

**Röntgenstabilität und Struktur von Monolagen
aliphatischer und araliphatischer Thiole auf
Münzmetallen
- Eine Synchrotronstudie -**



Dissertation
Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie der
Universität Hamburg

vorgelegt von
Markus Brunnbauer
aus Regensburg

Hamburg 2003

Gutachter:

Prof. Dr. J. Heck

Prof. Dr. R. D. Fischer

Tag der Disputation:

25.04.2003

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. J. Heck

Prof. Dr. C. Benndorf

Dr. A. Terfort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 1999 bis Januar 2003 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck, für die stete Gesprächsbereitschaft und die vielen anregenden Diskussionen. Ebenso möchte ich meinem Betreuer, Herrn Dr. Andreas Terfort, für die hervorragende Betreuung bei der Bearbeitung des von ihm gestellten Themas danken. Meiner „Doktormutter“ Katrin Brüggmann, dem guten Geist des AK Heck, danke ich für Ihre Betreuung bei bürokratischen und organisatorischen Dingen.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis Björn Zeysing, Kevin Raiber, Jan Müller und Daniel Grohs danke ich für ihre Unterstützung und die zahlreichen Diskussion und Gespräche. Den gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Heck danke ich für die herzliche Aufnahme und die Unterstützung, vor allem durch Geräte und Chemikalien. Den von mir betreuten Praktikanten Dalibor Vukadinovic, Lars Bucksch, Andreas Steinmann, Axel Heike, Michael Schmidt und der Auszubildenden Melanie Bartels danke ich für Ihre engagierte Mitarbeit.

Dr. Wolfgang Drube und Dr. Thorsten Eickhoff möchte ich für die Unterstützung bei den XPS-Messungen am HASYLAB, sowie die ausgezeichnete Zusammenarbeit danken.

PD Dr. Michael Zharnikov gilt mein Dank für die von ihm durchgeführten Untersuchungen an den SAMs aus aliphatisch-aromatischen Hybrid-Thiolen, sowie die großzügige Überlassung von Datenmaterial.

Allen Mitarbeiter des Instituts in Serviceabteilungen und den anderen Arbeitskreisen möchte ich für die freundliche Aufnahme im „hohen Norden“, ihre Unterstützung bei Problemen sowie die gute Zusammenarbeit danken.

Meinen Mentoren im studienbegleitenden Seminar Prof. Günther Klar und PD Falk Olbrich danke ich für Ihr offenes Ohr und manches Glas Wein.

Dr. Karsten Schwarz danke ich für die Einführung in das Niederdeutsche sowie für die Unterweisungen in den Riten und Gebräuchen der Küstenbewohner.

*Wenn jemand eine Theorie akzeptiert,
führt er erbitterte Nachhutgefechte gegen die Tatsachen.*

Jean Paul Sartre

*Ein Scherz, ein lachendes Wort
entscheidet über größte Dinge oft treffender
als Ernst und Schärfe.*

Horaz

Für die beste Familie von allen!

In Memoriam

Josef Brunnbauer

1	EINLEITUNG	I
1.1	Selbstanordnende Monolagen	1
1.2	Selbstanordnende Monolagen auf Gold	2
1.3	Strahlungsinduzierte Veränderungen in SAMs	4
1.3.1	Schädigung durch Röntgenstrahlung	4
1.3.2	Schädigung und Dateninterpretation	6
1.4	Erhöhte Röntgenresistenz von SAMs aus aromatischen Molekülen	10
1.4.1	Vorteile aromatischer Molekülen gegenüber Aliphaten in SAMs	10
1.4.2	Leitfähigkeit und Röntgenresistenz	11
1.5	Schwefel-Metall-Geometrie in SAMs auf Gold und Silber	12
1.6	Zielsetzung der Arbeit	13
2	SYNTHESESTRATEGIEN	16
2.1	Alkanthiole	16
2.2	Aromatische Thiole	17
2.2.1	Kreuzkupplungsreaktionen	17
2.2.2	Allgemeine Synthesestrategien	19
2.2.3	Probleme mit ungesättigten Verbindungen	19
2.2.4	Etablierte Synthesen	20
2.2.5	Neuer Syntheseweg für 4-Vinylterphenyl	20
2.2.6	Verseifung versus reduktive Spaltung	22
2.2.7	Synthesebaustein 4-Allyl-brombenzol	22
2.2.8	Die Mitsunobu-Reaktion	24
2.2.9	Thioether als Schutzgruppe	26
3	OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	27
3.1	Kontaktwinkelmessungen	27
3.2	Elektronenspektroskopie	30

3.2.1	Photoeffekt	30
3.2.2	Röntgenabsorption	31
3.2.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	32
3.2.4	XPS im Bereich externer Totalreflexion	35
3.2.5	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)	38
3.3	Ellipsometrie	43
3.3.1	Polarisiertes Licht	44
3.3.2	Reflexion	45
3.3.3	Ellipsometrische Größen	46
4	UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE	48
4.1	Veränderung von SAMs unter Röntgenbestrahlung	48
4.1.1	Vorteile von Synchrotronstrahlungsquellen	48
4.1.2	Aufbau des Experimentes	48
4.1.3	Probenpräparation	50
4.1.4	Kinetische Untersuchungen	51
4.2	Tiefenprofilierung von verschiedenen SAMs mittels TER-XPS	60
4.2.1	4''-Hexyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-thiol <u>1</u>	60
4.2.2	4'-Mercaptomethyl-biphenyl-4-sulfonsäure <u>10</u>	64
4.3	Schädigungskinetiken von Alkan-Terphenyl-Hybrid SAMs	66
4.3.1	Denkbare Mechanismen	67
4.3.2	XPS Untersuchungen	68
4.3.3	Interpretation	71
4.4	Strukturelle Untersuchungen an SAMs aus ω -[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-n-alkan-1-thiolen (= TerC _n SH)	72
4.4.1	Effekte auf Kontaktwinkel und Schichtdicke	73
4.4.2	NEXAFS-Untersuchungen zur Aufklärung der Kippwinkel	75
5	ZUSAMMENFASSUNG	79
6	SUMMARY	82

III

7	EXPERIMENTELLER TEIL	85
7.1	Thiole	86
7.1.1	AAV1, Verseifung von Thioestern	86
7.1.2	1-Tridecanthiol	86
7.1.3	1-Nonadecanthiol	86
7.1.4	AAV2, reduktive Spaltung von Thioestern	87
7.1.5	6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexan-1-thiol <u>3</u>	87
7.1.6	5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-pentan-1-thiol <u>9</u>	88
7.1.7	4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-butan-1-thiol <u>8</u>	89
7.1.8	3-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-propan-1-thiol <u>7</u>	90
7.1.9	2-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethan-1-thiol <u>6</u>	90
7.1.10	4''-Hexyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-thiol <u>1</u>	91
7.1.11	3-(4''-Propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propan-1-thiol <u>2</u>	91
7.2	S-Thioester	92
7.2.1	AAV3, Addition von Thiosäuren an Doppelbindungen	92
7.2.2	Thioessigsäure-S-tridecylester	92
7.2.3	Thioessigsäure-S-nonadecylester	93
7.2.4	AAV4, Thio-Mitsunobu-Reaktion	93
7.2.5	Thiopivalinsäure-S-(6-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-hexylester)	94
7.2.6	Thiopivalinsäure-S-(5-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-pentylester)	94
7.2.7	Thiopivalinsäure-S-(4-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-butylester)	95
7.2.8	Thioessigsäure-S-(3-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-propylester)	96
7.2.9	Thiopivalinsäure-S-(2-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-ethylester)	96
7.2.10	Thiopivalinsäure-S-3-(4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-propyl- ester)	97
7.3	Alkohole	98
7.3.1	AAV5, Abspaltung der Tetrahydropyran-Schutzgruppe	98
7.3.2	6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-hexanol	98
7.3.3	5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-pentanol	99
7.3.4	4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-butanol	99
7.3.5	1-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethanol	99

IV

7.4	Pyrane	100
7.4.1	AAV6, Schützen der Hydroxylfunktion	100
7.4.2	2-(6-Bromhexyloxy)-tetrahydropyran	100
7.4.3	2-(5-Brompentyloxy)-tetrahydropyran	101
7.4.4	2-(4-Brombutyloxy)-tetrahydropyran	101
7.4.5	AAV7, Grignard-Kreuzkupplung I	102
7.4.6	2-[6-(4-Bromphenyl)-hexyloxy]-tetrahydropyran	102
7.4.7	2-[5-(4-Bromphenyl)-pentyloxy]-tetrahydropyran	102
7.4.8	2-[4-(4-Bromphenyl)-butyloxy]-tetrahydropyran	103
7.4.9	AAV8, Grignard-Kreuzkupplung II	103
7.4.10	2-(6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexyloxy)-tetrahydropyran	104
7.4.11	2-(5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-pentyloxy)-tetrahydropyran	104
7.4.12	2-(4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-butyloxy)-tetrahydropyran	105
7.5	Ungesättigte Verbindungen	105
7.5.1	4-Vinyl-[1.1';4'.1'']terphenyl	105
7.5.2	4-Allyl-brombenzol	106
7.5.3	4-Allyl-4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl	107
7.5.4	4-Allyl-[1.1';4'.1'']terphenyl	108
7.6	Sonstige Verbindungen	109
7.6.1	4-Brom-4'-propylbiphenyl	109
7.6.2	4''-Hexyl-4-methylsulfanyl-[1.1';4'.1'']terphenyl	110
7.6.3	1-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethanon	111
7.6.4	4-(1-Chloro-ethyl)-[1.1';4'.1'']terphenyl	111
7.6.5	Thiopivalinsäure	112
8	GEFAHRENMERKMALE BESONDERS RELEVANTER GEFAHRSTOFFE	114
9	LITERATURVERZEICHNIS	115

Abkürzungsverzeichnis

Alox	Aluminiumoxid
B.E.	Beliebige Einheiten
DC	Dünnschichtchromatographie
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EI	Elektronenionisation
GC	Gaschromatographie
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Infrarotspektroskopie
konz.	konzentrierte
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (= XANES) Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
R _f	Retentionsfaktor
quint.	quintett
SAM	Selbstangeordnete Monolage
SOMO	Semi occupied molecular orbital
TER-XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie im Bereich totaler externer Reflexion
TEY	Total electron yield (= Gesamtelektronenausbeute)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy Röntgenphotoelektronenspektroskopie (= ESCA)

Abkürzungsverzeichnis nicht IUPAC-konformer chemischer Nomenklatur

Ter	Terphenyl
Cn	Alkankette; n zeigt die Anzahl der CH ₂ Gruppen an
TerCnSH	ω -[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-alkan-1-thiol; n zeigt die Anzahl der CH ₂ Gruppen an
C6TerSH	4''-Hexyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-thiol
C3TerC3SH	(4''-Propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propan-1-thiol
TerC6SH	6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexan-1-thiol
MMCT	4-Mercaptomethyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4''-carbonsäure
p-Terphenyl	[1.1';4'.1'']Terphenyl

1 Einleitung

Betrachtet man den Planeten auf dem wir leben, sollte man eigentlich nicht vermuten, daß die feste Kruste der Erde verglichen mit einem Ei etwa Eierschalen-Dicke hat. Durch die Kugelgeometrie der Erde tritt ein Großteil der Erdmasse für einen Betrachter nicht in Erscheinung, da eine Kugel der mathematische Körper mit dem geringsten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist. Neben der Form ist für den augenscheinlichen Eindruck vor allem die Beschaffenheit der Oberfläche von festen Körpern verantwortlich, also das, was wir als Umwelt wahrnehmen.

Aus dem chemischen Blickwinkel sind Oberflächen in der Prozeßtechnik, beim Korrosionsschutz, der Schmierung, der Heterogen-Katalyse und vielen anderen technischen Anwendungen von Bedeutung. Chemische Prozesse auf Oberflächen sind von besonderem Interesse auf dem Gebiet der Nanostrukturierung, das im letzten Jahrzehnt immer stärker in den Blickwinkel der Öffentlichkeit gerückt ist. Bei gegenwärtigen Entwicklungen stößt man in zunehmendem Maße auf Problemstellungen, bei denen monomolekular dünne Schichten konkrete Funktionen erfüllen oder bestimmte Eigenschaften haben sollen.^[1] Deshalb wurden dünne Schichten auf unterschiedlichsten Substraten in den letzten beiden Jahrzehnten verstärkt beforscht.^[2] Bei der rasanten Entwicklung der Mikrosystemtechnik ist eine Grenze beim Streben nach „kleiner, kompakter, schneller“ dann erreicht, wenn die Strukturen den molekularen und atomaren Bereich erreichen. Quanteneffekte erschweren nicht nur die definierte Anordnung von Leiterbahnen und Bauteilen, sondern verändern auch elektronische Eigenschaften, die dadurch nicht mehr exakt vorhersagbar sind. Aus diesem Grund ist man bestrebt, eines der beiden Probleme zu umgehen. Deshalb versucht man zur Strukturierung, Selbstanordnungseffekte von Molekülen auf geeigneten Substraten auszunutzen, um sich der Kontrolle der auftretenden Quanteneffekte widmen zu können.^[3]

1.1 Selbstanordnende Monolagen

Der Schulversuch, bei dem Bärlappsporen auf einer Wasseroberfläche von einem Tropfen Ölsäure, der spontan eine Monolage auf der Wasseroberfläche

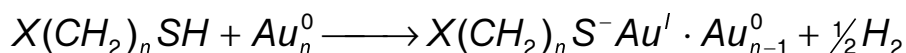
ausbildet, verdrängt werden, ist ein allgemein bekanntes Beispiel von spontaner Selbstanordnung. Wissenschaftlich beschrieben wurde dieses Phänomen unter anderem von Irving Langmuir (Nobelpreis 1932).^[4] Er stellte nicht nur Beziehungen zwischen dem Volumen des Tropfens, der Fläche der Monolagen und der Molekülgröße her, sondern konnte vor allem mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen wichtige strukturelle Eigenschaften aufklären.

Zu technischem Interesse verhalfen diesem Phänomen erst die weiterführenden Arbeiten von Katherine Blodgett. Zusammen mit Langmuir arbeitete sie an experimentellen und theoretischen Konzepten zum Verständnis monomolekularer Schichten. Ihre Arbeiten führten ab 1930 zu einem unschätzbaren praktischen Nutzen. Blodgett übertrug mittels einer von ihr entwickelten Methode Monoschichten von der Wasseroberfläche auf ein festes Substrat in Form geordneter Filme^[5], die in der Lage waren, die Effekte „Spiegelung“ und „Verzerrung“ von Glas zu durchbrechen.^[6] Auf Basis von Bariumstearatfilmen entdeckte sie quasi „unsichtbares“ Glas (Entspiegelung). Diese Errungenschaft kam auch in Luftkamas, Periskopen und anderen militärischen Instrumenten während des zweiten Weltkriegs zum Tragen. Mit ihrem Wissen war sie in der Lage, diese Monolagen auch auf andere Oberflächen, wie z.B. Metall zu übertragen. So zählten zu ihren weiteren Entwicklungen beispielsweise eisabweisende Flügel von Flugzeugen sowie die Erzeugung künstlichen Regens.^[7]

1.2 Selbstanordnende Monolagen auf Gold

Anfang der achtziger Jahre wurde mit der Entwicklung des Thiol-Gold-Systems ein Zugang zu hoch geordneten Schichten auf metallischen Substraten geschaffen.^[8-11] Gold hat sich als Modellsubstrat deshalb so bewährt, weil es nicht oxidiert und eine hohe Affinität zu Thiolen hat. Des weiteren ist die Präparation der Monolagen denkbar einfach. Das Aufbringen kann direkt, durch Benetzen mit flüssigen Thiolen oder durch Aufdampfen aus der Gasphase und aus Lösung erfolgen.^[12] Die Ausbildung erfolgt in mehreren Schritten, ist aber innerhalb von 10 min zu über 90% abgeschlossen.^[10,13,14] Der Ablauf ist wie folgt: Zunächst physisorbieren die Moleküle an der Oberfläche. Dadurch kommt die Thiolfunktionalität in

Kontakt mit der Goldoberfläche und chemisorbiert nach folgender Reaktion:[2,11,15,16]



Gleichung 1 Bildungsreaktion von SAMs auf Gold.

Der Verbleib des dabei frei werdenden Wasserstoffs konnte bisher noch nicht endgültig geklärt werden. Die flächendeckend an das Gold gebundenen Schwefelatome sorgen nun dafür, daß die Moleküle fest mit dem Substrat verankert sind. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad geraten die freibeweglichen Alkylreste miteinander in engen Kontakt. Die eintretenden Wechselwirkungen bewirken, daß die Struktur mit Erreichen der Sättigungsbelegung konformativ "einfriert".^[17] Zahlreich durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß Alkanthiole auf Gold eine monomolekulare, hochgeordnete und dichte Schicht ausbilden.

