen, so führt die Kontamination mit höheren Seleniden zu einer nicht dicht gepackten, ungeordneten Schicht, da Adsorptionsplätze durch entstehendes Selenid (Se²⁻) besetzt werden (Abbildung 18). Der hohe Anspruch an die Reinheit der Diselenide wird durch den Umstand erschwert, dass Diselenide elementares Selen unter Bildung von Triseleniden inkorporieren können.

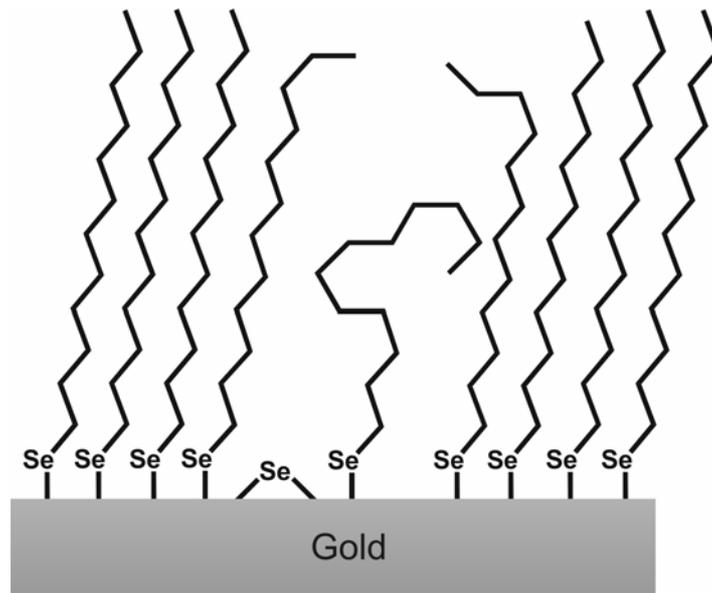


Abbildung 18: Störstellen in einem SAM durch Adsorption von Triseleniden

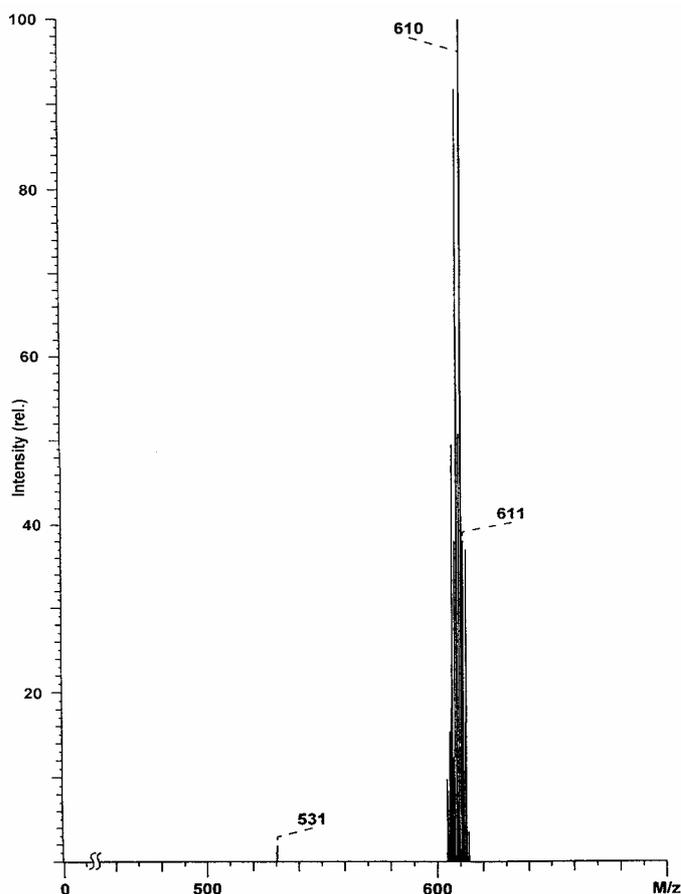


Abbildung 19: EI-MS Spektrum von Bishexadecylselenid ($m/z = 610$) mit großem Anteil von Triselenid als Verunreinigung ($m/z = 689$)

Die unzureichende Reinheit der Dialkyldiselenide fiel durch zwei Beobachtungen auf: So waren erste Versuche der Schichtbildung mit Dihexadecylselenid auf Gold erfolglos.⁶⁵ Daneben wurde das gelbliche Produkt bei längerer Lagerung erst rot und dann braun, was für eine Extrusion von elementarem Selen spricht. Unterschiedliche Synthesewege der Diorganylselenide über das Diselenid (Se_2^{2-})^{86,89,90} oder die Reaktion von Hexadecylmagnesiumbromid mit Selen⁷⁷ führten zu keiner Verbesserung. Alle Produkte schienen

rein zu sein. Die analytischen Methoden kamen zu den gleichen Ergebnissen wie in der Literatur beschrieben (IR, ^1H NMR, Schmelzpunkt).¹⁰² Ein zur genaueren Klärung angefertigtes Massenspektrum (EI) zeigte auch nur Signale, die für das gewünschte Diselenid sprachen ($m/z = 610$). Ein Signal bei $m/z = 689$ für das Triselenid wurde nicht gefunden (Abbildung 19). Erst die Aufnahme von ^{77}Se NMR-Spektren zeigte (Abbildung 20), dass die augenscheinlich reinen Produkte stark mit dem Triselenidderivat verunreinigt waren. Der Gehalt schwankte dabei zwischen 20 mol% und 46 mol%, welches dem Gleichgewichtsgehalt einer Mischung aus Dialkyldiselenid und elementarem Selen entspricht.¹⁰³ Erstaunlicherweise zeigten die Untersuchungen an aromatischen Diseleniden keine Triselenide als Verunreinigung. Das Problem der Triselenidbildung scheint nur bei aliphatischen Verbindungen aufzutreten.

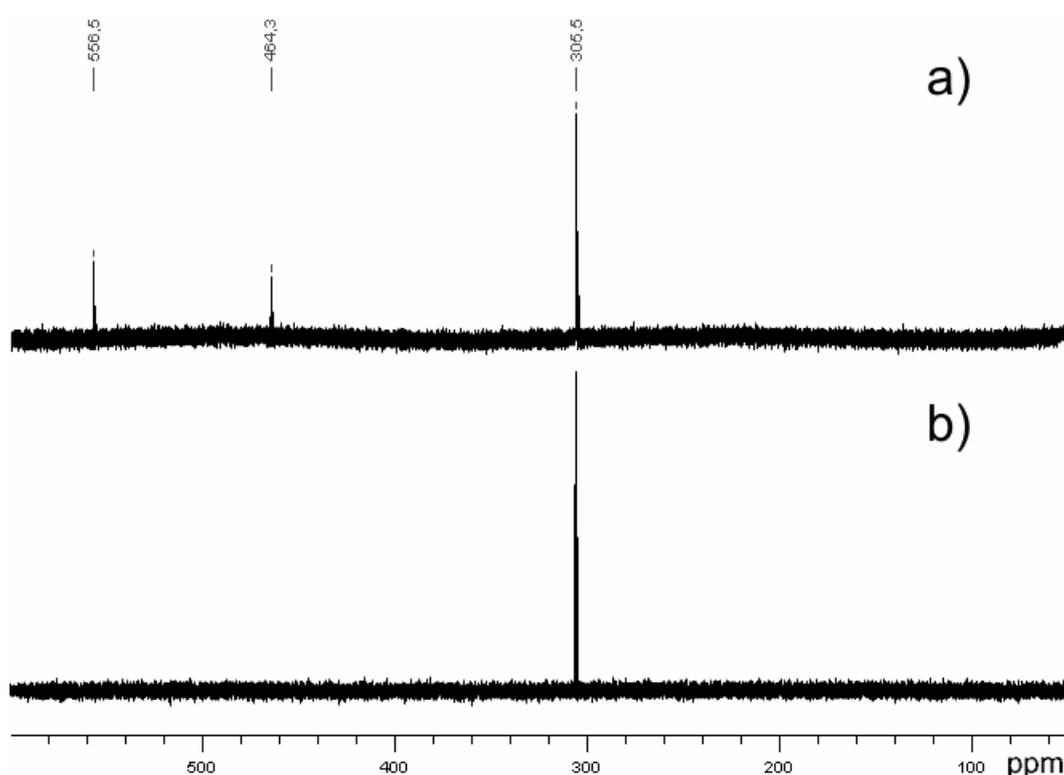
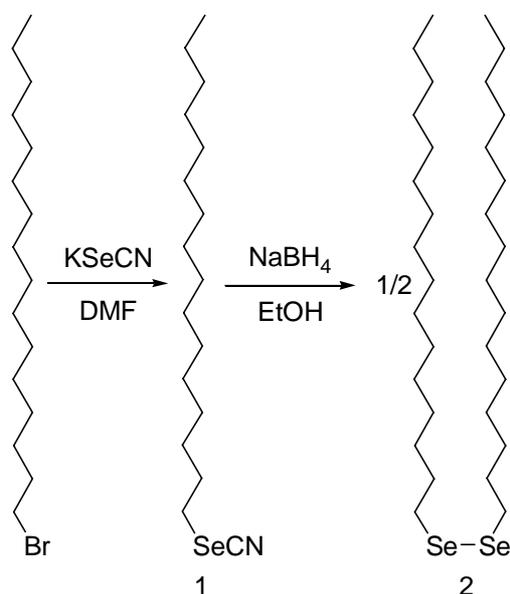


Abbildung 20: ^{77}Se NMR Spektrum von Bishexadecyldiselenid. a) **Representativ für direkte Darstellungsmethoden (Reaktion der Grignardverbindung mit Selen oder Umsetzung des Alkylbromid mit Se_2^{2-}).** 556.5 ppm: RSeSeSeR ; 464.3 ppm: RSeSeSeR ; 305.5 ppm: RSeSeR .¹⁰³ b) **Diselenid aus dem entsprechendem Selenocyanat.**

Die Schlussfolgerung aus diesen Untersuchungen ist, dass viele in der Literatur beschriebene Wege der Synthese von Dialkyldiseleniden keine reinen Produkte liefern. Auch mehrmalige chromatographische Aufreinigung der Rohprodukte konnte das häufigste Nebenprodukt, Dialkyltriselenid, nicht entfernen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Syntheseroute

über die Selenocyanatverbindungen gewählt, da so sicher gestellt werden konnte, dass genau ein Selenatom pro Alkylkette eingeführt wird. Die reduktive Spaltung des Selenocyanats mit NaBH_4 liefert Alkylselenolate,^{95,104} die mit überschüssigen Alkylselenocyanaten zu den entsprechenden, reinen Dialkyldiseleniden reagieren (Schema 1).¹⁰⁵



Schema 1: Synthese von reinem Bis(hexadecyl)diselenid

2.2.2. Schichtbildungseigenschaften von Organoselenderivaten

Das in Kapitel 2.2.1 dargestellte, reine Bis(hexadecyl)diselenid wurde dazu benutzt, die Abscheidung von Monoschichten auf Gold zu untersuchen und zu optimieren. Es zeigte sich, dass die Bedingungen der Abscheidung von Thiolen auf Gold übernommen werden konnten. So bildeten sich qualitativ hochwertige Monoschichten, wenn ein gereinigtes Goldsubstrat für 24 Stunden einer ethanolischen Lösung des Bis(hexadecyl)diselenid exponiert wurde, wobei die Konzentration des Diselenids im millimolaren Bereich lag. Ein qualitativer kinetischer Vergleich mit Hilfe eines von Kevin Raiber hergestellten¹⁰⁶ Adsorptionssensors ergab, dass Diselenide deutlich langsamer als Thiole adsorbieren. Die Auswertung der Messungen nach einer einfachen Betrachtung nach einem Diffusions-limitiertem Langmuirmodell¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ ergab eine fast dreimal größere Geschwindigkeitskonstante für das Thiol. Die Messwerte (Abbildung 21) wurden hierbei mit folgender Funktion angepasst:

$$\Theta = 1 - e^{-k\sqrt{t}}$$

Bei einer Konzentration von 1 millimol pro Liter und 20 °C ergab sich für das Hexadecanthiol eine Geschwindigkeitskonstante k von $0.84 \text{ s}^{-1/2}$ und für das Bis(hexadecyl)diselenid $0.31 \text{ s}^{-1/2}$.

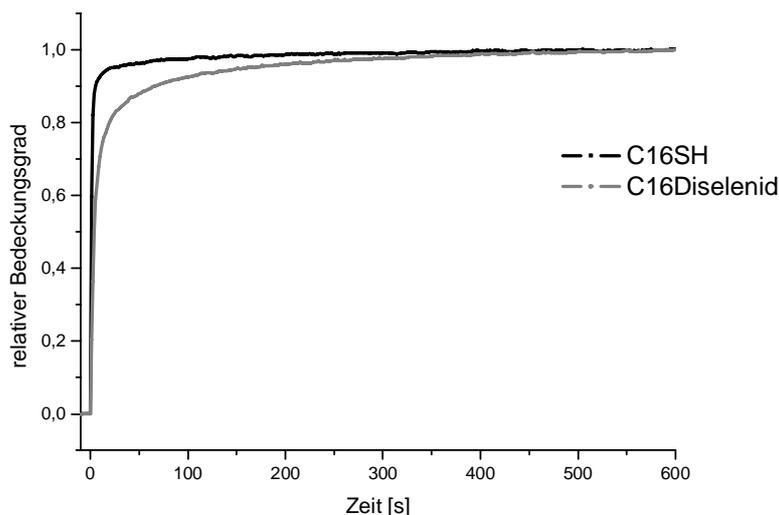


Abbildung 21: Kinetik der SAM-Bildung

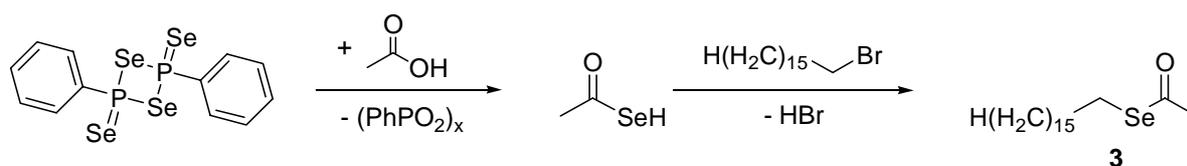
Dies Ergebnis kann allerdings nur qualitativ sein, da die Bedeckung bei dieser Auswertung auf den Wert, der nach 10 Minuten erreicht wird, normiert ist. Längere Messungen haben gezeigt, dass nach 10 Minuten erst ein Bedeckungsgrad von circa 0.9 erreicht wird. Für eine vollständige Bedeckung sind Expositionszeiten von über 24 Stunden erforderlich, da sich nach dem ersten, sehr schnellen Adsorptionsschritt die Adsorptionskinetik ändert.¹⁰⁶ Hierbei ist nicht mehr die Diffusion, sondern die Reorganisation der Moleküle in der Schicht geschwindigkeitsbestimmend. Diese Art der Auswertung der kinetischen Messungen berücksichtigt auch nicht, dass sich der Bedeckungsgrad bei der Normierung unterscheidet. Das Diselenid sollte nach 10 Minuten einen geringeren Bedeckungsgrad hervorbringen als das Thiol, doch wird dies vernachlässigt. Weiterhin wurde nicht berücksichtigt, dass bei gleicher Konzentration des Diselenids eine doppelt so hohe Anzahl von Ankergruppen vorliegt und zusätzlich das Diselenid dissoziativ adsorbiert und besser mit Disulfiden verglichen werden sollte.

Die kinetische Untersuchung lässt dennoch den Schluss zu, dass die Monoschichtbildung von Diseleniden auf Gold zwar langsamer als die Thioladsorption ist, doch ist es ein ähnlich schneller Prozess, der nach 24 Stunden abgeschlossen sein sollte.

Nachdem festgestellt werden kann, dass sich Diorganodiselenide zum Aufbau von selbst-assemblierenden Monoschichten eignen, wurden die Schichtbildungseigenschaften zweier weiterer Organoselenderivate überprüft. Neben Selenocyanaten, die bei der Synthese der reinen Diseleniden als Zwischenprodukt anfallen und somit eine synthetische Stufe ersparen würden, wurden Selenoacetate untersucht. Diese beiden Substanzklassen haben den Vorteil,

dass auch Moleküle dargestellt werden können, die in α - und ω -Stellung eine Selensubstitution aufweisen. Selenole sind hierfür ungeeignet, weil sie bei der Herstellung zu oligomeren Diseleniden reagieren würden, die nicht für eine Bildung definierter Schichten geeignet sind.

Für die Untersuchung musste das Hexadecylselenoacetat synthetisiert werden. Dies gelang auf einfache Art mit Hilfe des Woollins-Reagenz.¹¹⁰ Hierbei wird aus Essigsäure *in situ* Selenoessigsäure erzeugt, welche als starkes Nukleophil mit Alkylbromiden reagieren kann.⁹⁹



Schema 2: Synthese von Hexadecylselenoacetat mit Woollins-Reagenz

Für die Untersuchung der Schichtbildungseigenschaften der dargestellten Precursoren, dem Diselenid, dem Selenocyanat und dem Selenoacetat, wurden mit ihnen Schichten auf Gold gebildet. Die Schichtdicke der gebildeten Schichten wurde ellipsometrisch ermittelt und die

SAM-bildendes Molekül	Schichtdicke [Å]
(C ₁₆ Se) ₂	22.5 ± 1.3
C ₁₆ SeCN	20.4 ± 1.1
C ₁₆ SeAc	17.2 ± 2.7
C ₁₆ SH	22.1 ¹¹¹

Tabelle 3: Ellipsometrische Schichtdicken auf Gold

Kontaktwinkel von Wasser und Hexadecan auf den Schichten wurden bestimmt. Ein Vergleich mit den literaturbekannten¹¹¹ Werten für eine Monoschicht von Hexadecanthiol auf Gold lässt dann Rückschlüsse auf die Schichtqualität zu (Tabelle 3).

Die ermittelten Schichtdicken zeigen hierbei, dass sich mit jedem Precursor ein Film gebildet hat. Die Schichtdicke entspricht dabei in etwa einer Monolage. Auffällig ist dabei ein Trend von abnehmender Schichtdicke. So ist die Schichtdicke einer aus dem Bis(hexadecyl)diselenid gebildeten Monolage nicht von einer Monolage, die aus Hexadecanthiol gebildet wurde, zu unterscheiden, während die aus dem Hexadecylselenocyanat und dem Hexadecylselenoacetat gebildeten Schichten deutlich dünnere Schichten ausbilden. Dies ist ein Hinweis auf eine unvollständige Bedeckung der Oberfläche mit diesen Molekülen. Bei dichtester Packung ist die entropisch nachteilige *all-trans*-Konformation anzutreffen, die zu den größten

Schichtdicken führt. Fehlstellen, die die Packungsdichte erniedrigen, führen dagegen zu dünneren Schichten, da die Schicht dann *gauche*-Defekte aufweist.

	Fortschreitender Kontaktwinkel H ₂ O [°]	Zurückschreitender Kontaktwinkel H ₂ O [°]	Fortschreitender Kontaktwinkel Hexadecan [°]	Zurückschreitender Kontaktwinkel Hexadecan [°]
(C ₁₆ Se) ₂	104	99	43	35
C ₁₆ SeCN	97	91	29	19
C ₁₆ SeAc	89	75	18	5
C ₁₆ SH	115		45	

Tabelle 4: Kontaktwinkel der SAMs auf Gold

Die Tendenz der abnehmenden Schichtqualität der Schicht bei Verwendung von Diselenid, Selenocyanat und Selenoacetat als Precursor zeigt sich auch bei den Kontaktwinkeln (Tabelle 4). Die Kontaktwinkelbestimmung ergab für die Schichten, die aus dem Bis(hexadecyl)diselenid gebildet wurden, eine gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten der Hexadecanthiolatschicht. Insbesondere der Kontaktwinkel von Hexadecan, der wesentlich empfindlicher als der Wasserkontaktwinkel auf kleine Veränderungen der Schichten reagiert, ist nahezu identisch mit der Referenz. Die abnehmende Schichtbildungsqualität vom Diselenid bis zum Selenoacetat zeigt sich bei den Kontaktwinkeln nicht nur in den absoluten Werten sondern auch in der Differenz des fortschreitenden und zurückschreitenden Kontaktwinkels. Diese Kontaktwinkelhysterese ist ein Maß für die Einheitlichkeit der Schicht und beträgt bei idealen Schichten Null (siehe Kapitel 1.3.2).

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass weder aliphatische Selenocyanate noch aliphatische Selenoacetate für die Bildung qualitativ hochwertiger Schichten eingesetzt werden können. Spätere Untersuchungen haben aber ergeben, dass aromatische Selenoacetate durchaus gute Monoschichten bilden können (siehe Kapitel 3.3).

Die Frage, ob die Schichten, die aus Bis(hexadecyl)diselenid gebildet werden, hoch geordnet sind, konnte durch Ellipsometrie und Kontaktwinkelbestimmung nicht beantwortet werden. Es wurden deshalb NEXAFS-Untersuchungen an diesen Schichten durchgeführt, wobei gleichzeitig auch Silber als Substrat verwendet wurde.

Die Spektren zeigen die Röntgenabsorption im Bereich der C1s-Kante. Dabei werden insbesondere zwei unterschiedliche Absorptionsprozesse deutlich: eine energetisch eng verteilte Anregung der Rumpfelektronen in Rydbergzustände (R^*), die Atomorbital-zentriert sind und drei breite Banden, die den Anregungen in antibindende Molekülorbitale (σ^*) des Kohlenstoffgerüsts entsprechen (Abbildung 22).¹¹²

Das Absorptionsspektrum bei einem Einfallswinkel von 55° liefert noch keine Hinweise auf die Struktur und Ordnung der Schicht, da es in der Nähe des magischen Winkels von 54.7° aufgenommen ist. Bei diesem Winkel ist die Absorption von der Orientierung der Moleküle unabhängig, wodurch nicht zwischen isotropen und anisotropen Schichten unterschieden werden kann. Die Anisotropie der Schicht und somit ihre Ordnung ist erst aus den Differenzspektren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ersichtlich. Bei isotropen Schichten zeigt sich keine Abhängigkeit der Absorption vom Einfallswinkel und die Differenzspektren zeigen einen konstanten Wert von Null. Alle Abweichungen von Null sind ein Hinweis auf eine Vorzugsorientierung der Moleküle in der Schicht.

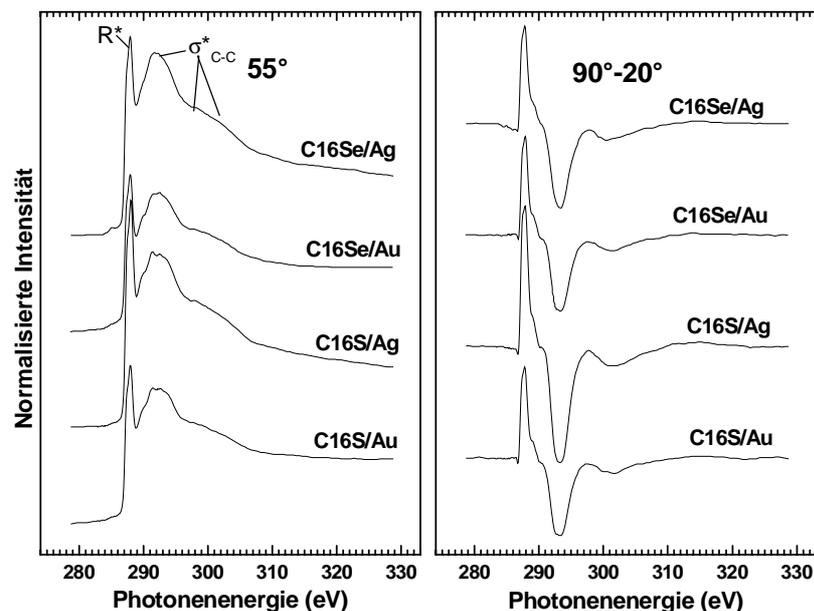


Abbildung 22: NEXAFS-Spektren und Differenzspektren von Hexadecanthiolat- und Hexadecanselenolatschichten auf Gold und Silber

Für die Auswertung der Spektren ist die Orientierung der Übergangsdipolmomente bezüglich der Alkylkette wichtig. So ist das Übergangsdipolmoment der Rydberg-Resonanzen senkrecht zur Alkylkette, während die Übergangsdipolmomente der σ^* -Resonanzen parallel zur Kette orientiert sind.¹¹³ Bei senkrecht auf der Oberfläche stehenden Alkylketten ist deshalb die

Absorption für die Rydberg-Zustände bei einem Einfallswinkel von 90° maximal und bei 0° minimal. Das gegenläufige Argument gilt für die σ^* -Resonanzen. Anhand der Differenz der Spektren, die bei einem Einfallswinkel von 90° beziehungsweise 20° aufgenommen sind, zeigt sich, dass sich die Alkylketten von Hexadecanthiolat und Hexadecanselenolat auf Gold und Silber bevorzugt parallel zur Oberflächennormalen ausrichten, wobei aber der genaue Verkippungswinkel mangels weiterer Messpunkte nicht quantifiziert werden kann.

Die NEXAFS-Untersuchungen ergeben somit, dass die Hexadecanselenolatschichten anisotrop sind. Dies bedeutet, dass die Alkylketten eine bevorzugte Konformation besitzen. Diese *all-trans*-Konformation wird aus entropischen Gründen nur bei sehr hohen Bedeckungsgraden eingenommen und ist ein Zeichen für zweidimensionale Kristallinität. Dieses Anzeichen für eine dichtgepackte und qualitativ hochwertige Monoschicht zeigt sich dabei sowohl auf Silber als auch auf Gold. Somit ist erwiesen, dass Dialkyldiselenide gute Monoschichten ausbilden.

Die Schichten, die mit Hexadecanselenoacetat und –selenocyanat als Precursor gebildet wurden, weisen schon bei den ellipsometrischen Messungen und bei den Kontaktwinkeln eine stärkere Abweichung von dem Referenzsystem Hexadecanthiol auf als das Bis(hexadecyl)-diselenid. Die Ergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass die aus ihnen gebildeten Schichten nur eine geringe Ordnung erreichen.

Dies wird durch NEXAFS-Messungen bestätigt (Abbildung 23). Es zeigt sich keine Anisotropie der Absorption, was die Ergebnisse der anderen Untersuchungsmethoden untermauert. Aliphatische Selenoacetate und Selenocyanate sind, im Gegensatz zu den Diseleniden, nicht für die Bildung von hochgeordneten, selbstassemblierenden Monoschichten geeignet. Das Substrat hat dabei keinen Einfluss, da weder auf Gold noch auf Silber* ein wesentlicher Unterschied festzustellen ist.

* NEXAFS-Spektren in dieser Arbeit nicht abgebildet

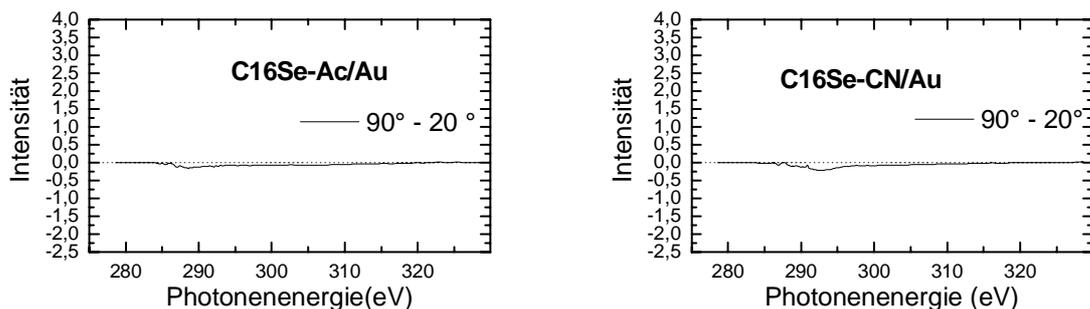


Abbildung 23: NEXAFS-Differenzspektren von Monoschichten aus Hexadecanselenoacetat und -cyanat auf Gold

2.3. Bis(methylbiphenylalkyl)diselenide

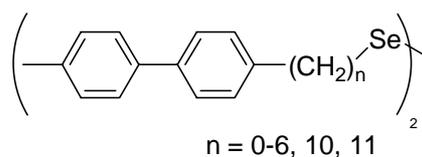


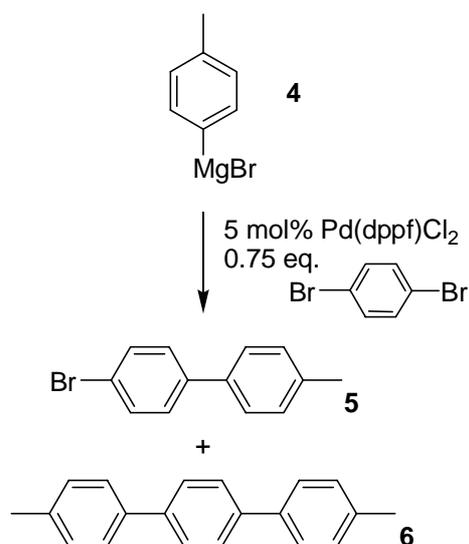
Abbildung 24: BPnSe-Reihe

Eine wichtige Fragestellung im Bereich der selbstassemblierenden Monoschichten ist der Einfluss der Ankergruppe auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Schicht. Bisherige Untersuchungen in der Literatur, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, kommen zu unterschiedlichen, sich teilweise widersprechenden Ergebnissen. Um die Sachlage besser verstehen zu können, haben wir Schichten auf Basis der Bis(methylbiphenylalkyl)diselenide untersucht. Diese wurden ausgewählt, da die Schichten, die auf den entsprechenden Thiolen bestehen, sehr ausführlich mit unterschiedlichsten Methoden (Elektrochemie und SHG,¹¹⁴ AFM,^{115,116} XPS,¹¹⁷ XPS, NEXAFS, Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS¹¹⁸) untersucht worden sind. Der hohe Kenntnisstand bei den Thiolat-schichten ermöglicht somit einen ausführlichen Vergleich mit den Selenolat-schichten.

2.3.1. **Synthese**¹¹⁹

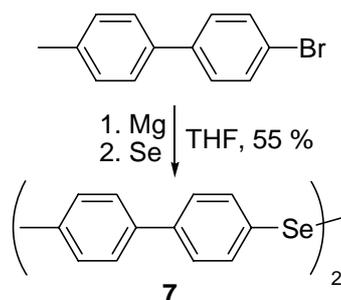
Die Synthese der für diese Untersuchung benötigten Bis(methylbiphenylalkyl)diselenide (BPnSe, n = Anzahl der Methyleneinheiten) startete mit dem Aufbau des Kohlenstoffgerüsts. Der hierfür wichtige Baustein 4-Brom-4'-methylbiphenyl wurde aus 4-Methylphenylmagnesiumbromid und 1,4-Dibrombenzol im Sinne einer Kumada-Kopplung hergestellt. Die

Synthese wird durch die zweifache Funktionalität des Dibrombenzols erschwert, da ein statistisches Produktgemisch aus den Edukten, dem 4-Brom-4'-methylbiphenyl und *para*-Dimethylterphenyl entsteht. Durch die Verwendung von einem Überschuss an der Grignard-Verbindung konnte die Reaktion so geführt werden, dass das schwer abtrennbare Dibrombenzol vollständig umgesetzt wurde. Das entstandene Gemisch aus 4-Brom-4'-methylbiphenyl und *para*-Dimethylterphenyl ist leicht chromatographisch trennbar, wobei das Terphenyl als Edukt für die Synthese von TPDMT (siehe Kapitel 4.1.3) dienen kann. Die Reaktion ist somit zwar nicht nebenproduktfrei, doch es entsteht kein ungewünschter Stoff (Schema 3).



Schema 3: Gemeinsame Synthese von 4-Brom-4'-methylbiphenyl und *para*-Dimethylterphenyl

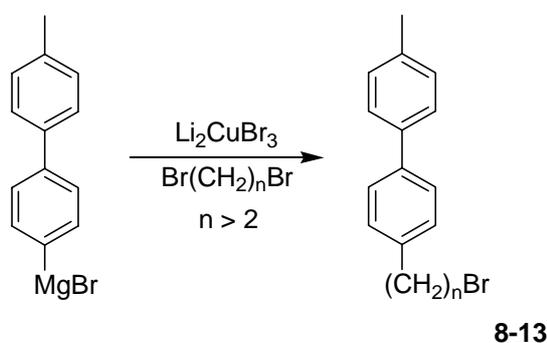
Die Voruntersuchungen haben ergeben, dass metallierte aromatische Verbindungen glatt zu den reinen Diorganylseleniden reagieren. Das BP0Se konnte dementsprechend aus der Grignardverbindung des 4-Brom-4'-methylbiphenyls und elementarem Selen rein erhalten werden (Schema 4).



Schema 4: Synthese von BP0Se

Die höheren Homologen können dagegen gemäß der Voruntersuchung nur über die Reduktion der analogen Selenocyanate rein erhalten werden. Die Selenocyanate können wiederum durch eine nukleophile Substitution mit dem starken Nukleophil Selenocyanat aus Alkylbromiden gewonnen werden. Die für die Synthese der Selenocyanat benötigten Edukte, die Methylbiphenyl-substituierten Alkylbromide, erfolgte auf zwei Wegen.

Der allgemeine Weg beruht auf der Kupfer-katalysierten Kopplung der Grignardverbindung des 4-Brom-4'-methylbiphenyl mit dem entsprechenden α,ω -Dibromalkan (Schema 5). Um hierbei eine doppelte Substitution am Alkan zu vermeiden, wird dieses im vierfachen Überschuss eingesetzt. Das nicht umgesetzte α,ω -Dibromalkan kann einfach über eine Kugelrohrdestillation abgetrennt werden. Diese Strategie kann für Alkane mit mindestens drei Kohlenstoffatomen durchgeführt werden.

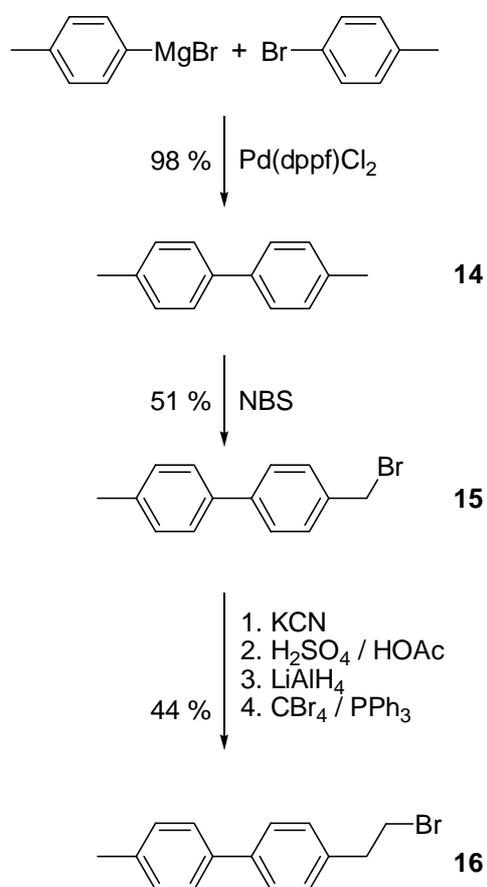


Schema 5: Synthese von Methylbiphenyl -substituierten Alkylbromiden

Bei der Verwendung von Dibromethan wird unter den Reaktionsbedingungen Ethen eliminiert, so dass hier ein anderer Weg beschritten werden muss. Ein Versuch, die gleiche Strategie mit einem leicht abgewandelten Edukt, THP-geschütztem Bromethanol, zu beschreiten, scheiterte.

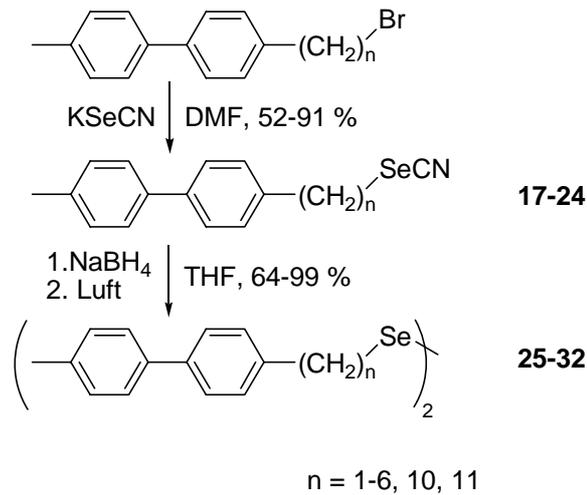
Bei der Synthese der Methylbiphenyl-substituierten Alkylbromide mit ein und zwei Methylengruppen wurde deshalb nicht 4-Brom-4'-methylbiphenyl sondern 4,4'-Dimethylbiphenyl verwendet. Dieses konnte mit N-Bromsuccinimid einfach bromiert werden und lieferte das 4-Brommethyl-4'-methylbiphenyl, welches als Edukt für die Synthese von BP1SeCN diente. Für das Derivat mit zwei Methyleneinheiten zwischen dem Methylbiphenyl und der einzuführenden Ankergruppe musste das 4-Brommethyl-4'-methylbiphenyl um eine Kohlenstoffeinheit verlängert werden. Dazu wurde es mit Natriumcyanid umgesetzt. Das entstandene Nitril wurde sauer verseift und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum

Alkohol reduziert. Die Umsetzung mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphan lieferte dann das Edukt für BP2SeCN.¹¹⁸



Schema 6: Synthese der Precursoren von BP1SeCN und BP2SeCN

Die so dargestellten Methylbiphenyl-substituierten Alkylbromide konnten dann in guter Ausbeute in die entsprechenden Selenocyanate überführt werden. Die Selenocyanate lieferten nach Reduktion mit Natriumborhydrid und oxidativer Aufarbeitung die reinen Diselenide der BPnSe-Reihe in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 7).



Schema 7: Synthese der Bis(methylbiphenylalkyl)diselenide

2.3.2. Kontaktwinkel

Die Bestimmung des Kontaktwinkels von Wasser auf den Proben zeigte eine ausgeprägte Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Anzahl der Methyleneinheiten zwischen dem Biphenylgerüst und der Ankergruppe. Insbesondere ergaben sich große Unterschiede zwischen geradzahligen und ungeradzahligen Alkylketten (Abbildung 25).