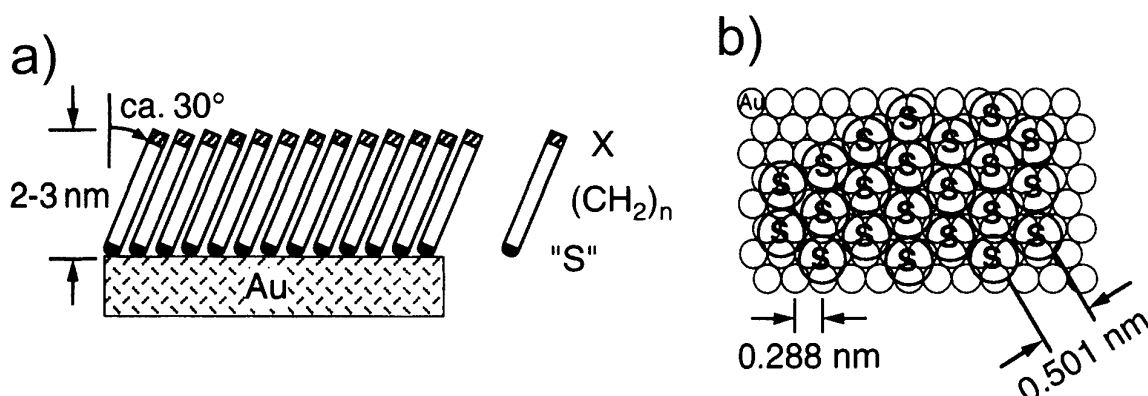


Abbildung 1 Schematische Darstellung der räumlichen Verhältnisse in SAMs aus Alkanthiolen.^[18]

Neben Alkanthiolen wurden auch eine Reihe anderer stabförmiger Thiole mit dem gleichen Resultat getestet. Für die Strukturaufklärung waren neben der IR-Spektroskopie^[19] und der Rastertunnelmikroskopie (STM)^[20,21] vor allem auf Röntgenstrahlung basierende Methoden von herausragender Bedeutung. Durch Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich (NEXAFS) können selbst auf polykristallinen Substraten Orientierungsbestimmungen von absorbierten Molekülen vorgenommen werden.^[22] Zur Schichtdickenbestimmung hat sich neben der optischen Ellipsometrie^[10] auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) etabliert.^[10,22,23]

1.3 Strahlungsinduzierte Veränderungen in SAMs

Die Verwendung von Röntgenstrahlung, insbesondere Synchrotronlicht, ermöglicht es, hoch sensitive, aussagekräftige Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von dünnen Schichtsystemen heranzuziehen.^[22] Organische Materie, aus der die untersuchten Schichten vornehmlich aufgebaut sind, wird durch Röntgenstrahlung irreversibel verändert.^[24] Essentiell für das Herstellen von Struktur-Wirkungs-Beziehungen beim Untersuchen von „funktionellen Monolagen“ ist aber eine möglichst genaue Kenntnis des „wahren“ Zustands des Systems. Messungsinduzierte Veränderungen komplizieren die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse, sind also nicht erwünscht.

1.3.1 Schädigung durch Röntgenstrahlung

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist es möglich, oberflächensensitiv detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Adsorbate zu erhalten. Sie wird deshalb häufig zur Charakterisierung von SAMs eingesetzt.^[12,15] Mit ihr läßt sich auf einfache Art und Weise nicht nur die Bindungschemie überprüfen, sondern auch die chemische Zusammensetzung komplexer Systeme sowie eventuelle Kontaminationen feststellen. Sie ist auch eine etablierte Methode zur Schichtdickenbestimmung von Adsorbatsystemen.

Die während der Untersuchung eintretenden Photoionisationen können aber auch chemische Reaktionen zur Folge haben. Ein Effekt, der schon bei Untersuchungen von anorganischen Substraten, wie oxidischen Oberflächen, und in verstärktem Maße bei organischen Substraten beobachtet wurde.^[25] Seit den 90er Jahren ist bekannt, daß bei fortgesetzter Röntgenbestrahlung von Alkanthiolat-SAMs auf Gold die Bildung einer Schulter am Schwefelsignal zu höheren Bindungsenergien hin (siehe Abbildung 2) zu beobachten ist.^[26,27]

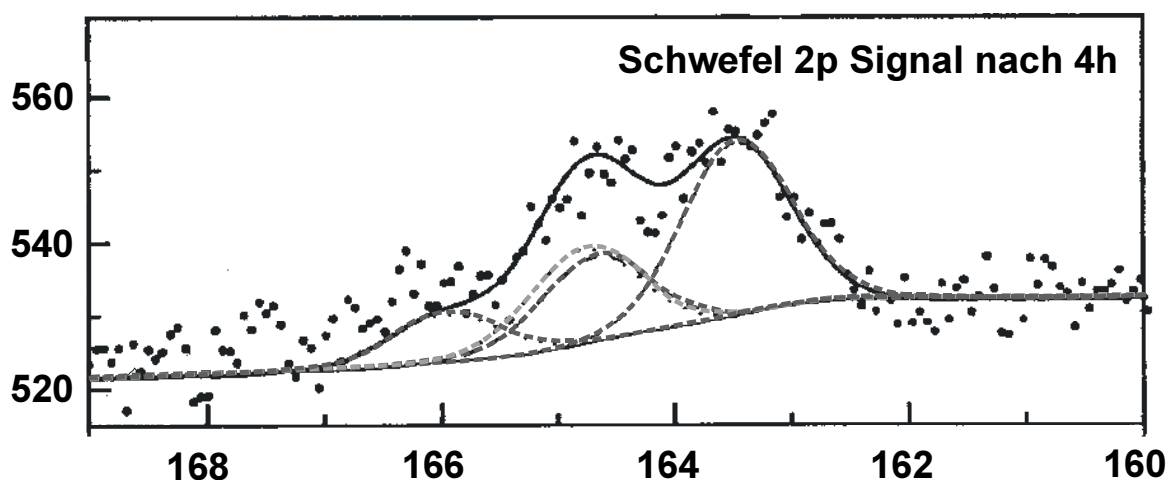


Abbildung 2: Ausschnitt aus einem mit einem Laborgerät aufgenommenen XP-Spektrum eines Alkanthiolat-SAMs auf Gold.^[28]

Das Phänomen der durch Röntgenstrahlung induzierten Veränderung von SAMs wurde mit unterschiedlichsten Meßmethoden untersucht.^[29-36] Der kleine Wirkungsquerschnitt von Röntgenstrahlung mit organischen Molekülen erklärt eine derart schnelle Umwandlung nicht zufriedenstellend. Im Substrat erzeugte Primär- und Sekundärelektronen, die einen ungleich größeren Wirkungsquerschnitt aufweisen, spielen eine Rolle.^[29,37] Bei Untersuchungen an fluorhaltigen SAMs konnte die Freisetzung von Sekundärelektronen mit einem Verlust an Fluor korreliert werden.^[24,27]

Die relativ große chemische Verschiebung, die unterschiedlich fluor-substituierte Kohlenstoffatome im XP-Spektrum aufweisen, ermöglicht es, mit XPS Veränderungen am Kohlenstoffgerüst zu verfolgen. Arbeiten von Fairbrother et al. zum Schädigungsprozeß in SAMs teilfluorierter Alkanthiole auf Gold konnten zeigen, daß C-F Bindungsspaltung und C-C Bindungsknüpfung dominierende Prozesse während der Bestrahlung sind.^[36,38] Durch Luftexposition nach vorangegangener Bestrahlung konnten sie die Addition von Sauerstoff an in der Schicht vorhandene Radikale mit XPS nachweisen. Die Dichte der vorhandenen Radikale in der Schicht ließ sich dadurch titrieren. Dabei zeigte sich, daß sich die Radikaldichte in der Schicht mit der Bestrahlungsdauer asymptotisch einer Sättigungsdichte annähert.^[39]

Ohne Fluor-Substituenten lassen sich im XP-Spektrum primäre Kohlenstoffatome von sekundären, tertiären oder quartären kaum unterscheiden. Deshalb müssen weitere analytische Methoden herangezogen

werden, um Aussagen über die Veränderung des Kohlenstoffgerüsts unfluorierter Alkanthiolat-SAMs machen zu können.

Zharnikov et al. behandelten SAMs auf Gold mit Elektronen und konnten durch *in situ* XPS- sowie NEXAFS-Experimente zeigen, daß Elektronen für die chemischen Veränderungen hauptverantwortlich sind.^[30,31,33] Die NEXAFS-Untersuchungen lieferten dabei auch Informationen über Veränderungen innerhalb des Kohlenstoffgerüsts. Daraus ist ersichtlich, daß es durch Wasserstoffabspaltung, gefolgt von C-C und C=C Bindungsbildung, quervernetzt wird. Dies bestätigten auch Untersuchungen von Olsen et al., die Veränderungen in SAMs durch niederenergetische Elektronen mit IR verfolgten und eine C-H Bindungsspaltung detektierten.^[29] Eine einher gehende Abnahme der Schichtdicke konnte mit XPS festgestellt werden.^[30,31] XPS-Studien von Zharnikov et al. an Alkanthiolat-SAMs auf Gold konnten belegen, daß die neu gebildete Schwefelspezies einem Dialkylsulfid entspricht.^[40] Sie verglichen die XP-Spektren der bestrahlten Alkanthiolat-SAMs mit Spektren von SAMs, bei denen bereits synthetisch Dialkylsulfid ins Kohlenstoffgerüst der Alkanthiolate eingebaut war. Dabei stellten sie fest, daß während der Bestrahlung Thiolat-Schwefel von der Oberfläche abgelöst wird und als Dialkylsulfid ins Kohlenstoffgerüst eingebaut und über den Film verteilt wird. Wie der Schwefel in der Schicht genau verteilt ist und welche Mechanismen für die Ablösung des Schwefels von der Oberfläche verantwortlich sind, ist jedoch noch nicht endgültig geklärt.

1.3.2 Schädigung und Dateninterpretation

Studien von Fenter et al. an Decanthiol-SAMs auf Gold ließen strahlungsbedingte Effekte außer acht, was bei der Dateninterpretation zu verfälschten Ergebnissen führte. Mit Oberflächenröntgenbeugung (Grazing Incidence X-ray Diffraction =GIXD) an Dodecanthiol auf einem Gold-Einkristall erhaltene Ergebnisse interpretierten sie als eine Struktur, bei der nicht Thiolate, sondern die einzelnen Moleküle paarweise als Disulfide an der Oberfläche angebunden sind.^[41] Eine Gruppe um Feidenhans'l konnte bei vergleichbaren GIXD-Messungen von Dodecanthiol auf Gold den Strukturvorschlag nicht bestätigen.^[42] Bei Vergleich der eigenen Ergebnisse mit den Originaldaten von Fenter et al. kamen sie zwar zu dem Schluß, daß

sie die Daten bis auf geringfügige Abweichungen reproduzieren konnten. Ihrer Meinung nach ist jedoch eine Strukturlösung mit den vorhandenen Datensätzen nicht möglich. Sie vermuten, daß sich die Daten eher an ein Multidomänen-Modell als an ein Disulfid-Modell anpassen lassen. In einer Thermodesorptions-Spektroskopie (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS) Studie aber wurde Disulfid als hauptsächlich desorbierte Spezies identifiziert.^[43] Gestützt wurde das Disulfid-Modell zusätzlich durch eine hochauflösende Elektronen Energieverlust Spektroskopie (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS) Studie,^[44] für die die eingesetzten Schichten getempert wurden und eine S-S Schwingungsbande vorgefunden wurde. Es wurde daraus geschlossen, daß die Bildung des Disulfids das Einnehmen eines energetisch günstigeren Zustands darstellt. In einer vor kurzem veröffentlichten HREELS Untersuchung von Kato et al., die eine Reihe von Alkanthiolen auf Gold untersucht haben, konnte in ungetemperten Schichten keine S-S Schwingung detektiert werden.^[45] Sie beobachteten nur eine S-S Schwingung innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls, wenn die Schichten getempert wurden, was von Fenter et al. als für die Equilibrierung notwendig angeführt wird. XPS-Untersuchungen von Ishida et al. kann ebenfalls entnommen werden, daß die Schichten nach dem Tempern gegenüber dem Ausgangszustand verändert sind.^[46] Da im nativen Zustand kein Disulfid vorhanden ist, bestehen berechtigte Zweifel, daß das aus den GIXD-Daten erstellte Strukturmodell getemperter Schichten von Fenter et al. die Anordnung von Alkanthiolen auf Gold gültig beschreibt.

Um die Geometrie der Anbindung von Thiolen über die Schwefelatome auf Goldoberflächen im Detail zu untersuchen, wurden von Fenter et al. Stehende Röntgenwellen (X-ray Standing Wave, XSW)^[47] Messungen durchgeführt.^[48] In Abbildung 3 ist das Schema dieser Meßmethode skizziert.

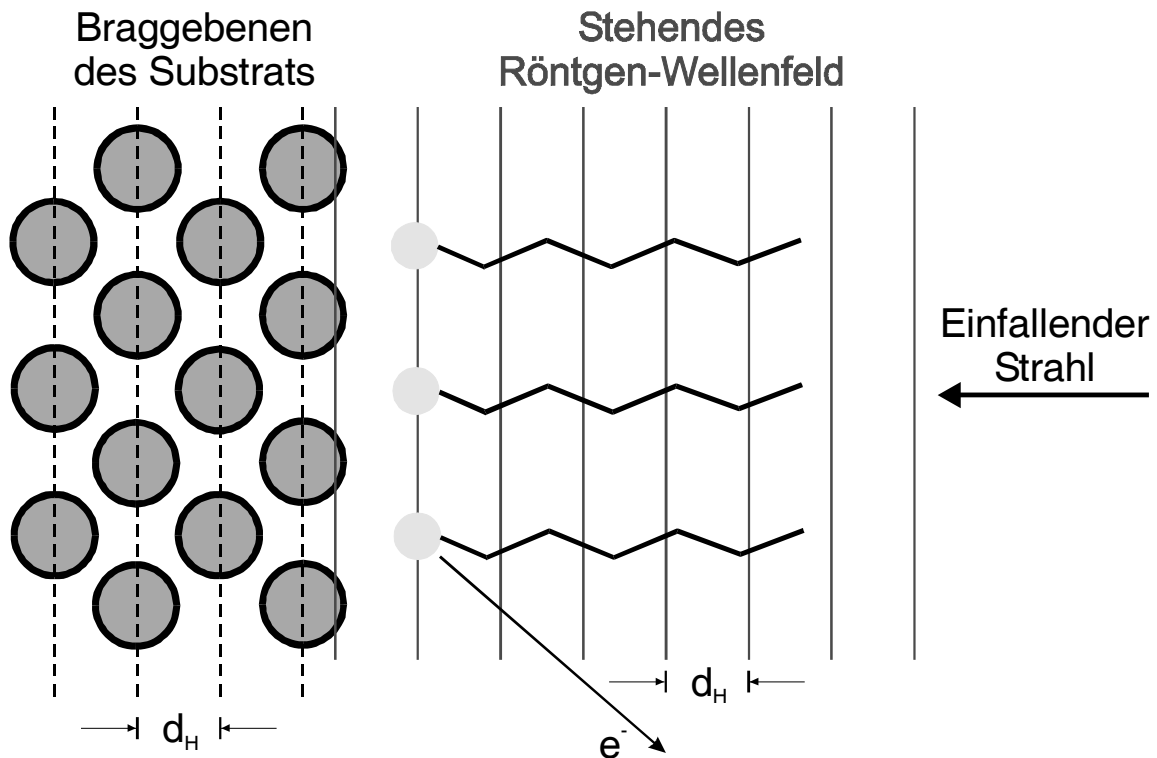


Abbildung 3: XSW: Ein senkrecht zur Oberfläche einfallender Röntgenstrahl geeigneter Energie kann durch das Ausnutzen der Bragg-Bedingung mit dem reflektierten Strahl ein stehendes Wellenfeld bilden. Durch Variation der Photonenenergie ist man in der Lage, die Intensität des Feldes über der Probe zu modulieren. Das aufgezeichnete Photoelektronensignal des untersuchten Elementes an einem geeigneten Übergang, erlaubt seine Position über der Oberfläche zu bestimmen. d_H ist dabei der Abstand der entstehenden Maxima.