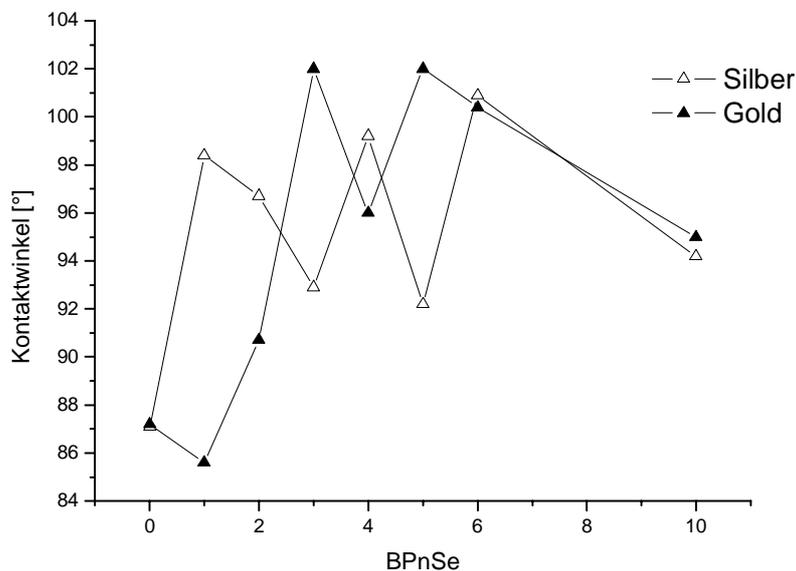


Abbildung 25: Kontaktwinkel von Wasser auf BPnSe-SAMs

Hierbei ist die Alternanz des Kontaktwinkels außerdem noch vom Substrat abhängig. Auf Gold und Silber zeigt sich ein genau gegenläufiges Verhalten. Dieser *odd-even*-Effekt

(Abbildung 26) wurde auch bei den aus analogen Thiolen (BPnSH) aufgebauten Schichten gefunden.¹¹⁷

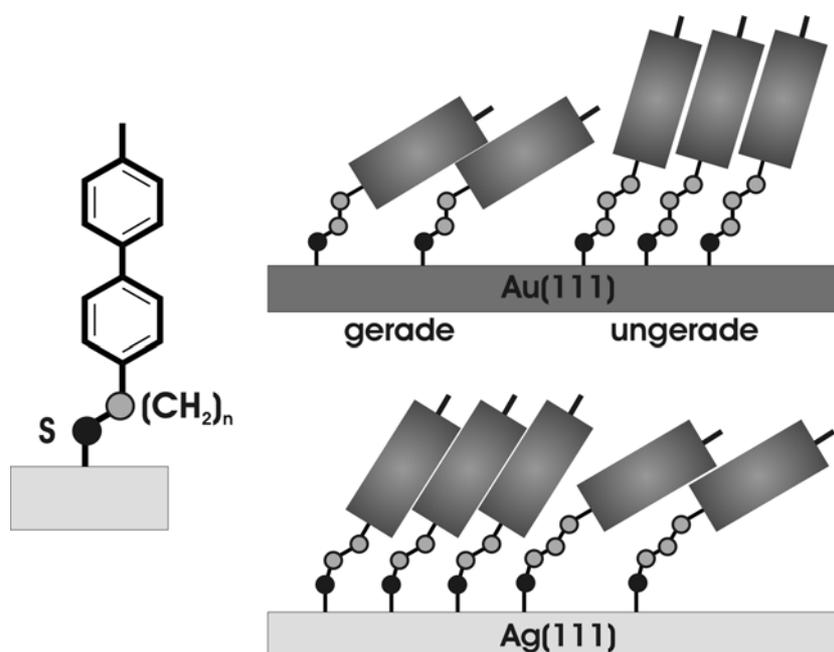


Abbildung 26: odd-even-Effekt bei Methylbiphenyl- C_n -alkanthiolen auf Gold und Silber¹¹⁸

Ein direkter Vergleich der Daten ergibt außerdem, dass der Kontaktwinkel sowohl der Thiolat- als auch der Selenidschichten mit geradzahliger Anzahl von Methylenheiten auf Gold relativ kleiner und auf Silber relativ größer ist. Es zeigt sich somit keine Abhängigkeit von der Ankergruppe. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Selenolate und Thiolate die gleiche Bindungsgeometrie auf der Oberfläche aufweisen. So nehmen offensichtlich sowohl die Schwefel- als auch die Selenatome die sp^3 -Hybridisierung ein, während auf Silber eher eine sp -Hybridisierung vorliegt.¹¹⁸

2.3.3. Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Schichtdicken der BPnSe-SAMs wurden auf Silber und Gold bestimmt. Hierbei zeigt sich, wie später in Kapitel 2.3.6 erläutert, dass benzyliche Selenide (BP1Se) eine Sonderstellung einnehmen. Weiterhin ist es auffällig, dass die Schichtdicken der Monoschichten auf Silber ungefähr 0.5 nm kleiner sind als die Schichten auf Gold. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung könnte darin liegen, dass bei der Ellipsometrie die reinen Substrate vermessen werden müssen. Die Messung findet an Luft statt, so dass die ermittelten Substratparameter durch Oxidation des Silbers verfälscht werden können. Dieser

systematische Fehler verfälscht zwar die absoluten Schichtdicken, doch sollten die relativen Werte dadurch kaum an Signifikanz verlieren.

So zeigt sich ein eindeutiger Trend zu höheren Schichtdicken bei längeren Alkylketten. Neben der trivialen Aussage, dass größere Moleküle größere Schichtdicken hervorrufen, zeigt dieses Verhalten auf, dass auch länger-kettige Methylbiphenylalkylselenide dichte Schichten bilden. Eine Abweichung zeigt das BP11Se auf Silber, jedoch zeigen alle anderen Untersuchungen für dieses Molekül eine dichte Schicht an, so dass es sich hierbei trotz Mehrfachbestimmung um einen Messfehler handeln sollte.

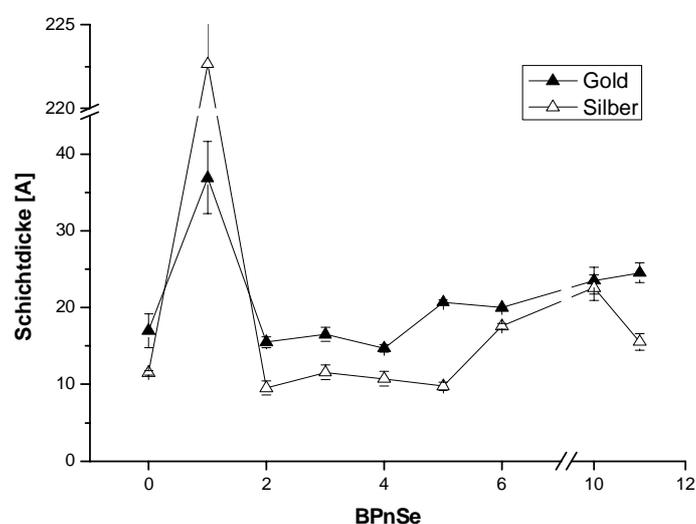


Abbildung 27: Ellipsometrische Schichtdicke der BPnSe-SAMs auf Gold und Silber*

Die Schichtdicken weisen auch einen, wenn auch nicht stark ausgeprägten *odd-even*-Effekt auf, der teilweise auf Gold und Silber gegenläufig ist. Bei dem Vergleich mit den Kontaktwinkeln zeigt sich eine Korrelation von relativ höheren Schichtdicken mit relativ höheren Kontaktwinkeln. Dieser Effekt beruht darauf, dass bei einer ungeradzahligen Anzahl von Methylenheiten in der Alkylkette die Biphenyleinheit auf Gold weniger stark geneigt ist als auf Silber. Eine geringere Verkippung gegenüber der Flächennormalen erhöht die Schichtdicke und die Eigenschaften der Oberfläche sind durch die Methylgruppen des Methylbiphenyls geprägt. Bei stärkerer Verkippung sind die Schichten dünner und die Benetzungseigenschaften werden durch den polareren aromatischen Teils des

* Die Werte für das BP1Se werden in Kapitel 2.3.6 diskutiert.

Methylbiphenyls mitbestimmt, so dass der Kontaktwinkel von Wasser auf der Schicht abnimmt.

2.3.4. NEXAFS

Die NEXAFS-Spektren wurden an der K-Kante von Kohlenstoff aufgenommen, wobei der Einfallswinkel der monochromatischen Röntgenstrahlung 20° , 55° und 90° betrug (Abbildung 28). Es sind charakteristische Resonanzen von Phenylringen erkennbar. Besonders markant ist hierbei die π^* -Resonanz bei 285.1 eV, die von einer Rydbergresonanz (R^* , 287.9 eV), einer weiteren π^* -Resonanz bei 289.0 eV und weiteren, schwächeren σ^* -Übergängen bei höheren Photonenenergien begleitet ist. Die Lage der Resonanzen ist dabei in guter Näherung unabhängig vom Substrat und der Länge des Alkylspacers. Die Unterschiede der Schichten werden erst bei den Differenzspektren deutlich, die eine starke Winkelabhängigkeit der Absorption vom Einfallswinkel der Strahlung aufweisen. Dieser Dichroismus ist ein Hinweis auf eine anisotrope Ausrichtung der Moleküle, was auf eine geordnete Schicht hindeutet.

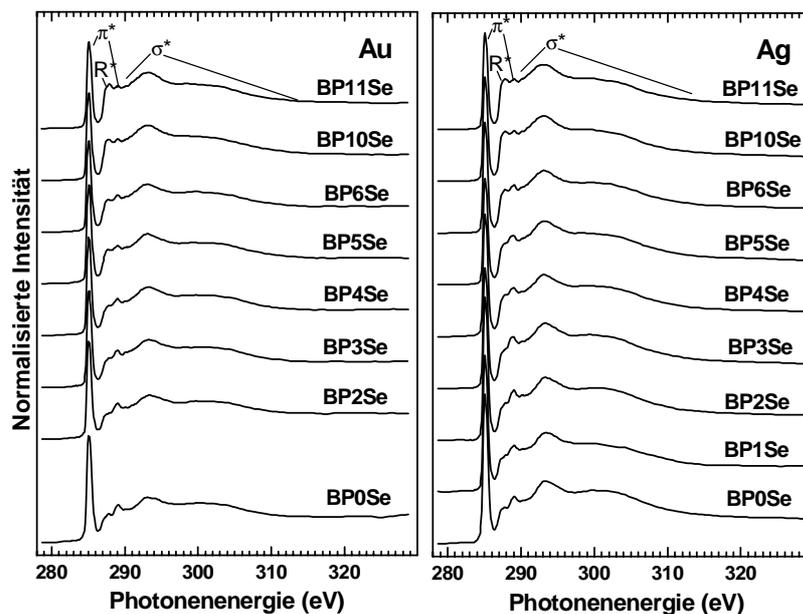


Abbildung 28: NEXAFS-Spektren der BPnSe-Serie auf Gold und Silber bei einem Einfallswinkel von 55°

Die genaue Verkipfung der Moleküle bezüglich der Oberflächennormalen lässt sich aufgrund zu weniger unterschiedlicher Einfallswinkel nicht quantifizieren, doch lassen die Differenzspektren eine qualitative Aussage zur Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zu, da die Differenz des Signals der ersten π -Resonanz bei einem Einfallswinkel von 90° und

20° (Abbildung 29) eine Abhängigkeit der Intensität von der Kettenlänge des Alkylspacers aufweist. Auf Gold ist die Differenz bei einer geraden Anzahl von Methylenheiten im Spacer klein, bei ungeradzahigen groß. Der gleiche, aber direkt gegenläufige Effekt zeigt sich bei der Messreihe auf Silber. Da bei diesem π^* -Übergang das Übergangsdipolmoment senkrecht zur Ringebene des Aromaten steht und bei einem Einfallswinkel von 90° das E-Feld der einfallenden Strahlung senkrecht zur Oberflächennormalen orientiert ist, ist die Absorption umso größer je geringer der Verkippungswinkel der Molekülachse ist. Daher bedeuten Signale hoher Intensität im Differenzspektrum, dass der Verkippungswinkel der betrachteten Einheit, dem Biphenylgerüst, klein ist. Somit sind Moleküle der BPnSe-Serie mit gerader Anzahl von Methylenheiten auf Gold stärker verkippt als die Moleküle mit einem ungeradzahigem n.

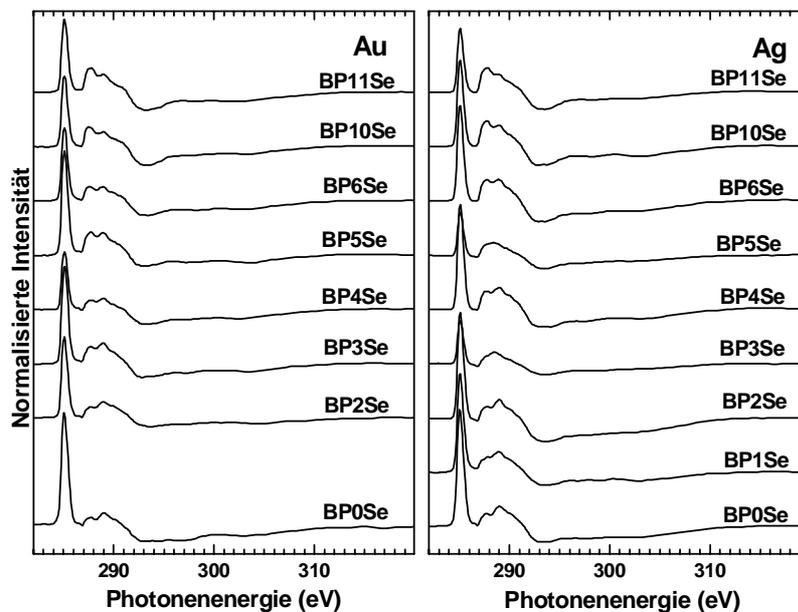


Abbildung 29: NEXAFS-Differenzspektren der BPnSe-Serie, 90° - 20°

Die NEXAFS-Spektren weisen eindeutig einen, für Gold und Silber gegenläufigen, *odd-even*-Effekt auf und unterstützen somit die Befunde aus den Kontaktwinkeluntersuchungen und den Messungen der ellipsometrischen Schichtdicken.

2.3.5. Hocho aufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Von den Schichten der BPnSe-Serie auf Gold und Silber wurden hocho aufgelöste Photoelektronenspektren aufgenommen, wobei insbesondere die Energiebereiche der Kohlenstoff-1s- und Selen-3d-Elektronen interessant sind.

Das Signal für die Selen-3d-Elektronen der BPnSe auf Gold zeigt die typische Aufspaltung für d-Elektronen im Verhältnis 2:3, das auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen ist. Es ist nur ein Signal zu erkennen, so dass es nur eine Art der Bindung zwischen Selen und Gold gibt und die Schicht somit chemisch homogen ist. Die niedrige Bindungsenergie spricht für eine Selenolatspezies, die auch erwartet wird. Die Intensität der Signale wird mit steigender Anzahl von Methylenheiten in der Alkylkette abgeschwächt, somit ist erwiesen, dass sich das Selen zwischen dem organischen Teil des Moleküls und der Goldschicht befindet und die Schichtdicke mit der Moleküllänge zunimmt. Der Tendenz der zunehmenden Abschwächung der Intensität des Signals ist noch ein anderer Effekt überlagert. So führt eine ungerade Anzahl von Methylenheiten zu einer stärkeren Abschwächung der Photoelektronen während eine gerade Anzahl keine verstärkte Abschwächung bewirkt. Dies ist konsistent mit dem Modell der Monoschicht (Abbildung 26), da durch den *odd-even*-Effekt die Packung von ungeradzahligem n der BPnSe-Serie dichter ist und die Photoelektronen einen längeren Weg durch die organische Schicht zurücklegen müssen.

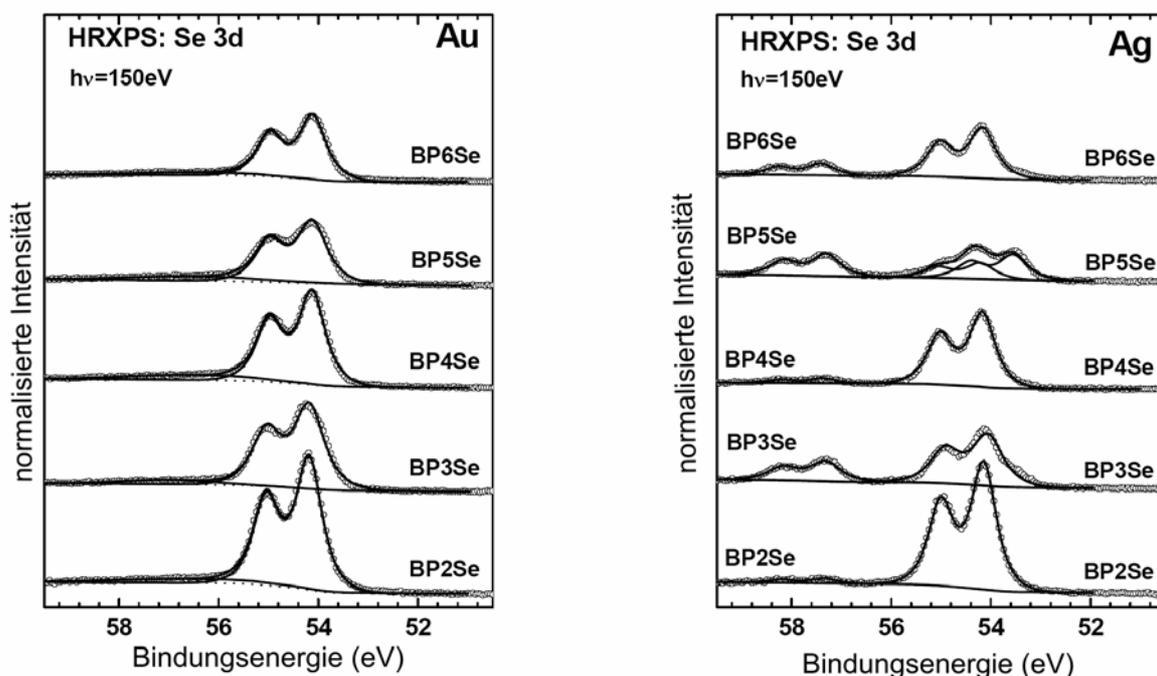


Abbildung 30: Hocho aufgelöste XP-Spektren der Selenregion von BPnSe-Monoschichten auf Gold und Silber

Die XP-Spektren der BPnSe-Serie auf Silber zeigen, dass die Schichten, im Gegensatz zu den Schichten auf Gold, chemisch nicht homogen sind. Es ist neben der Selenolatspezies eine zweite Selenspezies erkennbar, deren Elektronen eine höhere Bindungsenergie besitzen. Die genaue Zuordnung dieses Signals konnte nicht erfolgen, aber es scheint sich um oxidiertes Selen zu handeln. Da die NEXAFS-Spektren diesen Effekt nicht zeigten, ist zu vermuten, dass sich erst ein hochgeordneter Selenolat-SAM auf Silber bildet, der später durch Handhabung der Proben an Luft am Selen oxidiert wird. Diese Oxidation bewirkt dabei keine Degradation der Ordnung der Schicht. Ein weiterer Hinweis auf die nachträgliche Oxidation der Schicht ist der Befund, dass bei ungeraden Kettenlängen das Selen stärker oxidiert ist. Die Monoschichten weisen bei der BPnSe-Serie für ungerade n eine geringere Packungsdichte der Moleküle auf, so dass die Diffusion von Sauerstoff zum Selen nicht so stark behindert ist wie bei dichteren Schichten, die sich bei geradzahligem n ausbilden.

Die genaue Betrachtung des Kohlenstoff-1s-Signals im hochaufgelöstem XPS-Spektrum zeigt eine Schulter bei höherer Bindungsenergie (Abbildung 31). Diese sogenannte *shake-up*-Bande ist darauf zurückzuführen, dass das Photoelektron Energie an das zurückbleibende Molekülion überträgt und somit eine höhere Bindungsenergie vortäuscht.

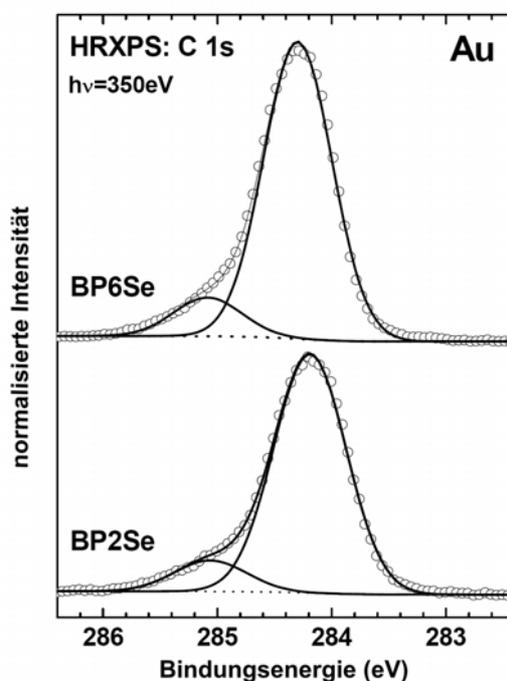


Abbildung 31: Peaks für Kohlenstoff-1s-Elektronen von BP2Se und BP6Se SAMs auf Gold im Photoelektronenspektrum zeigen eine *shake-up*-Bande bei einer Bindungsenergie von ca. 285 eV.

Die Intensitätsverhältnisse der *shake-up*-Bande und dem Hauptpeak zeigt dabei für die BPnSe-Serie eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylkette und vom Substrat (Abbildung 32). Anscheinend wird die Energie, die beim *shake-up*-Prozess transferiert wird, besonders auf die Biphenyleinheit, welche das Hauptmotiv der BP-Serie darstellt, übertragen. Die Energieübertragung ist dabei offensichtlich von der Ausrichtung der Biphenyleinheit zur Oberflächennormalen abhängig und weist somit einen *odd-even*-Effekt auf.

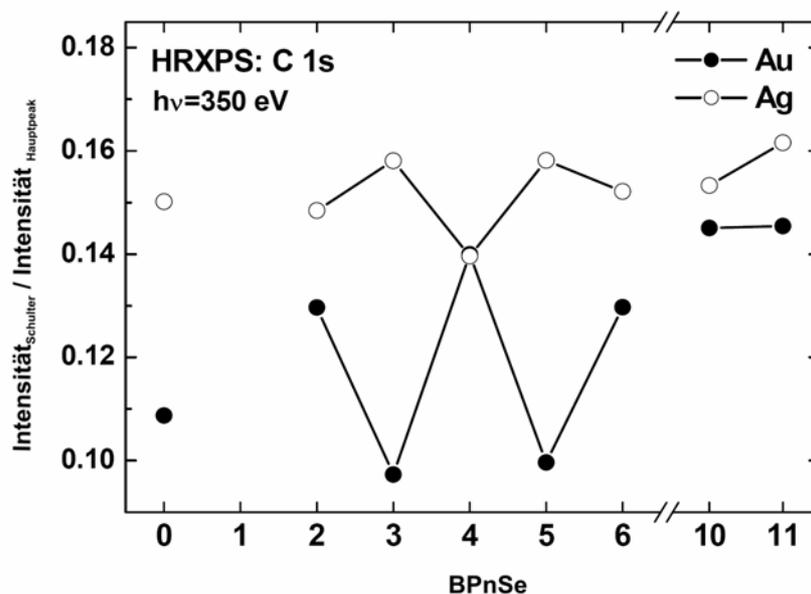


Abbildung 32: Das Verhältnis der Intensität der *shake-up*-Bande zu der Intensität des Hauptpeaks zeigt einen ausgeprägten *odd-even*-Effekt.

2.3.6. Sonderfall der benzylichen Selenide

Bei den Untersuchungen des BPnSe-Systems fiel auf, dass das BP1Se sich nicht wie die anderen Moleküle verhält. So färbt sich das Molekül in Substanz bei Lagerung trotz der ergriffenen Maßnahmen zur Synthese von reinen Diseleniden rot. Dieses Verhalten ist von verunreinigten Diseleniden bekannt und lässt auf extrudiertes, elementares Selen schließen. Der Grund scheint die benzyliche Stellung zu sein, die für besondere Reaktivität bekannt ist. Doch nicht nur bei Lagerung wird Selen aus BP1Se eliminiert. So zeigen STM-Untersuchungen an SAMs zweier anderer benzylicher Selenide, Biphenylmethylselenid und Terphenylmethylselenid, bei molekularer Auflösung ein unerwartetes Muster. Es ist keine organische Monoschicht bekannt, die diese quadratische Struktur (Abbildung 33) auf Gold zeigt. Bei Untersuchungen von reinen Selenschichten auf Gold wird diese Struktur jedoch gefunden. Sie wird von einer Monolage von Se₈-Einheiten ausgebildet.¹²⁰ Dies ist ein

starker Hinweis darauf, dass Selen aus benzylichen Seleniden durch Adsorption auf Goldoberflächen eliminiert wird. So lassen sich auch die ellipsometrischen Schichtdicken erklären, die bei BP1Se vollkommen unerwartete Werte aufweisen. Dies liegt daran, dass das Modell zur Berechnung der Schichtdicke von einem Material mit einem Brechungsindex von 1.5 ausgeht. Dieser Wert ist für Goldselenid sicherlich falsch und liefert deshalb falsche Ergebnisse. Dies wird auch bei Silberoberflächen beobachtet, so dass sich nicht nur auf Goldoberflächen anorganische Schichten durch Abbau des schichtbildenden Moleküls bilden.

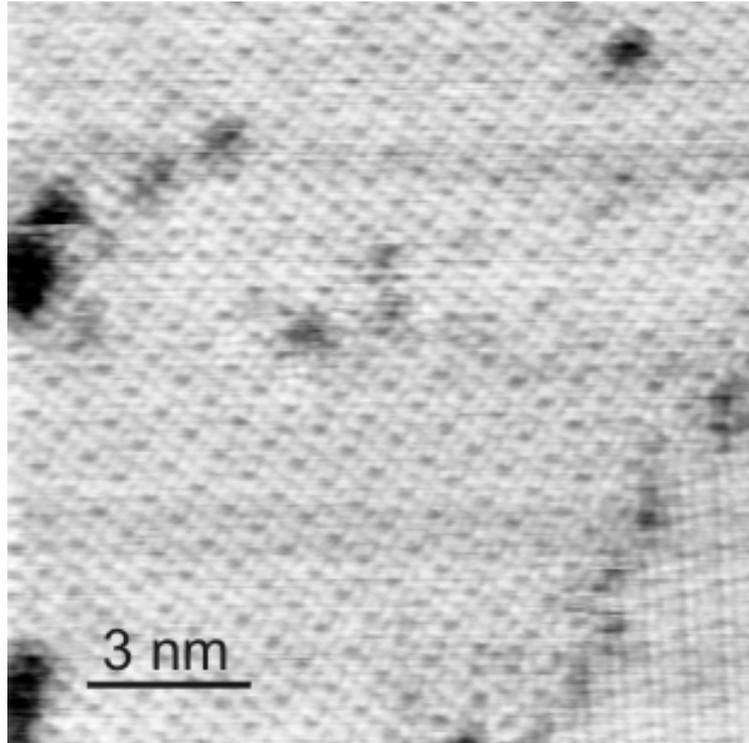


Abbildung 33: STM-Aufnahme einer Selenenschicht auf Gold, die nach 15 min Tempern bei 150 °C aus einer Schicht Terphenylmethylselenolat entstanden ist.

2.3.7. Fazit

Selbstassemblierende Monoschichten von Bis(methylbiphenylalkyl)diseleniden auf Gold und Silber wurden NEXAFS-spektroskopisch untersucht, die ellipsometrischen Schichtdicken wurden ermittelt und die Kontaktwinkel von Wasser auf den Oberflächen wurden vermessen. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Substanzklasse tatsächlich Monoschichten ausbildet, die geordnet sind. Hierbei zeigt sich, dass die Eigenschaft der Schicht durch die Orientierung des Biphenylkörpers bestimmt wird. Die Orientierung ist dabei von der Anzahl der Methyleinheiten zwischen der Ankergruppe, dem Selenolat, und dem Biphenylgerüst abhängig. Daneben zeigt sich auch eine Abhängigkeit vom Substrat, wobei dieser Effekt bei Silber und Gold gegenläufig ist. Die Orientierung der Moleküle ist in Abbildung 26 skizziert

und kann durch unterschiedliche Hybridisierung des Selen erklärt werden. So ist das Selen auf Gold sp^3 -hybridisiert, während es auf Silber eher eine sp -Hybridisierung aufweist. Ein Vergleich der vorliegenden Daten mit den Daten der homologen Thiolen¹¹⁸ ergibt eine sehr ähnliche Bindungssituation. Somit hat das Chalkogen keinen Einfluss auf die relative Orientierung der Moleküle, der *odd-even*-Effekt wird nicht beeinflusst. Es ist bemerkenswert, dass im Falle der BP-Schichten weder die Ankergruppe noch das dominierende Biphenylgerüst einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht haben. Eine Methylenheit mehr oder weniger verändert dagegen die Packung der Schicht stark. Die Frage, ob der Einfluss der Methylenheiten auf die Überstruktur der Schicht auch so groß ist oder ob die Anbindung der Ankergruppe an das Substrat überwiegt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden, da die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen noch ausstehen.*

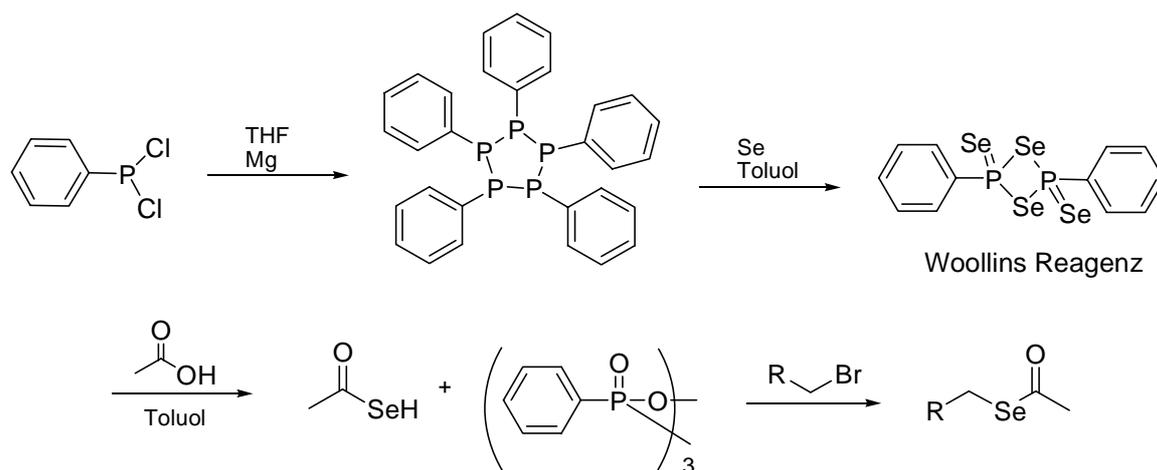
2.4. Untersuchungen zu α,ω -Diselenoorganyle

Nachdem die Synthese von reinen Diorganodiseleniden optimiert worden ist und grundlegende Fragen zur Struktur von Monoschichten dieser Moleküle geklärt worden sind, sollten bifunktionelle Selenide dargestellt werden, die analog zu dem im Kapitel 4.1.3 beschriebenen TPDMT eine Verwendung in metallisierten organischen Monoschichten finden sollen.

2.4.1. Synthese

Die für die weiteren Untersuchungen dargestellten α,ω -Diselenoorganyle wurden aus ihren Bromiden und Essigsäure dargestellt, wobei die Essigsäure mit Hilfe des Woollins-Reagenz¹¹⁰ in das starke Nukleophil Selenoacetat überführt wurde. Hierfür musste das Woollins-Reagenz dargestellt werden. Dessen Synthese startet mit der reduktiven Cyclisierung von Dichlorphenylphosphan zu Pentaphenylcyclopentaphosphan. Das cyclische Phosphan wird anschließend mit elementarem Selen umgesetzt, wobei sich das Woollins-Reagenz in guter Ausbeute und Reinheit bildet.⁹⁹

* Die STM-Untersuchungen werden zu Zeit von Dr. Piotr Cyganik, Universität Krakau, Polen, durchgeführt.



Schema 8: Synthese von organischen Selenoacetaten mit Woollins-Reagenz

Dieses wird dann dazu benutzt, Essigsäure in Selenoessigsäure umzusetzen. Die Selenoessigsäure wird *in situ* mit den Alkylbromiden im Sinne einer nukleophilen Substitution zu den entsprechenden Selenoessigsäureestern umgesetzt. So konnten die Selenoacetate von 1,10-Dibromdecan, 1,11-Dibromundecan, *para*-Di(brommethyl)biphenyl und *para*-Di(brommethyl)terphenyl erhalten werden.

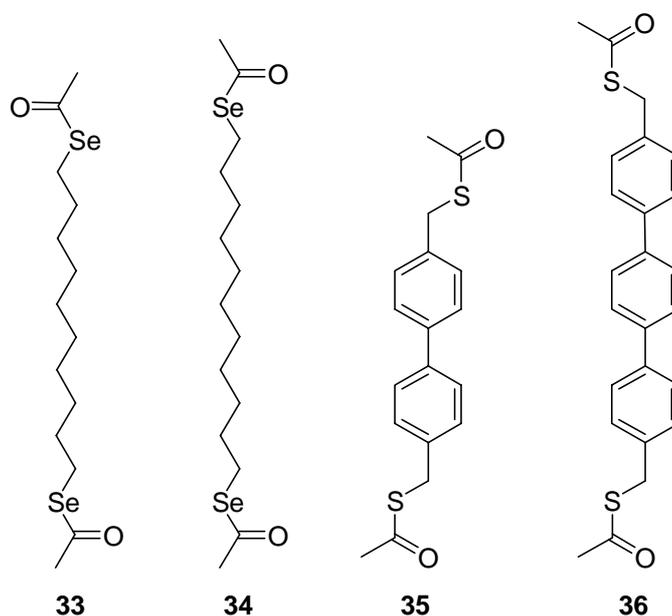


Abbildung 34 Dargestellte α,ω -Diselenoacetate

Die aromatischen Diselenoacetate zeigten dabei, im Gegensatz zu den aliphatischen, eine Verunreinigung auf, die sich über einen zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff in der Elementaranalyse bemerkbar machte. Es könnte sich dabei um niedermolekulare Organoselenverbindungen handeln, welche auch nach sorgfältiger Aufreinigung nicht zu entfernen

waren. Diese Selenderivate machen sich neben der schlechten Elementaranalyse durch einen recht hohen Dampfdruck bemerkbar, der einen starken Geruch und die Rotfärbung des verwendeten Plastikgefäßes bewirkt. Auch die geringe Löslichkeit der aromatischen Diselenoacetate wirkt sich nachteilig auf die Ausbeute bei der Synthese und die Aufreinigung der Verbindungen aus. Die Schichtbildungseigenschaften dieser Verbindungen wurden deshalb nicht untersucht.

2.5. Tellurverbindungen

Nach den viel versprechenden Ergebnissen mit den Diorganodiseleniden wurden die Synthese und die Schichtbildungseigenschaften der Diorganotellurverbindungen untersucht.

2.5.1. Synthese

Für die Untersuchung der Synthese von Diorganoditelluride war, wie bei den Diorganodiseleniden, das Vermeiden der Bildung von Mono- beziehungsweise Tri- und höheren Telluriden von entscheidender Bedeutung, da diese die Schichtbildungseigenschaften erheblich verschlechtern.

Der erste Ansatz griff die Erkenntnisse der Untersuchung von reinen Diorganodiseleniden auf. Diese konnten in zwei Stufen aus einem Alkylbromid und dem Nukleophil Kaliumselenocyanat gewonnen werden. Die Synthese des benötigten Kaliumtellurocyanat aus elementarem Tellur und einer Lösung von Kaliumcyanid in Dimethylformamid verlief glatt, wobei anzumerken ist, dass das entstandene Kaliumtellurocyanat nicht unzersetzt isoliert werden konnte. Die Lösungen von Kaliumtellurocyanat wurden deshalb sofort mit Hexadecylbromid umgesetzt. Dabei zeigte sich, dass das dargestellte Hexadecyltellurocyanat unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil war und sich ohne weitere Schritte in das Bis(hexadecyl)ditellurid umsetzte.

Der Grund für diese Zersetzung ist die Empfindlichkeit von organischen Tellurocyanaten.¹²¹ Sie neigen bei Gegenwart von Sauerstoff, Licht, Wasser oder Basen zur Zersetzung, wobei die Reaktion mit Basen Tellurolate liefert, die mit verbleibenden Tellurocyanat unter Ditelluridbildung reagieren (Abbildung 35). Als Quelle der Base bei diesen Umsetzungen könnten dabei die Glasgeräte fungieren, die üblicherweise in einer konzentrierten Kaliumhydroxidlösung gereinigt werden.