XSW ist eine Methode, die es erlaubt, Abstände von Adsorbatatomen auf monokristallinen Substraten sehr exakt zu bestimmen. Es ist jedoch zu beachten, daß das stehende Wellenfeld, wie aus Abbildung 3 ersichtlich, bei dickeren Adsorbatschichten ($> 5 \text{ \AA}$) mehrere Maxima innerhalb der Schicht aufweist. Aus dem aufgenommenen Intensitätsverlauf des Schwefelsignals schließen Fenter et al. auf folgende Bindungsgeometrie von Thiolen auf Gold:

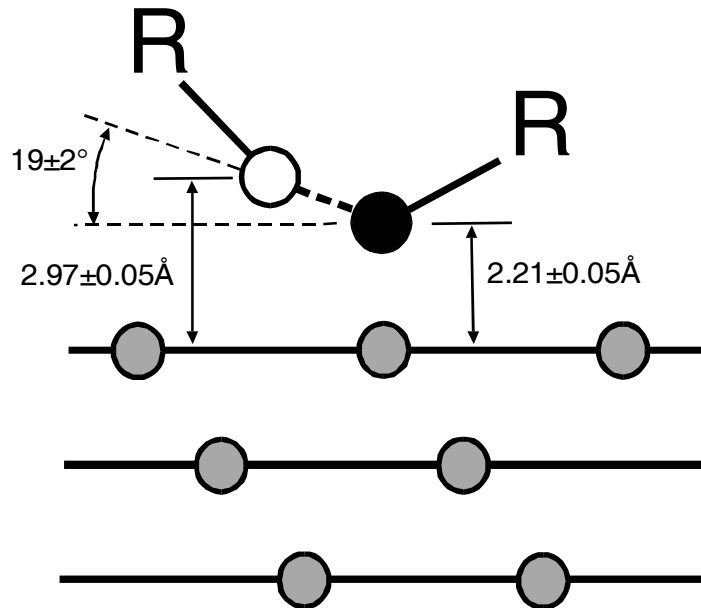


Abbildung 4: Disulfid-Modell von Fenter et al. der Schwefel-Gold-Bindung von Decanethiol auf Gold.^[48]

In Abbildung 5 sind die Rohdaten des für die Studie benutzten S1s Signals mit von uns gemessenen Rohdaten eines strahlungsgeschädigten SAMs mit höherer Punktdichte unterlegt.

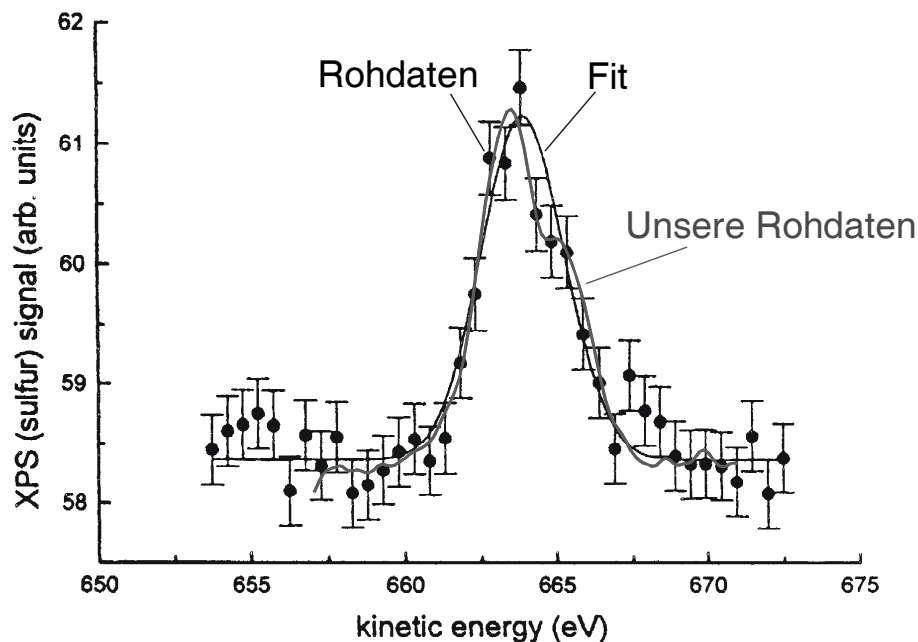


Abbildung 5: Vergleich der S1s Daten von Fenter et al. mit eigenen Daten eines unter vergleichbaren Bedingungen strahlungsexponierten SAMs.^[48] Die rote Linie ist eine Spline-Kurve durch unsere Rohdaten.

Dabei fällt auf, daß zwei Schwefelspezies vorhanden sind. Neben dem nur mehr als Schulter erkennbaren Thiolat-Signal, wurde das während der Strahlungsexposition gebildete Signal bei niedrigerer kinetischer Energie nicht berücksichtigt. Obwohl XSW eine sehr genaue Methode ist ($\pm 0.05\text{\AA}$), sind jedoch gewisse Grundvoraussetzung für die Dateninterpretation nötig:

- 1) Bei Adsorbaten, die deutlich dicker sind als d_H (siehe Abbildung 3), führt das Vorhandensein von zusätzlichen Maxima innerhalb der untersuchten Adsorbatschicht zu Intensitätsbeiträgen, wenn eine zweite Spezies der untersuchten Atomsorte innerhalb der Schicht verteilt ist.
- 2) Die Existenz einer zweiten Schwefelspezies innerhalb der untersuchten Schicht muß entweder nachvollziehbar ausgeschlossen werden oder bedarf einer eingehenden Diskussion.

1.4 Erhöhte Röntgenresistenz von SAMs aus aromatischen Molekülen

Ein alternativer Typus, der als stabförmiges Gerüstmolekül in SAMs zum Einsatz kommt, sind Oligophenylene. Sie nehmen auf Gold eine Packung ähnlich ihrer Kristallstruktur im festen Zustand ein, der Schwefel bildet dabei auf Goldsubstrat eine kommensurable $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur. Von IR- und NEXAFS-Untersuchungen weiß man, daß sie auf Gold etwa $20\text{-}25^\circ$ verkippt sind und die Moleküle von oben gesehen in einer Fischgrätenstruktur ausgerichtet sind. Die Ringebenen benachbarter Oligophenylene sind dabei orthogonal zueinander angeordnet.

1.4.1 Vorteile aromatischer Moleküle gegenüber Aliphaten in SAMs

SAMs aus Thiolen mit stabförmigem Oligophenylene-Gerüst zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber den Alkanthiolen aus. Ein großer Vorteil ist beispielsweise ihre hohe Steifheit. Aufgrund der rigiden sp^2 -Bindungsgeometrie sind sie konformativ stabil und neigen nicht zum Abknicken oder zu sogenannten Gauche-Defekten,^[49] was bei den normalerweise in einer *trans*-Konformation vorliegenden Alkanthiolen zu einer verminderten Ordnung innerhalb der SAMs führen kann. Werden substituierte Alkanthiole verwendet, die neben der verankernden

Thiofunktion eine „Kopfgruppe“ aufweisen, können sich weitere Probleme ergeben. Die Möglichkeit zum Abknicken erlaubt, wie in Abbildung 6 dargestellt, daß die Substituenten untereinander oder mit der Goldoberfläche in Wechselwirkung treten. Dadurch werden Schichten mit einem verminderten Maß an Ordnung erhalten.^[50,51]

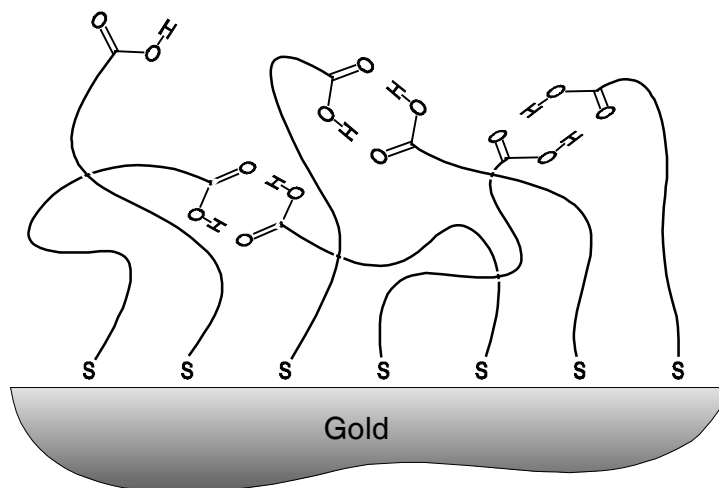


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Wechselwirkungen, die zu einer verminderten Ordnung führen können.

1.4.2 Leitfähigkeit und Röntgenresistenz

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus dem konjugierten π -System, das im Gegensatz zu Alkanen eine hohe Mobilität der Bindungselektronen ermöglicht. Leitfähigkeitsmessungen an Metall-SAM-Metall Grenzflächen haben ergeben, daß SAMs aus aromatischen Molekülen den elektrischen Strom wesentlich besser leiten als SAMs von aliphatischen Thiolen vergleichbarer Länge.^[52-56] Untersuchungen mit Rastersondenmethoden konnten ebenfalls eine erhöhte Leitfähigkeit von SAMs auf Basis von Oligophenylthiolen bestätigen.^[57,58]

Vergleichende XPS-Studien an SAMs von Thiolen mit aromatischem Gerüst, wie z.B. p-Terphenyl oder Anthracen, konnten zeigen, daß sie im Gegensatz zu n-Alkanthiolaten bei gleicher Exposition an Sekundärelektronen in wesentlich geringerem Maße verändert werden.^[59] Die Bedeutung von im Substrat erzeugten Sekundärelektronen und den von ihnen verursachten Ionisationen ist für die Veränderungen in SAMs bei Alkanthiolen auf Gold bekannt. Der Schluß lag deshalb nahe, daß das konjugierte π -System von aromatischen Thiolaten für die erhöhte Strahlungsresistenz verantwortlich

ist. Ein direkter Zusammenhang von erhöhter Leitfähigkeit und Strahlungsresistenz konnte allerdings noch nicht hergestellt werden.

Ionisation durch gezielten Beschuß mit Elektronen führt bei SAMs aromatischer Thiole auf Gold, wie bei den Alkanthiolaten, ebenfalls zur C-H Bindungsspaltung.^[60] Anschließende C-C Bindungsbildung zwischen den Molekülen führt zu einer Quervernetzung der Schicht, wodurch aromatische SAMs, bei „Belichtung“ mit Elektronen (Elektronenstrahl-Lithographie), für die Nanostrukturierung eingesetzt werden können.^[61]

1.5 Schwefel-Metall-Geometrie in SAMs auf Gold und Silber

Obwohl Silber(111) und Gold(111) nahezu dieselbe Gitterkonstante haben, ist die Struktur von Alkanthiolat-SAMs auf Silber und Gold unterschiedlich.^[62] Bilden die Schwefelatome der Thiolate auf Gold eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur, was in einer Gitterkonstante von ca. 5.0 Å resultiert,^[63] so sind die Schwefelatome der SAMs auf Silber in einer inkommensurablen $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R10.9^\circ$ Überstruktur angeordnet,^[64] was eine deutlich kleinere Gitterkonstante von ca. 4.67-4.77 Å zur Folge hat. Nimmt man einen optimalen van-der-Waals Abstand zwischen den einzelnen Alkanketten von ca. 4.5 Å an, dann müssen sich die Ketten gegen die Oberfläche verkippen, um das energetische Minimum zu erreichen. Auf Silber sind die Schwefelatome dichter zusammengepackt, wodurch die Alkanketten sich weniger stark verkippen müssen und auf Silber (0-15°) aufrechter als auf Gold (27-35°) stehen.^[63,64]

Untersuchungen an Alkanthiolen haben ergeben, daß die Orientierung der abschließenden Methylgruppe maßgeblich von der Anzahl der CH₂-Gruppen beeinflusst wird. Dieses Phänomen wurde mit schwingungsspektroskopischen Methoden aufgeklärt und als „Odd-Even“-Effekt bezeichnet.^[45,65] Untersuchungen an biphenylhaltigen SAMs mit Alkanketten zwischen Thiolfunktion und aromatischem Gerüst zeigen ebenfalls einen Kettenlängen abhängigen „Odd-Even“-Effekt. Dieser äußert sich in einer Änderung des Kippwinkels der Biphenylgruppen gegenüber der Substratoberfläche, je nachdem, ob die Anzahl der CH₂-Gruppen in der Alkankette geradzahlig oder ungeradzahlig ist.^[62,66]

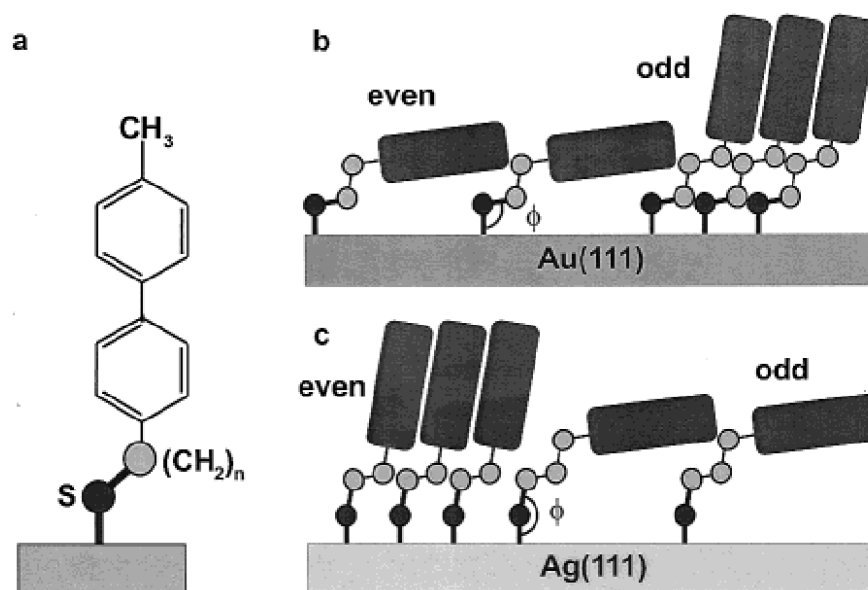


Abbildung 7: Anordnung der Moleküle von a) auf Gold b) und Silber c).^[66]

Es zeigt sich, daß die Hybridisierung der Schwefelatome für das Auftreten des Effektes verantwortlich sein muß, obwohl Berechnungen für Methanthiolat auf Gold(111) keinen großen energetischen Unterschied zwischen sp - und sp^3 -Anbindung des Schwefels an das Substrat voraus-sagen.^[67] Durch die Wahl des geeigneten Substrats kann so die Struktur der ausgebildeten SAMs zusätzlich beeinflußt werden.

Untersuchungen über die Art und Weise des Elektronentransfers durch organische Monolagen werfen die Fragestellung auf, ob die Orientierung der Molekülorbitale innerhalb der Schicht einen Einfluß auf den Mechanismus und die Effektivität der Ladungstransfers hat.^[68,69] Mit einem p-Terphenyl terminierten Modellsystem könnte man auf einfache Weise die Orientierung modulieren, wenn sie ebenfalls einen „Odd-Even“-Effekt zeigen

1.6 Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, was bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Thiolatschichten mit den Schwefelatomen geschieht. Wenn diese an der Metalloberfläche verblieben, wäre zu klären, wie die chemische Verschiebung im Photoelektronenspektrum zustande kommt. Andernfalls wäre zu klären, wo sie sich nach der Veränderung aufhalten. Durch XPS-Untersuchungen der Umwandlungskinetik, kombiniert mit der Aufnahme von Tiefenprofilen der geschädigten Schichten,

soll die Beteiligung der Schwefelatome bei den eintretenden Veränderungen aufgeklärt werden.

Des weiteren soll exemplarisch für das p-Terphenyl die erhöhte Strahlungsresistenz von SAMs aromatischer Thiole auf Gold aufgeklärt werden. Zu diesem Zweck sollen die in Abbildung 8 gezeigten drei Moleküle synthetisiert werden, die p-Terphenyl als Strukturelement in unterschiedlich großem Abstand zur Goldoberfläche aufweisen. Vergleichende Untersuchungen sollen zeigen, welche Eigenschaft der aromatischen Moleküle den maßgeblichen Beitrag zur erhöhten Stabilität der Schichten leistet.