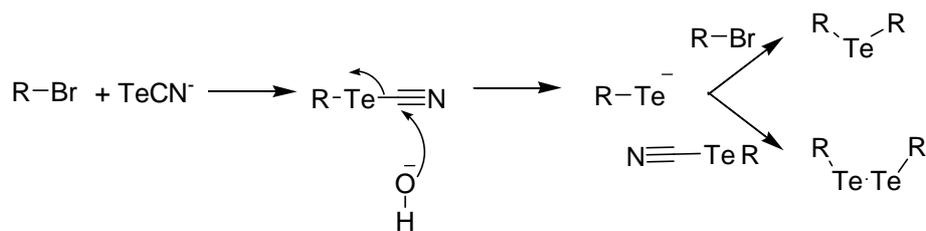


Abbildung 35: Baseninduzierte Zersetzung von Organotellurocyanaten

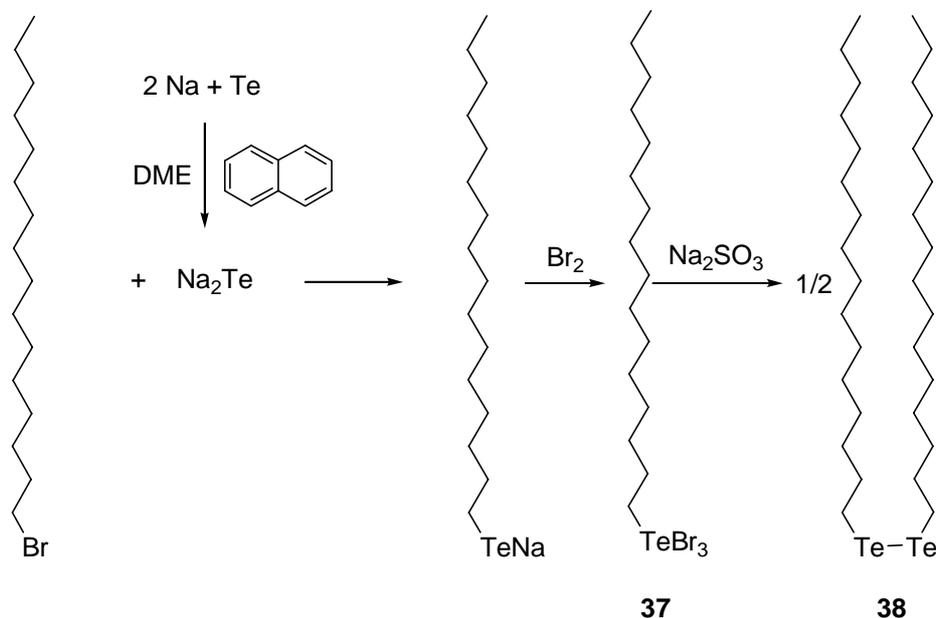
Es zeigte sich, dass die so gebildeten Diorganoditelluride einen erheblichen Anteil am Monotellurid enthielten, das nicht abtrennbar war. Die Quantifizierung des Mischungsverhältnisses beruht dabei auf den Integralen der Signale für die Methylengruppe in α -Stellung zum Tellur im ^1H NMR-Spektrum. Die Signale sind deutlich getrennt und liegen bei 3.09 ppm ($\text{CH}_2\text{TeTeCH}_2$) und 2.62 ppm (CH_2TeCH_2).

Da der Weg über das Tellurocyanat kein reines Produkt lieferte, wurde versucht, Tellurid und Ditellurid (Te_2^{2-}) als Nukleophil einzusetzen, um die Diorganoditelluride zu erhalten. Es gibt mehrere Wege für die Synthese von Natriumtelluriden, wobei immer von elementarem Tellur und einem Reduktionsmittel ausgegangen wird. Es ist bekannt, dass sowohl die Reduktion von Tellur mit Natrium und Ethylendiamin¹²² als auch die Reduktion mit Thioharnstoffdioxid¹²³ in Natronlauge eine Lösung von Natriumdite llurid ergibt.¹²⁴ Das Natriumdite llurid kann dabei nicht unzersetzt und rein isoliert werden, so dass immer mit frisch angesetzten Lösungen gearbeitet werden muss. Des Weiteren ergab sich bei der Umsetzung der Lösungen mit Hexadecylbromid, dass nur die mit Thioharnstoffdioxid hergestellte Lösung reines Dihexadecyldite llurid lieferte. Der Anteil von Monotellurid bei Verwendung der mit elementarem Natrium hergestellten Natriumdite lluridlösung war erheblich.

Bei der Synthese von Natriumtellurid zeigte sich, dass dieses in Substanz isolierbar und lagerbar ist. Das Natriumtellurid wurde hierbei durch die mit Naphthalin vermittelte Reduktion von Tellur mit Natrium in Dimethoxyethan erhalten.¹²⁵ Die Umsetzung mit Hexadecylbromid lieferte nach Aufarbeitung an Luft reines Bis(hexadecyl)dite llurid.

Zur weiteren Aufreinigung der NMR-reinen Substanz, die noch eine Verunreinigung von 1% - 2% enthalten könnte, wurde das Natriumtellurolat, welches aus Natriumtellurid und Hexadecylbromid hergestellt wurde, mit Brom zum Hexadecyltellurtribromid oxidiert, welches nach Aufarbeitung mit Natriumsulfit zum reinen Bis(hexadecyl)dite llurid reduziert wurde.⁷⁰ Dieser Weg, nukleophile Umsetzung eines Alkylbromids mit Natriumtellurid, Oxidation zum Tribromid und anschließende Reduktion mit Natriumsulfit, liefert für die

Anwendung in organischen Monoschichten die am besten geeigneten Diorganylditelluride (Schema 9).

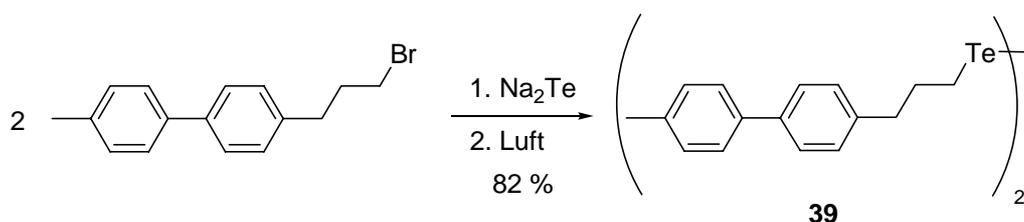


Schema 9: Synthese von reinem Bis(hexadecyl)ditellurid

Darstellungsmethode	Monotellurid [%]	Ditellurid [%]
KTeCN	29	71
Na, Ethylendiamin	35	65
Na, Naphthalin	0	100
Thioharnstoffdioxid	0	100

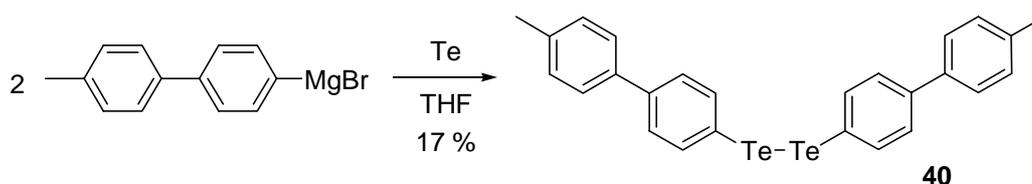
Tabelle 5: Verhältnis der Produkte bei unterschiedlichen Synthesen von Bis(hexadecyl)ditellurid, aus den Integralen der α -Methylengruppen in den ^1H NMR-Spektren bestimmt

Nachdem ein Weg für die Synthese von aliphatischen Telluriden gefunden wurde, konnte noch das Bis(3-(4'-methylbiphenyl-4-yl)propyl)ditellurid (BP3Te) synthetisiert werden (Schema 10). Bei dieser Synthese wurde aber auf die Aufreinigung über das Tribromid verzichtet, da nur Vorversuche zur Schichtbildung geplant waren, die keine perfekte Schicht benötigen, so dass sich Spuren von Mono- und Tritelluriden nicht störend auswirken sollten.



Schema 10: Synthese von BP3Te

Die Synthese eines aromatischen Ditellurids, dem Bis(4'-methylbiphenyl)ditellurid (BPTe), gelang analog zum entsprechendem Diselenid in mäßiger Ausbeute. Die Grignardverbindung von 4-Brom-4'-methylbiphenyl wurde dabei mit elementarem Tellur umgesetzt,¹²⁶ wobei sich ausschließlich das Ditellurid bildete, welches durch ¹²⁵Tellur NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden konnte.



Schema 11: Synthese von Bis(4-methylbiphenyl)ditellurid

Es konnten somit aliphatische, aromatische und araliphatische Ditelluride erfolgreich dargestellt werden. Weiterhin kann bei einem sehr hohen Anspruch an die Reinheit dieser Verbindungen eine Aufreinigung über das Organyltellurtribromid erfolgen, welches sich einfach mit Natriumsulfit in das aufgereinigte Diorganylditellurid überführen lässt.

2.5.2. Schichtbildungseigenschaften

Mit den rein dargestellten Ditelluriden, Bis(hexadecyl)ditellurid (C₁₆Te) und Bis(4'-methylbiphenyl)ditellurid (BPTe), wurden Monoschichten auf Gold gebildet und untersucht. Die Schichtbildung geschah durch Einlegen der gereinigten Substrate in eine einmillimolare Lösung der entsprechenden Verbindungen in Toluol für 60 Stunden. Die Substrate wurden dann gründlich (1 Minute) mit Toluol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Als erste Untersuchungsmethode wurden die Kontaktwinkel von Wasser auf den gebildeten Schichten vermessen. Hierbei zeigten sich einige Besonderheiten der auf Tellur basierten Schichten. So ist der fortschreitende Kontaktwinkel von Wasser auf einer gerade gebildeten Schicht hoch

und mit den Werten von Thiolatmonoschichten vergleichbar (Abbildung 36). Auffällig ist der geringe Wert des Kontaktwinkels für den zurückziehenden Kontaktwinkel. Die große Kontaktwinkelhysterese weist auf eine sehr inhomogene Schicht hin. Der Versuch, durch ein Einlegen in Ethanol für 24 Stunden die Schicht von eventuell physisorbierten Material zu befreien, um die Inhomogenität zu verringern, wies auf ein neues Problem hin. Der Kontaktwinkel verringerte sich erheblich. Dies ist ein Hinweis auf eine Degradation der Schicht. Als mögliche Ursachen sind das Herauslösen von chemisorbierten Molekülen und eine mögliche Oxidation der Ankergruppe, dem Tellurolat, zu nennen.

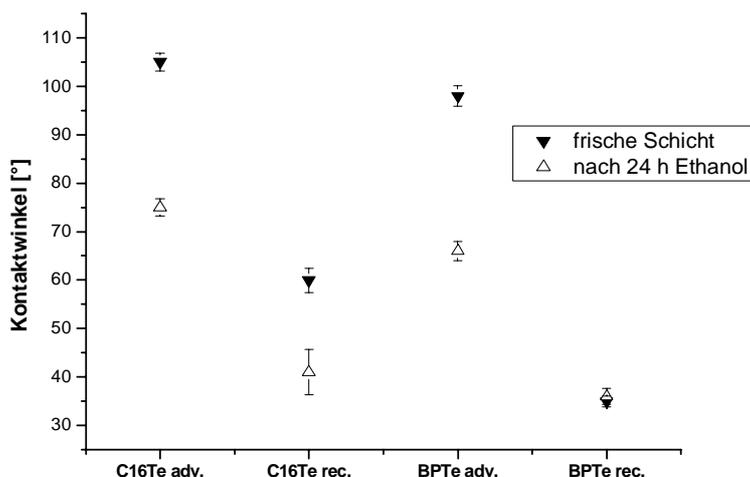


Abbildung 36: Kontaktwinkel von Wasser auf Schichten von Telluriden auf Gold

Für eine genauere Aussage wurden deshalb ellipsometrische Messungen an den Schichtsystemen vorgenommen (Abbildung 37).

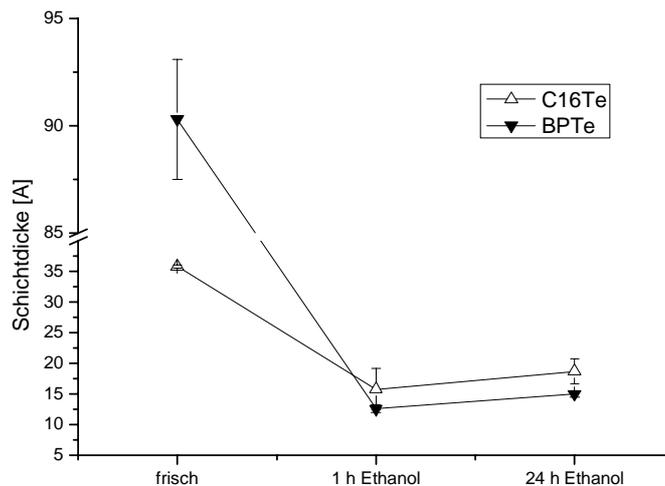


Abbildung 37: Ellipsometrische Schichtdicke von zwei Tellurolatschichten auf Gold vor und nach Einlegen in Ethanol

Die Schichtdicken bestätigen die Vermutung, dass sich auf einer frisch präparierten Schicht der Tellurverbindungen eine ungeordnete Multilage von physisorbierten Material ablagert. Dies wird besonders bei der aus BPTe gebildeten Schicht deutlich. Die Schichtdicke beträgt über 9 nm, während die Länge des Moleküls nur etwas über einen Nanometer beträgt. Nicht ganz so stark fällt die Abweichung der aus C16Te gebildeten Schicht aus. Die Schichtdicke ist mit etwa 3.5 Nanometer schon eher mit der Moleküllänge in der *all-trans*-Konformation vergleichbar, die circa 2.1 Nanometer beträgt. Aber auch dieser Wert entspricht einem ungeordneten Multilagensystem. Bei beiden Schichtsystemen kann das physisorbierte Material durch einstündiges Einlegen in Ethanol entfernt werden. Die Schichtdicken liegen nach dieser Behandlung im erwarteten Bereich für eine Monolage, aber auch hier zeigt sich, dass die Schicht nach vierundzwanzigstündigem Einlegen degradiert. Die Schichtdicke nimmt wieder zu, was ein Hinweis auf Einlagerung von Sauerstoff in die Schicht und somit Oxidation sein kann. Das gleiche Verhalten zeigte sich auch in einem zweiten Versuch, bei dem Schichten aus BP3Te und BP3S auf Gold gebildet worden sind. Die Schichtdicken wurden bestimmt und die Substrate wurden zwei Wochen an Luft unter Lichtausschluss gelagert. Die Thiolatschicht erwies sich unter diesen Bedingungen als stabil während die Schichtdicke der Tellurolatschicht deutlich zunahm (Abbildung 38).

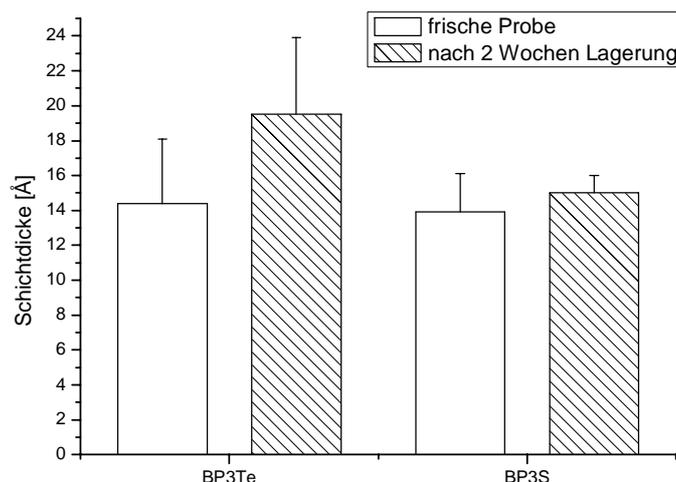


Abbildung 38: Ellipsometrische Schichtdicken von BP3S und BP3Te direkt nach Abscheidung und nach zwei Wochen Lagerung an Luft.

2.5.3. Röntgenspektroskopische Untersuchungen an BPTe-SAMs

Für die weitere Aufklärung der Schichtbildungseigenschaften von Ditelluriden wurden Schichten des Moleküls Bis(4'-methylbiphenyl)ditellurid, BPTe, mit Hilfe von Röntgenmethoden, HRXPS und NEXAFS, untersucht. Dabei wurde gefunden, dass sich eine Multilagenbildung bei der Präparation durch Verwendung von verdünnten Lösungen (5 μM) verhindern lässt.

Die Photoelektronenspektren der BPTe-Monoschichten auf Gold und Silber zeigen deutlich, dass die Tellurolatschichten oxidationsempfindlich sind. Es wurde jeweils ein XPS-Spektrum direkt nach der Schichtpräparation und nach mehrtägiger Lagerung unter Argon (!) aufgenommen. Die Ergebnisse für das Goldsubstrat zeigen, dass erst eine chemisch homogene Tellurolatschicht gebildet wird. Nach Lagerung verschiebt sich das aufgespaltene Signal der Tellur-3d-Photoelektronen zu höherer Bindungsenergie, was auf eine vollständige Oxidation der Tellurspezies hinweist. Die Schichten auf Silber zeigen schon, wie auch bei den Seleniden beobachtet (Kapitel 2.3.5), direkt nach der Präparation einen erheblichen Anteil an oxidiertem Tellurspezies, wobei auch diese Schichten nach Lagerung nahezu vollständig oxidiert worden sind (Abbildung 39).

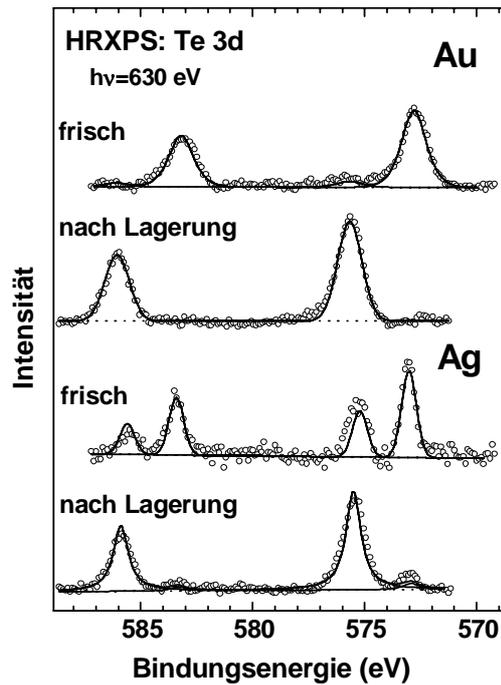


Abbildung 39: HRXPS der Tellur-3d-Region von frischen und gealterten BPTe-Schichten auf Gold und Silber.

Der Einfluss der Oxidation des Tellurs auf die Struktur der Monoschichten wurde mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass frische Monoschichten von BPTe auf Gold und Silber eine geordnete Struktur besitzen, die sich durch von Null abweichende Differenzspektren der NEXAFS-Messung bei 90° und 20° Einfallswinkel bemerkbar macht. Diese Anisotropie wird durch die Oxidation der Ankergruppe und somit der Bindungschemie nicht beeinflusst (Abbildung 40).

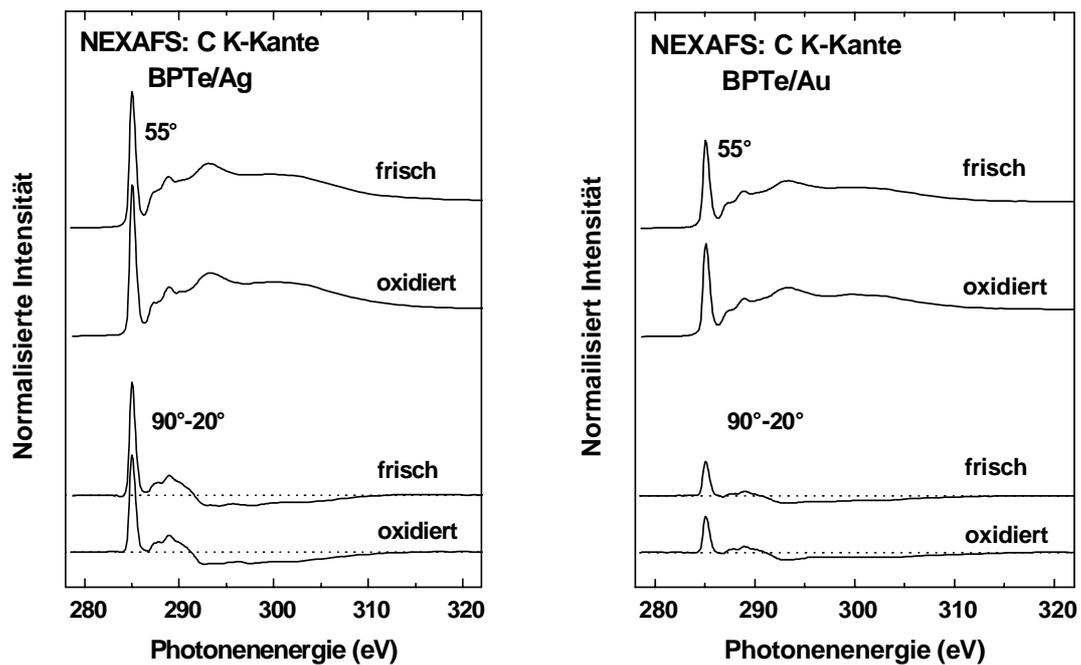


Abbildung 40: Die NEXAFS-Spektren von Methylbiphenyltellurolat-SAMs auf Silber und Gold direkt nach der Präparation und nach Lagerung für einige Tage an Luft

2.5.4. Fazit

Es konnten erfolgreich aliphatische, aromatische und araliphatische Ditelluride dargestellt werden. Diese Verbindungsklasse der Telluride ist geeignet, auf Gold und Silber geordnete Monoschichten auszubilden, die mit Monoschichten aus Thiolen und Diseleniden vergleichbar sind. Es zeigte sich dabei, dass die Tellurolatschichten wesentlich oxidationsempfindlicher als die Thiolat- und Selenolatschichten sind. Dies wurde auch an anderer Stelle gefunden.⁷⁰ Bemerkenswert ist, dass die Oxidation der Ankergruppe keinen wesentlichen Einfluss auf die Struktur der Monoschicht zu haben scheint. Dies wird Gegenstand weiterer Untersuchungen werden.

3. Acene

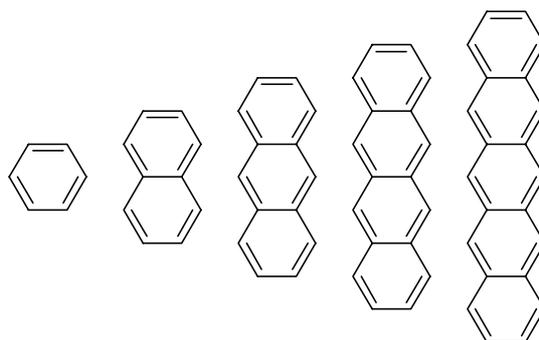


Abbildung 41: Acenreihe vom Benzol zum Pentacen

Die seit langem bekannten Acene sind linear annelierte Aromaten. Naphthalin wurde 1819 und Anthracen 1832 bei der Destillation von Steinkohleteer entdeckt,¹²⁷ während die Entdeckung des Pentacens umstritten war und erst 1930 eindeutig nachgewiesen wurde.^{128,129} Diese Grundkörper, insbesondere des Anthracens, werden häufig als Chromophor in Farbstoffen oder als Fluoreszenzmarker in der DNA-Analytik verwendet.¹³⁰ Die höheren Acene, Tetracen und Pentacen, wiesen hingegen bis vor kurzem ein Nischendasein auf. Erst seit der Entdeckung, dass Pentacen ein organischer Halbleiter mit herausragenden Eigenschaften ist,^{131,132} hat die Erforschung der höheren Acene enorm zugenommen. Dies wird in

Abbildung 42 anhand der Anzahl der Publikationen pro Jahr zu diesem Thema deutlich.

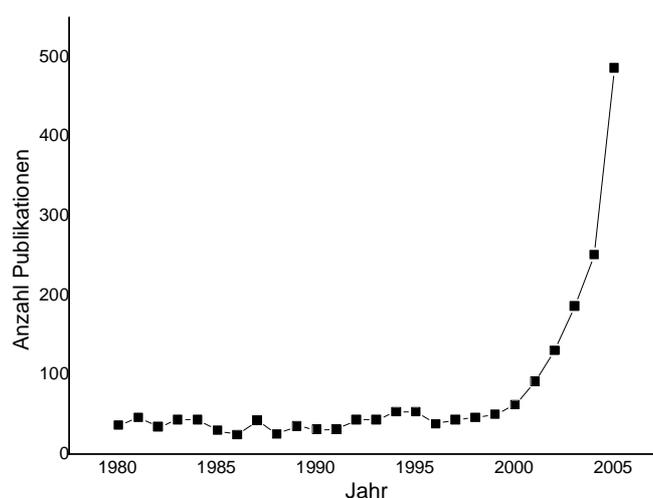


Abbildung 42: Suchergebnisse SciFinder zum Thema Pentacen nach Jahren aufgetragen (Stand November 2006)

In der Reihe der Acene gibt es Tendenzen von chemischen Eigenschaften, die mit der Anzahl der annelierten Ringe korreliert sind. So kommt es zu einer energetischen Annäherung der Grenzorbitale (Abbildung 43), welche mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht.¹³³

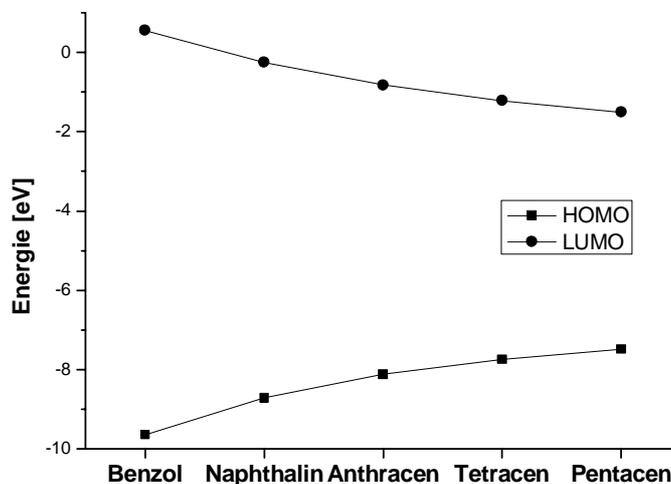


Abbildung 43: Lagen der Grenzorbitale relativ zum Vakuumniveau (AM1)

3.1. Pentacen

Pentacen ist das bisher größte, zweifelsfrei isolierte Acen.¹²⁸ Berichte über Hexacen und Heptacen existieren zwar, jedoch konnten die beiden Substanzen noch nicht rein gewonnen und zweifelsfrei identifiziert werden. Dies mag daran liegen, dass schon Pentacen physikalische Eigenschaften aufweist, die für einen praktikablen Umgang sehr nachteilig sind. So ist Pentacen nahezu unlöslich und sublimiert im Hochvakuum erst bei sehr hohen Temperaturen. In unserem Labor gelang die Sublimation bei 290 °C und 10^{-4} mbar nicht. Erst die Verwendung einer Gradientensublime (Abbildung 44) schaffte Abhilfe, wobei eine Temperatur von 350 °C benötigt wurde, die oberhalb des Zersetzungspunktes von Pentacen liegt. Pentacen ist auch sehr oxidations- und lichtempfindlich, wodurch der Umgang mit der Substanz erschwert ist. Eine Eigenschaft von Pentacen, die Ladungsträgerbeweglichkeit, ist herausragend. So wurde noch kein organischer Stoff gefunden, der eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit besitzt. Pentacen ist deshalb für den Einsatz in Feldeffekttransistoren prädestiniert.

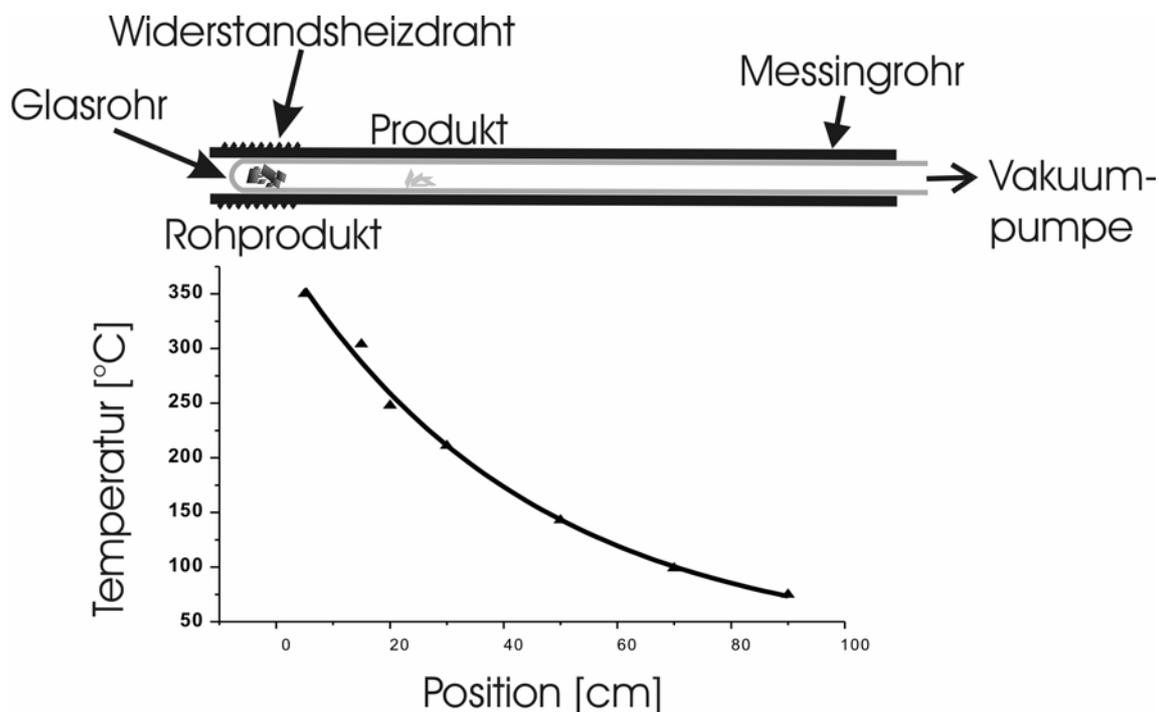


Abbildung 44: Aufbau und Temperaturgradient einer Gradientensublime

Da es durch das wachsende Interesse an organischen Feldeffekttransistoren einen hohen Bedarf an Pentacen gibt, sollten Darstellungsmöglichkeiten von Pentacen evaluiert werden. Bisher wurde Pentacen aus Öl oder Ruß isoliert.¹³⁴ Diese Methode besitzt den Nachteil, dass es immer mit anderen polycyclischen Aromaten vergesellschaftet ist. Die vollständige Abtrennung von Verunreinigungen, wie zum Beispiel Tetracen, gelingt nicht. Dies hat einen sehr negativen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften, die sehr empfindlich auf kleinste Spuren von Verunreinigungen reagieren.

Es ist daher ein synthetischer Zugang zu Pentacen wünschenswert, da so eindeutig das Kohlenstoffgerüst definiert ist. Die Verunreinigungen, die bei einem chemischen Zugang zum Pentacen vorhanden sein können, unterscheiden sich stark in ihren physikalischen Eigenschaften vom Pentacen und sind somit durch Sublimation abtrennbar. Weitere Unterschiede weisen die Verunreinigungen in den Oxidationszuständen auf, die sich durch ihre Polarität und oder Geometrie unterscheiden.

Neben der Reinheit ist der synthetische Aufbau von Pentacen noch aus einem anderen Grund interessant. Während sich nach Aufbau des Kohlenstoffgerüsts fast nur noch Substitutionen am mittleren Ring durchführen lassen, kann eine größere Zahl von Substituenten während der Synthese eingeführt werden. Besonders interessant sind hierbei Substitutionen an den äußeren Ringen, insbesondere der 2- und 3-Position, da die Linearität des Moleküls erhalten bleibt und ein geringerer Einfluss auf die, für die halbleitenden Eigenschaft besonders wichtige, Packung

im Festkörper erwartet wird. Eine geeignete Substitution in 2-Position kann es daneben ermöglichen, Pentacen in selbstassemblierende Monoschichten einzubauen. Weiterhin sollte die Substitution das Pentacen löslicher machen und somit eine bessere Verarbeitbarkeit ermöglichen. Daneben können sich bei geeigneter Substitution flüssigkristalline Phasen ausbilden,¹³⁵ von denen an Oligothiophenen¹³⁶ und Hexabenzocoronen^{137,138} gezeigt werden konnte, dass sie, bedingt durch die flüssigkristalline Ordnung, vorteilhafte Eigenschaften für die Verwendung aufweisen.

Für den Aufbau des Pentacengerüsts wurden in der Literatur zwei Strategien vorgeschlagen. So wird die Diels-Alder-Reaktion mit geeigneten Edukten wie Chinodimethanen ausgenutzt. Diese Strategie hat einige Nachteile. So schlägt Müllen¹³⁹ die Verwendung eines Tetraens (Abbildung 45) vor, welches nicht trivial zu erhalten ist. Aus diesem wird in vier Schritten Pentacen in schlechter Ausbeute erhalten.

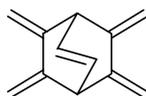
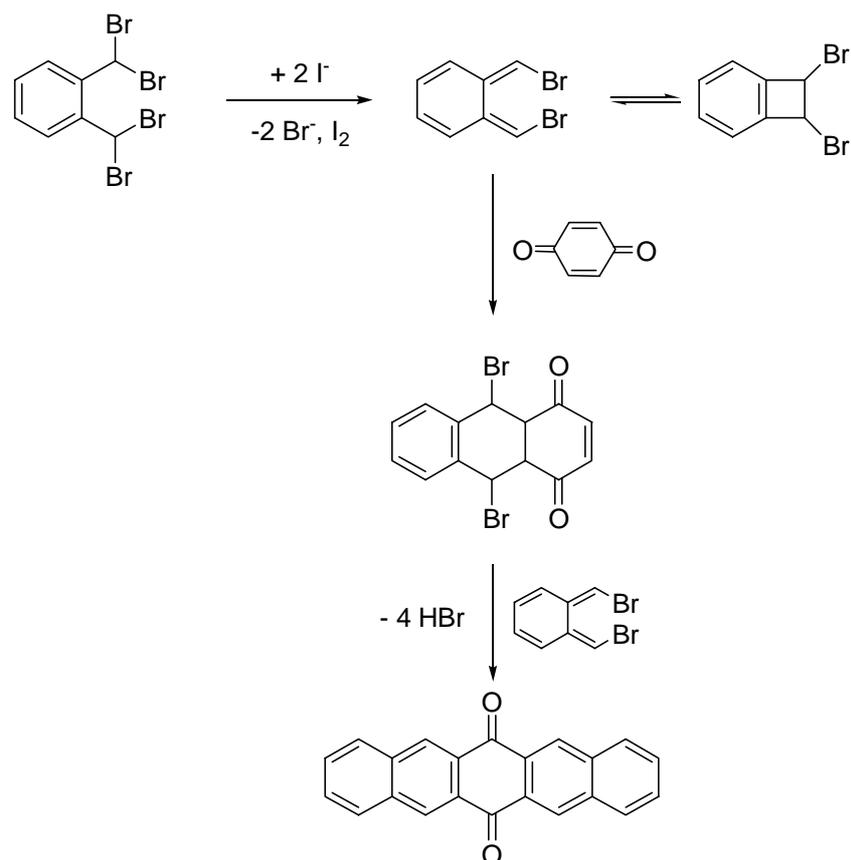


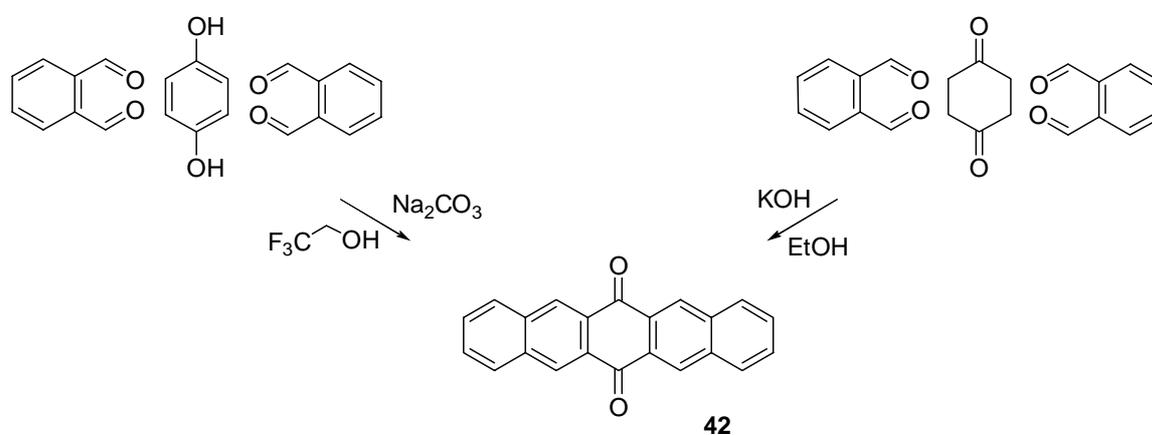
Abbildung 45: Ethenyliden-geschütztes Tetraen als Edukt für die Pentacensynthese

Ein weiterer Zugang zu den Chinodimethanen ist die Verwendung von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*ortho*-xylol, welches unter reduktiven Bedingungen zwei Teile Bromid abspaltet. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*ortho*-xylols mit 1,4-Benzochinon liefert nach Eliminierung von Bromwasserstoff Pentacenchinon in einer Ausbeute unter 10 %.¹⁴⁰ Sowohl die Atomeffizienz als auch die Ausbeute lassen diesen Weg unattraktiv erscheinen.



Schema 12: Pentacenchinonsynthese mit $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*ortho*-xylol als Chinodimethanquelle

Die zweite Strategie für den Aufbau des Pentacengerüsts verwendet die Aldolkondensation. Hierbei kondensieren zwei Moleküle Phthaldialdehyd mit Hydrochinon¹⁴¹ oder Cyclohexadion¹⁴² und bilden das Pentacenchinon.



Schema 13: Darstellungsmethoden von Pentacenchinon über Aldolkondensation

Es zeigte sich bei der Untersuchung, dass die Kondensation von Phthaldialdehyd mit Cyclohexadion Pentacenchinon in sehr guter Ausbeute und Reinheit liefert. Die Kondensation von Phthaldialdehyd mit Hydrochinon war dagegen sowohl was die Reinheit als auch die Ausbeute betraf unbefriedigend.

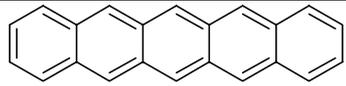
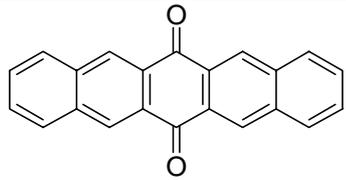
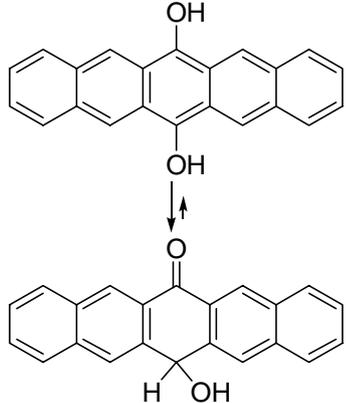
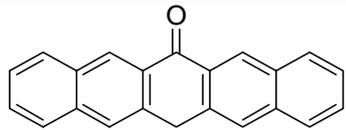
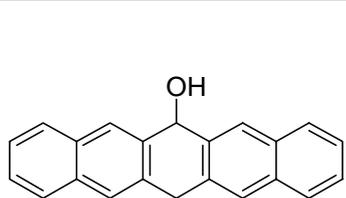
Struktur	C [%]	H [%]	O [%]	Farbe	Zuordnung
	94.93	5.07	0	blau	Pentacen
	85.70	3.92	10.38	gelb	Pentacenchinon
	85.14	4.55	10.31	blassgelb ¹⁴³	Pentacenchinon
	89.77	4.79	5.44	violett ?	Anthron
	89.16	5.44	5.40	?	Anthranol

Tabelle 6: Elementarzusammensetzung und Farbe von Pentacen und seinen Derivaten

Nachdem unter den literaturbekannten Methoden eine sehr gute Synthese identifiziert wurde, wurde die Reduktion von Pentacenchinon zu Pentacen untersucht. Die Untersuchung war von einigen Schwierigkeiten begleitet, die in den chemischen und physikalischen Eigenschaften

von Pentacen ihren Ursprung haben. So ist Pentacen empfindlich gegenüber Sauerstoff und Licht. Dieser Umstand erschwert den Umgang mit Pentacen. Die leichte Oxidierbarkeit ist ein Zeichen für die schwere Reduzierbarkeit des Pentacenchinon. Weitere Schwierigkeiten ergaben sich aus der Unlöslichkeit von Pentacen und seinen Derivaten. Die Umsetzungen erfolgten heterogen und benötigten somit lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen. Auch sind die Reaktionsprodukte der meisten Reduktionsmittel anorganische Salze, die durch ein Waschen der organischen Phase in diesem Fall nicht ohne großen Aufwand abgetrennt werden konnten. Die Löslichkeit hatte auch einen Einfluss auf die Reinigung der Produkte, denn die Chromatographie und die Umkristallisation standen nicht zur Verfügung. Weiterhin erwies sich die Analytik als unzureichend, da die NMR-Spektroskopie nicht angewendet werden konnte. Als analytische Methode kam deshalb, neben der Farbe der Verbindungen, fast ausschließlich die Elementaranalyse zum Einsatz. Sie lässt aber keine Struktur- aufklärung zu und ist, verglichen mit der NMR-Spektroskopie, sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Dies führt bei schwer zu reinigenden Verbindungen zu Mehrdeutigkeiten bei der Auswertung der Versuche.

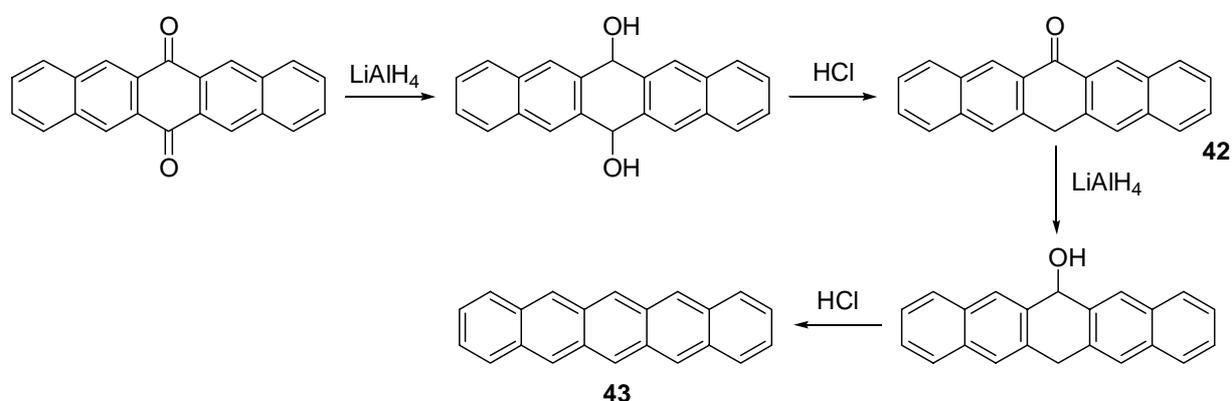
Die Reduktion des Pentacenchinons wurde erst mit, bei der Anthrachinonreduktion bewährten, Reduktionsmitteln versucht. Dabei zeigte sich, dass weder Zinn in Essigsäure noch Zink in alkalischer Lösung genügend Reduktionskraft besitzen, das Pentacenchinon zu reduzieren. Mit Natriumborant konnte erst eine Umsetzung erreicht werden, nachdem durch Zusatz von Bortrifluorid freies Diboran erzeugt wurde, wobei ein farbloser Feststoff erhalten

Reduktionsmittel	C [%]	H [%]	Farbe	Zuordnung
Zinn			gelb	Chinon
Zink			gelb	Chinon
NaBH ₄			gelb	Chinon
NaBH ₄ /BF ₃ Et ₂ O	85.7	3.9	farblos	Hydrochinon
Al in Cyclohexanol	94.8	5.2	blau	Pentacen
Al(<i>iso</i> Prop) ₃	85.7	3.9	farblos	Hydrochinon
1 x LiAlH ₄ /HCl	92.04	5.27	violett	Anthron
2 x LiAlH ₄ /HCl	94.75	5.34	blau	Pentacen

Tabelle 7: Elementzusammensetzung, Farbe und Zuordnung der Produkte der Reduktionsversuche von Pentacenchinon.

wurde, dessen Elementzusammensetzung sich innerhalb der Messgenauigkeit nicht von Pentacenchinon unterscheidet. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um das Hydrochinon des Pentacens, welches als blassgelber Feststoff beschrieben wird (Tabelle 6).

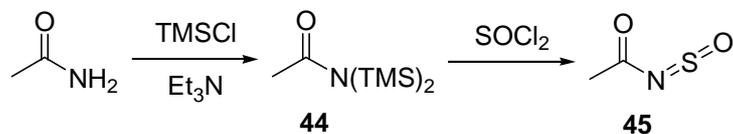
Ein weiterer Ansatz für die Reduktion von Pentacenchinon zu Pentacen ist in der Literatur beschrieben,¹⁴⁴ hierbei wird Aluminium in Cyclohexanol als Reduktionsmittel eingesetzt. Dies konnte nachvollzogen werden. Unter harschen Bedingungen, für 48 Stunden bei 160 °C erhitzen, wandelte sich das Pentacenchinon in einen blauen Feststoff um, dessen Elementarzusammensetzung der von Pentacen sehr nahe kam. Die größte Schwierigkeit bei dieser Reduktion war die Isolierung des Produktes. Es fiel als feines Pulver an, welches im viskosen Cyclohexanol zusammen mit Aluminiumsalzen suspendiert war. Zur Aufarbeitung musste das Pentacen abfiltriert und gewaschen werden. Die benutzte Schlenkfritte verstopfte regelmäßig und das Cyclohexanol konnte nur tropfenweise abgetrennt werden, wobei der hohe Schmelzpunkt vom Cyclohexanol dazu führte, dass es bei Anlegen von Vakuum im Frittenboden gefror. Dieser Weg ist daher aus praktischen Erwägungen für größere Ansätze nicht beschreibbar. Um diese Probleme zu umgehen, wurde versucht, Aluminiumisopropylat als Reduktionsmittel einzusetzen. Es zeigte sich, dass das Aluminiumisopropylat nicht die gleiche Reduktionskraft wie das Aluminiumcyclohexanolat besitzt. Es konnte nur ein farbloser Feststoff mit der Elementarzusammensetzung wie Pentacenchinon erhalten werden. Erst nach Abschluss der Arbeiten über die Pentacenchemie wurde ein Artikel veröffentlicht, der einen recht einfachen Weg für die Reduktion beschreibt.¹⁴⁵ Dabei wird Pentacenchinon mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und bei saurer Aufarbeitung in das Anthron des Pentacens umgelagert, welches teilweise schon mit sauerstoffärmeren Derivaten verunreinigt war. Dieses Gemisch wird erneut mit Lithiumaluminiumhydrid zum Anthranol reduziert, welches bei saurer Aufarbeitung Wasser abspaltet und Pentacen liefert. (Schema 14) Das so erhaltene Pentacen wurde durch zweifache Gradientensublimation aufgereinigt und konnte in mäßiger Ausbeute rein erhalten werden.



Schema 14: Reduktion von Pentacenchinon mit Lithiumaluminiumhydrid zu Pentacen über das Anthron

Da eine Gradientensublime erst lange nach den Untersuchungen zur Synthese von Pentacen zur Verfügung stand, wurde eine alternative Möglichkeit der Isolation des Pentacens erforscht. So konnte gezeigt werden,¹⁴⁶ dass sich Pentacen durch eine Addition von N-Sulfinylacetamid an den mittleren Ring in ein lösliches Derivat überführen lässt, welches sich thermisch wieder in Pentacen überführen lässt. Das Addukt sollte außerdem chromatographierbar sein, so dass sich durch dieses Verfahren sehr reines Pentacen erhalten lassen sollte.

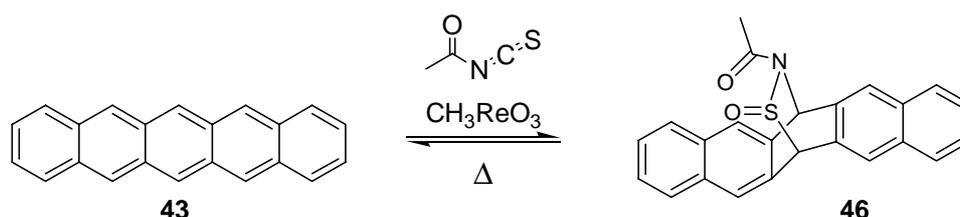
Für diese Untersuchung musste erst die Schutzgruppe synthetisiert werden. Dazu wurde Acetamid zweimal mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt,¹⁴⁷ welches bei Umsetzung mit Thionylchlorid das gewünschte Produkt in guter Ausbeute ergab.^{148,149} Ein alternativer Zugang zum Sulfinylacetamid mit N-(Chlorsulfinyl)imidazol als Sulfinylierungsreagenz wurde untersucht,¹⁵⁰ doch zeigte sich, dass auf diesem Weg das Produkt nicht isoliert werden kann, da es sich bei der Aufarbeitung zersetzt. Bei der Aufarbeitung wird erst das Lösungsmittel, Dichlormethan, im Vakuum entfernt, wobei sich das Nebenprodukt Imidazolhydrochlorid anreichert und das Rohprodukt destabilisiert.



Schema 15: Synthese von N-Sulfinylacetamid

Das Sulfinylacetamid ist sehr unbeständig und zersetzt sich bei Berührung mit Wasser explosionsartig. Es ist über einen längeren Zeitraum nicht lagerbar und muss für jeden Versuch neu dargestellt werden.

Die Vorversuche der Addition von N-Sulfinylacetamid unter Methyltrioxorhenium-Katalyse¹⁵¹ an kommerzielles Pentacen ergaben, dass sich das Addukt problemlos bildet und auch die Rückreaktion sauber abläuft. Das Addukt zeigte aber Verunreinigungen, die entgegen der Literatur nicht durch chromatographische Aufarbeitung abgetrennt werden konnten. Auch die Versuche zur Umkristallisation brachten keine Abhilfe. Trotz dieses negativen Ergebnisses der Voruntersuchung wurde das vom Lösungsmittel befreite Pentacen aus der Reduktion von Pentacenchinon mit Aluminium mit N-Sulfinylacetamid umgesetzt.



Schema 16: Reversible Addition von N-Sulfinylacetamid an Pentacen

Durch die chromatographische Aufarbeitung konnten die Aluminiumsalze zwar abgetrennt werden, doch wurde kein ausreichend reines Produkt erhalten.

3.2. 2- ω -Mercaptoalkoxytetracen

3.2.1. Vorbetrachtung

Für den Bau von organischen Feldeffekttransistoren auf Basis von selbstanordnenden Monoschichten wurde die Synthese von (Tetracen-2-yloxy)undecylthioacetat untersucht.

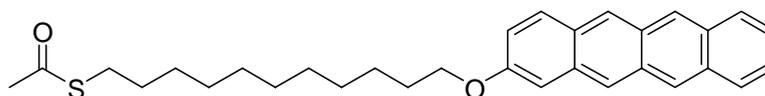


Abbildung 46: Zielmolekül 11-(Tetracen-2-yloxy)undecylthioacetat

Dieses Molekül wurde ausgewählt, da es alle Struktur motive beinhaltet, die für diesen Zweck benötigt werden. So ist die Thioacetatgruppe unter geeigneten Bedingungen in der Lage, auf Gold einen Thiolat-SAM zu bilden, wobei die Acylgruppe abgespalten wird. Der SAM ist hochgeordnet und sorgt für eine quasi-kristalline Anordnung des halbleitenden Molekülteils, der Tetracengruppe.¹⁵² Die Alkylgruppe zwischen der Ankergruppe, dem Thioacetat, und dem Tetracenteil hat bei dem Aufbau des selbstanordnenden Transistors mehrere Funktionen. So

besitzt sie eine gewisse Flexibilität, welche eventuelle Defekte des Substrates, Stufen oder fehlende Oberflächenatome, ausgleichen kann. Weiterhin wird durch Maximierung der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Alkylketten die Ordnung der Schicht energetisch begünstigt. Der wichtigste Grund für die Verwendung des Alkylmotivs beim Bau eines SAM-OFETs ist aber die schlechte elektrische Leitfähigkeit von Aliphaten. Die elektrischen Eigenschaften einer aliphatischen Monoschicht ähneln denen von Polyethylen, wodurch die Monoschichten eine Durchbruchfeldstärke von bis zu 6 MVcm^{-1} besitzen können.^{153,154} Somit kann durch die Alkylkette das Tetracengerüst vom Substrat elektrisch isoliert werden und in diesem Aufbau die Rolle des Gate-Oxides übernehmen. Das Goldsubstrat kann somit als Gate-Elektrode verwendet werden. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Alkylketten als Gateoxid ist die Möglichkeit, die Orientierung und somit die elektronischen Eigenschaften der halbleitenden Schicht durch die genaue Kenntnis des *odd-even*-Effekts zu beeinflussen. (Kapitel 2.3)

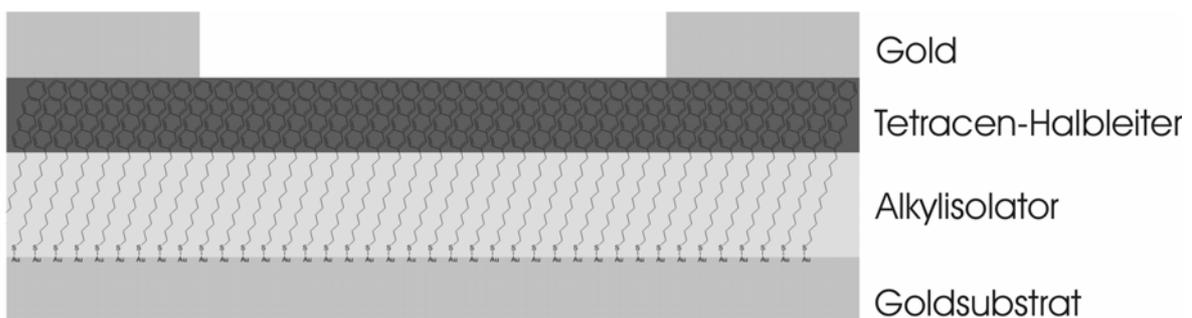


Abbildung 47: Modell eines SAMFETs, in dem sowohl das Gateoxid als auch der Halbleiter in einem Molekül vereint sind.

3.2.2. Aufbau des Tetracengerüsts

Bei der Synthese von Tetracen, welches in 2-Position substituiert ist, kann nicht vom Tetracengrundkörper ausgegangen werden, da es, wie alle Acene, eine erhöhte Reaktivität an den mittleren Ringen aufweist. Deshalb musste das Tetracengerüst schrittweise aufgebaut werden. Die in dieser Arbeit verwendete Ringaufbaureaktion beruht auf der Diels-Alder-Cycloaddition von Isobenzofuran mit Naphthochinon.¹⁵⁵ Unter den sauren Reaktionsbedingungen eliminiert das so entstandene Epoxid Wasser und bildet das einfach substituierte Tetracenchinon. Dieser Ringaufbau kann auch mit 1,4-Anthrachinon statt dem Naphthochinon durchgeführt werden und liefert dann das Pentacengrundgerüst.

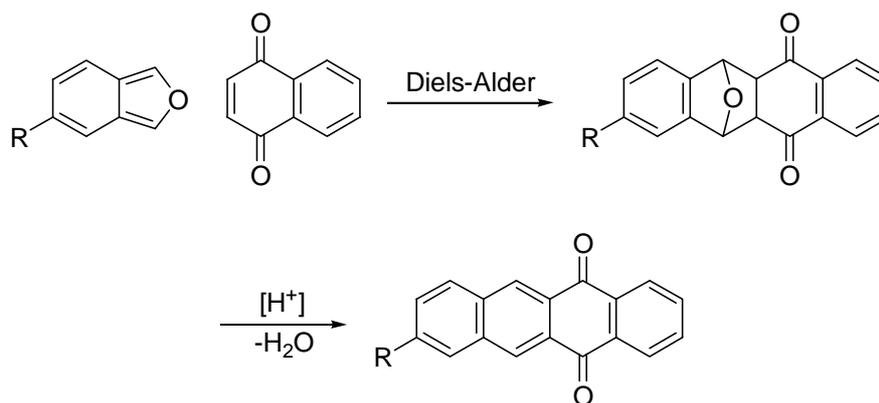


Abbildung 48: Die Reaktion von Isobenzofuran mit Naphthochinon führt zum Aufbau des Tetracengerüsts.

Isobenzofurane sind äußerst instabil. Die Darstellung erfolgt deshalb *in situ* aus einem als Acetal geschützten 2-Hydroxymethylbenzaldehyd. Unter Säureeinwirkung wird das Acetal gespalten und setzt die Benzaldehydgruppe frei, die unter Bildung eines intramolekularen Halbacetals mit der benachbarten Benzylalkoholgruppe reagiert. Das Halbacetal eliminiert unter den sauren Bedingungen Wasser und bildet die reaktive Zwischenstufe, das Isobenzofuran.

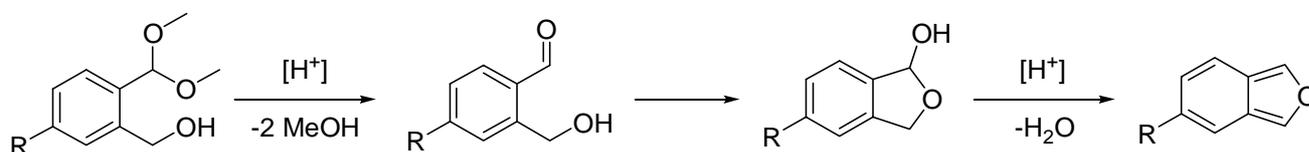


Abbildung 49: Bildung von Isobenzofuran unter Säurekatalyse

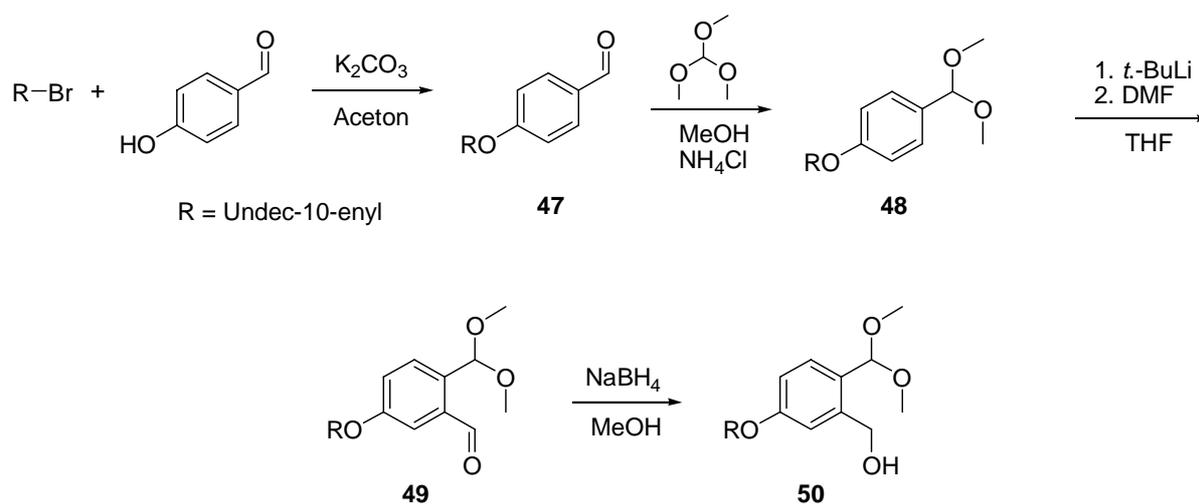
Ein Nachteil der Reaktion ist die unselektive Reaktivität des Isobenzofurans. Bei der Reaktion mit Naphthochinon entsteht eine Vielzahl von größtenteils farbigen Nebenprodukten, so dass das Rohprodukt einen schwarzen Teer darstellt. Aus diesem Teer lässt sich das substituierte Tetracenchinon nur in sehr mäßigen Ausbeuten isolieren.

3.2.3. Synthese des 5-(Undec-10-enyloxy)isobenzofuran-Precursors

Die Synthese des Isobenzofuranprecursors, dem geschützten Hydroxymethylbenzaldehyd, ging von 4-Hydroxybenzaldehyd aus, welches mit 11-Bromundecen verethert wurde.¹⁵⁶ Die Aldehydfunktion wurde anschließend mit Trimethylorthoformiat zum Dimethylacetal umgesetzt.¹⁵⁷ Die *ortho*-dirigierende Wirkung des Acetals wurde ausgenutzt, um in dieser Position mit *tert.*-Butyllithium zu metallieren. Die lithiierte Spezies wurde mit

Dimethylformamid unter Bildung einer weiteren, ungeschützten Aldehydfunktionalität umgesetzt. Diese konnte anschließend selektiv mit Natriumborant zum Benzylalkohol reduziert werden.¹⁵⁸

Die Synthese des Precursors für Isobenzofuran war von einigen Schwierigkeiten begleitet. Während die Veretherung und die Acetalbildung mit guten Ausbeuten verliefen zeigte die Einführung der Carbonylgruppe Ausbeuten zwischen 0 und 90 %. Die Reaktionsbedingungen wurden deshalb systematisch variiert und die Ausbeute konnte auf 25 – 90 % erhöht werden. Es zeigte sich hierbei, dass die Lithiierung selbst bei Raumtemperatur langsam abläuft und lange Reaktionszeiten notwendig sind. Auch die Reaktion des lithiierten Aromaten mit Dimethylformamid verlief sehr schleppend und machte eine erhöhte Reaktionsdauer notwendig. Trotz der Beachtung dieser Erkenntnisse konnte die Ausbeute dieser Reaktion nicht reproduzierbar weiter erhöht werden.



Schema 17: Synthese des Isobenzofuranprecursors

Als ein weiteres Problem erwies sich die säurelabile Schutzgruppe, die zur Differenzierung der beiden reaktiven Carbonylgruppen verwendet wurde. So ließen sich die Produkte selbst bei Verwendung von Aluminiumoxid und Zugabe von Triethylamin ins Laufmittel nur unter sehr hohen Ausbeuteverlusten säulenchromatographisch aufarbeiten. Es wurde deshalb auf die Aufarbeitung der Dimethylacetale verzichtet. Da der Aufbau des Tetracengerüst sehr nebenproduktreich ist, erschwerte die Verschleppung der Verunreinigungen dieser Stufen die Isolation des substituierten Tetracenchinons nicht.

3.2.4. Reduktion von Tetracenchinon

Nach Aufbau des Kohlenstoffgerüsts wurde die Reduktion des 8-(Undec-10-enyloxy)-tetracen-5,12-dions untersucht, um geeignete Wege zur Darstellung von 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen zu finden. Die Reduktion über das Hydrochinon, Anthron und Anthranol analog zum Anthracen misslang (Kapitel 3.3.2), da sie nur unvollständig ablief. Ein weiterer Versuch mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ als Reduktionsmittel führte zum Dihydotetracen, welches nicht

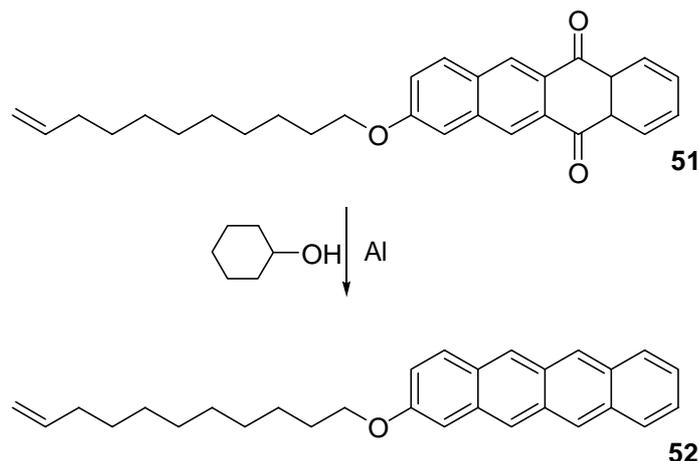


Abbildung 50: Erfolgreiche Reduktion von Tetracenchinon zum Tetracen

zum vollständig aromatischen Grundkörper dehydriert werden konnte. Auch die Reduktion mit Zinn beziehungsweise Zink in Essigsäure führte nicht zu den in der Literatur bekannten Ergebnissen.¹⁵⁹ Erst die Übertragung der Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Chemie des Pentacens (Kapitel 3.1) brachte einen Erfolg. So lässt sich Tetracenchinon, wenn auch mit mäßigen Ausbeuten, mit Hilfe von Aluminiumcyclohexanolat in Cyclohexanol in einem Schritt in Tetracen überführen. Die für die Reduktion von Pentacenchinon optimale Route, zweifache Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid mit saurer Aufarbeitung, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht auf das Tetracen übertragen, da sie erst nach Abschluss der Arbeiten über die Chemie von substituiertem Tetracen gefunden worden ist.

3.2.5. Photochemische Thioacetylierung von Tetracenderivaten

Die Schwefelfunktionalität sollte mittels der photochemischen Addition von Thioessigsäure an die Doppelbindung in das Molekül eingeführt werden. Diese Reaktion verläuft im Allgemeinen ohne Bildung von Nebenprodukten, so dass die Produkte mit der erforderlichen Reinheit für die Anwendung leicht erhalten werden. Da die Thioacetatgruppe nicht stabil gegenüber den Reaktionsbedingungen beim Aufbau des Tetracengerüsts ist, konnte die

Addition der Thioessigsäure erst an das Tetracenchinon- beziehungsweise Tetracensubstituierte Alken erfolgen.

Bei den Versuchen ergab sich, dass das Tetracengerüst auch unter Sauerstoffausschluss zu instabil ist, um die UV-Strahlung bei der Belichtung zu überstehen. So bildet sich bei der Belichtung des Tetracenchinons ein komplexes Produktgemisch mit mindestens fünf Komponenten, welche nicht getrennt werden konnten. Im ^1H NMR-Spektrum zeigt sich ein hoher Anteil von aliphatischen Signalen, während der aromatische Bereich von einem Signal dominiert wird, dass auf einen nicht identifizierten, *para*-substituierten Aromaten hindeutet. Das Tetracengerüst scheint also nahezu komplett abgebaut worden zu sein.

Der Versuch der Addition von Thioessigsäure an das Alkenyltetracen ergab ein ähnliches Bild, nur dass auch die Anzahl der gebildeten Verbindungen unbekannt ist, wobei aber mindestens zwei Aldehydspezies entstanden sind, die zu Signalen oberhalb von 9.5 ppm führen (Abbildung 52).

Da die photochemische Addition an die Doppelbindung scheiterte, wurde eine andere Strategie untersucht. Dabei wurde im ersten Schritt nicht vom 11-Bromundecen sondern vom mit Tetrahydropyran geschützten 11-Brom-1-undecanol ausgegangen. Die folgenden Reaktionen verliefen analog, wobei bei der säurekatalysierten Reaktion des Isobenzofurans mit Naphthochinon die THP-Schutzgruppe mit abgespalten wurde. Der so gewonnene Alkohol wurde nach Mitsunobu¹⁶⁰ mit Thioessigsäure umgesetzt, wobei sich zeigte, dass das entstandene Triphenylphosphanoxid nicht mehr vom Produkt abtrennbar war. Somit scheiterte auch diese Strategie und die Synthese des Tetracenthiois konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeschlossen werden.

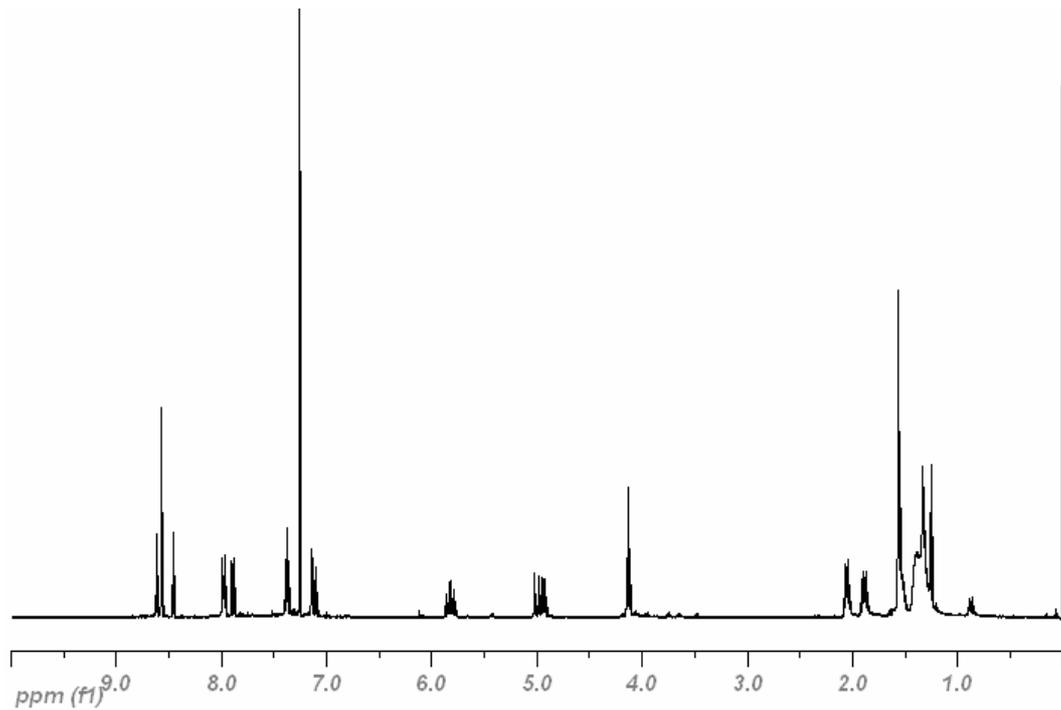


Abbildung 51: ^1H NMR-Spektrum von 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen

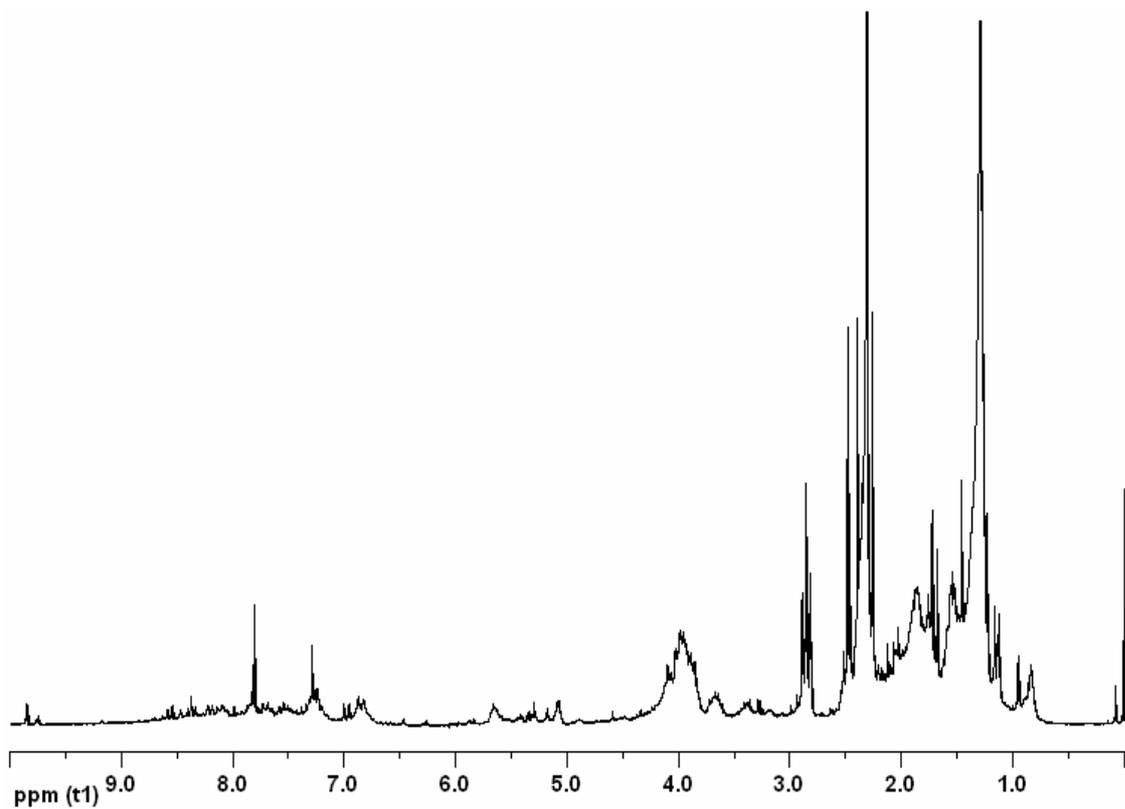


Abbildung 52: ^1H NMR-Spektrum von 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen nach Belichtung in Gegenwart von Thioessigsäure

3.3. 2-Selenoacetylanthracen

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Acen- und Selenchemie wurden benutzt, um das 2-Selenoacetylanthracen zu synthetisieren.

3.3.1. Motivation

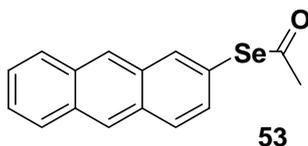


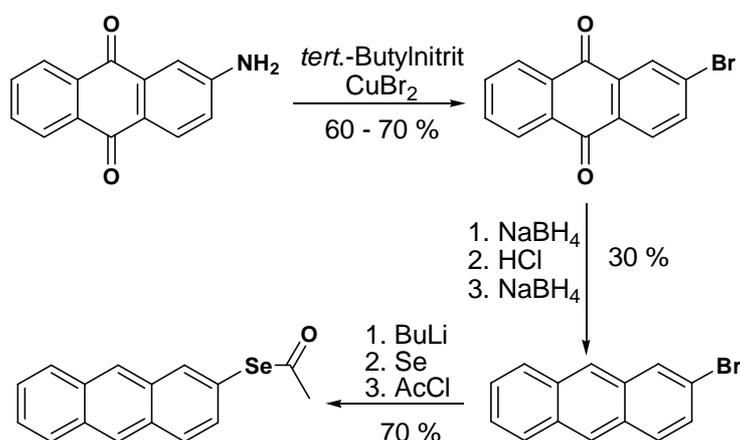
Abbildung 53: 2-Selenoacetylanthracen

Das 2-Selenoacetylanthracen ist aus mehreren Gründen interessant. So wurden die Monoschichten von Anthracenthiole auf Gold mit einer Vielzahl von Methoden untersucht.^{161,162} Analoge Untersuchungen der Schichten des Selenderivates können dann den Einfluss der Ankergruppe auf die Struktur und elektronischen Eigenschaften der Monoschichten zu verstehen helfen. Weiterhin könnte 2-Selenoacetylanthracen zur Modifizierung von Goldelektroden verwendet werden, die in organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt werden. So sollte der Kontaktwiderstand zwischen der Elektrode und dem organischen Halbleiter (Pentacen) durch die kovalente Anbindung einer Zwischenschicht aus Anthracenselenolat an die Elektrode deutlich erniedrigt werden.¹⁶³⁻¹⁶⁵ Auch bewirken die Monoschichten ein lokales Dipolfeld, das auf die Austrittsarbeit wirkt,¹⁶⁶⁻¹⁶⁹ so dass die Ladungsträgerinjektion in die halbleitende Schicht gesteuert werden kann. Es ist weiterhin bekannt, dass Pentacen auf Metalloberflächen flach liegend aufwächst, während das Aufwachsen auf Isolaturoberflächen in der, für einen Transistor besonders günstigen, stehenden Orientierung geschieht.¹⁷⁰ Es konnte gezeigt werden, dass Pentacen auf Metalloberflächen, die mit einer organischen Monoschicht modifiziert wurden, auch die vorteilhafte, senkrechte Orientierung einnimmt.¹⁷¹ Durch die organische Monoschicht wird außerdem die Morphologie der Pentacenschicht beeinflusst.¹⁷² Die Schicht wird glatter und besteht aus größeren Domänen, so dass die Anzahl der Korngrenzen, die die Leitfähigkeit massiv herabsetzen, abnimmt.¹⁷³ Auf Grund der Ähnlichkeit der Grundkörper von Anthracen und Pentacen sollten sich Anthracenselenolatschichten besonders gut für den Einsatz in Feldeffekttransistoren eignen, bei denen Pentacen als halbleitendes Material zum Einsatz kommt.

3.3.2. Synthese

Die Synthese des 2-Selenoacetylanthracen geht vom kommerziell erhältlichem 2-Aminoanthrachinon aus. Dieses wird im Sinne einer Sandmeyerreaktion in das 2-Bromanthrachinon überführt. Nach Reduktion mit Natriumborarat wird das 9,10-Dihydroanthracen-9,10-diol erhalten, welches dann sauer in das 2-Bromanthron umgelagert wird. Durch eine weitere Reduktion mit Natriumborarat wird das 2-Bromanthranol erhalten, welches bei saurer Aufarbeitung Wasser eliminiert und das wichtige Zwischenprodukt 2-Bromanthracen liefert.¹⁷⁴ Es ist dabei anzumerken, dass diese Reaktionssequenz nicht sauber verläuft und das isolierte Produkt mit Anthracen verunreinigt sein kann, welches bei den weiteren Reaktionen aber nicht stört.