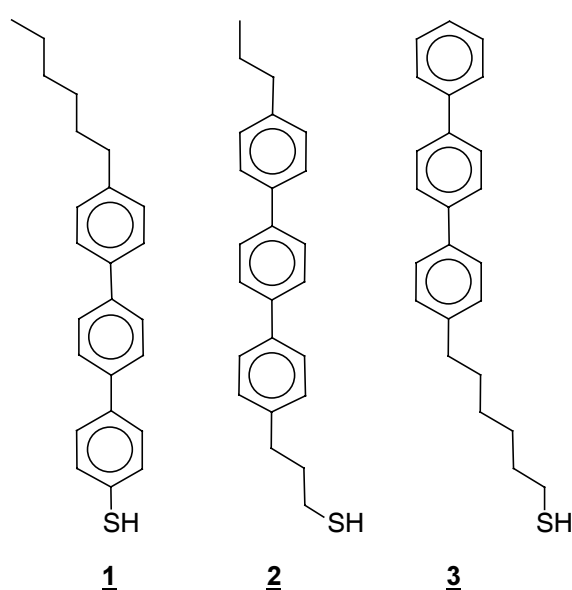


Abbildung 8: Moleküle mit veränderter Lage der Terphenyl-Einheit

Zur Aufklärung der immer noch nicht im Detail verstandenen Schwefel-Metall-Geometrie, sollen die in Abbildung 9 angeführten Terphenyl-Alkan-Hybridthiole synthetisiert werden. Die im Molekül das p-Terphenyl mit dem Schwefel verbindenden Alkanketten sollten je nach gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl einen alternierenden Kippwinkel im aromatischen Teil der Schicht erzeugen. Das Terphenyl-Gerüst kann dabei als „Sonde“ benutzt werden, wobei die Übergänge im Nahkantenbereich der Röntgenabsorption zur Orientierungsbestimmung herangezogen werden.

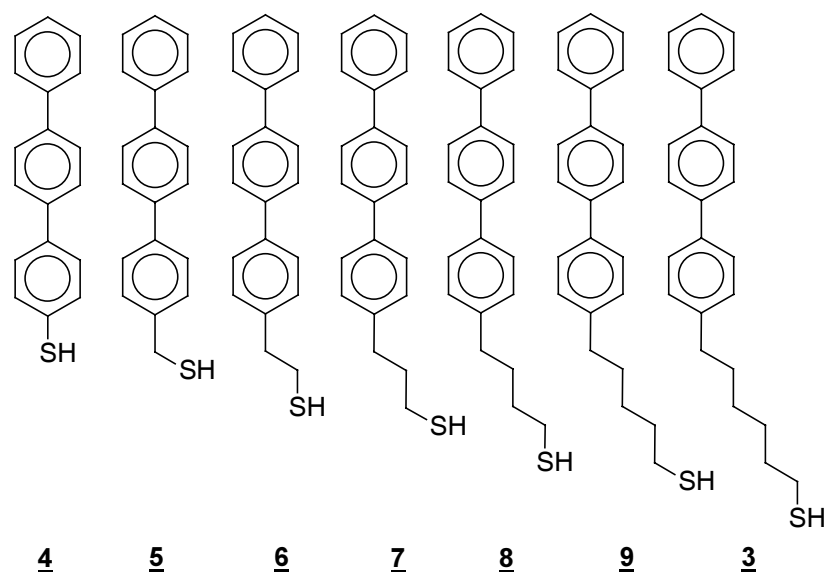


Abbildung 9: Terphenylhaltige Thiole mit zunehmend längerer Alkankette zwischen Thiolfunktion und p-Terphenyl.

Im Vergleich zu den bereits bekannten biphenylhaltigen Thiolen soll eine Vergrößerung der Oligophenylen-Einheit Aufschluß geben, ob die Substrat-Schwefel-Geometrie von einer stärkeren Wechselwirkung im aromatischen Bereich der SAMs beeinflusst wird. Eine weitere Möglichkeit, Oberflächeneigenschaften zu modulieren, ergibt sich dadurch, daß die Moleküle direkt mit dem aromatischen Teil des Moleküls an der Oberfläche abschließen. Die Moleküle der in Abschnitt 1.5 erwähnten Biphenylstudie waren mit einer Methylgruppe terminiert. Bei den hier zu synthetisierenden, aromatisch terminierten SAMs kann der Einfluß des Terphenyl-Anteils direkt mit den Oberflächeneigenschaften korreliert werden.

2 Synthesestrategien

Die Wahl der Synthesewege wird im besonderen von zwei Parametern dominiert: 1. Der Empfindlichkeit von Thiolen gegenüber Luftsauerstoff und Schwermetallen, insbesondere in Lösung, 2. der schlechten Löslichkeit selbst von substituierten p-Terphenylen.

Deshalb soll der Schwefel möglichst spät oder möglichst gut geschützt eingeführt werden. Das Terphenyl-Strukturelement soll nicht als Block eingebaut, sondern durch eine C-C-Knüpfungsreaktion aus einer geeigneten Phenyl- und einer Biphenylkomponente aufgebaut werden.

2.1 Alkanthiole

Für die kinetischen Untersuchungen wurden n-Alkanthiole mit verschiedenen Kettenlängen benötigt. Tridecanthiol und Nonadecanthiol waren kommerziell nicht erhältlich und mußten synthetisiert werden. Die Kriterien für die Auswahl der Synthesestrategie waren Kosten der Edukte und Anzahl der Syntheseschritte.

Das erste Problem war die Einführung der Schwefelfunktion in α -Position mit möglichst großer Ausbeute. Eine Möglichkeit ist eine nukleophile Substitution von Thioacetat an α -Bromalkanen in DMF. Eine weitere ist die Photoaddition von Thioessigsäure an α -Alkene.

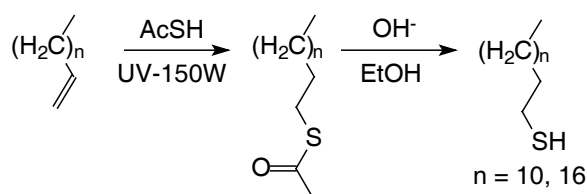


Abbildung 10: Syntheseroute Alkanthiole.^[70]

α -n-Alkene sind in den benötigten Kettenlängen erhältlich, weshalb zusätzlich aufgrund der besseren Ausbeute der zweite Syntheseweg gewählt wurde. Die synthetisierten Thioacetate wurden dann mit Alkalihydroxid in Ethanol zu den Thiolen verseift.

2.2 Aromatische Thiole

2.2.1 Kreuzkupplungsreaktionen

Auf der Basis übergangsmetallkatalysierter C-C-Knüpfungsreaktionen sind mittlerweile eine Reihe von Reaktionstypen etabliert.^[71] Der Katalysezyklus ist hier exemplarisch für Palladium aufgezeigt:

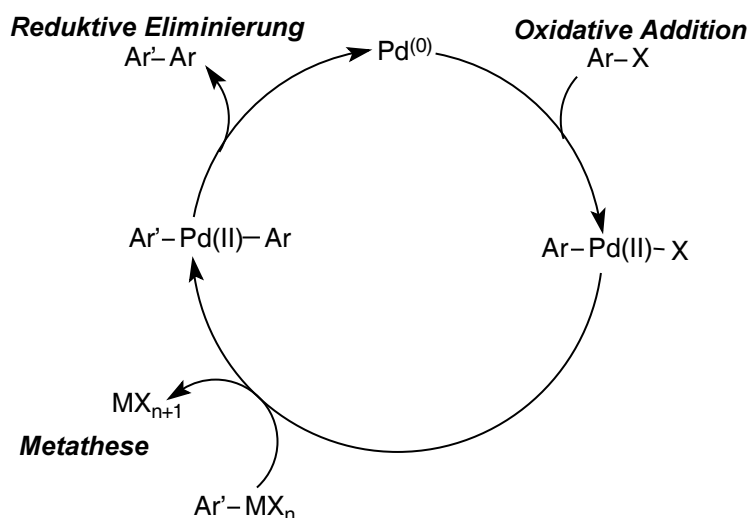


Abbildung 11: Katalysezyklus der Palladium-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen.

Zur Verknüpfung von Aromaten werden üblicherweise eine metallierte und eine halogenierte Verbindung durch Übergangsmetallkatalyse verbunden. Beim Einsatz von Katalysatoren in der Oxidationsstufe (II) wird der aktive Komplex in der Stufe (0), wie in Abbildung 12 gezeigt, durch zweimalige Metathesereaktion mit der an der Kupplung beteiligten Organometallkomponente erzeugt. Als Nebenprodukt entsteht in diesem Fall das Homokupplungsprodukt der metallierten Spezies. Als Katalysatoren werden sowohl Palladium- als auch Nickelkatalysatoren in den Oxidationsstufen (0) und (II) eingesetzt. Als stabilisierende und lösungsvermittelnde Liganden werden in den meisten Fällen tertiäre Phosphane wie z.B. Triphenylphosphan verwendet.

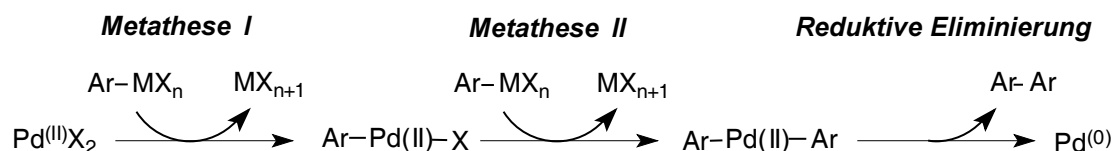


Abbildung 12: Aktivierungskaskade für Palladium(II)-katalysatoren.

Oft finden chelatisierende Liganden wie z.B. 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen Verwendung, weil sie in der *cis*-Konfiguration vorliegen. Für den reduktiven Eliminierungsschritt muß der Komplex in der *cis*-Konfiguration vorliegen (Abbildung 13). Ein Gleichgewicht mit der *trans*-Konfiguration verlangsamt die Reaktion oder bringt sie zum Stillstand, falls es stark auf der Seite der *trans*-Konfiguration liegt.

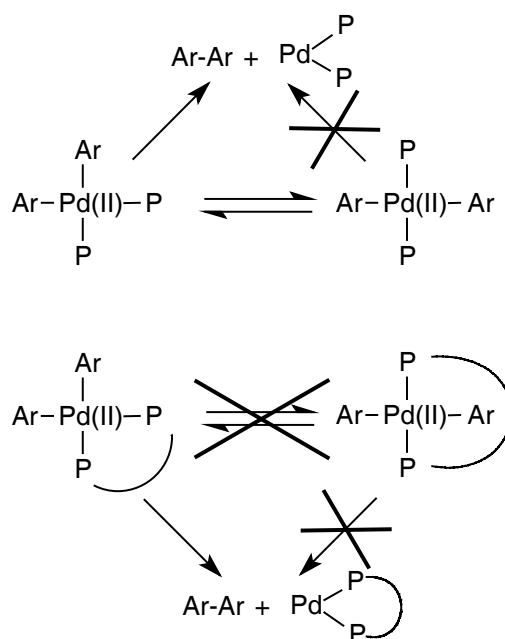


Abbildung 13: Bei diphosphinosubstituierten Palladiumkomplexen liegt ein *cis-trans*-Gleichgewicht vor, in dem nur in der *cis*-Konfiguration eine Abspaltung unter C-C-Kupplung möglich ist. Chelatisierende Liganden verändern ihre Konfiguration nicht.

2.2.2 Allgemeine Synthesestrategien

Für die Synthese der Zielverbindungen wurde die Grignard-Kreuzkupplung für den C-C-Kupplungsschritt gewählt. Grignard-Reagenzien sind aus halogenierten Verbindungen leicht zugänglich und können in einem Schritt mit einer weiteren halogenierten Verbindung gekuppelt werden. Der Einsatz von Grignard-Verbindungen schließt aber eine Reihe von Funktionalitäten in den beteiligten Verbindungen aus. Ein erster Ansatz war, die sensitive Thiolfunktion zu schützen und den Molekülaufbau durch C-C-Kupplungsreaktionen vorzunehmen. Die Verwendung von Palladiumkatalysatoren birgt jedoch ein weiteres Problem. Schwefel hat eine ausgeprägte Affinität gegenüber d^{10} -Übergangsmetallkomplexen.^[72] Um intensive Untersuchungen zur Toleranz etablierter Schutzgruppen gegenüber den Reaktionsbedingungen der Grignard-Kreuzkupplung zu vermeiden, sollte der Schwefel erst nach den Kupplungsschritten eingefügt werden.

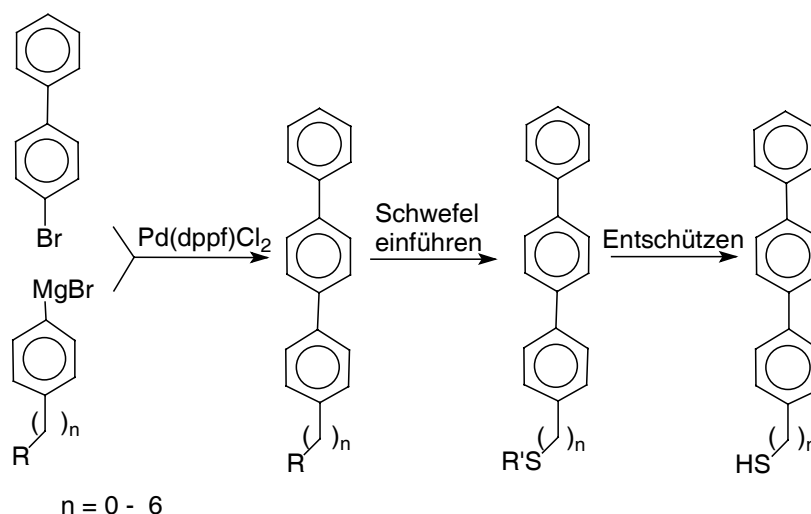


Abbildung 14: Entwurf einer allgemeinen Synthesestrategie.

2.2.3 Probleme mit ungesättigten Verbindungen

Es liegt nahe, den Schwefel auf die gleiche Art und Weise wie bei den Alkanthiolen einzuführen. Probleme ergaben sich aber dadurch, daß die benötigten ungesättigten Verbindungen im vorhergehenden Kupplungsschritt durch die Palladium(0)-Katalysatoren isomerisiert werden. Es konnten zwei Doppelbindungsisomere nachgewiesen werden.

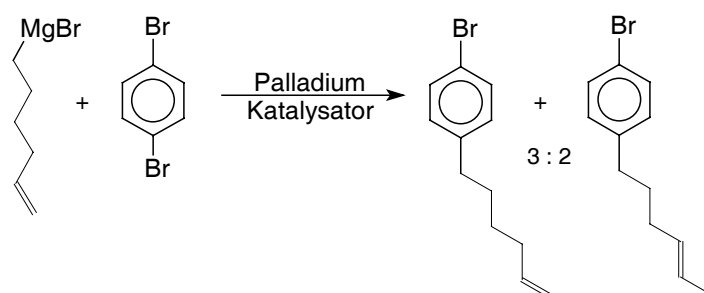


Abbildung 15: Beobachtete Isomerisierung der eingesetzten ungesättigten Verbindung bei Kontakt mit Palladium(0)-Komplexen in Lösung.

Die auf ungesättigten Verbindungen basierende Synthese wurde bis zu den entsprechenden Thioacetaten weitergeführt, in der Hoffnung, die Isomere durch fraktionierende Kristallisation trennen zu können. Dies stellte sich jedoch als nicht praktikabel heraus und mußte nach diversen Versuchen mit Methanol, Ethanol bzw. Eisessig als Lösungsmitteln fallen gelassen werden. Auch der Einsatz von Dibromalkanen war wenig erfolgreich, da diese eine Palette an Nebenverbindungen liefern, die sich nur schwer abtrennen lassen. Eine neue Strategie mußte also gefunden werden.

2.2.4 Etablierte Synthesen

Zunächst wurde eine Einzelfallanalyse durchgeführt, beginnend mit den kurzkettigen Molekülen. Für **4** und **5** waren bereits Synthesestrategien in unserer Arbeitsgruppe etabliert:

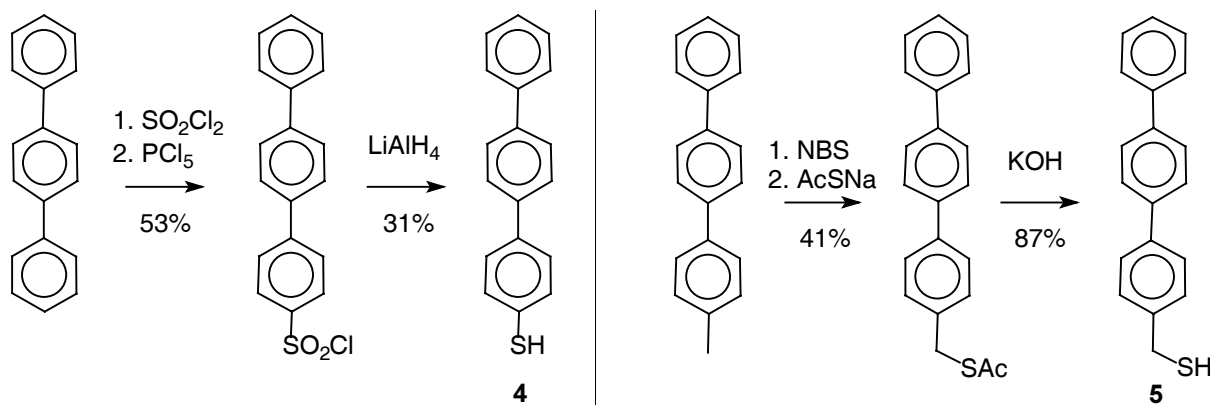


Abbildung 16: Etablierte Synthesen für **4** und **5**.

Diese wurden ohne Modifikationen übernommen.

2.2.5 Neuer Syntheseweg für 4-Vinylterphenyl

Für **6** wurde die Route via Photoaddition einer Thiosäure an 4-Vinylterphenyl und anschließender Verseifung des Thioesters gewählt. Das

dafür benötigte 4-Vinylterphenyl war bereits bekannt. Aufgrund des umständlichen Syntheseweges und schlechter Ausbeuten wurde ein eigener Syntheseweg entwickelt.^[73] Das Terphenylgerüst sollte durch eine C-C-Verknüpfungsreaktion aufgebaut werden. Eine direkte Umsetzung von 4-Bromstyrol mit 4-Brombiphenyl schien nicht sinnvoll, da hier die Heck-Reaktion in Konkurrenz zur Grignard-Kreuzkupplung treten könnte. Es mußte also ein anderer Weg gefunden werden, um zum Vinylterphenyl zu gelangen. Dazu wurde 4-Bromacetophenon mit Biphenyl-4-boronsäure in einer Suzuki-Kupplung verknüpft, da Grignard-Reagenzien nicht mit Carbonylgruppen kompatibel sind. Das erhaltene Terphenyl-4-yl-ethanon ließ sich leicht und quantitativ mit NaBH_4 zum Alkohol reduzieren, der sich wiederum mit Thionylchlorid in das Chlorid überführen ließ. Hier hätte der literaturbekannte Weg wieder aufgenommen werden können. Die HCl -Eliminierung zur Vinylgruppe wurde in der Literatur in siedendem Chinolin vorgenommen. Da diese Chemikalie nicht zur Hand war, wurde ein Vorversuch mit Pyridin durchgeführt. Nach der erfolgreichen Eliminierung in siedendem Pyridin stand das Vinylterphenyl zur Verfügung.

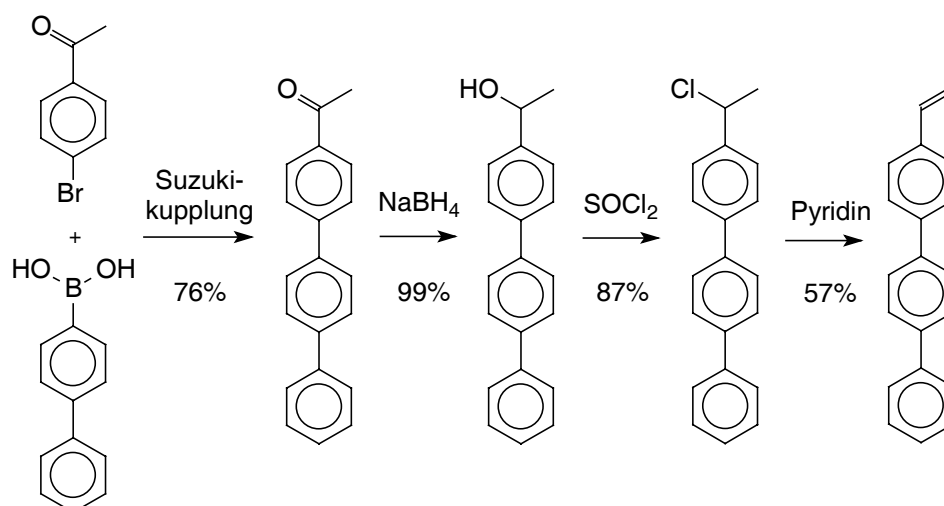


Abbildung 17: Neu entwickelter Syntheseweg für 4-Vinylterphenyl.

Eine Photoaddition^[70] von Thiopivalinsäure an die Doppelbindung des 4-Vinylterphenyls gefolgt von einer reduktiven Spaltung mit LiAlH_4 lieferte das gewünschte Thiol. Die Schwierigkeiten, die durch die schlechte Löslichkeit der p-Terphenyle immer wieder während Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung auftauchten, warfen die Frage auf, ob nicht die Verwendung einer anderen Thiosäure als der kommerziell erhältlichen

Thioessigsäure eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit der anfallenden Thioester ermöglichen würde. Aus diesem Grund wurde die Thiopivalinsäure durch Umsetzung von Pivalinsäurechlorid mit Natriumhydrogensulfid synthetisiert.

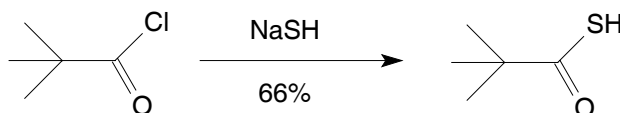


Abbildung 18: Synthese von Thiopivalinsäure.

Der Einsatz der Thiopivalinsäure erwies sich bei der chromatographischen Reinigung der Thioester als deutliche löslichkeitsverbessernde Gruppe. Die schlecht löslichen Thioacetate mußten bisher für die Chromatographie auf Kieselgel voradsorbiert werden. Dagegen konnten die Thiopivalate nun in einer deutlich kleineren Menge an Laufmittel auf die Kieselgelsäule aufgebracht werden.

2.2.6 Verseifung versus reduktive Spaltung

Die gewünschten Thiole können durch Verseifung der entsprechenden Thioester erhalten werden. In unserer Arbeitsgruppe wurde dieser Schritt bisher üblicherweise in ethanolischer KOH-Lösung oder wäßriger THF/KOH Lösung unter Schlenkbedingungen durchgeführt, da die entstehenden Thiolate besonders oxidationslabil sind. Nach dem Ansäuern mit 1M HCl konnten die ausgefallenen Thiole meist abfiltriert werden.^[74] Diese Methode hat den Nachteil, daß bis zum vollständigen Umsatz oft mehrere Tage vergehen. Aus der Literatur war bekannt, daß die Spaltung von Thioestern zum Thiol auch reduktiv mit Lithiumalanat in etherischer oder THF-Lösung möglich ist.^[75] Da in den hier eingesetzten Molekülen keine anderen sensitiven funktionellen Gruppen vorhanden waren, wurde diese Form der Spaltung versucht. Dabei wurde beobachtet, daß die Reaktion schnell verläuft und durch die Verwendung von THF als Lösungsmittel keine Löslichkeitsprobleme mehr auftreten.

2.2.7 Synthesebaustein 4-Allyl-brombenzol^[76]

Für **2** und **7** wurde aufgrund der großen strukturellen Analogie ein gemeinsamer Syntheseweg gesucht. Kernstück war das 4-Allylbrombenzol,

das bereits bekannt war, und durch Kondensation von Allylbromid an das Mono-Grignard-Reagenz des 1,4-Dibrombenzols entsteht. Das bei der Reaktion entstehende Rohprodukt enthält daneben auch 1,4-Diallylbrombenzol, sowie unumgesetztes 1,4-Dibrombenzol. Diese beiden Verunreinigungen lassen sich durch fraktionierende Destillation im Vakuum nicht quantitativ abtrennen. Da die Signale der Verunreinigungen, wie eine kurze Rechnung zeigen kann, im Spektrum des in der Literatur verwendeten 60 MHz NMR-Spektrometer unter den beiden Dubletts des Produkts im aromatischen Bereich verschwinden, wurde das Produktgemisch bei 200 MHz neu charakterisiert. Nun war es möglich, die Singulets von Edukt und Nebenprodukt zur Bestimmung der jeweiligen Anteile im Rohprodukt heranzuziehen.

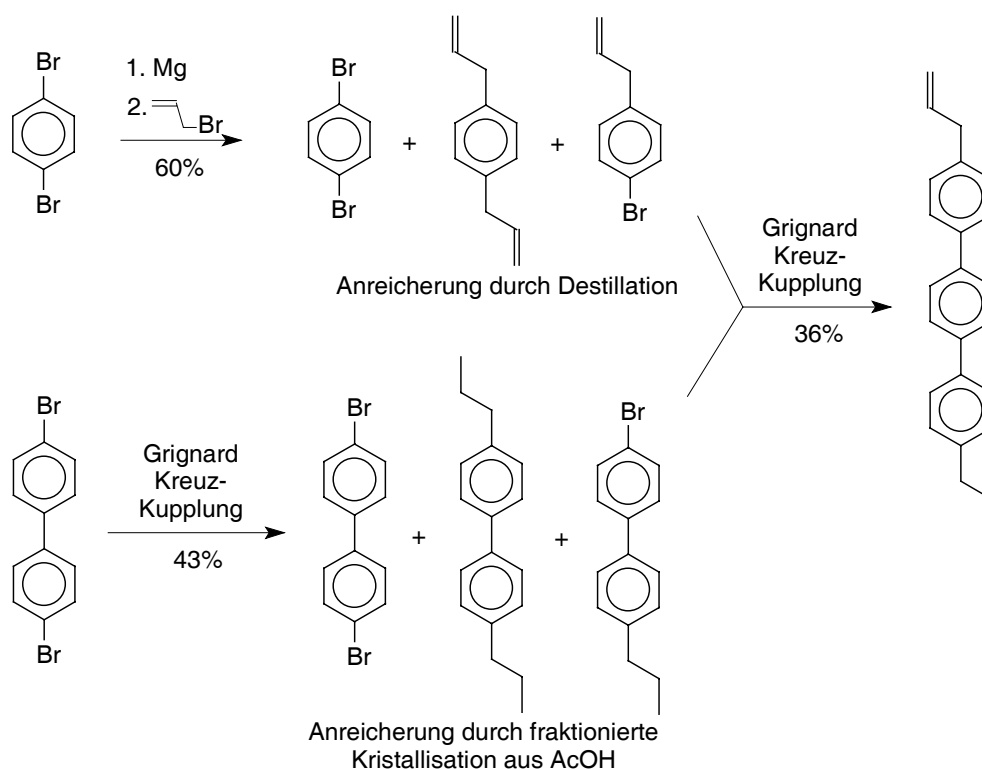


Abbildung 19 Ausschnitt aus dem konvergierenden Syntheseweg von **2**. Die bei den Grignard-Kreuzkupplungen entstandenen Nebenprodukte konnten nur begrenzt abgetrennt werden.

In einem Grignard-Kreuzkupplungsschritt mit einer entsprechenden Biphenylkomponente konnte wie in Abbildung 19 das jeweilige Terphenyl-Gerüst aufgebaut werden. Isomerisierungen traten bei diesen Grignard-Kreuzkupplungen nicht ein. Die Bestandteile des durch Homokupplung und Nebenreaktionen entstehenden Produktgemischs weisen jedoch gleiche

Retentionsfaktoren im Dünnschichtchromatogramm auf und lassen sich daher nur schwer chromatographisch trennen. Die korrespondierenden Thioester hingegen hatten einen deutlich kleineren Retentionsfaktor, weswegen die erhaltenen Produktgemische zuerst durch eine Belichtung in Gegenwart von Thiopivalinsäure in die entsprechenden Thioester überführt wurden.^[70] Nun ließen sich die noch vorhandenen Verunreinigungen chromatographisch abtrennen. Die Verseifung lieferte **2**. Bei der Synthese von **7** (Abbildung 20) wurde analog verfahren, mit der Ausnahme, daß Thioessigsäure verwendet wurde. Isomerisierungen traten auch hier keine ein.

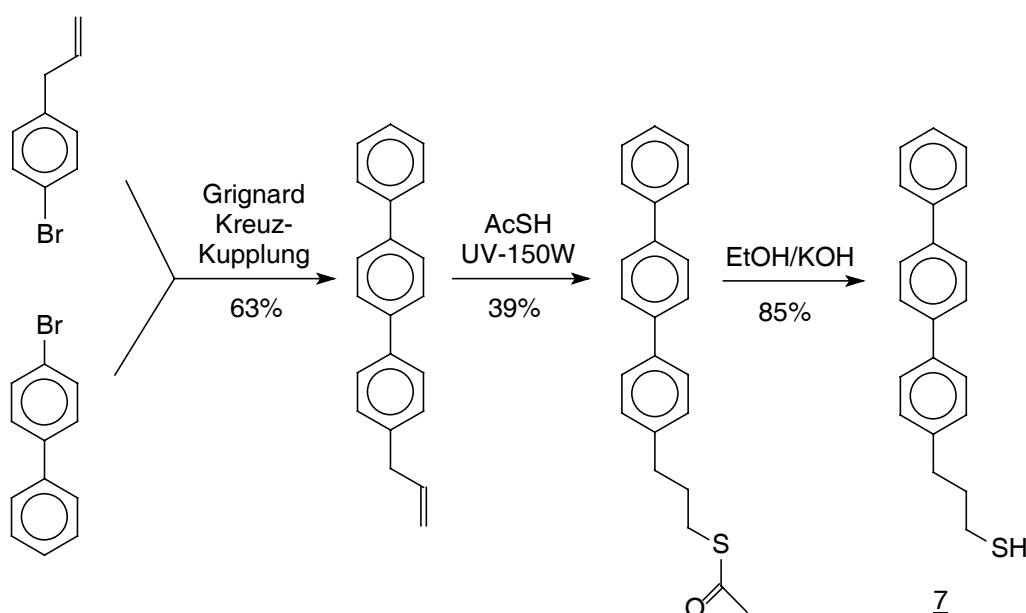


Abbildung 20: Syntheseweg von **7**.

2.2.8 Die Mitsunobu-Reaktion^[77,78]

Die eingangs erwähnte Isomerisierungsproblematik erforderte für alle noch nicht dargestellten Kettenlängen, daß die Schwefelfunktionalität auf eine andere Art und Weise eingefügt wurde. Die Mitsunobu-Reaktion ermöglicht, Alkohole in Thioester zu überführen. Die Alkoholfunktion ist jedoch nicht kompatibel mit Grignard-Reagenzien und muß bei den vorgelagerten Kupplungsschritten geschützt werden. 2,3-Dihydropyran wäre dafür geeignet. Von diesen Überlegungen ausgehend wurde für **8**, **9** und **3** folgende Strategie entwickelt:

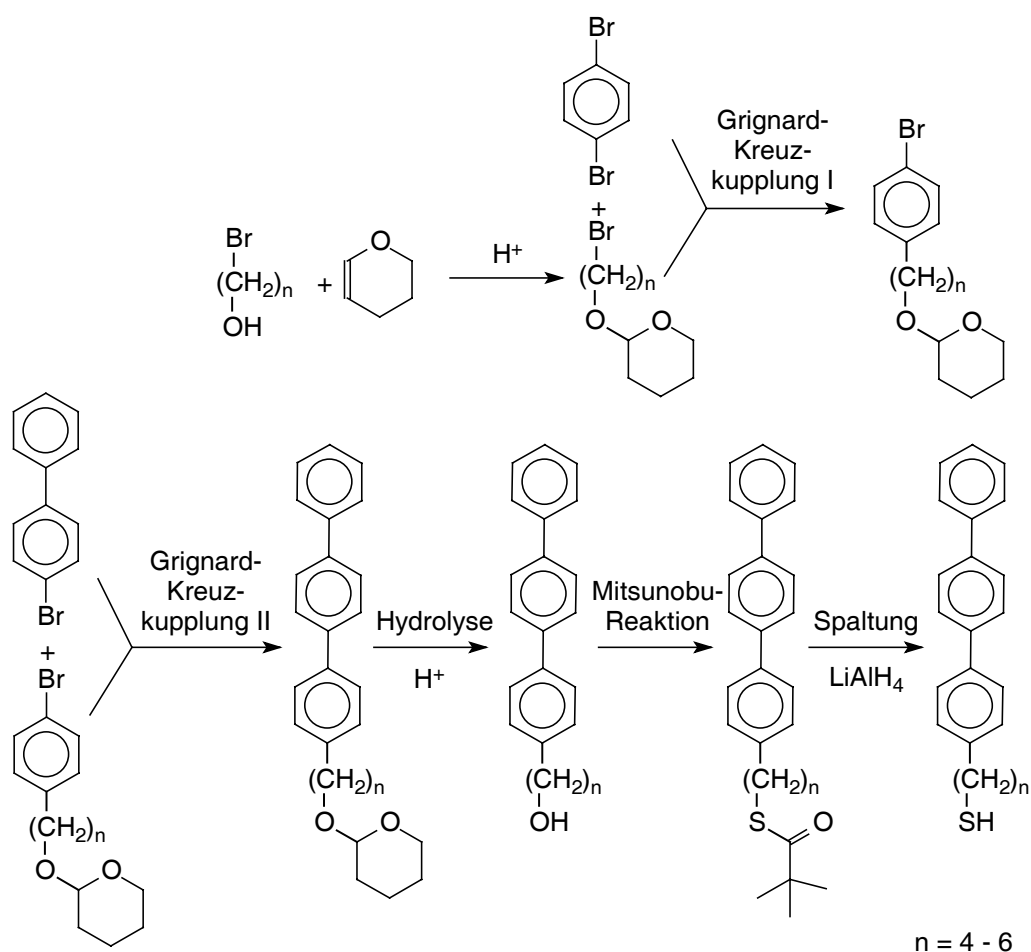


Abbildung 21: Syntheseweg unter Verwendung der Mitsunobu-Reaktion.