Das 2-Bromanthracen wird mit *tert*-Butyllithium in das 2-Lithioanthracen überführt, welches mit elementarem Selen glatt zu 2-Selenoanthracen reagiert. Die Aufarbeitung an Luft lieferte das nahezu unlösliche Bis(2-anthryl)diselenid. Aus praktischen Erwägungen wurde deshalb in einem zweiten Versuch das 2-Selenoanthracen mit Acetylchlorid abgefangen und in den Essigsäureester überführt. Dieser weist eine für die Anwendung annehmbare Löslichkeit auf. Das 2-Selenoacetylanthracen kann außerdem direkt für die SAM-Bildung eingesetzt werden, da der Selenoester, analog zu Thioacetaten,^{175,176} bei Kontakt mit Gold unter Erhaltung der Selen-Anthracen-Bindung gespalten wird und an die Oberfläche bindet.



Schema 18: Synthese von 2-Selenoacetylanthracen

3.3.3. Erste Untersuchungen an 2-Selenoanthracenschichten

Für die Untersuchungen wurden Schichten aus 2-Selenoacetylanthracen auf Gold hergestellt, indem das Goldsubstrat einer 1 millimolaren Lösung des Moleküls in Ethanol für 24 Stunden exponiert wurde. Nach Spülen der Schicht wurde die Schichtdicke ellipsometrisch vermessen.

Daneben wurden rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Schicht erstellt. Es zeigte sich, dass die aus 2-Selenoacetylanthracen gebildeten Monoschichten ungewöhnlich große Domänen ausbilden,¹⁷⁷ die ein Zeichen für eine hochgeordnete Schicht sind. Die genaue Auswertung steht aber noch aus. Weitere strukturelle Untersuchungen sollen noch durchgeführt werden und erste Mitteilungen legen eine hohe Schichtqualität nah.¹⁷⁸ Dies ist insbesondere daher interessant, da bei eigenen ellipsometrischen Messungen eine Schichtdicke von $18.7 \pm 1.8 \text{ \AA}$ ermittelt wurde, die fast dem Doppelten der Moleküllänge von Anthracen entspricht.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Synthese des 2-Selenoacetylanthracens glatt verläuft und es sich gut für die Monoschichtbildung eignet. Die Verwendung in der Elektrodenmodifikation von organischen Feldeffekttransistoren ist, insbesondere nach den mit 2-Mercapto-anthracen gefundenen Ergebnissen,¹⁷² vielversprechend.

4. Selektive Metallabscheidung auf organischen Oberflächen

Auf dem Weg zu einer auf Molekülen basierenden Elektronik sind viele Probleme zu lösen. Eines dieser Probleme ist die Kontaktierung der organischen Moleküle. Es existieren bereits Methoden, diese Kontakte und ihren Einfluss auf das elektronische Verhalten eines oder mehrerer Moleküle zu studieren. So wurden die Einflüsse des Chemismus, etwa der Unterschied zwischen einer Gold-Thiolat-Bindung und einer Gold-Selenolat-Bindung, untersucht.⁶⁷⁻⁶⁹ Ein Problem der verwendeten Methoden ist aber ihre fehlende Anbindungsmöglichkeit zu bereits existierenden Schaltungen und die mangelnde Parallelität der Lösungen. Zu den existierenden Methoden gehören die Rastertunnelspektroskopie,^{179,180} die Kontaktierung über einen Quecksilbertropfen,¹⁸¹ die „break junction“¹⁸² und die „nanopore“ Technik.¹⁸³

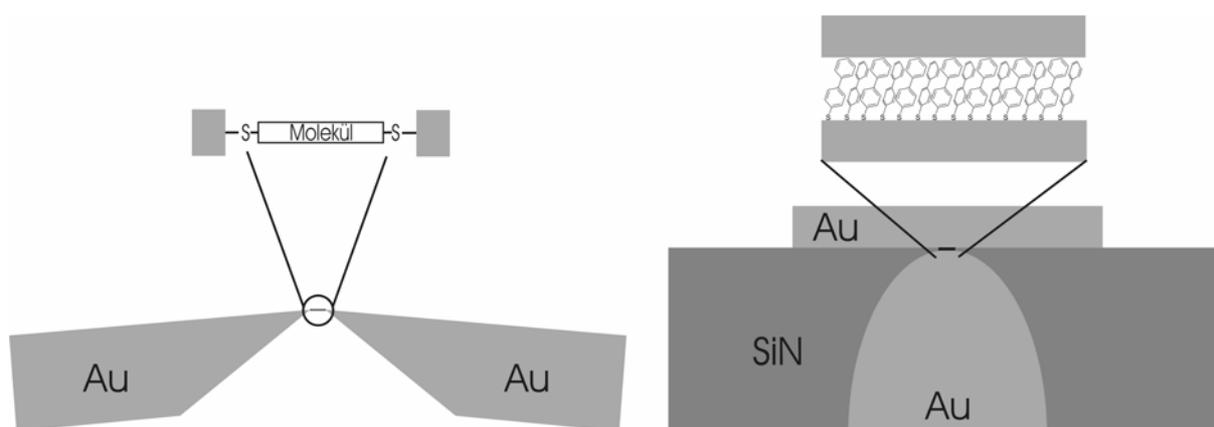


Abbildung 54: Aufbau einer Break Junction (links) und einer Nanopore für die Leitfähigkeitsmessung von organischen Molekülen

Die bisher verwendeten Techniken zur strukturierten Abscheidung von Metall auf organischen Oberflächen, „shadow masking“,^{184,185} „microtransfer printing“,¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ und „soft-contact lamination“,¹⁸⁹ haben verschiedene Nachteile. So wird beim Schattenmasken-Verfahren Metall durch eine Maske auf eine Oberfläche gedampft. Da für die Verdampfung des Metalls hohe Temperaturen notwendig sind, besitzen die Metallatome eine hohe kinetische Energie und penetrieren die organische Schicht.¹⁹⁰ Dies kann zu Kurzschlüssen und somit zu nicht funktionierenden Schaltungen führen. Die „soft“-lithographischen Verfahren des Transferdrucks und der Laminierungstechnik verwenden hingegen mit Gold bedampfte PDMS-Strukturen, es sind somit kalte Verfahren.¹⁹¹ Bei beiden Verfahren wird die

goldbedeckte PDMS-Struktur in innigen mechanischen Kontakt zur Oberfläche gebracht, wobei bei der Laminierungstechnik der Stempel auf der Oberfläche verbleibt. Bei der Transfertechnik hingegen wird der Stempel entfernt. Wenn die organische Oberfläche so gewählt wurde, dass sie eine höhere Affinität zum Gold aufweist als das PDMS des Stempels, werden die Goldstrukturen auf die Oberfläche übertragen. Die Probleme beider Techniken sind ähnlich. So müssen für jeden Versuch neue Stempel hergestellt werden und können nicht wie beim Mikrokontaktstempeln wieder verwendet werden, so dass diese Verfahren vergleichsweise aufwendig sind. Daneben stellen die Verfahren hohe Ansprüche an die Planarität der Substrate und Stempel, weil sonst kein einheitlicher und definierter Kontakt zwischen dem Gold und der organischen Schicht gegeben ist. Weiterhin ist die mechanische Belastung der Schicht und somit ein Durchdrücken des Metalls durch die organische Schicht eine große Fehlerquelle.

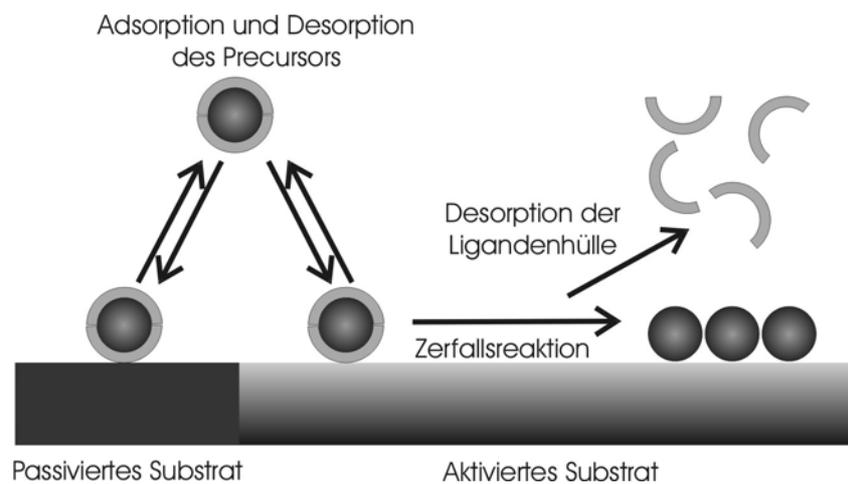


Abbildung 55: selektive Gasphasenabscheidung auf einem chemisch differenziertem Substrat

Das von uns gewählte Verfahren, die selektive Gasphasenabscheidung von Metall, versucht einige dieser Probleme zu vermeiden. Hierfür wird auf eine organische Schicht durch Mikrokontaktstempeln eine Struktur von Nanopartikeln übertragen. Der strukturgebende Stempel kann so wieder verwendet werden und die mechanische Belastung der Schicht wird minimiert, da durch den nächsten Prozessschritt Defekte durch unvollständigen Transfer, anders als bei der Transferierung und Laminierung, zum Teil ausgeglichen werden können. Die Nanopartikel dienen im nächsten Schritt als Katalysatoren der Zersetzung eines gasförmigen Metallprecursors, der bei geeigneten Bedingungen nur bei Kontakt mit den Nanopartikeln Metall deponiert und keine Reaktion mit der unmodifizierten organischen Oberfläche eingeht. Als Ausgangspunkt für die strukturierte Gasphasenabscheidung diente ein

literaturbekanntes System¹⁹² zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf Nanopartikel-modifizierten Oberflächen. Es kommen dabei Tetraalkylammonium-stabilisierte Palladiumnanopartikel zum Einsatz, die auf eine Thiol-terminierte Oberfläche gestempelt werden. Durch einen Austausch des Tetraalkylammoniumliganden mit Thiolgruppen der Oberfläche werden die Nanopartikel kovalent an die Oberfläche gebunden und bilden eine permanente, katalytisch aktive Struktur, die den hauptsächlich untersuchten Goldkomplex, das Trimethylphosphanmethylgold, selektiv zersetzt. Dieser Precursor wurde gewählt, da bekannt ist, dass er sehr reine Goldschichten bei niedrigen Temperaturen ausbildet.¹⁹³

4.1.1. XPS-Untersuchung zur Gold-CVD

Die Reinheit der aus der Gasphase abgeschiedenen Goldschichten wurde mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dazu wurde ein Spektrum eines mit Mercaptopropylsilan (MPS) und Palladiumnanopartikeln modifizierten Glassubstrats aufgenommen. Dieses Substrat wurde anschließend in einer CVD-Kammer (Abbildung 57) mit Trimethylphosphanmethylgold behandelt.

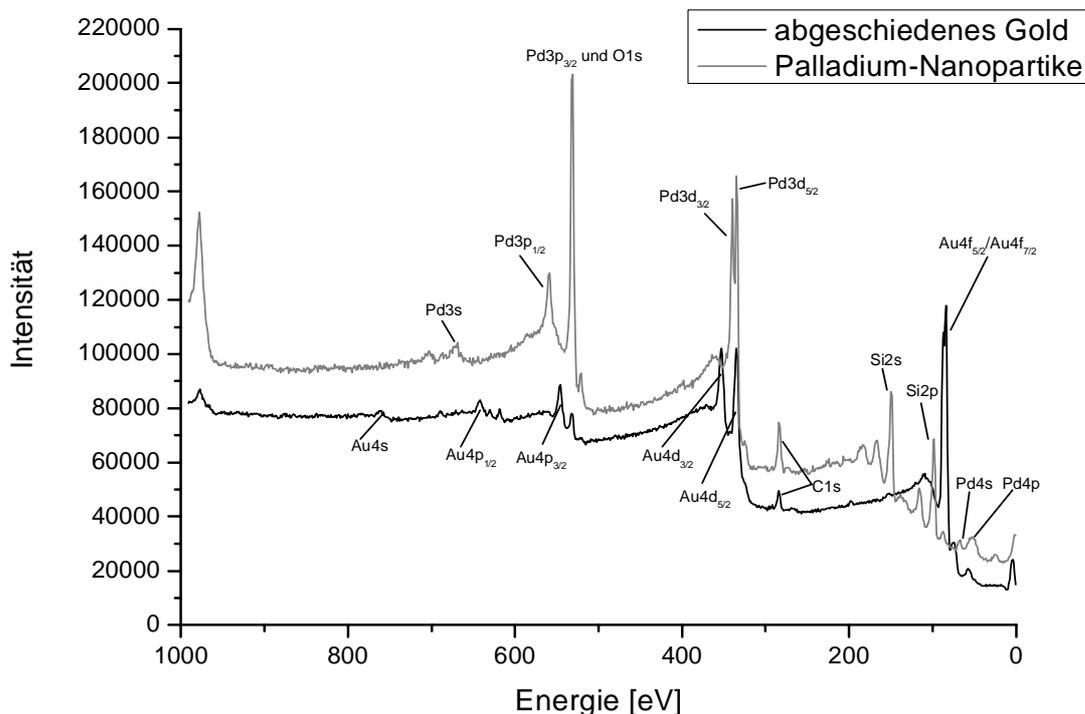


Abbildung 56: Photoelektronenspektrum einer Palladium-Nanopartikel-modifizierten Siliziumoberfläche vor und nach Goldabscheidung aus der Gasphase

Das Photoelektronenspektrum vor der CVD zeigt deutlich Signale von Silizium, welche der Ankergruppe und dem Siliziumsubstrat zugeordnet werden können. Auch zeigt sich ein Peak des Kohlenstoff-1s-Orbitals. Dies ist ein Hinweis auf die Propylkette des MPS und den Stabilisator, Tetraoctylammonium, der Nanopartikel. Daneben sind Signale von Palladium zu sehen. Dies beweist, dass Palladiumnanopartikel fest auf einer Thiol-terminierten Oberfläche anbinden, da die Oberfläche vor der Messung gut gespült wurde, um physisorbiertes Material zu entfernen.

Nach einstündiger Exposition der Oberfläche mit dem Dampf des Precursors bei 10^{-1} mbar und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ Substrattemperatur ergibt sich ein vollkommen anderes Bild der Elementzusammensetzung der Oberfläche. So sind sowohl die Signale von Silizium und Kohlenstoff verschwunden. Dies deutet auf eine dicke, geschlossene Goldschicht hin. Diese Goldschicht ist sehr rein, da sich kein Phosphorsignal zeigt und nur wenig Intensität von Kohlenstoff zu sehen ist. Die Liganden des Goldprecursors entweichen somit bei ihrer Zersetzung in die Gasphase und werden während des CVD-Prozesses abgepumpt.

Nach diesen Vorversuchen wurde versucht, ein CVD-System zu finden, welches die Kombination aus zwei Metallen, dem abgeschiedenem Gold und den Palladium-nanopartikeln, vermeidet. Dies liegt darin begründet, dass beim Kontakt zweier Metalle eine Kontaktspannung auftritt, die einen ungewünschten Einfluss auf den späteren Verwendungszweck, die Kontaktierung von organischen Monoschichten, haben könnte.

Unter den gleichen Bedingungen wurde versucht, mit Allylcyclopentadienylpalladium¹⁹⁴ und Bis(hexafluoracetylacetonato)palladium¹⁹⁵ eine Palladiumschicht selektiv auf den Palladium-nanopartikeln abzuscheiden.¹⁹⁶ Es zeigte sich, dass diese Precursoren unter den gegebenen Bedingungen, auch bei höheren Temperaturen, stabil waren. Die Beimischung eines Reaktivgases, in diesem Fall Wasserstoff, führte hingegen zu einer unselektiven Abscheidung von elementarem Palladium.¹⁹⁷

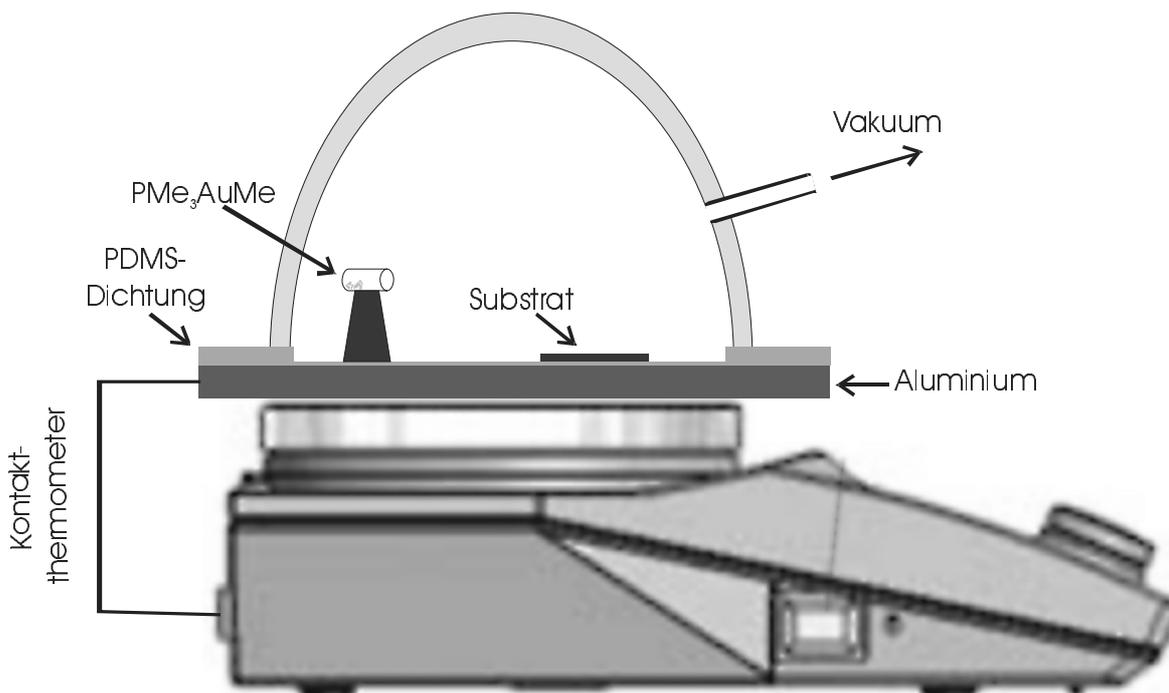


Abbildung 57: Aufbau der CVD-Kammer

Auch die Versuche, eine Goldnanopartikel-katalysierte Goldabscheidung aus der Gasphase durchzuführen, scheiterten. Unter Beibehaltung des Goldprecursors, $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3$, wurden unterschiedlich hergestellte Goldnanopartikel auf Thiol-terminierten Oberflächen in die CVD-Kammer verbracht. Bei der Synthese der Goldnanopartikel wurde darauf geachtet, dass die zur Stabilisation eingesetzten Moleküle nur eine schwache Bindung zu Gold eingehen, damit die Liganden bei Kontakt mit der Oberfläche durch die Thiolgruppen ausgetauscht werden können und die Nanopartikel somit kovalent an die Oberfläche gebunden sind. Zum Einsatz kamen Phosphan-stabilisierte Au_{55} -Cluster,^{198,199} sowie durch Citrat, Natriumdodecylsulfonat²⁰⁰, Saccharose,²⁰¹ Oleylamin²⁰² und Tetraoctylammonium stabilisierte Nanopartikel.²⁰³ Bei keiner dieser Spezies zeigte sich eine katalytische Aktivität bezüglich der Goldabscheidung. Deshalb wurde das System Palladiumnanopartikel- $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3$ trotz eines möglichen Problems des Kontaktpotentials, welches durch ein lokales Feld die elektronischen Eigenschaften des Metall-Molekülkontakts verändert, beibehalten.

4.1.2. Einfluss der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum

Um möglichst effiziente Abscheidungsbedingungen für das System Trimethylphosphan-goldmethyl – Palladiumnanopartikel zu finden, wurde der Einfluss der Temperatur untersucht. Hierbei gibt es zwei gegenläufige Effekte: Eine höhere Temperatur führt zu kürzeren Beschichtungszeiten, welche wünschenswert sind. Der Nachteil erhöhter Temperatur ist die

Gefahr der unselektiven, thermischen Zersetzung des Precursors. Bei den Untersuchungen fiel auf, dass nicht nur die benötigte Selektivität die Substrattemperatur begrenzt. Bei Temperaturen über 85 °C waren die erhaltenen Goldschichten nicht mehr metallisch glänzend, sondern zeigten einen Rotton. Daneben waren die Schichten mechanisch auch sehr empfindlich, denn das Gold war nicht fest an die Oberfläche gebunden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Proben, die bei einer Substrattemperatur von 80 °C beziehungsweise 90 °C hergestellt wurden, zeigen vollkommen unterschiedliche Morphologien der Goldschicht. So sind die Goldschichten, die bei 80 °C Substrattemperatur gewachsen sind, nicht nur makroskopisch metallisch glänzend und gut haftend, sondern auch auf mikroskopischer Ebene geschlossen und glatt. Die rötlichen, mechanisch empfindlichen, bei 90 °C abgeschiedenen Schichten zeigen dagegen keinen geschlossenen Film, sondern einen Filz von einzelnen Kristalliten.

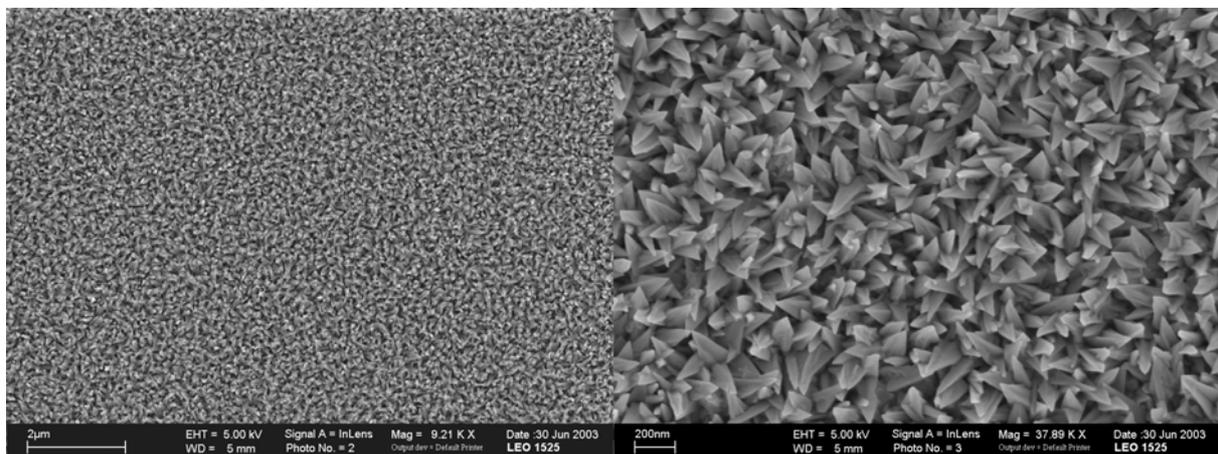


Abbildung 58: REM-Aufnahmen einer bei 90 °C Substrattemperatur abgeschiedenen Goldschicht

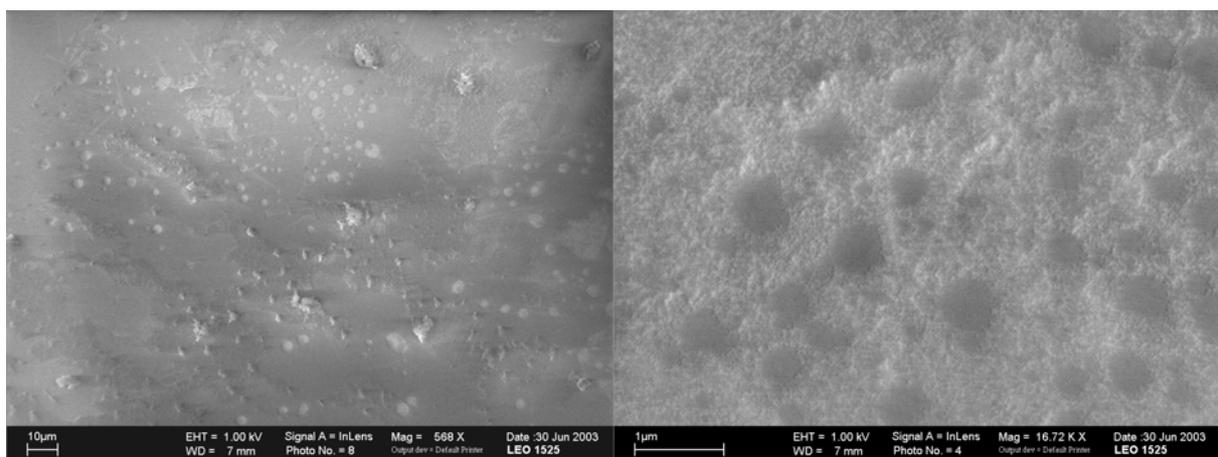


Abbildung 59: REM-Aufnahmen einer bei 80 °C Substrattemperatur abgeschiedenen Goldschicht

Für eine gute Kontaktierung der organischen Schicht ist ein glatter, geschlossener Film vorteilhaft. Deshalb wurde für alle folgenden Abscheidungen eine Substrattemperatur von 75 °C gewählt. Ein Nachteil ist, dass die Abscheidungsdauer für eine optisch intransparente Schicht bis zu 180 Minuten beträgt. Trotz dieser thermischen Belastung sollte die Schicht erhalten bleiben. So ist durch Thermodesorptionsexperimente (TDS) an Schichten von Terphenylmethanthiol auf Gold gezeigt worden, dass das Thiol im Ultrahochvakuum erst ab einer Temperatur von 450 K anfängt, zu desorbieren.²⁰⁴ Auch werden im Allgemeinen SAMs für Beugungsexperimente und rastermikroskopische Aufnahmen für einige Minuten bei 400 – 500 K an Luft oder im Vakuum getempert. Gerade durch diese Behandlung steigt die strukturelle Stabilität und Qualität der Schicht oft erheblich.

4.1.3. Strukturierte Metallabscheidung

Zur Untersuchung der strukturierten Metallabscheidung wurde eine Monoschicht von Terphenyldimethanthiol (TPDMT) auf einer glatten Goldschicht, die auf einem Siliziumsubstrat

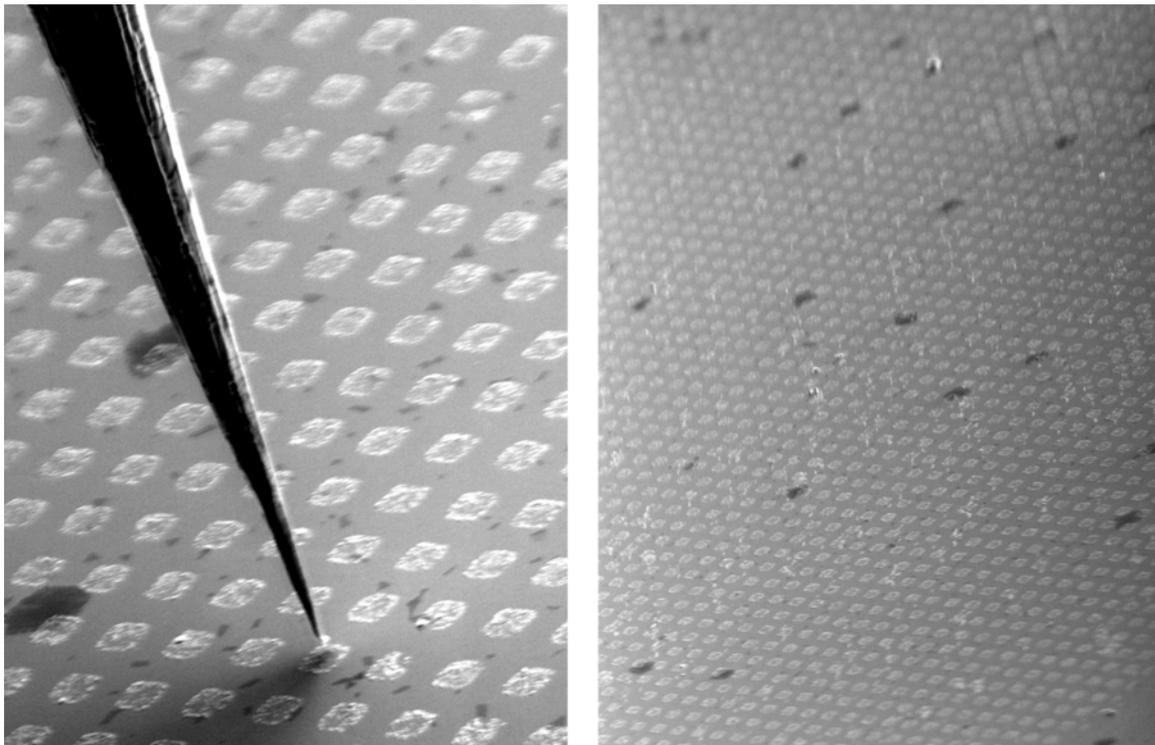


Abbildung 60: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Goldquadraten mit 3 µm Kantenlänge auf einem TPDMT-SAM auf Gold

aufgebracht wurde, abgeschieden. TPDMT wurde ausgewählt, da die daraus gebildete Monoschicht Thiol-terminiert ist und somit eine kovalente Anbindung der Palladiumnanopartikel beziehungsweise der Goldschicht zulässt. Dithiole neigen zwar durch oxidative

Disulfidbildung zur Ausbildung von ungeordneten Multischichten, doch ist durch Voruntersuchungen gezeigt worden, dass diese Mehrschichtbildung durch geeignete Präparationsbedingungen vermieden werden kann.²⁰⁵

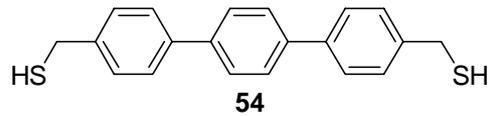


Abbildung 61: Terphenyldimethanthiol (TPDMT)

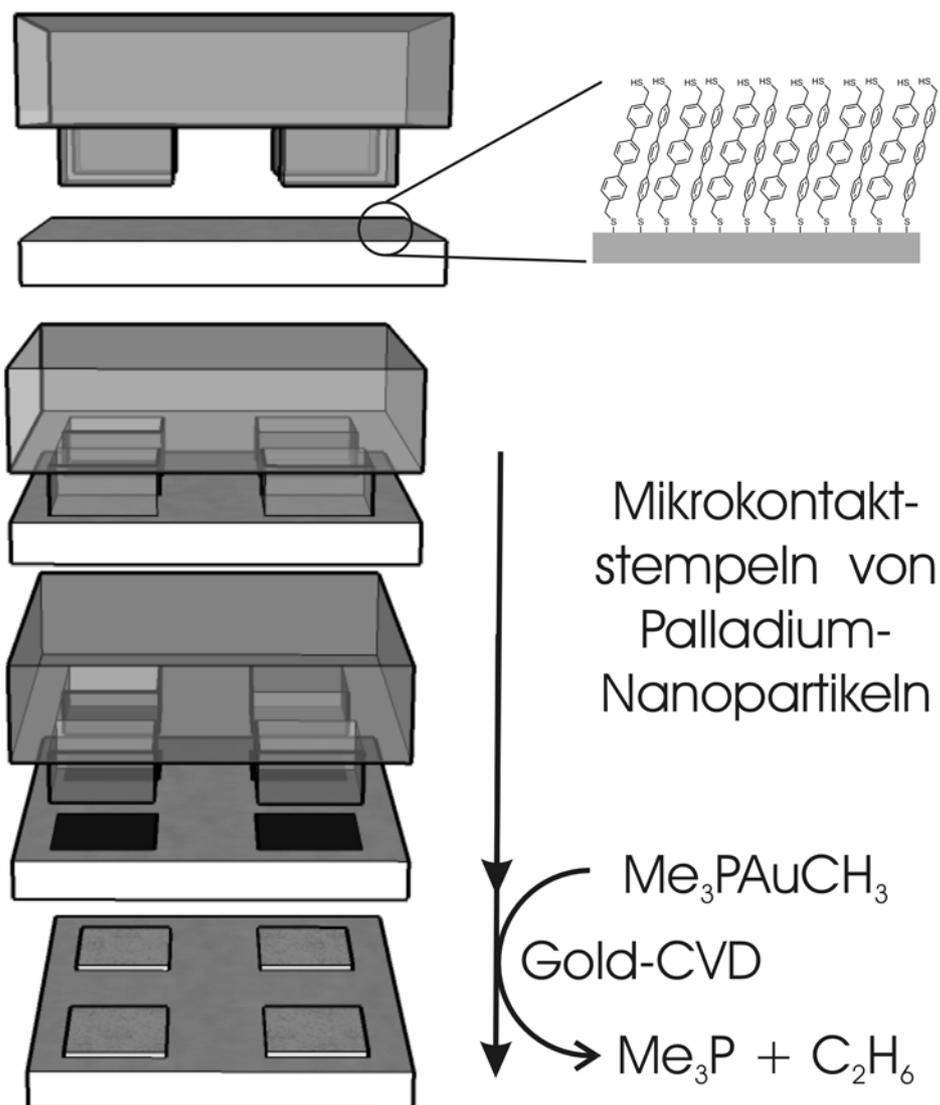


Abbildung 62: Prinzip der strukturierten Gasphasenabscheidung von Gold auf Mikrokontakt-gestempelten Palladiumnanopartikeln

Auf die Thiol-terminierte Oberfläche wurden mit Hilfe des Mikrokontaktstempels Palladiumnanopartikel strukturiert aufgebracht.¹⁹² Die so behandelten Substrate wurden auf

75 °C geheizt und 150 bis 170 Minuten dem Trimethylphosphanmethylgold bei 10^{-1} mbar ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben mikroskopisch untersucht.

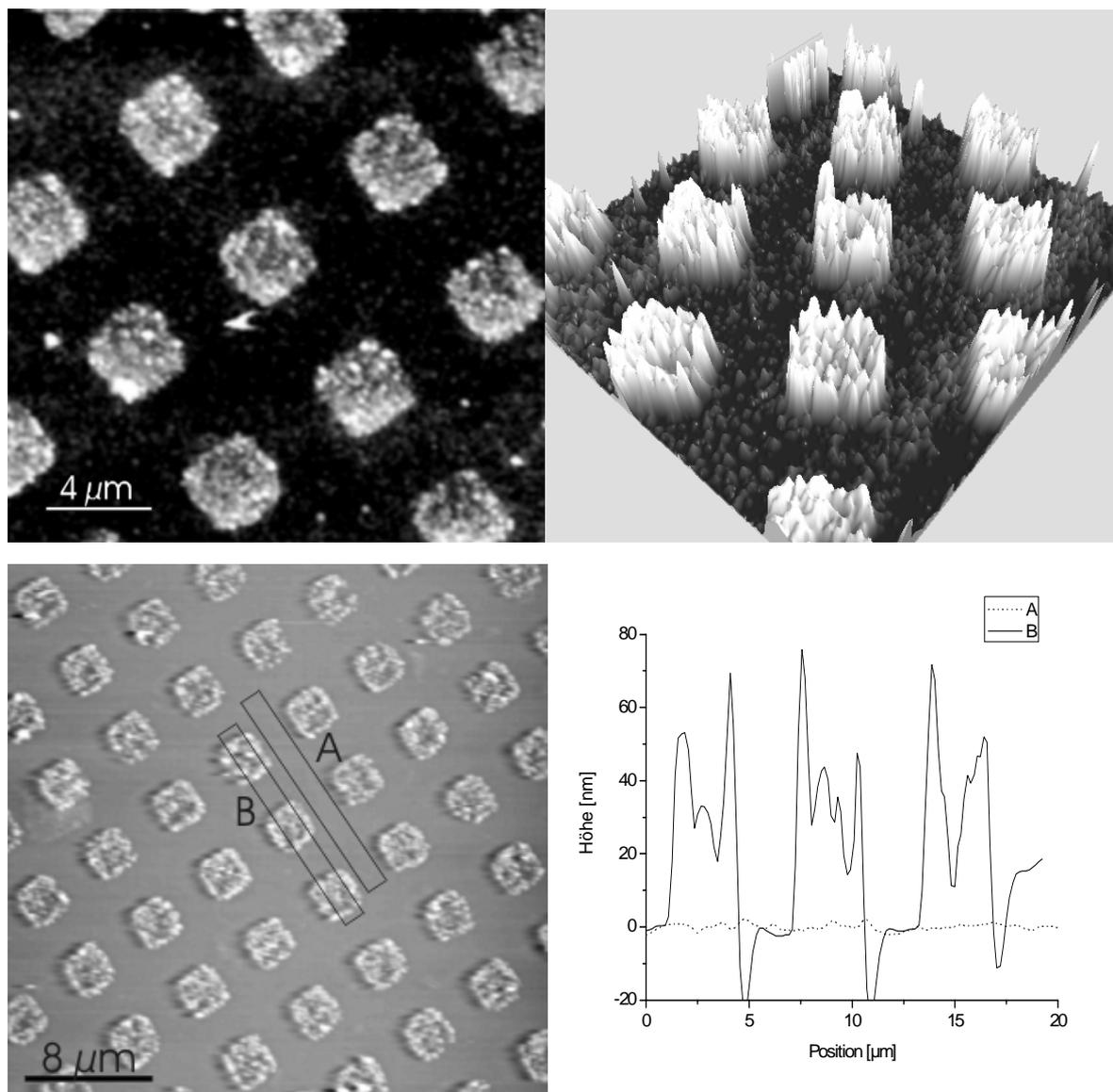


Abbildung 63: AFM-Aufnahmen von Goldquadraten auf einem TPDMT-SAM mit 3 µm Kantenlänge

Die Proben wiesen optisch eine hohe Homogenität auf, wobei die homogenen Stellen eine Kantenlänge bis zu ca. 7 µm aufwiesen. Die hier gezeigten rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen, mit konstanter Kraft gemessen, sind repräsentativ für die optisch homogenen Bereiche. Das Muster des verwendeten Stempels, Quadrate mit 3 µm Kantenlänge, wurde erfolgreich abgebildet. Die erzeugten Goldstrukturen weisen eine hohe Defektfreiheit und eine langreichweitige Ordnung auf. Die Höhe der Goldquadrate beträgt im Mittel 40 nm, was etwa 120 bis 150 Atomlagen Gold entspricht. Die Kantenlänge beträgt im Mittel 3,2 µm und weicht nicht wesentlich vom verwendeten Stempel ab. Zudem weist der Querschnitt zwischen

den abgeschiedenen Quadraten eine sehr geringe Rauigkeit auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass dort kein Material deponiert wurde. Die Abscheidung war somit hochselektiv.