Verb.	n	Schützen	Kreuz- kupplung I	Kreuz- kupplung II	Hydrolyse	Mitsunobu- Reaktion	Spaltung
8	4	50%	34%	51%	90%	56%	93%
9	5	89%	42%	69%	76%	52%	91%
3	6	95%	54%	59%	82%	60%	79%

Tabelle 1: Ausbeuten zu den Reaktionen in Abbildung 21.

Von den benötigten ω -Bromalkoholen war lediglich das 6-Brom-1-hexanol kommerziell erhältlich. 4-Brom-1-butanol und 5-Brom-1-pentanol mußten synthetisiert werden. Diese waren über die Etherspaltung von Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran mit BBr_3 zugänglich.^[79] Die Alkohole wurden säurekatalysiert mit 2,3-Dihydropyran geschützt,^[80] welches sich nach zwei Grignard-Kreuzkupplungsschritten leicht in verdünnter Säure abspalten ließ.^[81] Der Thioester konnte nun mit Hilfe der Mitsunobu-Reaktion eingeführt und anschließend reduktiv mit Lithiumalanat zum Thiol

gespalten werden. Auch hier erwies sich der Einsatz von Thiopivalinsäure bei der chromatographischen Reinigung als vorteilhaft.

2.2.9 Thioether als Schutzgruppe

Für die Synthese von **1** (Abbildung 22) stand 4'-Brom-4-methylsulfanylbiphenyl als Ausgangsverbindung zur Verfügung. Thioether sind weder sensitiv gegenüber Grignard-Reagenzien noch gegenüber Übergangsmetall-Katalysatoren. Nach einer Grignard-Kreuzkupplung mit 1-Brom-4-hexylbenzol^[82] wurde der Thioether mit einer Natrium-Suspension in Dimethylacetamid gespalten und das Thiol isoliert.

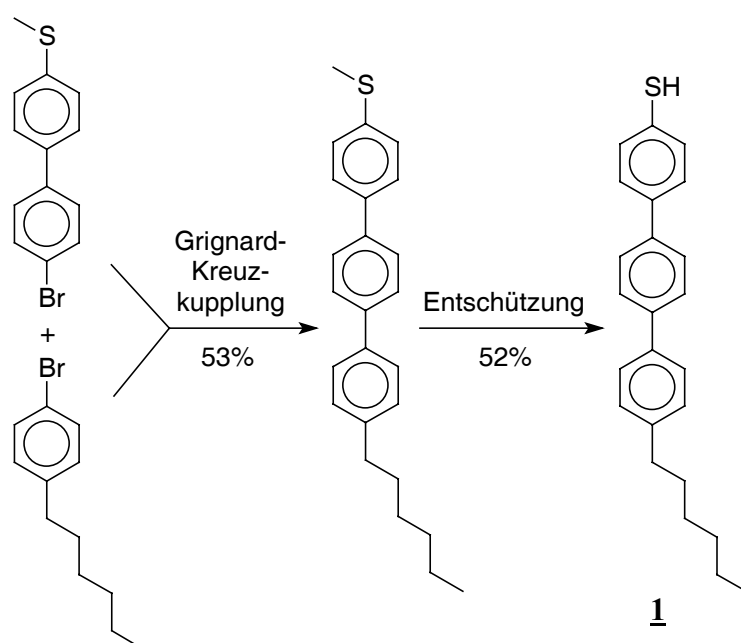


Abbildung 22: Syntheseroute von **1**.

3 Oberflächencharakterisierungsmethoden

3.1 Kontaktwinkelmessungen

Wenn flüssige Phasen mit anderen nicht mischbaren Phasen bei technischen Prozessen in Interaktion treten, spielt die Grenzflächenspannung eine bedeutende Rolle. Sie kann zur Charakterisierung von Oberflächen herangezogen werden.

Die Grenzflächenspannung kann als Energie angesehen werden, die zum Erzeugen neuer Oberfläche notwendig ist. Bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T ist die Grenzflächenspannung γ :

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{p,T}$$

Gleichung 2

wobei δG die Änderung der freien Energie und δA die Änderung der Grenzfläche darstellt. Bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck ergibt sich für das totale Differential der freien Energie:

$$dG = \sum_i \gamma_i dA_i$$

Gleichung 3

Befindet sich ein System mit einer flüssigen und einer gasförmigen Phase im Gleichgewichtszustand ($dG=0$), nimmt die Flüssigkeit eine Form mit der kleinsten Oberfläche an, was in der Schwerelosigkeit die Form einer Kugel ist.

Die Verhältnisse werden komplexer, wenn zusätzlich eine feste Phase eingeführt wird. Hier sind neben der flüssig-gasförmigen Grenzfläche zwei weitere Grenzflächen zu betrachten, nämlich fest-flüssig (sl) und fest-gasförmig (sv).

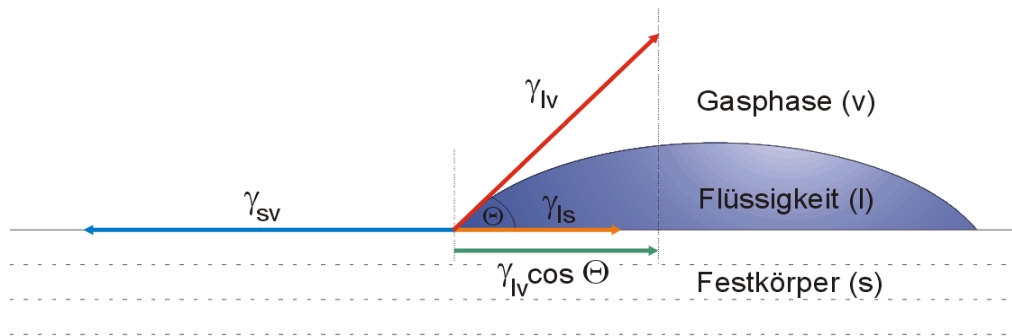


Abbildung 23: Grenzflächenspannung im Drei-Phasen-System.

Die auftretenden Komponenten der Spannung sind in Abbildung 23 für einen Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörper-Oberfläche dargestellt: γ_{sv} als Oberflächenspannung des Festkörpers, γ_{ls} als Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper und γ_{lv} als Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Der Winkel zwischen der fest-flüssigen Grenzfläche und der Tangente an der flüssig-gasförmigen Grenzfläche in dem Punkt, in dem alle drei Phasen zusammentreffen, heißt Kontaktwinkel Θ . Für den Gleichgewichtszustand ergibt die Vektoraddition der drei Komponenten:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \Theta = 0$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \Theta$$

Gleichung 4: Young-Gleichung

Die Young-Gleichung (Gleichung 4) bringt den Kontaktwinkel Θ in Zusammenhang mit den Grenzflächenenergien. Θ ist ein guter Indikator für Veränderungen dieser Grenzflächenenergien. Unter der Annahme, daß die Grenzflächenenergien für die fest-gasförmige aufgrund geringerer Wechselwirkung und die flüssig-gasförmige durch Verwendung derselben Flüssigkeit sich nicht verändern, kann der Kontaktwinkel als Maßstab für Veränderungen in den Grenzflächenenergien fester Substrate herangezogen werden.

Die Werte für den Kontaktwinkel können auf einer Oberfläche zwischen 0° und 180° variieren, wobei 180° dabei einen rein theoretischen Wert darstellt, der nur denkbar wäre, wenn außer Oberflächen- und Grenzflächenspannung keine anderen Kräfte, wie z.B. die Gravitation, vorherrschten. Bei Kontaktwinkeln größer 90° spricht man von einer abstoßenden Oberfläche,

bei Werten unter 90° von einer benetzbaren Oberfläche. Ein Kontaktwinkel von 0° liegt vor, wenn sich die Flüssigkeit vollständig auf einer Oberfläche ausbreitet.

Typischerweise sind Oberflächen von festen Stoffen in der Praxis keine glatten Flächen im idealen Sinne, besitzen also eine gewisse Rauhigkeit, die durch Einführung eines Korrekturfaktors berücksichtigt werden kann. Dieser Korrekturfaktor setzt die tatsächlich benetzte Oberfläche A in Bezug zur projizierten, glatten Oberfläche A' :

$$f_{KR} = \frac{A}{A'}$$

Gleichung 5: f_{KR} ist größer 1 und ist als Wenzel-Verhältnis bekannt.

Die Abweichung vom Idealfall auf realen Oberflächen schlägt sich in den Kontaktwinkelmessungen nieder, ist aber nur schwer zugänglich. Deshalb ist es sinnvoll zwei neue Begriffe, den Fortschrittwinkel Θ_A (advancing contact angle) und den Rückzugwinkel Θ_R (receding contact angle) einzuführen. Der Fortschrittwinkel wird gemessen, während die Flüssigkeit sich ausbreitet, der Rückzugwinkel hingegen, wenn das Flüssigkeitsvolumen verringert wird. Θ_R und Θ_A unterscheiden sich vom Gleichgewichtswinkel, wodurch eine Kontaktwinkelhysterese entsteht, die um so größer ist, je rauher und inhomogener die Oberfläche ist. Damit steht die Kontaktwinkelhysterese in direktem Bezug zur Oberflächenrauheit, die durch die Messung dieser beiden Kontaktwinkel charakterisiert.

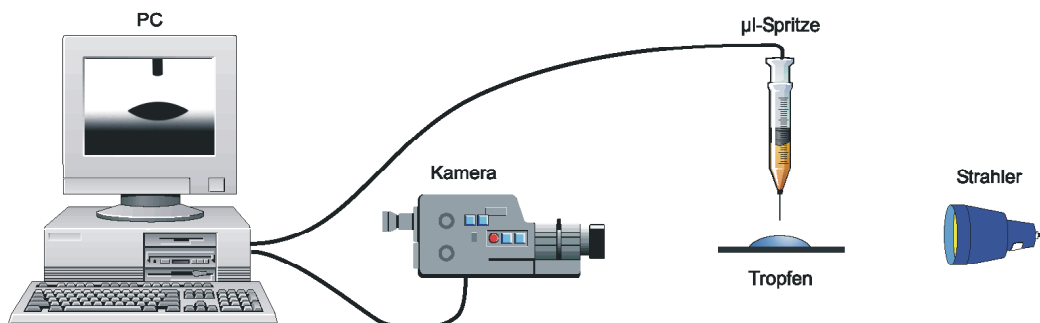


Abbildung 24 : Aufbau der verwendeten Apparatur zu Bestimmung der Kontaktwinkel.

Bei der sogenannten „sessile drop“ Methode wird mit einer Spritze ein Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht und kann damit für die Ermittlung

von Θ_A und Θ_R entsprechend manipuliert werden. Die Kontur wird über eine Kamera rechnergestützt aufgezeichnet, und der Rechner ermittelt aus der Form den Kontaktwinkel.

3.2 Elektronenspektroskopie

3.2.1 Photoeffekt

Die Geburtsstunde aller elektronenspektroskopischer Untersuchungsmethoden war 1887, als Gustav Hertz (Nobelpreis 1925) den Photoelektrischen Effekt an Alkalimetallen beobachtete. Die emittierten Photoelektronen besitzen bei monochromatischer Anregung mit der Photonenenergie $h\nu$ eine charakteristische kinetische Energie E'_{kin} , die sich zunächst wie folgt beschreiben läßt:

$$E'_{kin} = h\nu - E_B(k) - \Phi$$

Gleichung 6

Hierin ist $E_B(k)$ die Bindungsenergie des Elektrons im k -ten Energiezustand, bezogen auf das Fermi-Niveau. Φ ist die Austrittsarbeit, die aufgebracht werden muß, um das Elektron vom Fermi-Niveau auf das Vakuumniveau anzuheben. Diese Energiebilanzgleichung wurde zuerst von Albert Einstein (Nobelpreis 1921) im Zusammenhang mit seiner Theorie des Photoeffektes abgeleitet, und stellt erstmals eine Verbindung zwischen E_B und $h\nu$ her. Sind Probe und Analysator geerdet, ist das Fermi-Niveau von Probe und Detektor abgeglichen. Aufgrund des unterschiedlichen Vakuumniveaus aber durchläuft das Elektron eine nicht vernachlässigbar große Potentialdifferenz zwischen Probe und Analysator. Das detektierte Elektron nimmt also, wie in Abbildung 25 dargestellt, eine veränderte Austrittsarbeit Φ_{sp} wahr.

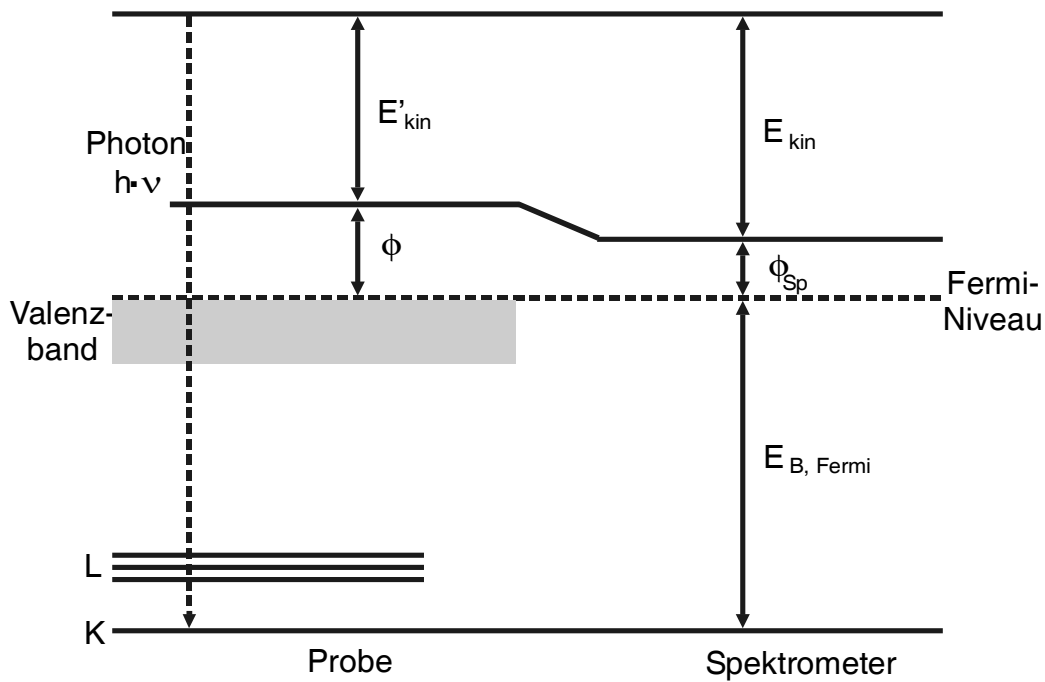


Abbildung 25: Energieniveauschema für die Detektion von Photoelektronen, wenn Probe und Spektrometer geerdet sind.

Gleichung 6 beschreibt dann die E_{kin} nicht mehr korrekt, und der dort verwendete Ausdruck für die Austrittsarbeit muß durch einen Term ersetzt werden, der Φ_{sp} berücksichtigt:

$$E_{kin} = h\nu - E_B(k) - \Phi_{sp}$$

Gleichung 7

3.2.2 Röntgenabsorption

Die Absorption eines Photons ausreichender Energie resultiert in einem angeregten Elektron und einem „Loch“ in einer inneren Schale (Rumpfniveauloch). Ist die anregende Energie größer als die Bindungsenergie, wird das angeregte Elektron als Photoelektron mit einer kinetischen Energie E_{kin} gemäß Gleichung 7 emittiert (Photoeffekt). Ist die anregende Energie nur ausreichend, um das Elektron in die Nähe des Ionisierungspotentials zu heben, so kann es in vorhandene unbesetzte Molekülorbitale übergehen (resonante Absorption). Das entstandene Rumpfniveauloch wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt und die dabei freiwerdende Energie führt zur Emission eines Photons (Fluoreszenz) oder Elektrons (Auger-Elektron). Bei Atomen mit niedriger Kernladungszahl wie z. B. Kohlenstoff ist die Auger-Elektronenausbeute für

Anregungen der K-Schale um mehr als zwei Größenordnungen größer als die Fluoreszenzausbeute. Der Vorteil der Elektronenspektroskopie gegenüber der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) liegt also vor allem in der Möglichkeit, auch leichtere Elemente detektieren zu können. Der große Nachteil der Methode ist allerdings, daß sie nur im Hochvakuum durchgeführt werden kann, was einen nicht unerheblichen apparativen Aufwand nach sich zieht.

3.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mitte der 50er Jahre konnte ein Zusammenhang zwischen der Energie von Photoelektronen und der chemischen Umgebung der angeregten Oberflächenatome hergestellt werden. Im Bereich der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) müssen die bahnbrechenden Beiträge der Gruppe um Kai Siegbahn (Nobelpreis 1981) hervorgehoben werden. Hier wurde die Bezeichnung ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) geprägt. Die Methode erlaubt nicht nur, oberflächensensitiv Elemente zu detektieren, sondern auch Aussagen zur chemischen Umgebung zu machen. XPS erfaßt die lokale elektronische Struktur der sondierten Atome. Bei der auf den gleichen Prinzipien beruhenden Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), mit Anregungsenergien im UV-Strahlungsbereich, werden die Eigenschaften der Valenzelektronen sondiert.

3.2.3.1 Qualitative XPS Analyse

Die bei der XPS emittierten Photoelektronen werden energieaufgelöst detektiert. Die Interpretation der Spektren, unter Annahme einer Einteilchenanregung, stützt sich im einfachsten Fall auf das Koopman - Theorem. Dieses besagt, daß die elektronische Struktur des neutralen Atoms/Moleküls mit der des ionisierten übereinstimmt, und daß die Ionisierungsenergie der negativen Orbitalenergie entspricht. Die gemessene kinetische Energie E_{kin} ist tatsächlich aber größer als die nach Gleichung 7 berechnete, da das (N-1)-System nach dem Photoionisationsprozeß des N - Elektronensystems schwächer abgeschirmt ist. Die Hülle reagiert darauf mit Relaxation, und die freiwerdende Relaxationsenergie wird zumindest teilweise auf das Elektron übertragen und ist damit in E_{kin} enthalten. Die Bindungsenergie des Rumpfniveauelektrons ist demnach abhängig von dem

Anfangs- und dem Endzustand des Systems (*initial und final state*). Da sich die exakten Bindungsenergien mit verhältnismäßigem Aufwand nicht absolut bestimmen lassen, sind alle für diese Arbeit aufgenommen XP-Spektren auf das scharfe Au-4f_{7/2} Photoemissionssignal ($E_B=83.9$ eV) bezogen. Um Information über Veränderungen der chemischen Umgebung zu erhalten, sind die relativen Änderungen von Interesse. Befinden sich zwei Spezies eines Elementes mit unterschiedlicher chemischer Umgebung in einer analysierten Probe, so erhält man im XP-Spektrum auch zwei Signale mit einer unterschiedlichen Bindungsenergie. Die Differenz wird als chemische Verschiebung bezeichnet, die charakteristisch für die jeweilige Spezies ist. Mit einem referenzierten Wert können diese ohne weiteres diskutiert werden. Eine gute Referenzierung ist wichtig, wenn absoluten Verschiebungen durch Vergleich mit in der Literatur bekannten Werten chemische Spezies zugewiesen werden sollen.

3.2.3.2 Schichtdickenbestimmung mit quantitativer XPS

Vernachlässigt man die Abschirmung von Photoelektronen aus unterschiedlich tiefen Positionen innerhalb der Probe, entspricht das Verhältnis der Integrale unter den Signalen dem Verhältnis der zwei Spezies in der Probe.

Da Elektronen, wie allgemein geladene Teilchen, stark mit Materie wechselwirken, gelangt nicht jedes in Richtung des Abnahmewinkels (take-off angle) emittierte Photoelektron am Detektor an. Dieses Phänomen bezeichnet man als Abschwächung. Photoelektronen werden nicht ausschließlich an der Oberfläche generiert, sondern stammen z. T. von Atomlagen unterhalb der Oberfläche. Werden Adsorbatschichten untersucht, so wird ein Teil der Substratelektronen inelastisch gestreut, so daß diese Elektronen nicht mehr zur Photoemissionsintensität der betrachteten Linie beitragen.

Bei Vernachlässigung der elastischen Streuung ist der Weg eines in der Tiefe z freigesetzten Elektrons:

$$s = z \cdot \cos \theta$$

Gleichung 8

Der Beitrag dI einer Schicht der Tiefe z und der Ausdehnung dz zur Intensität I einer Photolinie ist gegeben durch:

$$dI(z) = T(E_{kin}) I_0(z) e^{-\frac{z}{\lambda \cos \theta}} dz$$

Gleichung 9: Intensitätsbeitrag dI aus der Tiefe z . λ ist dabei die Abschwächungslänge für die kinetische Energie der detektierten Photoelektronen.^[83]

Dabei ist $T(E_{kin})$ die Transmissionsfunktion des Spektrometers und $I_0(z)$ die Intensität der in der Tiefe z angeregten Elektronen. Für einen homogenen Festkörper erhält man die Intensität I durch Integration.

$$I = T(E_{kin}) I_0 \int_0^\infty e^{-\frac{z}{\lambda \cos \theta}} dz$$

Gleichung 10: Intensitätsberechnung einer Photolinie, wobei z positiv in den Festkörper gezählt wird.^[83]

Das Auftreten von Abschwächung kann für $z=d$ zur Dickenbestimmung eines vorhanden Adsorbats herangezogen werden. Die Intensität der detektierten Substratelektronen $I(d, \theta)$ ist gegeben durch:

$$I(d, \theta) = I_0^{Sub} \cdot e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}}$$

Gleichung 11: Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit von der Schichtdicke d und dem Abnahmewinkel θ , I_0^{Sub} ist dabei die Intensität der betrachteten Photolinie des Substrates ohne Adsorbat.^[83]

Die Abschwächung hängt hauptsächlich von zwei Parametern ab: von der kinetischen Energie der Elektronen und vom durchdrungenen Material, das in λ , die Abschwächungslänge, einfließt. Eine Möglichkeit zur Schichtdickenbestimmung ist das Variieren des Elektronenabnahmewinkels θ . Aus dem aufgenommen Intensitätsverlauf $I(\theta)$ lassen sich experimentell I_0^{Sub} und λ bestimmen, wodurch die Schichtdicke d des Adsorbats zugänglich wird.

$$d = -\lambda \cos \theta \ln \frac{I}{I_0^{Sub}}$$

Gleichung 12^[84]

Ist λ für das untersuchte System bereits bekannt, ergibt sich die Schichtdicke nach Gleichung 12 aus dem Quotienten der Photoelektronenintensität des reinen Substrats und der Intensität des mit Adsorbat bedeckten Substrats.

3.2.4 XPS im Bereich externer Totalreflexion

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie im Bereich der externen Totalreflexion ist eine Methode zur Tiefenprofilierung. Die Tiefeninformation wird durch die Modulation der Anregungsintensität erzielt.

3.2.4.1 Streifender Einfall und stehende Wellen

Wegen der kleinen Abweichung von 1 ergibt sich der komplexe Brechungsindex $\tilde{N}$ für die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit nicht-dielektrischer Materie als:

$$\tilde{N} = 1 - \delta - ik \quad (\text{mit } i^2 = -1)$$

Gleichung 13

Neben dem Realteil δ berücksichtigt er mit dem Term k im Imaginärteil die auftretende Absorption. An einer Grenzfläche wird die Röntgenstrahlung nach dem Brechungsgesetz von Snellius gebrochen:

$$\tilde{N}_0 \cos \phi_0 = \tilde{N}_1 \cos \phi_1$$

Gleichung 14

Betrachten wir nun einen Spezialfall, bei dem Licht aus dem Vakuum auf einen Festkörper trifft.

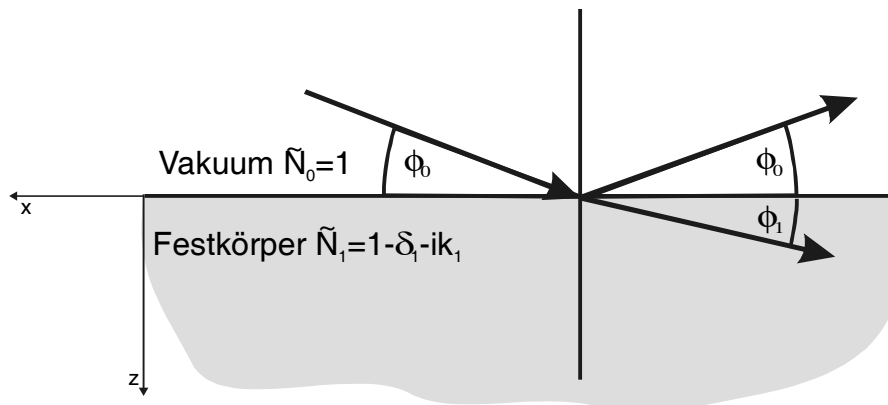


Abbildung 26

Da für Luft oder Vakuum der Brechungsindex $\tilde{N}_0=1$ ist und der Realteil des komplexen Brechungsindex $\tilde{N} < 1$ ist, gibt es einen Bereich externer Totalreflexion. Der kritische Winkel der Totalreflexion ist:

$$\phi_c \approx \sqrt{2\delta}$$

Gleichung 15

Wird der einfallende Strahl an der Oberfläche des Festkörpers reflektiert, tritt zwischen einfallendem Strahl und reflektiertem Strahl Interferenz ein, was in einem stehenden Wellenfeld resultiert, dessen Wellenlänge abhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und vom Einfallswinkel ist.

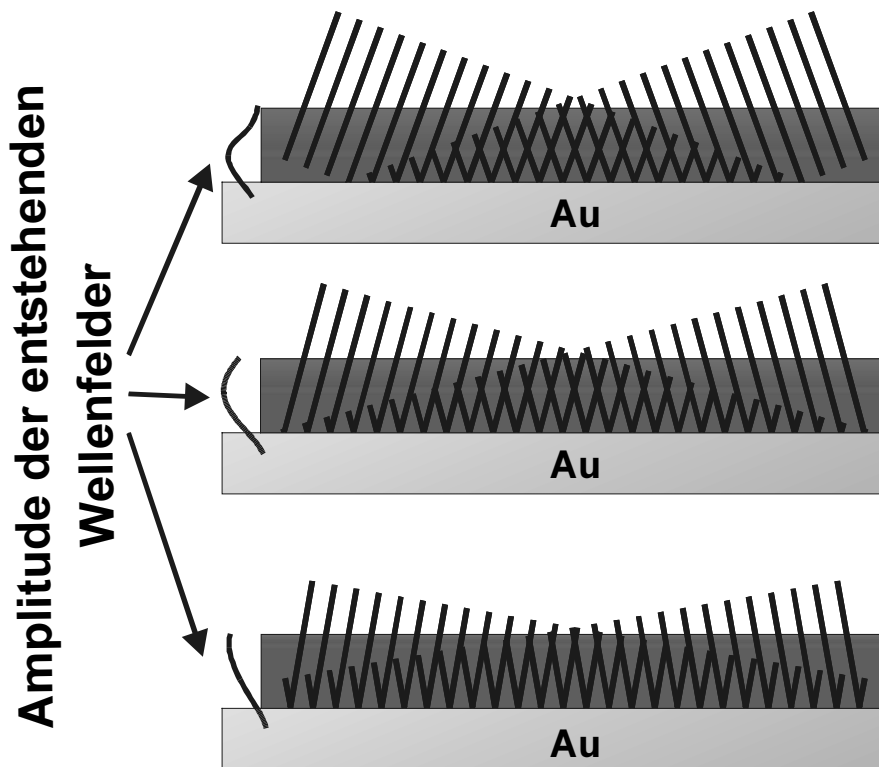


Abbildung 27: Schematische Darstellung des stehenden Wellenfeldes bei verschiedenen Einfallswinkeln. Links neben einfallendem und ausfallendem Strahl ist die für die untersuchte Schicht relevante Intensität des modulierten Feldes aufgetragen.

In Abbildung 27 ist zu erkennen, wie sich das Maximum des stehenden Wellenfeldes von der Oberfläche entfernt, wenn der Einfallswinkel kleiner wird.

3.2.4.2 Intensität der Photoemission und Tiefenprofilierung^[83]

Die nach Gleichung 10 berechnete Intensität der Photoemissionslinie I^e wird durch den Intensitätsgang des stehenden Röntgen-Wellenfeldes moduliert

$$I^e(z, \phi) \propto |E^{in}(z, \phi) + E^{out}(z, \phi)|^2$$

Gleichung 16: Proportionalität der Photoemission von der Modulation des stehenden Wellenfeldes, hierbei sind E^{in} und E^{out} die Amplituden der einfallenden und reflektierten Welle.^[83,85]

Ein Vergleich von gemessenem Intensitätsverlauf $I^e(\phi)$ mit gerechneten Intensitätsverläufen $I^e_{calc}(\phi)$ unter Annahme unterschiedlicher Verteilungsprofile kann zeigen, ob ein konkretes Verteilungsprofil der untersuchten Spezies im Festkörper vorliegt.

3.2.4.3 Beispiel für die Tiefenprofilierung mit TER-XPS

4''-Mercaptomethyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-carbonsäure (MMTC) bildet aus ethanolischer Lösung auf Münzmetall-Substraten Bilagen aus. Das System wurde bereits mit XPS und NEXAFS ausgiebig charakterisiert. Die Schichtdicke wurde bestimmt und an der Grenze zwischen erster und zweiter Schicht interkalierte Metallionen konnten nachgewiesen werden.

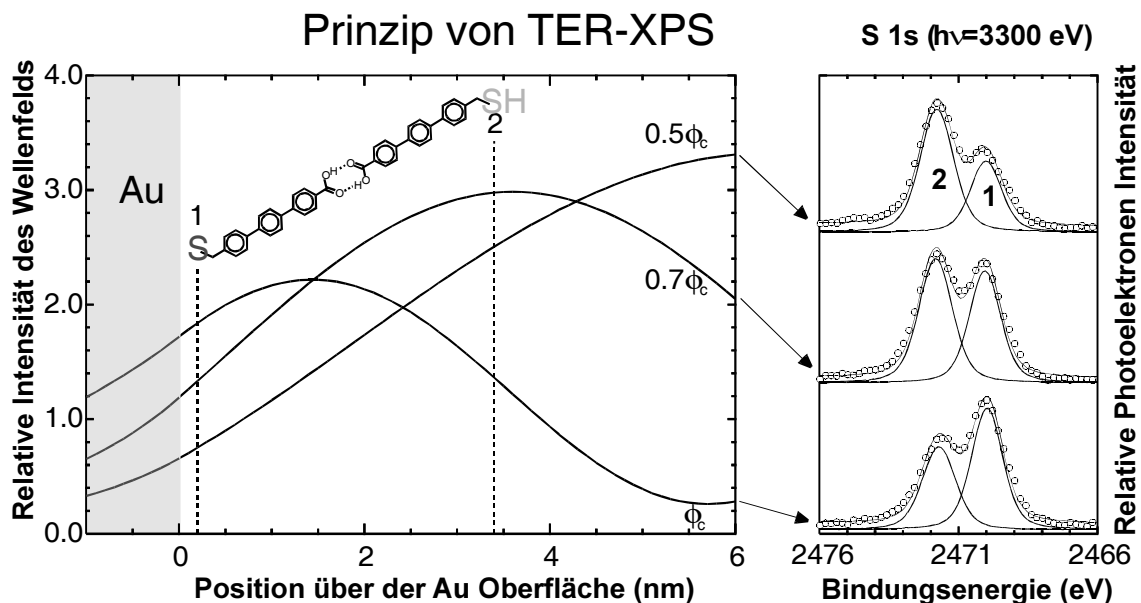


Abbildung 28: TER-XPS Prinzip, wobei ϕ_c der kritische Winkel für Gold (≈ 22 mrad) ist.^[83]

Unter Annahme einer Bilage kann mit der TER-XPS (Total External Reflection-XPS) Methode nicht nur der Abstand der exponierten

Schwefelatome zur Goldoberfläche, sondern auch die Position der interkalierten Ionen bestimmt werden. Für den Fall von Rubidium konnte eine Position von 1.9 nm ermittelt werden.

3.2.5 Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

Informationen über die elektronischen Eigenschaften eines vorhandenen Adsorbats lassen sich nicht nur aus den besetzten, sondern auch aus den unbesetzten Zuständen gewinnen. Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie lassen sich die Orientierungen von Orbitalen, und damit Bindungen und Molekülen bestimmen. Dabei werden Resonanzen nahe der Absorptionskante von Übergängen kernnaher Elektronen in angeregte, bindende Molekülzustände erfaßt.