Auffällig ist die hohe Inhomogenität der abgeschiedenen Goldstrukturen. Diese Strukturen sehen aus, als ob es einige, wenige Keime für das Wachstum der Goldschicht gibt. Diese Keime machen sich dann durch ausgeprägte Erhebungen bemerkbar. Noch deutlicher ist dieses Keimwachstum an Proben zu sehen, die nur für kürzere Zeit, 60 Minuten, dem Goldprecursor ausgesetzt waren. Rasterelektronen- und -tunnelmikroskopische Aufnahmen zeigen das Wachstum der Goldschicht, ausgehend von einzelnen Keimen, deutlich. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass nur wenige Nanopartikel oder Cluster aus Nanopartikeln auf die Oberfläche übertragen werden und diese dann als Wachstumskeime fungieren. Die unzureichende Übertragung kann entweder durch schlechten Kontakt des mit Nanopartikeln bedeckten Stempels mit der Oberfläche herrühren oder aber mit der unzureichenden Bedeckung des Stempels selbst. Diese Interpretation ist wahrscheinlicher, da während der Experimente festgestellt wurde, dass Lösungen zur Modifikation des Stempels aus frisch dispergierten Nanopartikeln in Toluol bessere Strukturen ergaben als gealterte Lösungen. Lösungen, die älter als eine Woche waren, zeigten einen schwarzen Bodensatz aus agglomerierten Palladiumnanopartikeln. Der Niederschlag ließ sich, je nach Alter der Lösung, immer schlechter durch Ultraschallbehandlung redispergieren. Demgegenüber zeigten frisch angesetzte Lösungen aus trocken gelagerten Nanopartikeln, die teilweise 12 Monate alt waren, noch gute Ergebnisse.

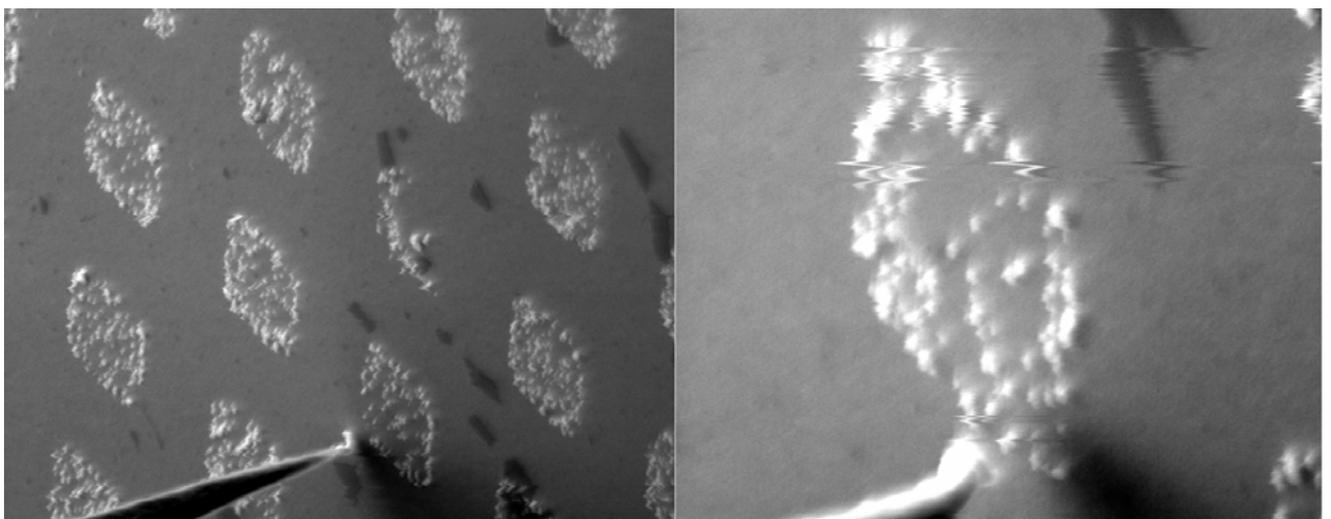


Abbildung 64: REM-Aufnahme inhomogener Goldstrukturen

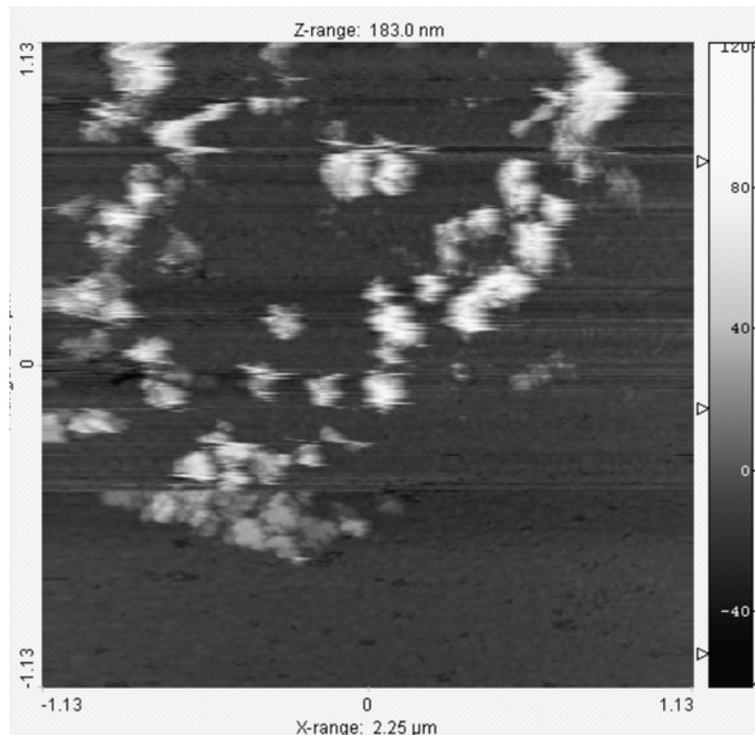


Abbildung 65: STM-Aufnahme eines unvollständig abgeschiedenen Quadrates aus Gold auf einer Monoschicht TPDMT

4.1.4. Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die durch Palladiumnanopartikel katalysierte chemische Gasphasenabscheidung von Gold mit Trimethylphosphanmethylgold als Precursor sehr reine Schichten liefert. Diese Goldschichten enthalten nur Spuren von Kohlenstoff und keine nachweisbaren Mengen von Phosphor. Durch Variation der Substrattemperatur bei der Abscheidung lässt sich auch die Morphologie der Goldschicht beeinflussen. So scheidet sich bei 80 °C eine sehr glatte Schicht ab, die mechanisch belastbar ist und auf Grund fehlender Korngrenzen elektrisch gut leitfähig sein sollte. Eine nur etwas höhere Substrattemperatur von 90 °C führt hingegen zu einer aus Goldkristallen aufgebauten Schicht. Die Größe der Goldkristalle beträgt dabei wenige 100 Nanometer. Diese Schicht ist dadurch mechanisch nicht belastbar und die elektrische Leitfähigkeit sollte durch die Korngrenzen begrenzt sein. Die Kristallinität der Schicht bewirkt auch eine hohe Oberflächenrauigkeit, die für superhydrophobe Oberflächen ausgenutzt werden kann.

Eine selektive Abscheidung von Gold auf organischen Oberflächen kann durch strukturiertes Übertragen von Palladiumnanopartikeln erreicht werden. Hierbei wurde das Mikrokontaktstempeln verwendet, wobei die Bedingungen für das Stempeln der Nanopartikel noch optimiert werden müssen. Die Goldstrukturen sind nicht geschlossen, da das Wachstum der

Goldschicht nur von den Nanopartikeln ausgeht und diese nicht in ausreichender Anzahl übertragen worden sind, so dass die Strukturen sehr körnig erscheinen.

5. Experimenteller Teil

5.1.1. Verwendete Materialien und Geräte

Alle Reaktionen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Auf Abweichungen wird in der Durchführung hingewiesen.

Die Synthesen von 4-(2-Bromethyl)-4'-methylbiphenyl (16),¹¹⁸ Allylcyclopentadienylpalladium,²⁰⁶ KSeCN,²⁰⁷ Methyltrioxorhenium¹⁵¹ und 2-Bromanthracen¹⁷⁴ wurden nach Literaturvorschriften durchgeführt.

Die Massenspektroskopie wurde mit einem MAT 311 A (Elektroneneinfang, 70 eV) Gerät (Finnigan) durchgeführt.

NMR-Spektren wurden mit einem Avance 400 (Bruker) oder Gemini-2000BB (Varian) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-O-Rapid (Heraeus) durchgeführt.

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

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.

Die Schichtdicken der SAMs wurden mit einem photometrischen Ellipsometer SE400 der Firma Sentech gemessen. Zur Messung wurde Laserlicht mit einer Wellenlänge von 632.8 nm verwendet.

Die Kontaktwinkelbestimmungen wurden an einem Multiskop der Firma Optrel vorgenommen.

Für die Rastersondenmethoden wurde ein EasyScan 2 der Firma Nanosurf, ein Nanoscope III der Firma Veeco und das JSPM 4500S der Firma Jeol verwendet.

5.1.2. Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit als abs. Lösungsmittel 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, Diethylether
Natrium	:	Toluol
Magnesiummethanolat	:	Ethanol

Calciumhydrid : Dichlormethan, DMF

5.1.3. 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 wird nach jeweils einem Säulenvolumen der Anteil des polareren Laufmittels verdoppelt.

5.1.4. Ellipsometrie

Als Substrat für die Ellipsometrie kamen Goldschichten von mindestens 200 nm Dicke zum Einsatz, die auf einen Siliziumträger aufgebracht worden sind. Dabei dient eine 5 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler. Die Substrate wurden in ca. 1 cm x 3 cm große Stücke gebrochen und elliptische Messpunkte (ca. 3 mm x 5 mm) wurden markiert. Die Substrate wurden gründlich mit Ethanol gespült, in einem N₂-Strom trocken gepustet und anschließend für 15 s mit einem Wasserstoffplasma behandelt. Die Substratparameterbestimmung erfolgte sofort, da ansonsten Adsorbat aus der Raumluft die Werte verfälscht.

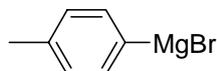
Die Präparation der Monoschichten erfolgte durch Einlegen der Substrate in eine 1 millimolare Lösung des schichtbildenden Moleküls in Ethanol. Schwer lösliche Moleküle wurden vorher in wenig Toluol gelöst und anschließend mit Ethanol auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Die Substrate wurden nach 16 – 24 h entnommen, gründlich mit Ethanol gespült und in einem N₂-Strom trocken gepustet. Dann erfolgte die Schichtdickenbestimmung am Ellipsometer.

5.1.5. Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel von Wasser auf der Oberfläche wurde bestimmt, indem mittels einer Mikroliterspritze in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ein Wassertropfen auf das beschichtete Substrat gegeben wurde. Zunächst wurde dem Wassertropfen so lange Wasser zugeführt, bis sich die Kontaktstelle mit der Oberfläche vergrößerte. Dann wurde der Wassertropfen fotografiert und das Bild ausgewertet. Dadurch konnte der fortschreitende Kontaktwinkel bestimmt werden. Anschließend wurde dem Wassertropfen Wasser entnommen, bis seine Kontaktstelle mit der Oberfläche kleiner wurde. Der Wassertropfen wurde erneut fotografiert und das Bild ausgewertet, um den zurückziehenden Kontaktwinkel zu bestimmen. Die Auswertung der Bilder des Tropfens wurde nach der Kreissegmentmethode vorgenommen. Dabei wird die Tropfenkontur am Rechner als ein Kreissegment betrachtet, dessen Mittelpunktswinkel dem Doppelten des Kontaktwinkels entspricht.

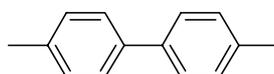
5.2. Synthesen

5.2.1. 4-Methylphenylmagnesiumbromid (4)



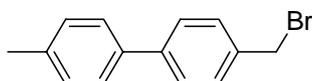
4-Bromtoluol (28.7 g, 168 mmol) in THF (170 ml) wurden zu Magnesiumspänen (4.28 g, 176 mmol) getropft. Nach Abklingen der anfangs heftigen Reaktion wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT und Abdekantieren vom überschüssigen Magnesium wurde die Lösung ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

5.2.2. 4,4'-Dimethylbiphenyl (14)



Zu einer Mischung von 4-Bromtoluol (11.6 g, 68 mmol) und PdCl₂dppf (0.3 g) in THF (75 ml) wurde 4-Methylphenylmagnesiumbromid-Lösung (68 ml, 1 M) getropft, wobei die orange Suspension erst unter Erwärmung in eine weinrote Lösung und nach beendeter Zugabe in eine hellgelbe Lösung überging. Nach 16 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in H₂O (75 ml) und MC (100 ml) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit MC (100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (75 ml) gewaschen. Die Lösung wurde eingeeengt und über Kieselgel filtriert. Ausbeute: 12.14 g (66.6 mmol, 98 %) Feststoff, durch Katalysatorreste leicht braun verfärbt
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.50-7.16 (m, 8H), 2.40 (s, 6H).

5.2.3. 4-Brommethyl-4'-methylbiphenyl (15)



4,4'-Dimethylbiphenyl (12.14 g, 66.6 mmol) in Aceton (600 ml) gelöst und mit N-Bromsuccinimid (12,46 g, 70.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 1 h mit N₂ gesättigt und anschließend mit einer Hg-Dampfampe (150 W) belichtet. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel, MC/PE 1:1) und nach 3 h abgebrochen. Das Succinimid wurde abfiltriert, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt (16.98 g) wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, MC (10% bis 100%)/PE) aufgearbeitet.

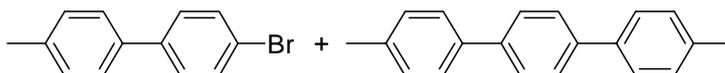
Ausbeute: 8.81 g (33.7 mmol, 51 %) 4-Brommethyl-4'-methylbiphenyl, farbloser Feststoff (Produkt)

2.76 g (15.1 mmol) 4,4'-Dimethylbiphenyl, farbloser Feststoff (Edukt)

3.21 g (9.4 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl, farbloser Feststoff
(Nebenprodukt)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.43-7.26 (m, 6H), 7.12-7.05 (m, 2H), 4.40 (s, 2H, CH_2Br), 2.25 (s, 3H, CH_3).

5.2.4. 4,4''-Dimethylterphenyl und 4-Brom-4'-methylbiphenyl (5+6)



Zu einer Mischung von 1,4-Dibrombenzol (15.6 g, 66 mmol) und $\text{PdCl}_2\cdot\text{dppf}$ (0.55 g) in THF (75 ml) wurde 4-Methylphenylmagnesiumbromid-Lösung (100 ml, 1 M) getropft, wobei die orange Suspension erst unter Erwärmung in eine weinrote Lösung und nach beendeter Zugabe in eine hellgelbe Lösung überging. Es trat dabei ein Niederschlag auf. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt. Der farblose Niederschlag, 4,4''-Dimethylterphenyl (6.71 g, 26.0 mmol), wurde abfiltriert, mit wenig THF gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt, in MC aufgenommen und mit Wasser gewaschen (insgesamt 200 ml Wasser, 600 ml MC). Nach Entfernen des Lösungsmittels folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, MC (5 % bis 100 %)/PE). Es konnte Brommethylbiphenyl (6.24 g, 25.2 mmol) und weiteres Dimethylterphenyl (0.62 g, 2.4 mmol) gewonnen werden.

4-Brom-4'-methylbiphenyl:

Ausbeute: 6.24 g, 25.2 mmol

Schmelzpunkt: 130 °C

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.58-7.50 (m, 2H, Ar-**H**), 7.48-7.40 (m, 4H, Ar-**H**), 7.29-7.21 (m, 2H, Ar-**H**), 2.39 (s, 3H, CH_3).

4,4''-Dimethylterphenyl:

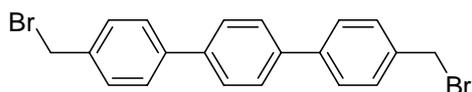
Ausbeute: 7.33 g, 28.4 mmol

Schmelzpunkt: 248 °C

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.49 (s, 4H, Ar-**H**), 7.42-7.37 (m, 4H, Ar-**H**), 7.13-7.09 (m, 4H, Ar-**H**), 2.25 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 139.78, 137.98, 137.08, 129.50, 127.26, 126.87, 21.31.

5.2.5. 4,4''-Bis(bromomethyl)-[1,1',4',1'']terphenyl

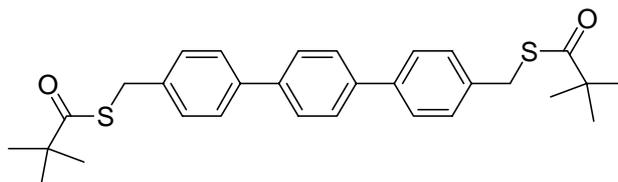


Eine Mischung aus 4,4''-Dimethylterphenyl (13.2 g, 56 mmol) und N-Bromsuccinimid (19.8 g, 110 mmol) in Tetrachlorkohlenstoff (600 ml) wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, wobei alle 30 min eine Spatelspitze AIBN hinzugegeben wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in MC (500 ml) aufgenommen und mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde aus Toluol (3 x 500 ml) umkristallisiert.

Ausbeute: 14.2 g (34 mmol; 61 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.57-7.47 (m, 8H, Ar-H), 7.42-7.33 (m, 4H, Ar-H), 4.46 (s, 4H, CH_2Br).

5.2.6. 4,4''-Bis(thiopivaloylmethyl) -[1,1',4',1'']terphenyl

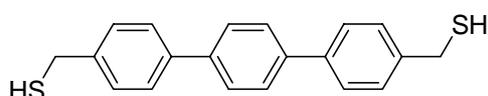


Zu Kalium-*tert.*-butanolat (0.87 g, 7.7 mmol) in DMF (20 ml) wurde Thiopivalinsäure (1.5 ml, ca. 10 mmol) getropft. Zu der entstandenen Lösung wurde anschließend eine Suspension von 4,4''-Bis(bromomethyl)terphenyl (0.84 g, 2.0 mmol) in DMF (20 ml) getropft und 18 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt (0.88 g) wurde durch Zugabe von H_2O (200 ml) ausgefällt, abfiltriert und mit Ethanol (10 ml) gewaschen. Es folgte eine säulenchromatographische (Kieselgel, Toluol) Aufarbeitung.

Ausbeute: 0.44 g (0.90 mmol, 45 %)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.64 (s, 4H), 7.59-7.55 (m, 4H), 7.39-7.36 (m, 4H), 4.13 (s, 4H, ArCH_2), 1.26 (s, 18H, H_{Piv}).

5.2.7. Terphenyldimethanthiol, TPDMT (54)



Zu einer Suspension von LiAlH_4 (ca. 60 mg) in THF (6 ml) wurde 4,4''-Bis(thiopivaloylmethyl) -[1,1',4',1'']terphenyl (0.44 g, 0.90 mmol) in THF (25 ml) getropft. Nach 1h Rühren

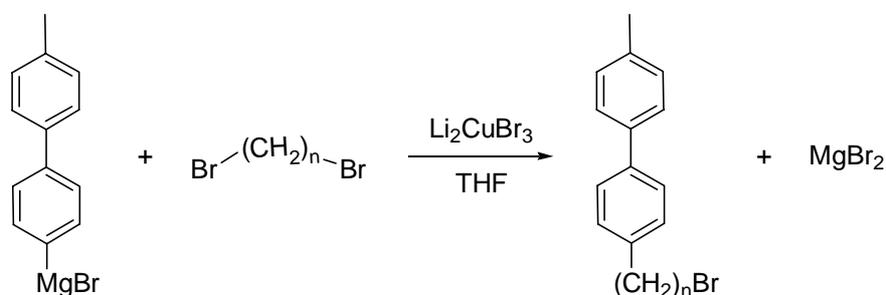
bei RT wurde Salzsäure (10 ml, 1M) vorsichtig hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde mit MC extrahiert (2 x 75 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (20 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zweimal aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.28 g (0.87 mmol, 97 %) gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 258 °C

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.66 (s, 4H), 7.63-7.56 (m, 4H), 7.45-7.38 (m, 4H), 3.81 (d, 4H, ³J=7.6, ArCH₂), 1.82 (s, 2H, ³J=7.6 Hz, SH).

5.3. Brom-ω-(4'-methylbiphenyl)alkane¹¹⁸



Zu einer Lösung des α,ω -Dibromoalkans (24 mmol) und Li₂CuBr₃ (5 mol%) in 20 ml THF wurde frisch hergestelltes (4-Methylbiphenyl)magnesiumbromid (6 mmol) in THF (25 ml) getropft. Dabei entfärbte sich die grüne Lösung. Nach 30 min wurde die Lösung grünlich-schwarz, wobei sich ein weißer Niederschlag, bestehend aus *para*-Dimethylquaterphenyl, bildete. Nach 12 h Rühren bei 45 °C wurde die Reaktionslösung hydrolysiert (2 N HCl, 10 ml und H₂O, 75 ml). Die wässrige Phase wurde mit MC extrahiert (2 x 100 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden einmal mit H₂O (75 ml) gewaschen und der Niederschlag wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das überschüssige α,ω -Dibromoalkan mit einer Kugelrohrdestille abgetrennt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, MC (5 % bis 100 %)/PE), wobei farblose Feststoffe erhalten wurden.

5.3.1. 4-Methyl-4'-(3-bromopropyl)biphenyl (8)

Ausbeute: 0.63 g (2.18 mmol, 36%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.53-7.46 (m, 4H, Ar-**H**), 7.28-7.23 (m, 4H, Ar-**H**), 3.43 (t, 2H, $^3J=6.6$ Hz, CH_2Br), 2.82 (t, 2H, $^3J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.20-2.16 (m, 2H, CH_2).

5.3.2. 4-Methyl-4'-(4-bromobutyl)biphenyl (9)

Ausbeute: 1.35 g (4.45 mmol, 49 %)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.52-7.49 (m, 4H, Ar-**H**), 7.25-7.21 (m, 4H, Ar-**H**), 3.44 (t, 2H, $^3J=6.6$ Hz, CH_2Br), 2.68 (t, 2H, $^3J=7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.97-1.75 (m, 4H, CH_2).

5.3.3. 4-Methyl-4'-(5-bromopentyl)biphenyl (10)

Ausbeute: 1.42 g (4.49 mmol, 52%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.54-7.43 (m, 4H, Ar-**H**), 7.28-7.21 (m, 4H, Ar-**H**), 3.41 (t, 2H, $^3J=6.8$ Hz, CH_2Br), 2.66 (t, 2H, $^3J=7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.98-1.82 (m, 2H, CH_2), 1.78-1.40 (m, 4H, CH_2).

5.3.4. 4-Methyl-4'-(6-bromohexyl)biphenyl (11)

Ausbeute: 0.58 g (1.75 mmol, 29%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.54-7.44 (m, 4H, Ar-**H**), 7.28-7.19 (m, 4H, Ar-**H**), 3.41 (t, 2H, $^3J=6.8$ Hz, CH_2Br), 2.65 (t, 2H, $^3J=7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.95-1.78 (m, 2H, CH_2), 1.76-1.24 (m, 6H, CH_2).

5.3.5. 4-Methyl-4'-(10-bromodecyl)biphenyl (12)

Ausbeute: 2.94 g (7.67 mmol, 53%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.50-7.43 (m, 4H, Ar-**H**), 7.24-7.19 (m, 4H, Ar-**H**), 3.39 (t, 2H, $^3J=6.8$ Hz, CH_2Br), 2.62 (t, 2H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.93-1.78 (m, 2H, CH_2), 1.71-1.25 (m, 14H, CH_2).

5.3.6. 4-Methyl-4'-(11-bromoundecyl)biphenyl (13)

Bei der Synthese von 4-Methyl-4'-(11-bromoundecyl)biphenyl wurden anstatt 4 Äquivalenten 1,11-Dibromundecan nur 2 Äquivalente benutzt. Dies führte zur Bildung eines erheblichen Anteils des zweifach substituierten Alkans.

Ausbeute: 1.95 g (4.86 mmol, 34 %)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.54-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.28-7.23 (m, 4H, Ar-H), 3.39 (t, 2H, $^3J=6.8$ Hz, CH_2Br), 2.62 (t, 2H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.93-1.78 (m, 2H, CH_2), 1.73-1.24 (m, 16H, CH_2).

5.4. Organoselenocyanate



Das Brom- ω -(4'-methylbiphenyl)alkan (4 mmol) wurde in 20 ml DMF gelöst. Ein Äquivalent KSeCN wurde zugefügt und die Lösung für 16 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt und H_2O (75 ml) wurde hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit MC (2 x 100 ml) extrahiert, wobei auf innige Vermischung mit Luft geachtet wurde. Die vereinigten organischen Extrakte wurden dann einmal mit H_2O (75 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, MC (10% bis 100%)/PE) aufgereinigt. Eine anschließende Umkristallisation aus Hexan führte zum analysenreinen Produkt, einem schmutzig weißen Feststoff.

5.4.1. Hexadecylselenocyanat (1)

Ausbeute: 83%

Schmelzpunkt: 31 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3.05 (t, 2H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 1.90 (quint., 2H, $^3J=7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Se}$), 1.47-1.40 (m, 2H, CH_2), 1.38-1.19 (m, 24H, CH_2), 0.88 (t, 3H, $^3J=6.9$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 101.63 (SeCN), 34.08, 32.86, 31.95, 30.84, 29.94, 29.70, 29.69, 29.62, 29.54, 29.47, 29.41, 29.14, 28.87, 28.80, 28.20.

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 206.2

Analyse berechnet: C, 61.80; H, 10.07; N, 4.24. gefunden: C, 62.19; H, 10.24; N 3.98%.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2914, 2848, 2149, 1471, 1182, 1065, 717, 512 cm^{-1} .

5.4.2. 4-Methyl-4'-selenocyanatomethylbiphenyl (17)

Ausbeute: 75%

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.60-7.23 (m, 8H, Ar-H), 4.35 (s, 2H, Ar- CH_2Se), 2.40 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.53, 137.54, 137.24, 133.91 (Ar-C), 129.56, 129.39, 127.57, 126.87(Ar-C-H), 101.97 (SeCN), 32.69 (CH_2), 21.11 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 281.8

Analyse berechnet: C, 62.94; H, 4.58; N, 4.89. gefunden: C, 62.86; H, 4.69; N 4.67 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3028, 2916, 1906, 1500, 1189, 810, 589 cm^{-1} .

5.4.3. 4-Methyl-4'-(2-selenocyanatoethyl)biphenyl (18)

Ausbeute: 91%

Schmelzpunkt: 77 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.58-7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.30-7.26 (m, 4H, Ar-H), 3.33-3.22 (m, 4H, CH_2), 2.42 (s, 3H, CH_3 -Ar).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 140.04, 137.60, 137.14, 129.48, 128.88, 127.28 (Ar-C), 101.43 (SeCN), 36.48, 30.28 (CH_2), 21.04 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 211.7

Analyse berechnet: C, 64.00; H, 5.04; N, 4.66. gefunden: C, 65.05; H, 5.20; N 4.33 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3024, 2919, 2858, 2151, 1499, 1196, 1138, 805, 792, 511, 492 cm^{-1} .

5.4.4. 4-Methyl-4'-(3-selenocyanatopropyl)biphenyl (19)

Ausbeute: 80%

Schmelzpunkt: 64-65 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.54-7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.27-7.22 (m, 4H, Ar-H), 3.04 (t, 2H, $^3J=7.3$ Hz, CH_2Se), 2.82 (t, 2H, $^3J=7.3$ Hz, CH_2 -Ar), 2.39 (s, 3H, CH_3 -Ar), 2.32-2.22 (m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 139.99, 138.75, 138.01, 136.70 (Ar-C), 129.37, 128.81, 126.86, 126.73(Ar-C-H), 34.94, 32.26, 29.11 (CH_2), 21.04 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 206.8

Analyse berechnet: C, 64.97; H, 5.45; N, 4.46. gefunden: C, 65.12; H, 5.72; N 4.41 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3025, 2919, 2852, 2148, 1906, 1498, 1234, 1005, 806, 790, 511, 494 cm^{-1} .

5.4.5. 4-Methyl-4'-(4-selenocyanatobutyl)biphenyl (20)

Ausbeute: 87%

Schmelzpunkt: 55 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.52-7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.25-7.18 (m, 4H, Ar-H), 3.00 (t, 2H, $^3J=7.3$ Hz, CH_2Se), 2.67 (t, 2H, $^3J=7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.98-1.88 (m, 2H, CH_2), 1.81-1.71 (m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 140.31, 138.98, 138.10, 136.93 (Ar-C), 129.82, 128.58, 127.28, 126.88(Ar-C-H); 101.71 (SeCN), 34.77, 30.86, 30.49, 29.48 (CH_2), 21.20 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 207.9

Analyse berechnet: C, 65.85; H, 5.83; N, 4.27. gefunden: C, 66.14; H, 6.05; N 4.25 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3022, 2928, 2853, 2152, 1497, 1194, 808, 497 cm^{-1} .

5.4.6. 4-Methyl-4'-(5-selenocyanatopentyl)biphenyl (21)

Ausbeute: 77%

Schmelzpunkt: 61-62 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.52-7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.26-7.21 (m, 4H, Ar-H), 3.04 (t, 2H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.66 (t, 2H, $^3J=7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.99-1.89 (m, 2H, CH_2), 1.74-1.65 (m, 2H, CH_2), 1.57-1.45 (m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 140.78, 138.70, 138.09, 136.75 (Ar-C), 129.41, 128.72, 126.87, 126.77(Ar-C-H); 101.54 (SeCN), 35.19, 30.71, 30.58, 29.42, 28.67 (CH_2), 21.07 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 208.1

Analyse berechnet: C, 66.66; H, 6.18; N, 4.09. gefunden: C, 66.79; H, 6.16; N 3.96 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3023, 2924, 2858, 2150, 1498, 1193, 814, 785, 720, 497 cm^{-1} .

5.4.7. 4-Methyl-4'-(6-selenocyanatohexyl)biphenyl (22)

Ausbeute: 69%

Schmelzpunkt: 73-74 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.52-7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.26-7.20 (m, 4H, Ar-H), 3.03 (t, 2H, $^3J=7.3$ Hz, CH_2Se), 2.64 (t, 2H, $^3J=7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.95-1.86 (m, 2H, CH_2), 1.72-1.62 (m, 2H, CH_2), 1.52-1.35 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 140.48, 137.91, 137.46, 136.03 (Ar-C), 128.00, 128.05, 126.14, 126.10 (Ar-C-H), 100.88 (SeCN), 34.66, 30.44, 30.03, 28.60, 28.27, 27.74 (CH_2), 20.38 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 207.2

Analyse berechnet: C, 67.41; H, 6.51; N, 3.93. gefunden: C, 67.79; H, 6.63; N 3.91 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3026, 2923, 2845, 2153, 1499, 1462, 1181, 801, 7296, 514, 481 cm^{-1} .

5.4.8. 4-Methyl-4'-(10-selenocyanatodecyl)biphenyl (23)

Ausbeute: 89%

Schmelzpunkt: 63-64 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.51-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.23-7.20 (m, 4H, Ar-H), 2.98 (t, 2H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.62 (t, 2H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.89-1.79 (m, 2H, CH_2), 1.67-1.59 (m, 2H, CH_2), 1.42-1.23 (m, 12H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.58, 138.23, 138.06, 136.49 (Ar-C), 129.29, 128.64, 126.61, 126.58 (Ar-C-H); 101.54 (SeCN), 35.46, 33.97, 32.66, 31.37, 30.69, 29.52, 29.36, 29.23, 28.96, 28.00 (CH_2), 20.97 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 206.7

Analyse berechnet: C, 69.89; H, 7.58; N, 3.40. gefunden: C, 69.87; H, 7.49; N 3.38 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3026, 2921, 2848, 2156, 1499, 1466, 1178, 800, 514, 485 cm^{-1} .

5.4.9. 4-Methyl-4'-(11-selenocyanatoundecyl)biphenyl (24)

Ausbeute: 52%

Schmelzpunkt: 41 °C

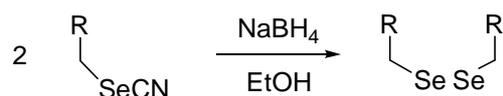
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.50-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.24-7.20 (m, 4H, Ar-H), 2.97 (t, 2H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.62 (t, 2H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.87-1.78 (m, 2H, CH_2), 1.69-1.59 (m, 2H, CH_2), 1.43-1.24 (m, 14H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.64, 138.29, 138.12, 136.62 (Ar-C), 129.31, 128.72, 126.65, 126.60 (Ar-C-H), 101.84 (SeCN), 35.48, 33.52, 32.93, 31.27, 30.51, 29.42, 29.39, 29.32, 29.26, 29.11, 28.87 (CH_2), 21.05 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 206.9

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3026, 2915, 2847, 2157, 1721, 1500, 1468, 1204, 1183, 806, 789, 719, 514 cm^{-1} .

5.5. Diorganodiselenide



Das Organoselenocyanat (3 mmol) wurde in warmen Ethanol (40 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde portionsweise NaBH_4 (0.12 g, 3.1 mmol) zugegeben. Während der Zugabe färbte sich die Lösung gelb und ein gelber Niederschlag fiel aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von H_2O (100 ml) wurde die wässrige

Phase mit MC (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (75 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, MC (10% bis 100%)/PE) aufgereinigt. Eine anschließende Umkristallisation aus Hexan führte zum analysenreinen Produkt, einem gelben Feststoff.

5.5.1. Bis(hexadecyl)diselenid (2)

Ausbeute: 74%

Schmelzpunkt: 52 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2.91 (t, 4H, ³J=7.4 Hz, CH₂Se), 1.72 (quint., 4H, ³J=7.4 Hz, CH₂-CH₂Se), 1.43-1.34 (m, 4H, CH₂), 1.34-1.12 (m, 48H, CH₂), 0.88 (t, 6H, ³J=6.9 Hz, CH₃).

⁷⁷Se NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 305.4

Analyse berechnet: C, 63.13; H, 10.93. gefunden: C, 63.19; H, 10.98%.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2954, 2917, 2148, 1472, 1462, 1169, 730, 719 cm⁻¹.

5.5.2. Bis(4'-methylbiphenylmethyl)diselenid (25)

Ausbeute: 73%

Schmelzpunkt: 137-140 °C

¹H NMR (CDCl₃): 7.53-7.45 (m, 8 H), 7.29-7.22 (m, 8H), 3.91 (s, 4H, CH₂), 2.38 (s, 6H; CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 139.90, 137.77, 137.65, 137.07 (Ar-C), 129.48, 129.38, 126.92, 126.78 (Ar-C-H), 32.39 (CH₂), 21.08 (CH₃).

⁷⁷Se NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 401.8

Analyse berechnet: C, 64.62; H, 5.04. gefunden: C, 64.99; H, 5.35 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3027, 2914, 2857, 1909, 1498, 1397, 807, 479 cm⁻¹.

5.5.3. Bis(2-(4'-methylbiphenyl-4-yl)ethyl)diselenid (26)

Ausbeute: 30%

Schmelzpunkt: 129-130 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.53-7.48 (m, 8H, Ar-H), 7.28-7.24 (m, 8H, Ar-H), 3.20 (t, 4H, ³J=7.4 Hz, CH₂Br), 3.10 (t, 4H, ³J=7.6 Hz, CH₂-Ar), 2.41 (s, 6H, CH₃-Ar).

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 139.48, 139.19, 137.94, 136.86 (Ar-C), 129.43, 128.85, 127.01 (Ar-C-H), 37.11, 30.67 (CH₂), 21.09 (CH₃).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 316.7

Analyse berechnet: C, 65.69; H, 5.51 gefunden: C, 65.59; H, 5.80 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3024, 2917, 2859, 1905, 1500, 1177, 1135, 803, 491 cm^{-1} .

5.5.4. Bis(3-(4'-methylbiphenyl-4-yl)propyl)diselenid (27)

Ausbeute: 92%

Schmelzpunkt: 115 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.54-7.41 (m, 8H, Ar-H), 7.28-7.18 (m, 8H, Ar-H), 2.94 (t, 4H, $^3J=7.3$ Hz, CH_2Se), 2.75 (t, 4H, $^3J=7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.39 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.20-2.00 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 139.99, 138.75, 138.01, 136.70 (Ar-C), 129.37, 128.81, 126.86, 126.73 (Ar-C-H), 34.94, 32.26, 29.11 (CH_2), 21.04 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 301.6

Analyse berechnet: C, 66.66; H, 5.94 gefunden: C, 66.97; H, 6.14 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3022, 2916, 2846, 1908, 1499, 1224, 1005, 809, 504 cm^{-1} .

5.5.5. Bis(4-(4'-methylbiphenyl-4-yl)butyl)diselenid (28)

Ausbeute: 64%

Schmelzpunkt: 121-122 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.51-7.45 (m, 8H, Ar-H), 7.24-7.20 (m, 8H, Ar-H), 2.92 (t, 4H, $^3J=7.1$ Hz, CH_2Se), 2.66 (t, 4H, $^3J=7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.84-1.70 (m, 8H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 140.93, 138.63, 138.14, 136.71 (Ar-C), 129.42, 128.76, 126.84, 126.78 (Ar-C-H), 34.98, 31.17, 30.54, 29.94 (CH_2); 21.08 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 306.2

Analyse berechnet: C, 67.54; H, 6.34 gefunden: C, 67.66; H, 6.45 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3023, 2920, 2852, 1909, 1499, 808, 506 cm^{-1} .

5.5.6. Bis(5-(4'-methylbiphenyl-4-yl)pentyl)diselenid (29)

Ausbeute: 78%

Schmelzpunkt: 101 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.52-7.44 (m, 8H, Ar-H), 7.26-7.21 (m, 8H, Ar-H), 2.90 (t, 4H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.64 (t, 4H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.34 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.83-1.61 (m, 8H, CH_2), 1.52-1.41 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.27, 138.54, 138.17, 136.67 (Ar-C), 129.41, 128.73, 126.80, 126.77 (Ar-C-H), 35.39, 30.96, 30.85, 29.97, 29.17 (CH_2), 21.08 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 306.3

Analyse berechnet: C, 68.35; H, 6.69 gefunden: C, 68.41; H, 6.82 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3023, 2920, 2850, 1909, 1499, 1005, 810, 506 cm^{-1} .

5.5.7. Bis(6-(4'-methylbiphenyl-4-yl)hexyl)diselenid (30)

Ausbeute: 99%

Schmelzpunkt: 80-81 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.50-7.46 (m, 8H, Ar-H), 7.23-7.21 (m, 8H, Ar-H), 2.90 (t, 4H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.63 (t, 4H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.78-1.60 (m, 8H, CH_2), 1.47-1.34 (m, 8H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.45, 138.47, 138.19, 136.64 (Ar-C), 129.39, 128.72, 126.77 (Ar-C-H), 35.46, 31.31, 30.85, 30.1, 29.33, 28.78 (CH_2), 21.07 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 305.4

Analyse berechnet: C, 69.08; H, 7.02 gefunden: C, 69.02; H, 7.04 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3027, 2919, 2848, 1905, 1500, 1463, 1171, 801, 495 cm^{-1} .

5.5.8. Bis(10-(4'-methylbiphenyl-4-yl)decyl)diselenid (31)

Ausbeute: 73%

Schmelzpunkt: 93-94 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.50-7.45 (m, 8H, Ar-H), 7.24-7.21 (m, 8H, Ar-H), 3.00 (t, 4H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.63 (t, 4H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.91-1.82 (m, 4H, CH_2), 1.67-1.60 (m, 4H, CH_2), 1.44-1.24 (m, 24H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.64, 138.35, 138.16, 136.60 (Ar-C), 129.36, 128.71, 126.72, 126.69 (Ar-C-H), 35.52, 31.43, 30.75, 29.59, 29.38, 29.36, 29.29, 29.25, 29.04, 28.76 (CH_2), 21.04 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 305.1

Analyse berechnet: C, 71.48; H, 8.09 gefunden: C, 70.60; H, 8.15 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3028, 2915, 2847, 1907, 1500, 1469, 1171, 801, 718, 503, 484 cm^{-1} .

5.5.9. Bis(11-(4'-methylbiphenyl-4-yl)undecyl)diselenid (32)

Ausbeute: 87%

Schmelzpunkt: 89-90 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.50-7.46 (m, 8H, Ar-H), 7.24-7.21 (m, 8H, Ar-H), 2.90 (t, 4H, $^3J=7.4$ Hz, CH_2Se), 2.62 (t, 4H, $^3J=7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 2.38 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 1.75-1.58 (m, 8H, CH_2), 1.41-1.28 (m, 28H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 141.70, 138.40, 138.23, 136.61 (Ar-C), 129.38, 128.72, 126.77, 126.74 (Ar-C-H), 35.58, 31.51, 30.95, 30.22, 29.51, 29.49 (m), 29.35, 29.11 (CH_2), 21.07 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 305.2

Analyse berechnet: C, 71.98; H, 8.31 gefunden: C, 70.81; H, 8.39 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3029, 2917, 2848, 1500, 1135, 807, 787, 715, 487 cm^{-1} .

5.5.10. Bis(4'-methylbiphenyl)diselenid (7)

Zu einer Lösung von (4-Methylbiphenyl)magnesiumbromid (4.05 mmol) in THF (35 ml) wurde schwarzes Selenpulver (0.32 g, 4.1 mmol) gegeben. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit 1 N HCl (20 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit MC (2 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H_2O (2 x 30 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, MC (5% bis 100%)/PE) aufgereinigt. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.55 g (1.1 mmol, 55%)

Schmelzpunkt: 177 °C

^1H NMR (CDCl_3): 7.71-7.44 (m, 8 H), 7.25-7.22 (m, 8H), 2.39 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 140.81, 137.41, 137.32, 132.24, 129.54, 127.66, 126.83 (Ar-C), 21.12 (CH_3).

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 465.5

Analyse berechnet: C, 63.42; H, 4.50 gefunden: C, 63.77; H, 4.78 %.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3023, 2918, 2856, 2729, 1904, 1481, 1389, 1002, 801, 483 cm^{-1} .

5.6. Alkylselenoacetate

5.6.1. Darstellung von Pentaphenylcyclopentaphosphan⁹⁹

Zu mit Iod aktiviertem Magnesium (1.22 g, 50 mmol) wurde eine Lösung von frisch destilliertem (105 °C, 20 mbar) Dichlorphenylphosphan (8.5 g, 50 mmol) in Toluol (50 ml) getropft. Nach 24 h Rühren bei RT hatte sich das Magnesium vollständig umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde hydrolysiert (60 ml H_2O , N_2 -gesättigt). Die organische Phase

wurde mit einer Spritze abgetrennt, das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde aus THF (50 ml) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.42 g (6.7 mmol, 67 %) farbloser Feststoff

^{31}P NMR (CDCl_3): komplexe, überlagerte Multipletts insbesondere im Bereich von $\delta = 119 - 125$ ppm, verursacht durch ein Gemisch von P_3^- , P_4^- , P_5^- und P_6^- -Ringen²⁰⁸

5.6.2. Darstellung von Woollins-Reagenz

Pentaphenylcyclopentaphosphan (0.54 g, 1.0 mmol), Selen (0.80 g, 10 mmol) und Toluol (6 ml) wurden 6 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf RT fiel das Woollins-Reagenz als roter Feststoff aus, der ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wurde.

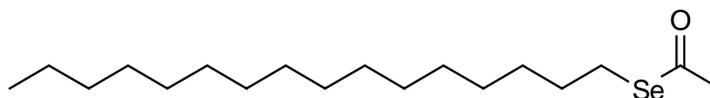
5.6.3. Darstellung von Selenoessigsäure

Zu dem entstandenen Woollins Reagenz wurden 0.54 g Essigsäure (9.0 mmol) gegeben und das Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung mit Elektrophilen umgesetzt.

5.6.4. Umsetzung mit Selenoessigsäure

Die frisch bereitete Lösung von Selenoessigsäure (5.6.3) wurde auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung der entsprechenden Bromverbindung (4 mmol) in DMF (2-10 ml) und N-Ethyl-diisopropylamin (1.16 g, 8.9 mmol) gegeben. Die Kühlung wurde entfernt und nach Erreichen von RT wurde die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Bei Bedarf wurde 2 h auf 80 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte eine zweifache säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, MC (1% bis 100%)/PE).

5.6.5. 1-Hexadecanselenoacetat (3)



Ausbeute: 0.60 g (1.73 mmol, 43%)

Schmelzpunkt: 30 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.90 (t, 2H, $^3J=7.4$ Hz, Se- CH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3), 1.25 (m, 28H, CH_2), 0.88 (t, 3H, $^3J=7.0$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 198.15, 34.85, 31.92, 30.44, 29.94, 29.69, 29.66, 29.63, 29.58, 29.49, 29.36, 29.09, 26.04, 22.69, 14.12.

^{77}Se -NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 533.0

Analyse berechnet: C, 62.22; H, 10.44 gefunden: C, 61.78; H, 10.26%.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3376, 2954, 2919, 1709, 1470, 1423, 1349, 1112, 952, 590 cm^{-1} .

5.6.6. 1,10-Decandiselenoacetat (33)

Ausbeute: 0.51 g (1,34 mmol) ockerfarbener Feststoff

Schmelzpunkt: 46 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.86 (t, 4H, $^3J=7.4$ Hz, Se- CH_2), 2.36 (s, 6H, CH_3), 1.62 (quint., 4H, $^3J=7.3$ Hz, Se- CH_2 - CH_2), 1.22 (m, 12H, - CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 197.84, 34.74, 30.33, 29.81, 29.32, 28.95, 25.89.

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 555.7

Analyse berechnet: C, 43.76; H, 6.82 gefunden: C, 43.94; H, 6.79.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3374, 2978, 2919, 1708, 1467, 1421, 1348, 1108, 948, 587.

5.6.7. 1,11-Undecandiselenoacetat (34)

Ausbeute: 0.65 g (1.62 mmol) gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 36 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.85 (t, 4H, $^3J=7.3$ Hz, Se- CH_2), 2.36 (s, 6H, CH_3), 1.62 (quint., 4H, $^3J=7.3$ Hz, $^3J=7.5$ Hz, Se- CH_2 - CH_2), 1.22 (m, 14H, - CH_2).

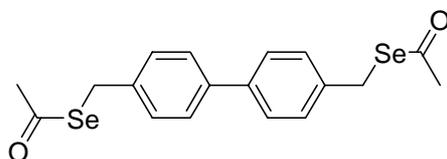
^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 197.91, 34.75, 31.90, 30.43, 29.64, 29.92–28.99 (m), 25.98, 22.67.

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 554.5

Analyse berechnet: C, 45.23; H, 7.09 gefunden: C, 43.80; H, 6.67.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3386, 2964, 2895, 1708, 1460, 1408, 1350, 1105, 963, 580.

5.6.8. 4,4'-Di(selenoacetylmethyl)biphenyl (35)



Ausbeute: 0.85 g (2.0 mmol) gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 105 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.66 (d, 4H, $^3J=8.4$ Hz), 7.38 (d, 4H, $^3J=8.3$ Hz, Ar-H), 4.19 (s, 4H, Se- CH_2 -Ar), 2.44 (s, 6H, - CH_3).

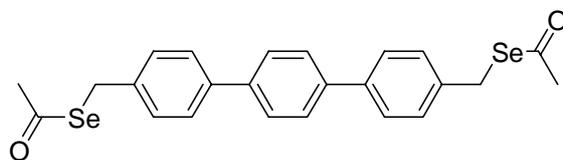
^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 197.37, 139.34, 138.24, 129.23, 127.40, 34.45, 28.89.

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 634.8

Analyse berechnet: C, 50.96; H, 4.28 gefunden: C, 47.40; H, 4.18.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3386, 3031, 1907, 1708, 1469, 1396, 1348, 1113, 946, 586.

5.6.9. 4,4''-Di(selenoacetylmethyl)-[1, 1',4',1''']terphenyl (36)



Ausbeute: 0.65 g (1.3 mmol) gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 203 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.63 (s, 4H, Ar-H), 7.56–7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.38–7.35 (m, 4H, Ar-H), 4.21 (s, 4H, Se- CH_2 -Ar), 2.45 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 197.34, 139.57, 139.31, 138.37, 129.32, 127.32, 127.18, 34.49, 28.94.

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 645.5

Analyse berechnet: C, 57.61; H, 4.43 gefunden: C, 50.88; H, 4.24.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3435, 3079, 1920, 1706, 1489, 1393, 1350, 1102, 960, 810.

5.7. Tellurverbindungen

5.7.1. Kaliumtellurit, K_2TeO_3 ²⁰⁹

Der für die NMR-Spektroskopie benötigte Standard K_2TeO_3 wurde durch Neutralisation der tellurigen Säure, die aus Tellurpulver und einem Überschuss *conc.* HNO_3 hergestellt wird, mit Kaliumhydroxid (2 Äquivalente) dargestellt. Die Lösung wurde eingedampft und im Vakuum getrocknet.

^{125}Te -NMR (D_2O): δ = 1734 ppm.

5.7.2. Thioharnstoffdioxid²¹⁰

Zu einer auf 8 °C gekühlten Mischung von H_2O (600 ml) und Wasserstoffperoxid (30 %ig, 117.5 g, ca. 1.04 mol) wurde Thioharnstoff (38.05 g, 0.352 mmol) portionsweise innerhalb von 80 min gegeben. Nach 1 h Rühren unter Kühlung wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen (H_2O , 50 ml, MeOH, 140 ml) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23.5 g (0.217 mmol, 62 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 130 °C (Literatur: 123 °C)

5.7.3. Natriumtellurid, $\text{Na}_2\text{Te}^{125}$

Eine Mischung aus Natrium (2.25 g, 97.9 mmol), Tellurpulver (6.24 g, 48.9 mmol) und Naphthalin (50 mg) in DME (150 ml) wurden bei RT gerührt, bis eine tiefgrüne Färbung auftrat, wobei ein farbloser Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit DME (50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.40 g (42.6 mmol, 87 %) farbloser Feststoff, der bei geringstem Luftkontakt elementares Tellur freisetzt.

5.7.4. Bis(hexadecyl)ditellurid, 1. Methode (38)

Gepulvertes Tellur (0.84 g, 6.6 mmol) wurde mit Natriumstückchen (0.15 g, 6.5 mmol) in Ethylendiamin (35 mL) 27 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde 1-Bromhexadecan (2.0 g, 6.6 mmol) hinzugegeben und für weitere 17 h unter Rückfluss erhitzt. Bei RT wurde die Reaktion mit H_2O (40 ml) abgebrochen, und die wässrige Phase wurde mit PE (2 x 40 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H_2O (40 ml) gewaschen und das Lösungsmittel wurde entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, PE).

Ausbeute: 1.3 g (1.8 mmol, 28 %)

R_f -Wert (PE, Siliziumdioxid, Detektion: UV) = 0.55

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3.09 (t, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, CH_2Te), 1.75-1.68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Te}$), 1.38-1.22 (m, 52H, CH_2), 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, CH_3).

^{125}Te NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 112.1 \Rightarrow Verunreinigung: 30-40 % : 228.9 ppm Monotellurid

5.7.5. Bis(hexadecyl)ditellurid, 2. Methode

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler wurde DMSO (0.5 mL), THF (0.8 mL), CTAB (ca. 5 mg) und Tellur (0.13 g, 1.0 mmol) auf 80 °C erhitzt und unter Rühren mit Thioharnstoffdioxid (0.10 g, 0.92 mmol) und NaOH (0.12 g, 3.0 mmol), gelöst in 0.8 mL sauerstofffreiem Wasser, versetzt. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluß und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1-Bromhexadecan (0.61 ml, 2.0 mmol) zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch über Kieselgel filtriert und alle Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus PE/Methanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0.10 g (0.14 mmol, 14 %) rötlicher Feststoff

Schmelzpunkt: 61 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3.09 (t, 4H, $^3J=7.6$ Hz, CH_2Te), 1.75-1.65 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Te}$), 1.32-1.19 (m, 56H, CH_2), 0.88 (t, 6H, $^3J=6.8$ Hz, CH_3).

^{125}Te NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 112.4

5.7.6. Bis(hexadecyl)ditellurid, 3. Methode

Zu einer Lösung von Na_2Te (1.45 g, 8.37 mmol) in DMF (50 ml) wurde Hexadecylbromid (2.40 ml, 2.40 g, 7.85 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann bei 50 °C für 16 h gerührt, wobei eine Farbänderung von farblos nach pink auftrat. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von MC (40 ml) wurde langsam Brom (1.21 ml, 3.78 g, 23.6 mmol) zugetropft. Nach 1h Rühren bei RT entstand eine gelbe Suspension. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erst durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/MC, 9:1) und dann durch Umkristallisation aus PE/Methanol (1:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.85 g (4.81 mmol, 61 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 48 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 3.54 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{TeBr}_3$), 2.09 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{TeBr}_3$), 1.20 (m, 26H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{TeBr}_3$), 0.81 (m, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 31.90, 30.99, 29.68-29.6 (m), 29.56, 29.47, 29.34, 29.28, 28.90, 25.68, 22.67.

^{125}Te NMR (CDCl_3): Löslichkeit zu gering

Hexadecyltellurtribromid (0.71 g, 1.2 mmol) wurde in H_2O /Methanol (1:1, 30 ml) suspendiert und mit Hexan (20 ml) versetzt. Dann wurde Na_2SO_3 -Lösung (300 mg, 2.90 mmol Na_2SO_3 in 20 ml H_2O) langsam zugetropft. Nach 10 min Rühren bei RT wurde die wässrige Phase mit Hexan (3 x 10 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde im Vakuum entfernt und das Produkt erhalten.

Ausbeute: 0.49 g (0.69 mmol, 57 %) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt : 105 °C

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.61 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{-Te-Te-CH}_2-$), 1.72 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Te-Te-CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.24 (m, 52H, $\text{CH}_3\text{-C}_{13}\text{H}_{26}\text{-(CH}_2)_2\text{-Te-Te- (CH}_2)_2\text{-C}_{13}\text{H}_{26}\text{-CH}_3$), 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H, $2 \times -\text{CH}_3$).

5.7.7. Versuchte Darstellung von 1-Tellurocyanatohexadecan

Eine Mischung aus KCN (0.27 g, 4.1 mmol) und Tellur (0.40 g, 3.1 mmol) in DMF (25 ml) wurde erst 90 min bei RT und anschließend 30 min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde 1-Bromhexadecan (0.805 ml, 2.63 mmol) hinzugegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H₂O (120 ml) und MC (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit MC (40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H₂O (50 ml) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum schloss sich eine säulenchromatographische Aufarbeitung an (Alox, THF (5% bis 10%)/PE). Es konnte kein Produkt erhalten werden sondern nur ein Gemisch aus Bis(hexadecyl)tellurid und –ditellurid.

R_f-Wert (PE:THF = 9:1, Alox, Detektion: UV) = 0.5.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2.62 (t, 2H, ³J=7.6 Hz, Te-CH₂), 1.75-1.68 (m, 4H, CH₂), 1.35-1.25 (m, 52H, CH₂), 0.88 (t, 3H, ³J=6.8 Hz, CH₃).

¹²⁵Te NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 229.3 Monotellurid und δ = 112.4 ppm Ditellurid.

Das Verhältnis war Monotellurid 1 : 2.5 Ditellurid.

5.7.8. Bis(4'-methylbiphenyl)ditellurid (40)

Zu frisch hergestelltem (4-Methylbiphenyl)magnesiumbromid (4.1 mmol) wurde gepulvertes Tellur (0.51 g, 4.0 mmol) gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Salzsäure (1 N, 42 ml) hydrolysiert und die wässrige Phase wurde mit MC (3 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (2 x 30 ml) gewaschen und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, MC (5 % bis 100 %)/PE), erfolgte eine Umkristallisation aus Methylcyclohexan/PE (1:1).

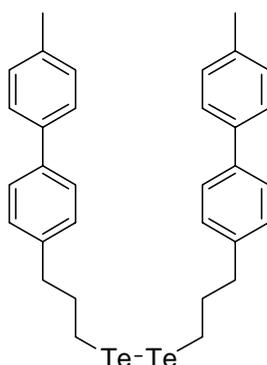
Ausbeute: 0.17 g (0.29 mmol, 15%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 181 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.89-7.86 (m, 4H, Ar-H), 7.48-7.40 (m, 8H, Ar-H), 7.26-7.24 (m, 4H, Ar-H), 2.41 (s, 3H, CH₃-Ar).

¹²⁵Te NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 420.10

5.7.9. Bis(3-(4'-methylbiphenyl-4-yl)propyl)ditellurid (39)



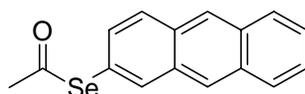
Eine Lösung von Na_2Te (0.50 g, 2.7 mmol) und 4-Methyl-4'-(3-bromopropyl)biphenyl (0.30 g, 1.0 mmol) in DMF (10 ml) wurde für 24 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in MC aufgenommen und es wurde über Celite filtriert.

Ausbeute: 0.29 g (0.41 mmol, 82%) farbloser Feststoff

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.56-7.41 (m, 8H, Ar-H); 7.26-7.17 (m, 8H, Ar-H), 2.80-2.77 (m, 8H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Te}$), 2.40 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.09 (quint., 4H, $^3J=7.4$ Hz Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Te}$).

5.8. Acenchemie

5.8.1. 2-Selenoacetylanthracen (53)



2-Bromanthracen (1.13 g, 4.39 mmol) wurde in THF (80 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt, wobei ein Teil des 2-Bromanthracens ausfiel. Zu dieser Suspension wurde *tert.*-Butyllithium (5.9 ml, 8.9 mmol) zugetropft. Die Mischung wurde bis zum Erreichen von 0 °C gerührt und abermals auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde schwarzes Selen (0.35 g, 4.4 mmol) zugegeben und bis zum Erreichen von RT gerührt. Nach Abkühlen auf -78 °C wurde Acetylchlorid (0.35 g, 4.5 mmol) zugegeben. Nach Aufwärmen auf RT wurde die gelbe Lösung 1 h gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml Wasser hydrolysiert und anschließend mit MC (2 x 150 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Wasser (200 ml) gewaschen und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das erhaltene, hellgelbe Rohprodukt (1.69 g) wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, MC (5% bis 100%)/PE, dann Kieselgel, EE (5% bis 100%)/PE) gereinigt und aus Toluol umkristallisiert. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.40 g (1.3 mmol, 30%)

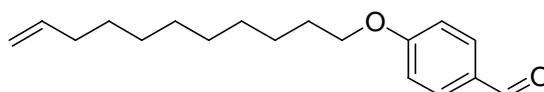
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.42 (d, 2 H, $^3J=12.0$ Hz), 8.22 (m, 1 H), 8.03-7.97 (m, 3H), 7.52 (dd, 1H, $J=1.6\text{Hz}$, $J=8.8\text{Hz}$), 7.51-7.47 (m, 3H), 2.53 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 197.02, 135.86, 132.23, 131.89, 131.76, 131.30, 130.80, 129.01, 128.25, 128.15, 126.49, 126.32, 125.87, 125.74, 123.74, 34.17.

^{77}Se NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 487

Analyse berechnet: C, 64.22; H, 4.04 gefunden: C, 64.39; H, 4.10 %.

5.8.2. 4-(Undec-10-enyloxy)benzaldehyd¹⁵⁶ (47)

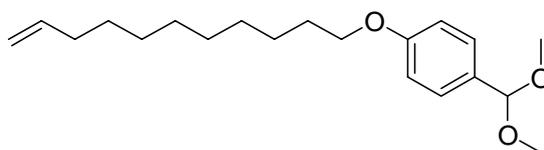


Eine Mischung von 4-Hydroxybenzaldehyd (3.83 g, 31.4 mmol), 11-Bromundecen (7.25 g, 31.4 mmol), Tetrabutylammoniumiodid (1.0 g, 2.7 mmol) und K_2CO_3 (21.15 g, 153 mmol) in Aceton (200 ml) wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das K_2CO_3 abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ((Kieselgel, EE (2% bis 16%)/PE) wurde ein gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 5.11 g (18.6 mmol, 59%)

^1H NMR (200 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 9.88 (s, 1H, ArHCO), 7.86–7.79 (m, 2H), 7.02-6.95 (m, 2H), 5.92-5.71 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHR}$), 5.05-4.89 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHR}$), 4.04 (t, 2H, $^3J=6.5$ Hz, CH_2OAr), 2.11-1.97 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Alk}$), 1.88-1.74 (m, 2H, CH_2), 1.55–1.24 (m, 14 H, CH_2).

5.8.3. 1-(Undec-10-enyloxy)-4-(dimethoxymethyl)benzol (48)



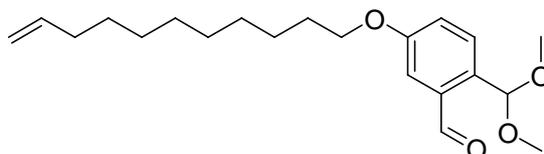
Zu einer Lösung von 4-(Undec-10-enyloxy)benzaldehyd (3.45 g, 12.6 mmol) in Methanol (50 ml) wurden Trimethylorthoformiat (3.5 ml, 3.40 g, 27.8 mmol) und NH_4Cl (0.40 g, 7.5 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei RT für weitere 1.5 h gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet, in MC (75 ml) aufgenommen und mit halbkonzentrierter NaHCO_3 -Lösung (75 ml), die etwas NaOH (0.2 g) enthält, gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit MC (2 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 %iger NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach

Entfernen des Lösungsmittels wurden 3.93 g (12.3 mmol, 97%) des Produktes als gelbes Wachs/Öl rein erhalten.

DC: R_f 0.58 bei PE/EE 9:1

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 7.41–7.31 (m, 2H), 6.93–6.84 (m, 2H), 5.82 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHR}$), 5.35 (s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$), 5.07–4.89 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHR}$), 3.96 (t, 2H, $^3J=6.5$ Hz, CH_2OAr), 3.32 (s, 6H, OCH_3), 2.05 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Alk}$), 1.86–1.69 (m, 2H, CH_2), 1.48–1.21 (m, 14 H, CH_2).

5.8.4. 2-(Dimethoxymethyl)-5-(undec-10-enyloxy)benzaldehyd (49)

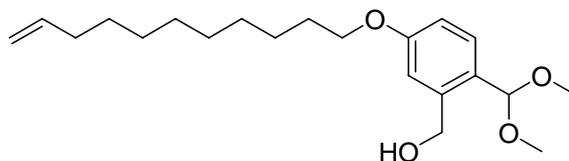


Zu einer Lösung von 1-(Undec-10-enyloxy)-4-(dimethoxymethyl)benzol (2.37 g, 7.40 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 0 °C *tert.*-Butyllithium (7.0 ml, 10.5 mmol) langsam zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und die Lösung nach Erreichen von RT 12 h gerührt. Die Lösung verfärbte sich dabei braun. Anschließend wurde DMF (5 ml) zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung um 2 °C erwärmte. Nach 3 h Rühren bei RT wurde mit konzentrierter NaHCO_3 -Lösung (50 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum getrocknet und ein goldbraunes Öl erhalten. Das Rohprodukt (2.73 g) enthielt neben dem Edukt zu 90% Produkt und wurde ohne weitere Aufarbeitung weiterverarbeitet.

DC: R_f 0.05 bei PE/EE 9:1

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 10.40 (s, 1H, ArCOH), 7.56 (d, 1H, $^3J=8.6$ Hz, $\text{H}_{\text{ar}3}$), 7.43 (d, 1H, $^3J=2.7$, $\text{H}_{\text{ar}6}$), 7.10 (dd, 1H, $^3J=8.6$ Hz, $^4J=2.7$ Hz, $\text{H}_{\text{ar}4}$), 5.92–5.72 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHR}$), 5.05–4.89 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHR}$), 4.01 (t, 2H, $^3J=6.5$ Hz, CH_2OAr), 3.37 (s, 6H, OCH_3), 2.04 (q, 2H, $^3J=6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=}$), 1.79 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Alk}$), 1.49–1.22 (m, 13H).

5.8.5. (2-(Dimethoxymethyl)-5-(undec-10-enyloxy)phenyl)methanol (50)

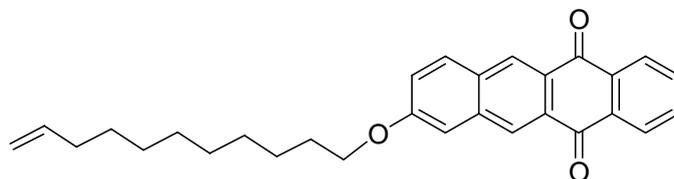


2-(Dimethoxymethyl)-5-(undec-10-enyloxy)benzaldehyd (2.73 g, ca. 7 mmol, Reinheit 90%) wurde in Methanol (50 ml) aufgenommen und portionsweise mit NaBH_4 (1.0 g, 26 mmol)

versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in MC (75 ml) aufgenommen und mit halbkonzentrierter NaHCO₃-Lösung (50 ml) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelbbraunes Öl als Rohprodukt erhalten (2.48 g, ca. 90%), welches nicht weiter aufgereinigt wurde.

¹H NMR (200 MHz, C₆D₆) δ [ppm] = 7.56 (d, 1H, ³J=8.4 Hz, H_{ar}3), 7.11 (d, 1H, ³J=2.6, H_{ar}6), 6.82 (dd, 1H, ³J=8.4 Hz, ⁴J=2.6 Hz, H_{ar}4), 5.91-5.70 (m, 1H, CH₂=CHR), 5.11-4.97 (m, 2H, CH₂=CHR), 3.66 (t, 2H, ³J=6.4 Hz, CH₂OAr), 3.05 (s, 6H, OCH₃), 2.00 (q, 2H, ³J=6.7 Hz, CH₂CH₂CH=), 1.62 (m, 2H, OCH₂CH₂Alk), 1.44-1.17 (m, 13H).

5.8.6. 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen-5,12-dion (51)

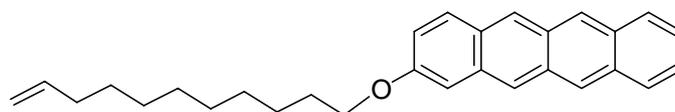


(2-(Dimethoxymethyl)-5-(undec-10-enyloxy)phenyl)methanol (1.68 g, 4.79 mmol) und 1,4-Naphthochinon (0.93 g, 5.86 mmol) wurden in THF (100 ml) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde TFA (4.5 ml) gegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Da sich im Dünnschichtchromatogramm keine Reaktion zeigte, wurde zusätzlich noch Naphthochinon (0.2 g) und TFA (2 ml) zugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktion unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel entfernt. Es wurde ein braunschwarzes Öl erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EE (1% bis 64%)/PE) wurde ein roter Feststoff (1 g) erhalten, der aus Hexan (20 ml) umkristallisiert wurde. Es konnte das Produkt (0.32 g, 0.75 mmol, 16%) als oranger Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 95-96 °C

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.77 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 7.44-8.33 (m, 2H),; 7.99 (d, J=9.5 Hz, 1 H), 7.87-7.76 (m, 2H), 7.37-7.29 (m, 2H), 5.93-5.72 (m, 1H, CH₂=CHR), 5.06-4.88 (m, 2H, CH₂=CHR), 4.14 (t, 2H, ³J=6.5 Hz, CH₂OAr), 2.12-1.80 (m, 4 H), 1.55-1.23 (m, 12H).

5.8.7. 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen (52)



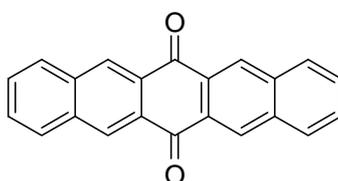
Zu einer Lösung von Aluminiumcyclohexanolat, hergestellt durch Lösen von Aluminium (1.44 g, 53 mmol) in Cyclohexanol (30 ml) nach Aktivierung mit Quecksilberacetat (100 mg), wurde 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen-5,12-dion (0.155 g, 0.36 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde die orange Lösung erst rot-violett, um sich nach 30 min wieder orange zu färben. Nach Abkühlen auf RT wurde halbkonzentrierte HCl (100 ml) und MC (100 ml) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit MC (100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte wurden einmal mit konzentrierter NaHCO₃-Lösung (75 ml) gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, EE/PE 1:6). Nach Umkristallisation aus Hexan (30 ml) wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20 mg (0.05 mmol, 14%)

Schmelzpunkt: 202 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.62 (s, 1H), 8.57 (s, 2H), 8.00-7.96 (m, 2H), 7.89 (d, *J*=9.0 Hz, 1 H), 7.41-7.34 (m, 2H), 7.7.15-7.09 (m, 2H), 5.88-5.76 (m, 1H, CH₂=CHR), 5.04-4.90 (m, 2H, CH₂=CHR), 4.13 (t, 2H, ³*J*=6,5 Hz, CH₂OAr), 2.09-2.01 (m, 2 H), 1.95-1.85 (m, 2 H), 1.45-1.23 (m, 12H).

5.8.8. Pentacenchinon (41)¹⁴²



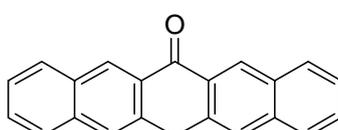
Zu einer Lösung von 1,4-Cyclohexadion (15.0 g, 134 mmol) und Phthaldialdehyd (35.9 g, 268 mmol) in Ethanol (500 ml) wurde wässrige KOH-Lösung (5 %ig, 20 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h auf 50 °C erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus DMF (5 l) umkristallisiert.

Ausbeute: 37.7 g (122 mmol, 91 %) leuchtend gelbe, nadelförmige Kristalle

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.97 (s, 4H), 8.21-8.09 (m, 4H), 7.78-7.68 (m, 4H).

Analyse berechnet: C, 85.70; H, 3.92, gefunden: C, 85.32; H, 4.01 %.

5.8.9. Pentacen-6(13H)-on (42)¹⁴⁵

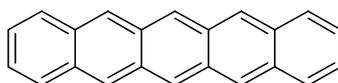


Eine Suspension von Pentacenchinon (4.20 g, 13.6 mmol) in THF (150 ml) wurde mit LiAlH₄ (2.54 g, 66.9 mmol) versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit sauerstofffreier Salzsäure (25 %ig, 60 ml) versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene, violette Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen (3 x 20 ml THF, 2 x 20 ml CHCl₃) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.16 g (7.34 mmol, 54 %) feiner, violetter Feststoff

Analyse berechnet: C, 89.77; H, 4.79 gefunden: C, 92.04; H, 5.27 %.

5.8.10. Pentacen (43)¹⁴⁵



Eine Suspension von Pentacen-6(13H)-on (2.03 g, 6.86 mmol) in THF (140 ml) wurde mit LiAlH₄ (1.92 g, 50.6 mmol) versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen in einem Eisbad wurde zu der grünlichen Reaktionsmischung sauerstofffreie Salzsäure (25 %ig, 50 ml) gegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die untere, wässrige Phase wurde mit einer Spritze entfernt und der entstandene, blaue Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen (2 x 10 ml 25 %ig HCl, 2 x 10 ml H₂O, 2 x 20 ml THF) und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene, hellblaue Pulver (1.62 g) wurde durch eine Gradientensublimation (resublimiert bei ca. 250 °C, 10⁻³ mbar) aufgereinigt. Es wurde ein dunkelvioletter Feststoff (0.53 g, 1.90 mmol, 28 %) erhalten.

Analyse berechnet: C, 94.93; H, 5.07 gefunden: C, 94.75; H, 5.34 %.

5.8.11. Bis(N,N-trimethylsilyl)acetamid (44)¹⁴⁷

Zu einer Lösung von Acetamid (5.76 g, 97.5 mmol) in Triethylamin (75 ml) wurde langsam Trimethylchlorsilan (32.8 ml, 28.2 g, 259 mmol) getropft, wobei sich große Mengen von entstehendem Triethylammoniumchlorid in der gesamten Apparatur verteilten. Die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abfiltriert und mit Triethylamin gewaschen. Das Filtrat wurde im Membranpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 12.86 g (63.2 mmol, 65%) klare Flüssigkeit

Siedepunkt: 68 – 70 °C bei 41 mbar

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 2.03 (s, 3H, CH₃), 0.24 (s, 8H, Si(CH₃)₃), 0.16 (s, 6H, Si(CH₃)₃), 0.07 (s, 4H, Si(CH₃)₃). Rotationsbarriere um C-N-Bindung, teilweise Bis(N,O-trimethylsilyl)acetamid²¹¹

5.8.12. Sulfinylacetamid (45)¹⁴⁸

Bis(N,N-trimethylsilyl)acetamid (12.86 g, 63.2 mmol) wurden auf -60 °C gekühlt. Innerhalb von 30 min wurde Thionylchlorid (4.58 ml, 7.52 g, 63.2 mmol) zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und die Mischung wurde im Membranpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 4.11 g (39.1 mmol, 62%) klare, gelbe Flüssigkeit

Siedepunkt: 54 °C bei 39 mbar

Produkt nur bei tiefen Temperaturen lagerbar, zersetzt sich explosionsartig mit Wasser!

5.8.13. Addition von Sulfinylacetamid an Pentacen¹⁴⁶ (46)

Eine Mischung von Pentacen (134 mg, 0.48 mmol), Methyltrioxorhenium¹⁵¹ (12 mg, 48 µmol), Sulfinylacetamid (0.5 ml, 1.4 mmol) und Chloroform (15 ml) wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, wobei Schwarzfärbung auftrat. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in MC aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Anschließend erfolgte eine zweifache säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, MC (10% bis 100%)/PE). Da das Produkt immer noch nicht rein war, wurde eine Diffusionskristallisation durchgeführt. Dazu wurde es in wenig Chloroform aufgenommen und Pentan wurde über die Gasphase zugeführt. Nach einigen Tagen unter Licht- und Luftausschluss zeigte eine Braunfärbung die Zersetzung des Produktes an, so dass kein Produkt isoliert werden konnte.

5.8.14. Bromo(trimethylphosphan)gold²¹²

Fein pulverisiertes Gold (10 g, 50 mmol) KBr (6 g, 50 mmol) und Brom (10 ml, 31 g, 0.19 mol) wurden in Wasser (100 ml) gegeben. Nach vollständiger Auflösung des Goldes wurden überschüssiges Brom und das Wasser bis fast zur Trockne aus der Reaktionsmischung entfernt. Der entstandene tiefrote Feststoff wurde sofort in Ethanol (70 ml) gelöst. In die Lösung wurde Schwefeldioxid bis zum Farbumschlag von tiefrot nach gelborange eingeleitet. Anschließend wurde Trimethylphosphan in Dibutylether (17 ml) zugetropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehen gelassen und anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert und gewaschen (H₂O, Ethanol, Diethylether). Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet, dann in Chloroform gelöst und mit Diethylether überschichtet, wobei das Produkt innerhalb von 48 h auskristallisierte.

Ausbeute: 14.5 g (41.1 mmol, 82%) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 226 °C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 1.63 (d, ²J_{P,H} = 11.2 Hz, 9 H, [P(CH₃)₃]AuBr).

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3 , H-entk.) δ [ppm] = -5.15 (s, 1 P).

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3 , H-gek.) δ [ppm] = -5.15 (Dezett, $^2J_{\text{P,H}} = 11.2$ Hz).

5.8.15. Methyl(trimethylphosphan)gold²¹²

Bromo(trimethylphosphan)gold (3.1 g, 8.7 mmol) wurde in Diethylether (50 ml) suspendiert. Die Lösung wurde auf -10 °C abgekühlt und Methyllithium (5% in Diethylether, 6.6 ml, 11 mmol) wurde langsam zugetropft, so dass die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Die Kühlung wurde nach 30 min entfernt und die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von H_2O (15 ml) wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (1 x 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 40 °C im Vakuum sublimiert, wobei die Sublime auf -20 °C gekühlt wurde.

Ausbeute: 1.55 g (5.4 mmol, 62%) farbloser Feststoff, der sich bei Lagerung leicht rötlich färbte (autokatalytischer Zerfall)

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 1.38 (d, 3H, AuCH_3), 0.69 (d, 9H, $^2J_{\text{P,H}} = 8.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$).

^{31}P NMR (400MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 12.36 (Dezett, $^2J_{\text{P,H}} = 8.6$ Hz).

5.8.16. Palladium-Nanopartikel

Palladiumacetat (5.04 g, 22.5 mmol) und Tetraoctylammoniumbromid (3.07 g, 5.61 mmol) wurden in THF/Toluol (5:1, 200 ml) bei 30 °C suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Ethanol (25 ml) gegeben und die Mischung wurde bei 70 °C für 18 h gerührt. Anschließend wurde weiteres Ethanol (100 ml) langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde auf RT abgekühlt und 5 h zum Sedimentieren des Produktes stehen gelassen. Der Überstand wurde abdekantiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es wurden 2.36 g schwarzes Pulver gewonnen.

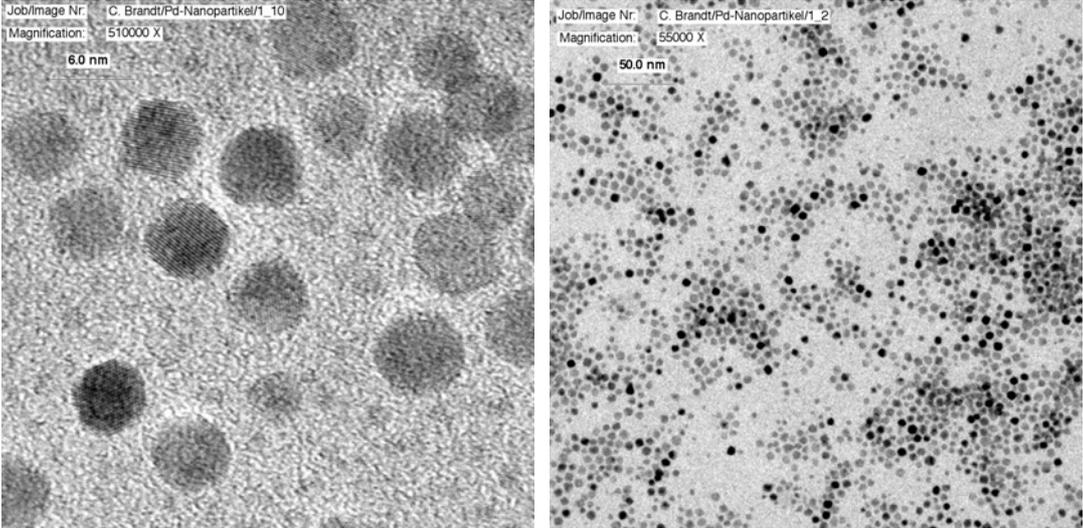


Abbildung 66: Transmissionselektronische Aufnahmen der Palladium-Nanopartikel

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei Themenkomplexe untersucht, die beim Aufbau und bei der Optimierung organischer Feldeffekttransistoren Verwendung finden sollen. Im ersten Teil steht die Grenzschicht zwischen metallischen Elektroden und organischen Materialien im Vordergrund. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Chemie von Feldeffekt-aktiven Molekülen und deren Einbau in diese Grenzschicht. Im Gegensatz dazu behandelt der dritte Teil nicht den Aufbau einer organischen Schicht auf leitfähigen, metallischen Kontakten sondern untersucht den Aufbau von strukturierten, metallischen Schichten auf einer organischen Schicht. Die Kombination dieser Ansätze kann dann zur Herstellung organischer Feldeffekttransistoren auf Basis von Monoschichten ausgenutzt werden, wobei die Transistoren, deren vertikale Struktur die Grenzen der Miniaturisierung auslotet, größtenteils durch Selbstorganisation entstehen.

6.1. Untersuchungen zur Synthese organischer Chalkogenide sowie deren Einsatz in selbstassemblierenden Monoschichten

Selbstassemblierende Monoschichten werden in organischen Feldeffekttransistoren zur Elektroden- und Isolator-modifizierung eingesetzt, wobei sie deren Schaltverhalten positiv beeinflussen. Insbesondere die Ladungsträgerinjektion in die aktive Schicht wird erleichtert. Theoretische Studien zeigen dabei, dass die bisher verwendete Thiolat-Gold-Bindung der Bindung von Selenolat zu Gold unterlegen ist. Es wurden deshalb Untersuchungen zur Bildung und Struktur Selen-basierter Monoschichten angestellt. Erste Versuche ergaben, dass die literaturbekannten Synthesen zu nicht ausreichend reinen Diorganodiseleniden führen. Es wurde deshalb eine Synthese dieser Verbindungen entwickelt, die den hohen Reinheitsansprüchen für den Einsatz in Monoschichten entspricht. Dabei werden die Organoselenocyanate dargestellt, die nach Reduktion mit NaBH_4 reine Diorganodiselenide bilden. Nach Etablierung dieser Synthesemethode wurde eine homologe Reihe von araliphatischen Diseleniden (BPnSe) dargestellt und die aus ihnen aufgebauten Schichten auf Gold und Silber untersucht, um das Zusammenspiel zwischen Ankergruppe und organischem Rest zu

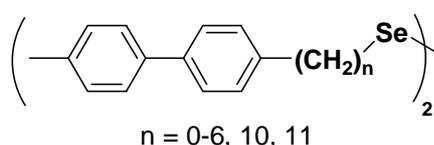


Abbildung 67: BPnSe-Serie

verstehen. Es kamen dabei die Methoden Kontaktwinkelbestimmung, Ellipsometrie, XPS und NEXAFS zum Einsatz. Es zeigte sich, dass die Ankergruppe, das Selenolat, keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Schichten ausübt. Es konnten, wie bei Schichten, die über ein Thiolat an das Substrat gebunden sind, hochgeordnete Strukturen erhalten werden.

Für weitere Untersuchungen zum Einfluss der Ankergruppe auf die Monoschichten wurden auch Diorganylditelluride dargestellt und mit ihnen Schichten gebildet. Es konnte gezeigt werden, dass diese Schichten extrem oxidationsempfindlich sind, wobei sie ihre Struktur aber beibehalten. Da die sich bildende Tellur-Sauerstoff-Spezies isolierende Eigenschaften aufweist, sind die Ditelluride ungeeignet für die Modifizierung von Elektroden

6.2. Aufbau (oberflächenaktiver) Acene

Acene, insbesondere Tetracen und Pentacen, zeigen eine große Feldeffekt-Aktivität. Für den Aufbau und die Optimierung von Transistoren wurde deshalb die Synthese dieser Substanzklasse untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Synthese insbesondere von praktischen Schwierigkeiten begleitet ist. Diese konnten an Pentacen als Modellsystem gelöst werden. Diese Erkenntnisse wurden benutzt, um zwei neue, oberflächenreaktive Acene zu synthetisieren. So wurden 2-Selenoacetylanthracen und 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen erfolgreich dargestellt.

Das 2-Selenoacetylanthracen soll für die Modifizierung von Goldelektroden in organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt werden, da es erstens die Benetzungseigenschaften positiv beeinflusst und den Kontaktwiderstand zwischen organischer und anorganischer Schicht ver-

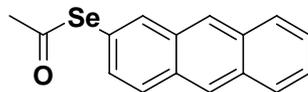
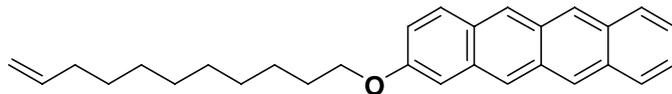


Abbildung 68: Dargestellte Acene für den Einsatz in OFETs

von Thioessigsäure, dass das Tetracengerüst gegenüber radikalischen Reaktionen instabil ist. Die radikalische Addition an Hydrid-terminierte Siliziumoberflächen erschien somit aussichtslos.

Das 2-(Undec-10-enyloxy)tetracen sollte hingegen zur Modifizierung von Hydrid-terminierten Siliziumoberflächen verwendet werden. Dies sollte zum Aufbau eines OFETs führen, dessen aktive Schicht eine Monolage dick ist und das benötigte Gateoxid, eine isolierende Alkylkette, in dieser Schicht enthalten ist. Es zeigte sich jedoch bei dem Versuch der Addition

6.3. Strukturierte Abscheidung von Gold auf organischen Monoschichten

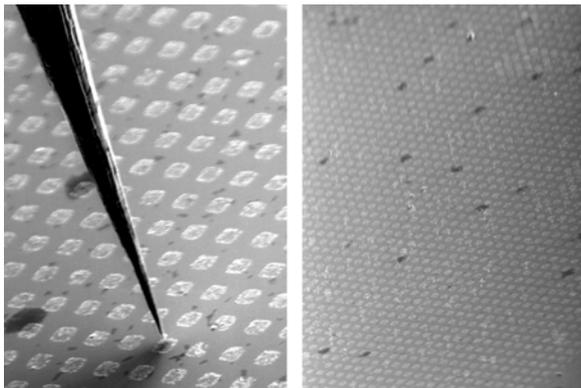


Abbildung 69: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Goldquadraten mit 3 µm Kantenlänge auf einem TPDMT-SAM auf Gold, kontaktiert mit einer

Die Untersuchungen zur katalytischen Gasphasenabscheidung von Gold auf organischen Oberflächen ergaben, dass die Zersetzung von Methyl(trimethylphosphan)gold an Palladium-Nanopartikel sehr reine Goldschichten ergibt. Es konnte gezeigt werden, dass die Nanopartikel mit Hilfe des Mikrokontaktstempels strukturiert auf eine Thiol-terminierte Monoschicht aufgebracht werden können und durch Gasphasenabscheidung definierte Goldstrukturen auf diesen Monoschichten erzeugt werden können. Die Versuche, die Materialkombination von Palladium und Gold auf Grund des sich ausbildenden Kontaktpotentials durch Katalyse mit Gold-Nanopartikeln zu vermeiden, scheiterten an der nicht vorhandenen katalytischen Aktivität der untersuchten Gold-Nanopartikel. Auch katalysierten die

Palladium-Nanopartikel die Zersetzung eines Palladium-Precursors, Allylcyclopentadienylpalladium, nicht. Dieses muss bei zukünftigen Untersuchungen gelöst werden.

7. Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe

Aceton	R: 22-36-66-67 S: 9-16-26	F, X _i
Brom	R: 26-35-50 S: 26-45-61-7/9	T ⁺ , C, N
n-Butyllithium	R: 14/15-17-34-48/20-62 S: 6.1-26-33-36/37/39-45	F, C
Calciumhydrid	R: 15 S: 7/8-24/25-43.6	F
Diethylether	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33	F ⁺ , X _n
DMF	R: 61-E20/21-36 S: 53-45	T
Hexan	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: 9-16-29-33-36/37-61-62	F, X _n , N
Kalium	R: 14/15-34 S: 5.3-8-43.6-45	F, C
Kaliumcyanid	R: 26/27/28-32-50/53 S:	T ⁺ , N
Kaliumselenocyanat	R: 23/25-33-50/53 S: 20/21-28-45-60-61	T, N
LiAlH ₄	R: 15 S: 7/8-24/25-43.6	F
Magnesium	R: 11-15 S: 7/8-43.6	F
Natrium	R: 14/15-34 S: 5.3-8-43.7-45	F, C
Natriumboranat	R: 15-24/25-34 S: 22-26-36/37/39-43-45	F, T
Selen	R: 23/25-33-53 S: 20/21-28-45-61	T
Tellur	R: 25 S: 45	T
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	F, X _i
Trimethylchlorsilan	R: 11-14-20/21-35-37	F, C

Literatur

- ¹ H. E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 671.
- ² Henning Sirrighaus, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411.
- ³ M. Berggren, D. Nilsson, N. D. Robinson, *Nature Mat.* **2007**, *6*, 3.
- ⁴ G. H. Gelinck, H. E. A. Huitema, E. Van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. Van der Putten, T. C. T. Geuns, M. Beenhakkers, J. B. Giesbers, B. H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B. J. E. Van Rens, D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 106.
- ⁵ Stephen R. Forrest, *Nature*, **2004**, *428*, 911.
- ⁶ C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
- ⁷ J. M. Shaw, P. F. Seidler, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 3.
- ⁸ David J. Gundlach, *Nature Mat.* **2007**, *6*, 173.
- ⁹ Anthony C. Jones, Paul O'Brian, *CVD of Compound Semiconductors* **1997**, VCH, Weinheim.
- ¹⁰ Roy G. Gordon, Jill Becker, Dennis Hausmann, Seigi Suh, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2463.
- ¹¹ M. Smith, G. D. Chen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. Asif Khan, C. J. Sun, Q. Chen, J. W. Yang, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7001.
- ¹² H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359.
- ¹³ Gordon E. Moore, *Electronics* **1965**, 38.
- ¹⁴ R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- ¹⁵ Abraham Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- ¹⁶ S. Flink, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1315.
- ¹⁷ Stephen P. Dudek, H.D. Sikes, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8033.
- ¹⁸ J. Lahiri, E. Ostuni, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1999**, *15*, 2055.
- ¹⁹ M.C. Pirrung, *Angew. Chem.* **2002**, *14*, 1326.
- ²⁰ Ali Tinazli, Jilin Tang, Ramunas Valiokas, Srdjan Picuric, Suman Lata, Jacob Piehler, Bo Liedberg, Robert Tampé, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5249.
- ²¹ M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schutz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, *Nature* **2004**, *431*, 963.
- ²² Janos Veres, Simon Ogier, Giles Lloyd, Dago de Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4543.
- ²³ A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881.
- ²⁴ Elizabeth Tran, Maria A. Rampi, George M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3923.

- ²⁵ W. Wang, T. Lee, M.A. Reed, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035416.
- ²⁶ Younan Xia, George M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568.
- ²⁷ T. Murgin, V. Choong, G. Maracas, *Langmuir* **2000**, *16*, 5371.
- ²⁸ Y. Xia, G.M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153.
- ²⁹ J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, George M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- ³⁰ Stephen R. Wasserman, Yu-Tai Tao, George M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- ³¹ Stephen R. Wasserman, George M. Whitesides, Ian M. Tidswell, Ben M. Ocko, Peter S. Pershan, John D. Axel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5852.
- ³² Matthew R. Linford, Paul Fenter, Peter M. Eisenberger, Christopher E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145.
- ³³ John G. Van Alsten, *Langmuir* **1999**, *15*, 7605.
- ³⁴ Arrelaine A. Dameron, Lyndon F. Charles, and Paul S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8697.
- ³⁵ Satoshi Wakamatsu, Shintaro Fujii, Uichi Akiba, Masamichi Fujihira, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 258.
- ³⁶ Carl Winter, Ulricke Weckenmann, Roland A. Fischer, Josua Käshammer, Volker Scheumann, Silvia Mittler, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, *6*, 199.
- ³⁷ Chuanzhen Zhou, Gabriella Nagy, Amy, V. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12160.
- ³⁸ J. P. Renault, A. Bernard, A. Bietsch, B. Michel, H. R. Bosshard, E. Delamarche, M. Kreiter, B. Hecht, U. P. Wild, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 703.
- ³⁹ Molly M. Stevens, Michael Mayer, Daniel G. Anderson, Douglas B. Weibel, George M. Whitesides, Robert Langer, *Biomaterials* **2005**, *26*, 7636.
- ⁴⁰ Xue-Mei Li, Vasile Paraschiv, Jurriaan Huskens, David N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4279.
- ⁴¹ A. N. Saxena, *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, *55*, 1061.
- ⁴² P. Drude, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **1889**, *36*, 865.
- ⁴³ P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827.
- ⁴⁴ C. W. Extrand, *Langmuir* **2003**, *19*, 3793.
- ⁴⁵ J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1996**.
- ⁴⁶ Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, *Noble Lecture* **1986**.
- ⁴⁷ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- ⁴⁸ G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.

- ⁴⁹ Mahesh G. Samant, Charles A. Brown, Joseph G. Gordon II, *Langmuir* **1992**, *8*, 1615.
- ⁵⁰ Tohru Nakamura, Ryota Kimura, Fumihiko Matsui, Hiroshi Kondoh, Toshiaki Ohta, Hideki Sakai, Masahiko Abe, Mutsuyoshi Matsumoto, *Langmuir* **2000**, *16*, 4213.
- ⁵¹ Mahesh G. Samant, Charles A. Brown, Joseph G. Gordon II, *Langmuir* **1991**, *7*, 437.
- ⁵² Jason D. Monnell, Joshua J. Stapleton, Jennifer J. Jackiw, Tim Dunbar, William A. Reinert, Shawn M. Dirk, James M. Tour, David L. Allara, Paul S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *109*, 9834.
- ⁵³ Duncan G. Foster, Stanley, F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 1185.
- ⁵⁴ Mark H. Dishner, John C. Hemminger, Frank J. Feher, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4788.
- ⁵⁵ M. Venkataramanan, G. Skanth, K. Bandyopadhyay, K. Vijayamohanan, T. Pradeep, *J. Coll. Interface Sci.* **1999**, *212*, 553.
- ⁵⁶ Sang Woo Han, Kwan Kim, *J. Coll. Interface Sci.* **2001**, *240*, 492.
- ⁵⁷ Hans A. Biebuyck, George M. Whitesides, *Langmuir* **1993**, *9*, 1766.
- ⁵⁸ Frank K. Huang, Ronald C. Horton Jr., David C. Myles, Robin L. Garrell, *Langmuir* **1998**, *14*, 4802.
- ⁵⁹ Paul E. Laibinis, George M. Whitesides, David L. Allara, Yu-Tai Tao, Atul N. Parikh, Ralph G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152.
- ⁶⁰ K. Bandyopadhyay, K. Vijayamohanan, *Langmuir* **1998**, *14*, 625.
- ⁶¹ Koji Nakano, Takeshi Sato, Masato Tazaki, Makoto Takagi, *Langmuir* **2000**, *16*, 2225.
- ⁶² Yukari Sato, Fumio Mizutani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1328.
- ⁶³ Sang Woo Han, Seung Joon Lee, Kwan Kim, *Langmuir*, **2001**, *17*, 6981.
- ⁶⁴ A. Shaporenko, P. Cyganik, M. Buck, A. Ulman, M. Zharnikov, *Langmuir* **2005**, *21*, 8204.
- ⁶⁵ A. Shaporenko, A. Ulman, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3898.
- ⁶⁶ A. Shaporenko, P. Cyganik, M. Buck, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13630.
- ⁶⁷ J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 411.
- ⁶⁸ S. N. Yaliraki, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3428.
- ⁶⁹ M. Di Ventra, N.D. Lang, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 045402.
- ⁷⁰ Tohru Nakamura, Takayuki Miyamae, Ikuyo Nakai, Hiroshi Kondoh, Tohru Kawamoto, Nobuhiko Kobayashi, Satoshi Yasuda, Daisuke Yoshimura, Toshiaki Ohta, Hisakazu Nozoye, Mutsuyoshi Matsumoto, *Langmuir* **2005**, *21*, 3344.

- ⁷¹ Tohru Nakamura, Satoshi Yasuda, Takayuki Miyamae, Hisakazu Nozoye, Nobuhiko Kobayashi, Hiroshi Kondoh, Ikuyo Nakai, Toshiaki Ohta, Daisuke Yoshimura, Mutsuyoshi Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12642.
- ⁷² James M. Tour, William A. Reinert, Leroy Jones II, Timothy P. Burgin, Chong-Wu Chou, C.J. Muller, M.R. Deshpande, Mark A. Reed, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1998**, *852*, 197.
- ⁷³ L. Patrone, S. Palacin, J. P. Bourgoïn, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *212–213*, 446.
- ⁷⁴ L. Patrone, S. Palacin, J. P. Bourgoïn, J. Lagoute, T. Zambelli, S. Gauthier, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 325.
- ⁷⁵ L. Patrone, S. Palacin, J. Charlier, F. Armand, J. P. Bourgoïn, H. Tang, S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 096802.
- ⁷⁶ Jason D. Monnell, Joshua J. Stapleton, Shawn M. Dirk, William A. Reinert, James M. Tour, David L. Allara, Paul S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20343.
- ⁷⁷ Duncan G. Foster, *Org. Synth.* **1944**, *24*, 89.
- ⁷⁸ Vincenzo G. Albano, Magda Monari, Ida Orabona, Achille Panunzi, Francesco Ruffo. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4352.
- ⁷⁹ Yoshiaki Nishibayashi, Hiroaki Imajima, Gen Onodera, Youichi Inada, Masanobu Hidai, Sakae Uemura, *Organometallics* **2004**, *23*, 5100.
- ⁸⁰ William A. Reinert, James M. Tour, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2397.
- ⁸¹ Eric Block, Marc Birringer, Weiqin Jiang, Tsukasa Nakahodo, Henry J. Thompson, Paul J. Toscano, Horst Uzar, Xing Zhang, Zongjian Zhu, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 458.
- ⁸² A. Krief, A. F. De Mahieu, W. Dumont, M. Trabelsi, *Synthesis* **1988**, *2*, 131.
- ⁸³ Alexander McKillop, Demet Koyuncu, *Tet. Lett.* **1990**, *31*, 5007.
- ⁸⁴ Hans J. Reich, Martin L. Cohen, Peter S. Clark, *Org. Synth.* **1979**, *59*, 141.
- ⁸⁵ Dennis P. Thompson, Philip Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2109.
- ⁸⁶ Wolfgang H. H. Günther, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3929.
- ⁸⁷ J. A. Gladysz, John L. Hornby, James E. Garbe, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1204.
- ⁸⁸ Ludwik Syper, Jacek Mlochowski, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6119.
- ⁸⁹ Y. N. Shlyk, G. M. Bogolyubov, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, *38*, 1199.
- ⁹⁰ Daniel L. Klayman, T. Scott Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197.
- ⁹¹ Alain Krief, Michel Derock, *Synlett* **2005**, 1012.
- ⁹² L. Tschugaeff, *Chem. Ber.* **1909**, *50*, 49.
- ⁹³ Julius v. Braun, Wilhelm Teuffert, Karl Weißbach, *Liebigs Ann.* **1929**, *141*, 472.
- ⁹⁴ A. Baroni, *Chem. Zentralblatt* **1931**, *I*, 1271.

- ⁹⁵ Alain Krief, Cathy Delmotte, Willy Dumont, *Tetrahedron* **1997**, 53, 12147.
- ⁹⁶ Paul Salama, Charles Bernard, *Tet. Lett.* **1995**, 36, 5711.
- ⁹⁷ Alain Krief, Cathy Delmotte, Willy Dumont, *Tet. Lett.* **1997**, 38, 3079.
- ⁹⁸ Shinzi Kato, Hideki Kageyama, Yasuyuki Kawahara, Takahiro Kanda, *Phosphorus Sulphur and Silicon* **1998**, 136-138, 295.
- ⁹⁹ Spencer Knapp, Etzer Darout, *Org. Lett.* **2005**, 7, 203.
- ¹⁰⁰ H. Stolte, *Chem. Ber.* **1886**, 19, 1577.
- ¹⁰¹ Gabor Bajor, Tamas Veszpremi, El Hassan Riague, Jean-Claude Guillemin, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3649.
- ¹⁰² M.-D. Ruan, H.-R. Zhao, W.-Q. Fan, X.-J. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 19.
- ¹⁰³ Hanne Eggert, Ole Nielsen, Lars Henriksen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1725.
- ¹⁰⁴ Paul Salama, Charles Bernard, *Tet. Lett.* **1995**, 36, 5711.
- ¹⁰⁵ Alain Krief, Willy Dumont, Cathy Delmotte, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1735.
- ¹⁰⁶ Kevin Raiber, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2005**.
- ¹⁰⁷ J.R. Rahn, R.B. Hallock, *Langmuir* **1995**, 11, 650.
- ¹⁰⁸ Kevin A. Peterlinz, R. Georgiadis, *Langmuir* **1996**, 12, 4731.
- ¹⁰⁹ Dong Yan, Jeremy A. Saunders, G. Kane Jennings, *Langmuir* **2002**, 18, 10202.
- ¹¹⁰ Jonathan C. Fitzmaurice, David J. Williams, Paul T. Wood, J. Derek Woollins, *Chem. Commun.* **1988**, 741.
- ¹¹¹ Colin D. Bain, E. Barry Troughton, Yu-Tai Tao, Joseph Evall, George M. Whitesides, Ralph G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321.
- ¹¹² K. Bierbaum, M. Kinzler, Ch. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid F. Effenberger, *Langmuir*, **1995**, 11, 512.
- ¹¹³ G. Hähner, M. Kinzler, Ch. Wöll, M. Grunze, M. Scheller, L.S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 851.
- ¹¹⁴ Ian Thom, Manfred Buck, *Surf. Science* **2005**, 581, 33.
- ¹¹⁵ Piotr Cyganik, Manfred Buck, James D. E. E. Wilton-Ely, Christof Wöll, *J. Chem. Phys. B* **2005**, 109, 10902.
- ¹¹⁶ Piotr Cyganik, Manfred Buck, Waleed Azzam, Christof Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4989.
- ¹¹⁷ K. Heister, H.-T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6888.

- ¹¹⁸ Hai-Tao Rong, Stefan Frey, Yong-Jie Yang, Michael Zharnikov, Manfred Buck, Mario Wühn, Christof Wöll, Günter Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582.
- ¹¹⁹ Jan Müller, Andreas Terfort, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4821.
- ¹²⁰ T. E. Lister, J. L. Stickney, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19568.
- ¹²¹ H. Kenneth Spencer, M. V. Lakshmikantham, Michael P. Cava, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1470.
- ¹²² R. A. Grigsby, Jr., K. J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 31.
- ¹²³ E. O. Fischer, W. Hieber, *Z. anorg. allg. Chem.* **1953**, *271*, 229.
- ¹²⁴ J. T. B. Ferreira, A. R. M. de Oliveira, *Synth. Comm.* **1989**, *19*, 239.
- ¹²⁵ K.-H. Thiele, A. Steinicke, U. Dümichen, B. Neumiiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 231.
- ¹²⁶ Walfred S. Haller, Kurt J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *38*, 97.
- ¹²⁷ Beyer, Walther, Lehrbuch der organischen Chemie, 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- ¹²⁸ E. Phillippi, *Monatsh. Chem.* **1929**, *53/54*, 638.
- ¹²⁹ E. Clar, Fr. John, *Ann. Chem.* **1930**, *63*, 2907.
- ¹³⁰ C. V. Kumar, Emma H. Asuncion, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8547.
- ¹³¹ D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, G. D. Schlom, *IEEE Electron Dev. Lett.* **1997**, *18*, 87.
- ¹³² Gilles Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- ¹³³ Paul von Ragué Schleyer, Mariappan Manoharan, Haijun Jiao, Frank Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643.
- ¹³⁴ Ulfert E. Wiersum, *Janssen Chimica Acta*, **1992**, *10*, 3.
- ¹³⁵ Jens Reichwagen, Henning Hopf, André Del Guerso, Colette Belin, Henri Bouas-Laurent, Jean-Pierre Desvergne, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 971.
- ¹³⁶ Hong Meng, Jie Zheng, Andrew J. Lovinger, Bo-Cheng Wang, P. Gregory Van Patten, Zhenan Bao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778.
- ¹³⁷ Alexander J. Berresheim, Markus Müller, Klaus Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- ¹³⁸ K. Müllen, J.P. Rabe, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1998**, *852*, 205.
- ¹³⁹ Peter T. Herwig, Klaus Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480.
- ¹⁴⁰ M.P. Cava, A.A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6458.
- ¹⁴¹ B. Serpaud, Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, *5-6*, 593.
- ¹⁴² W. Ried, F. Anthöfer, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 601.

- ¹⁴³ Michael Koerner, Bruce Rickborn, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1373.
- ¹⁴⁴ V. Bruckner, A. Karczag, K. Körmendy, M. Meszaros, J. Tomasz, *Tet. Lett.* **1960**, *1*, 5.
- ¹⁴⁵ Nathalie Vets, Mario Smet, Wim Dehaen, *Tet. Lett.* **2004**, *45*, 7287.
- ¹⁴⁶ Ali Afzali, Christos D. Dimitrakopoulos, Tricia L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812.
- ¹⁴⁷ J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3390.
- ¹⁴⁸ O. J. Scherer, R. Schmitt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3302.
- ¹⁴⁹ O. J. Scherer; R. Schmitt, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 224.
- ¹⁵⁰ Yong Hae Kim, Jai Moo Shin, *Tet. Lett.* **1985**, *26*, 3821.
- ¹⁵¹ W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, J. H. Espenson, W. Wang, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 110.
- ¹⁵² George S. Tulevski, Qian Miao, Masafumi Fukuto, Rebecca Abram, Benjamin Ocko, Ronald Pindak, Michael L. Steigerwald, Cherie R. Kagan, Colin Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15048.
- ¹⁵³ Maria A. Rampi, Olivier J.A. Schueller, George M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1781.
- ¹⁵⁴ Chao-Cheng Kaun, Hong Guo, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1521.
- ¹⁵⁵ J. G. Smith, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5361.
- ¹⁵⁶ Goo Soo Lee, Yun-Jo Lee, So Yeun Choi, Yong Soo Park, Kyung Byung Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12151.
- ¹⁵⁷ Juan Francisco Gonzalez, Elena de la Cuesta, Carmen Avendano, *Synt. Comm.* **2004**, *34*, 1589.
- ¹⁵⁸ Enzo Santaniello, Carlo Farachi, Ada Manzocchi, *Synthesis* **1979**, 912.
- ¹⁵⁹ Louis F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2329.
- ¹⁶⁰ O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- ¹⁶¹ Daniel Käfer, Gregor Witte, Piotr Cyganik, Andreas Terfort, Christof Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1723.
- ¹⁶² S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408.
- ¹⁶³ X.D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**, *294*, 571.
- ¹⁶⁴ Wenyong Wang, Takhee Lee, Mark A. Reed, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18398.
- ¹⁶⁵ BongSoo Kim, Jeremy M. Beebe, Yongseok Jun, X.-Y. Zhu, C. Daniel Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970.

- ¹⁶⁶ Dana M. Alloway, Michael Hofmann, Darrin L. Smith, Nadine E. Gruhn, Amy L. Graham, Ramon Colorado, Jr., Vicki H. Wysocki, T. Randall Lee, Paul A. Lee, Neal R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11690.
- ¹⁶⁷ Howard E. Katz, Jerainne Johnson, Andrew J. Lovinger, Wenjie Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7787.
- ¹⁶⁸ Bert de Boer, Afshin Hadipour, M. Magdalena Mandoc, Teunis van Woudenberg, Paul W.M. Blom, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 621.
- ¹⁶⁹ Robert W. Zehner, Bradley F. Parsons, Richard P. Hsung, Lawrence R. Sita, *Langmuir* **1999**, *15*, 1121.
- ¹⁷⁰ Gregor Witte, Christof Wöll, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1889.
- ¹⁷¹ W.S. Hu, Y.T. Tao, Y.J. Hsu, D.H. Wei, Y.S. Wu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2260.
- ¹⁷² C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, Ch. Wöll, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114517.
- ¹⁷³ Gilles Horowitz, Mohsen E. Hajlaoui, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1046.
- ¹⁷⁴ Robert S. Coleman, Mark A. Mortensen, *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 1215.
- ¹⁷⁵ Stephen R. Wasserman, Hans Biebuyck, George M. Whitesides, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 886.
- ¹⁷⁶ James M. Tour, LeRoy Jones II, Darren L. Pearson, Jaydeep J. S. Lamba, Timothy P. Burgin, George M. Whitesides, David L. Allara, J. Atul N. Parikh, d Sundar V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529.
- ¹⁷⁷ Pjotr Cyganik, mündliche Mitteilung
- ¹⁷⁸ Gregor Witte, Ruhr-Universität Bochum
- ¹⁷⁹ Seung-Un Kim, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon, *Coll. Surf. A* **2005**, 257-258, 211.
- ¹⁸⁰ Robert M. Metzger, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803.
- ¹⁸¹ R. Erik Holmlin, Rainer Haag, Michael L. Chabinyc, Rustem F. Ismagilov, Adam E. Cohen, Andreas Terfort, Maria Anita Rampi, George M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075.
- ¹⁸² H.B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H.v. Löhneysen, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 113.
- ¹⁸³ C. Zhou, M.R. Deshpande, M.A. Reed, L. Jones II, J.M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 611.
- ¹⁸⁴ D.J. Bishop, J.C. Licini, G.J. Dolan, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, *46*, 1000.
- ¹⁸⁵ D.J. Gundlach, Y.-Y. Lin, T.N. Jackson, D.G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3853.

- ¹⁸⁶ Etienne Menard, Lise Bilhaut, Jana Zaumseil, John A. Rogers, *Langmuir* **2004**, *20*, 6871.
- ¹⁸⁷ Seokwoo Jeon, Etienne Menard, Jang-Ung Park, Joana Maria, Matthew Meitl, Jana Zaumseil, John A. Rogers, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1369.
- ¹⁸⁸ Matthew A. Meitl, Zheng-Tao Zhu, Vipin Kumar, Keon Jae Lee, Xue Feng, Yonggang Huang, Ilesanmi Adesida, Ralph G. Nuzzo, John A. Rogers, *Nature Mater.* **2006**, *5*, 33.
- ¹⁸⁹ Jana Zaumseil, Takao Someya, Zhenan Bao, Yueh-Lin Loo, Raymond Cirelli, John A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 793.
- ¹⁹⁰ M. Scharnberg, J. Hu, J. Kanzow, K. Rätzke, R. Adelung, F. Faupel, C. Pannemann, U. Hilleringmann, S. Meyer J. Pflaum, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 024104.
- ¹⁹¹ Julia W. P. Hsu, *Materials Today* **2005**, *8*, 42.
- ¹⁹² Pirmin C. Hidber, Wolfgang Helbig, Enoch Kim, George M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, *12*, 1375.
- ¹⁹³ Mark M. Banaszak Holl, Paul F. Seidler, Steven P. Kowalczyk, F. Read McFeely, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 510.
- ¹⁹⁴ Arno Niklewski, Thomas Strunskus, Gregor Witte, Christof Wöll, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 861.
- ¹⁹⁵ Noo Li Jeon, Wenbin Lin, Martin K. Erhardt, Gregory S. Girolami, Ralph G. Nuzzo, *Langmuir* **1997**, *13*, 3833.
- ¹⁹⁶ Richard J. Puddephatt, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1233.
- ¹⁹⁷ Jean-Cyrille Hierso, Christine Satto, Roselyne Feurer, Philippe Kalck, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2481.
- ¹⁹⁸ G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G. H.M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634.
- ¹⁹⁹ G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081.
- ²⁰⁰ Jianqiang Hu, Yong Zhang, Bo Liu, Jinxuan Liu, Haihui Zhou, Yunfeng Xu, Yuxiong Jiang, Zhilin Yang, and Zhong-Qun Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9470.
- ²⁰¹ Zhi-mei Qi, Hao-shen Zhou, Naoki Matsuda, Itaru Honma, Kayori Shimada, Akiko Takatsu, Kenji Kato, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 7006.
- ²⁰² M. Aslam, Lei Fu, Ming Su, K. Vijayamohan, V. P. Dravid, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1795.
- ²⁰³ Marie-Christine Daniel, Didier Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- ²⁰⁴ Claus Fuxen, Waleed Azzam, Ralf Arnold, Gregor Witte, Andreas Terfort, Christof Wöll, *Langmuir* **2001**, *17*, 3689.

- ²⁰⁵ Waleed Azzam, Barbara I. Wehner, Roland A. Fischer, Andreas Terfort, Christof Wöll, *Langmuir* **2002**, *18*, 7766.
- ²⁰⁶ Yoshitaka Tatsuno, Toshikatsu Yoshida, Sei Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 342.
- ²⁰⁷ G. R. Waitkins, R. Shutt, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 186.
- ²⁰⁸ Lawrence R. Smith, Jerry L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3852.
- ²⁰⁹ Georg Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1975**, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 437.
- ²¹⁰ E. O. Fischer, W. Hieber, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1953**, *271*, 229.
- ²¹¹ C. H. Yoder, D. Bonelli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 1027.
- ²¹² Hubert Schmidbaur, Akinori Shiotani, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2821.

Lebenslauf

Jan Müller

geboren am 25. März 1976 in Hamburg, Deutschland

ledig, keine Kinder

Schulbildung

1982 – 1986 Grundschule Rungwisch, Hamburg
1986 – 1995 Gymnasium Dörpsweg, Hamburg
04/1995 Abitur

Berufsausbildung

8/1992 – 1/1996 Ausbildung als Chemisch-technischer Assistent, Gymnasium
Altona, Hamburg

Studium

04/1996 - 05/1998 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
05/1998 Vordiplom in Chemie
05/1998 - 09/2001 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg
10/2001-07/2002 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von PD Dr. Andreas Terfort am
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg. Titel:
"Selbst-anordnende Monoschichten als biorepulsive Oberflächen"
07/2002 Diplom in Chemie
seit 08/2002 Doktorand in Anorganischer Chemie in der Arbeitsgruppe von PD
Dr. Andreas Terfort an der Universität Hamburg
7/2005 – 11/2005 Gastaufenthalt an der Ruhr-Universität Bochum

Auslandsaufenthalte

1/2000 – 4/2000 Praktikum bei Dr. Paul Baker, University of Bangor/ Wales, UK

4/2005 – 5/2005 Visiting Junior Researcher in der Gruppe von Prof. M. Fujihira,
Tokyo Institute of Technology, Japan

Stipendien und Auszeichnungen

03/2001 Auszeichnung für einen Vortrag bei dem Jungchemikerforum-
Frühjahrssymposium Leipzig

1998 - 2001 Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes

12/2002 Auszeichnung für die zweitbeste Diplomarbeit des Studienjahres
2001/2002 in Chemie an der Universität Hamburg

Berufstätigkeit

05/1997 - 06/1997 Laborant im Technikum, Beiersdorf AG, Hamburg

Sonstiges

1998 – 2002 Mitglied in diversen Gremien der universitären Selbstverwaltung
(Fachschaftsrat, Fachbereichsrat, Studienreformausschuss,
Berufungskommissionen etc.)

seit 11/2000 Vorsitzender des Vereins Ehemaliger des Gymnasiums Dörpsweg
e.V.

04/2001 - 03/2004 Stellvertretender Regionalgruppensprecher des Jungchemiker-
forums (JCF) Hamburg