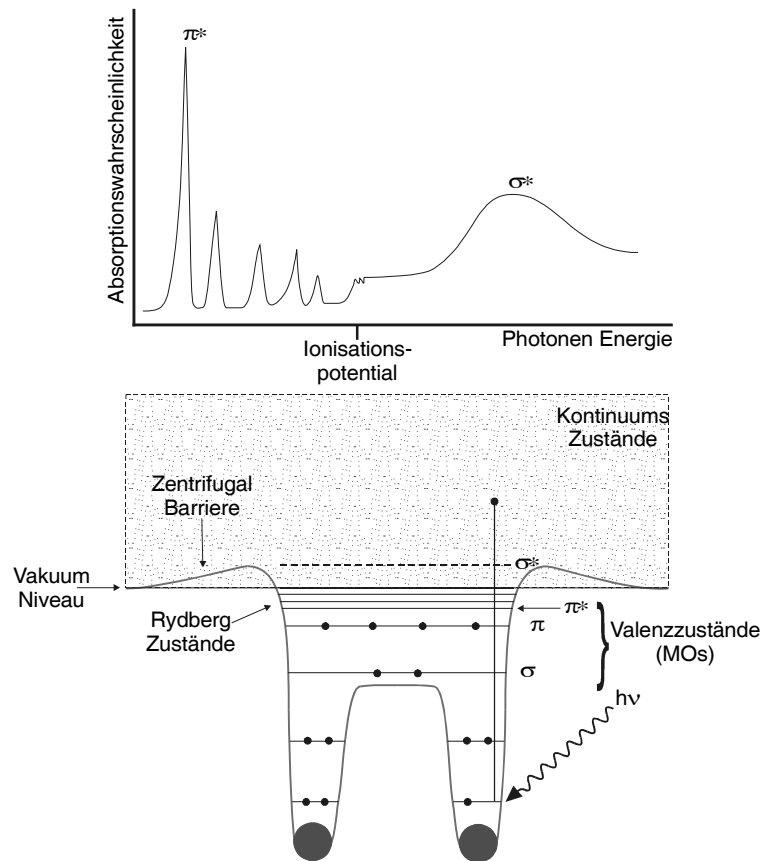


Abbildung 29: Schematisches K-Schalen-Spektrum und Potential eines Moleküls. Antibindende Zustände tragen einen Stern.^[86]

Bei der resonanten Absorption wird ein Photon geeigneter Energie von einem Atom des untersuchten Adsorbats absorbiert, es erzeugt ein Rumpfniveauloch und ein angeregtes Elektron, das in einen unbesetzten

bindenden Molekülzustand übergeht. Das Rumpfniveauloch wird durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt und die freiwerdende Energie wird für den Fall leichter Elemente, wie dem in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoff, vorwiegend als Auger-Elektron emittiert. Aus diesem Grund werden bei der NEXAFS-Spektroskopie an der C1s-Absorptionskante die emittierten Auger-Elektronen zur Ermittlung der Röntgenabsorption detektiert. Beim Variieren der Photonenenergie im Bereich des Ionisationspotentials des zu untersuchenden Atoms erhält man K-Schalenspektren, die eine Vielzahl von ausgeprägten Resonanzen aufweisen.

3.2.5.1 Charakteristische Resonanzsignale im NEXAFS-Spektrum

Die Schrödingergleichung sagt für ein Atom abgeschlossener Schale Rydbergzustände unterhalb und ein Kontinuum an unbesetzten Zuständen oberhalb des Vakuumniveaus voraus. Ein zweiatomiges Molekül weist zusätzlich unbesetzte σ^* - oder π^* -Orbitale oberhalb des Vakuumniveaus auf. In aromatischen Molekülen ist das π^* -Orbital normalerweise das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Im Grundzustand liegt dieses Orbital gewöhnlich über dem Vakuumniveau. Im angeregten Zustand bewirkt jedoch die Coulombwechselwirkung von Kernloch und Elektron, daß es unter das Vakuumniveau gezogen wird. Die Resonanzen der σ^* -Orbitale sind in der Regel bei höheren Energien als die π^* -Resonanzen. Die Existenz von Resonanzen jenseits des Ionisationspotentials können mit einer Potentialbarriere erklärt werden. Diese läßt sich als effektives Potential verstehen, das im Radialteil der Schrödingergleichung sichtbar wird, wenn man die Schrödingergleichung bezüglich Schwerpunktskoordinaten entwickelt. Es wird durch einen zusätzlichen Zentrifugalterm hervorgerufen, der eine Potentialbarriere erzeugt, in dem angeregte Elektronen „festgehalten“ werden.^[87]

3.2.5.2 Winkelabhängigkeit der Resonanzsignale

Die oben erwähnte Orientierungsbestimmung von Adsorbatbindungen mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie resultiert aus der Abhängigkeit der Resonanzen vom Einfallswinkel der verwendeten linear polarisierten

Strahlung. Dieses Phänomen wird als „linearer Dichroismus“ bezeichnet. Je nach Ausrichtung des $\vec{E}$ -Vektors der einfallenden Strahlung gegenüber dem im Raum orientierten jeweiligen Molekülorbitals (= MO), variiert die Resonanzintensität als Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen in den entsprechenden angeregten Zustand.

Die Intensität der Resonanz ist proportional zur entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeit von einem Anfangszustand in einen Endzustand. Diese errechnet sich gemäß Fermis „goldener Regel“ (Gleichung 17) aus dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments, gegeben durch die Wellenfunktion des initialen $|i\rangle$ und des finalen $|f\rangle$ Zustands, dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ und dem Dipoloperator $\vec{r}$:

$$I \propto \left| \langle f | \vec{E} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2$$

Gleichung 17: Fermis „goldene Regel“.

Die Kugelsymmetrie des 1s Zustands bedingt, daß das Übergangsdipolmoment für Übergänge aus der K-Schale in dieselbe Richtung zeigt wie die p-Komponente des π^* - oder σ^* -Endzustandes. Das ermöglicht, wie in Gleichung 18 dargestellt, die Resonanzintensität als Funktion des Winkels δ zwischen dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ und der maximalen Amplitude $\vec{O}$ des Endzustandorbitals darzustellen.

$$I \propto \left| \vec{E} \langle f | \vec{r} | i \rangle \right|^2 \propto \left| \vec{E} \cdot \vec{O} \right|^2 \propto \cos^2 \delta$$

Gleichung 18: Winkelabhängigkeit der Intensität.

Man kann auf die Molekülgeometrie schließen, wenn man berücksichtigt, daß die Übergangsdipolmomente für σ^* -Resonanzen entlang der entsprechenden σ -Bindungsachse liegen und diejenigen für π^* -Resonanzen senkrecht zur Bindungsachse stehen. Da das verwendete Licht nicht vollständig linear polarisiert ist (Polarisationsgrad 92%), muß der elektrische Feldvektor $\vec{E}$ des elliptisch polarisierten Synchrotronlichts näher betrachtet werden. Er ist in zwei Komponenten $\vec{E}_p = \left| \vec{E}_p \right| \cdot \vec{e}_p$ und $\vec{E}_s = \left| \vec{E}_s \right| \cdot \vec{e}_s$ zerlegbar, wobei die größere Komponente $\vec{E}_p$ in der Ebene des Speicherrings liegt. Eine Modifikation von Gleichung 18 ergibt:

$$I \propto \frac{|\vec{E}_p|^2 |\langle f | \vec{e}_p \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 + |\vec{E}_s|^2 |\langle f | \vec{e}_s \cdot \vec{r} | i \rangle|^2}{|\vec{E}_p|^2 + |\vec{E}_s|^2}$$

Gleichung 19: Intensität bei Verwendung von elliptisch polarisiertem Licht.

Setzt man den Polarisationsgrad P ein

$$P = \frac{|\vec{E}_p|^2}{|\vec{E}_p|^2 + |\vec{E}_s|^2}$$

Gleichung 20: Polarisationsgrad.

vereinfacht sich Gleichung 19 zu

$$\begin{aligned} I &\propto P \cdot |\langle f | \vec{e}_p \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 + (1-P) \cdot |\langle f | \vec{e}_s \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \\ &\propto P \cdot I_p + (1-P) \cdot I_s \end{aligned}$$

Gleichung 21

wobei I_p und I_s nach Gleichung 18 Funktionen des Winkels δ zwischen den entsprechenden elektrischen Feldvektoren $\vec{e}_p$ bzw. $\vec{e}_s$ und dem Vektor $\vec{O}$ des jeweils betrachteten MOs sind.

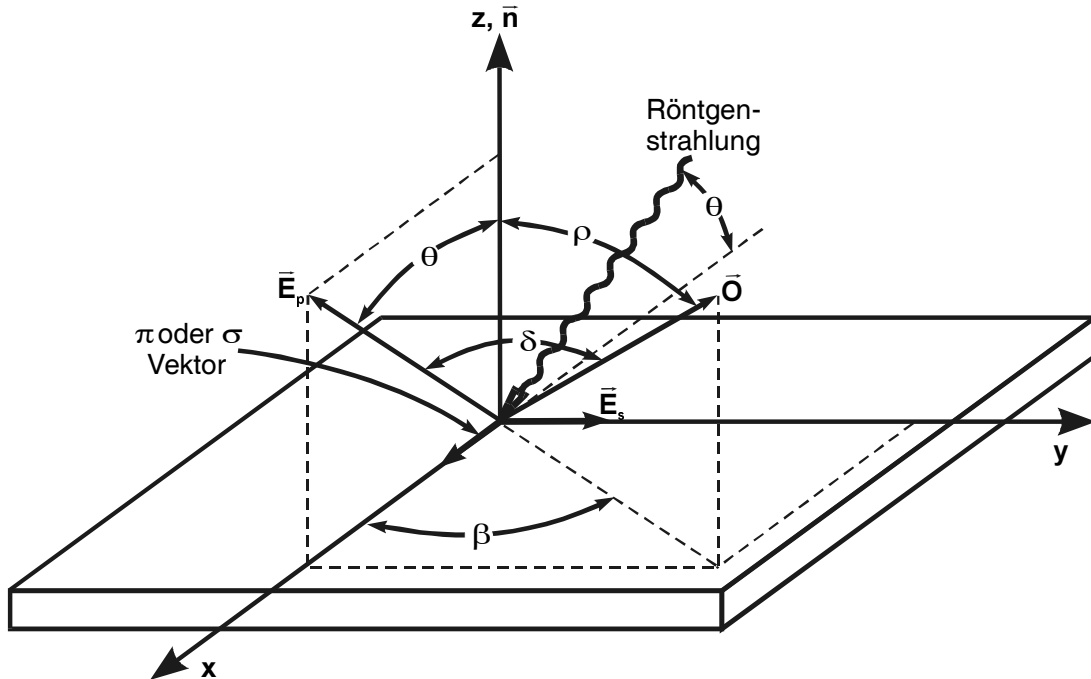


Abbildung 30: Beteiligte Vektor-Komponenten und deren Winkel zueinander. Dabei ist θ der Einfallswinkel der anregenden Strahlung, δ der Winkel zwischen $\vec{E}$ und $\vec{O}$, ρ der Tiltwinkel (Kippwinkel) und β der Azimut.^[86]

Aus geometrischen Überlegungen läßt sich der Winkel δ entsprechend Abbildung 30 durch die Winkel ρ , β und θ ausdrücken. Dadurch ergeben sich die Komponenten I_ρ und I_s wie folgt:

$$I_\rho = \cos^2 \theta \cos^2 \rho + \sin^2 \theta \sin^2 \rho \cos^2 \beta + 2 \sin \rho \cos \rho \sin \theta \cos \theta \cos \beta$$

$$I_s = \sin^2 \rho \sin^2 \beta$$

Gleichung 22

Die Information zur azimuthalen Ausrichtung geht in der Regel verloren, da im beleuchteten Bereich mehrere Domänen vorliegen können, deren Ausrichtung jeweils unterschiedlich sein kann. Auf Substraten mit dreifacher und höherer Symmetrie können die Terme $\cos^2 \beta$ und $\sin^2 \beta$ durch den Mittelwert $\frac{1}{2}$ und $\cos \beta$ durch 0 ersetzt werden. Gleichung 22 vereinfacht sich dadurch zu

$$I_\rho = \cos^2 \theta \cos^2 \rho + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \rho$$

$$= \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \rho - 1) \right]$$

$$I_s = \frac{1}{2} \sin^2 \rho$$

Gleichung 23

Setzt man $I_\rho=0$, so fällt auf, daß dies unter zwei Bedingungen, für einen „magischen“ Winkel von $\alpha=54.7^\circ$ oder $\theta=54.7^\circ$, gegeben ist. Bei Verwendung von linear polarisiertem Licht bedeutet das, daß für einen Einfallswinkel der anregenden Strahlung von 54.7° die Intensitätsverteilung im Spektrum orientierungsunabhängig ist. Zweitens bedeutet dies, daß Moleküle mit einem Kippwinkel von 54.7° nicht von einer statistischen Anordnung unterscheidbar sind.

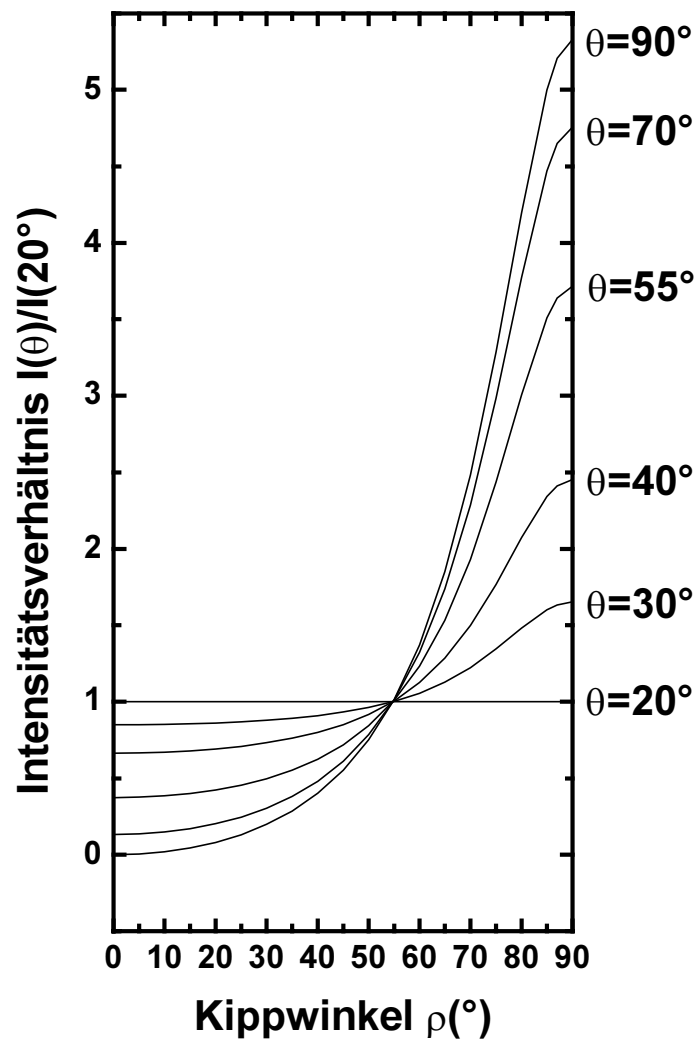


Abbildung 31: Auftragung des Intensitätsverhältnis von $I(\theta)/I(20^\circ)$ gegen den Kippwinkel ρ des MO für verschiedene Einfallswinkel θ der anregenden Strahlung für den vorliegenden Polarisationsgrad 92% gemäß Gleichung 21.

Ein Vergleich der Meßdaten mit den theoretischen Berechnungen erlaubt, den Kippwinkel des Orbitals gegenüber dem Substrat zu bestimmen. Für ein planares Molekülgerüst wie p-Terphenyl kann der Kippwinkel des planaren Moleküls unter Berücksichtigung des Winkels der betrachteten Orbitale zum Molekülgerüst bestimmt werden.

3.3 Ellipsometrie

Tritt Licht durch Grenzflächen von Medien unterschiedlicher optischer Dichte, wird es durch Phänomene wie Absorption und Brechung beeinflusst. Die Ellipsometrie kann die verursachten Veränderungen des eingestrahlt Lichts verfolgen. Mit dieser gängigen Methode zur zerstörungsfreien Charakterisierung dünner Schichten sind Schichtdickenmessungen mit

einer Genauigkeit von bis zu 0.1 nm möglich. Die Wellenlänge des verwendeten Lichts ist sehr viel größer und liegt meist im sichtbaren Bereich des Spektrums.

3.3.1 Polarisiertes Licht

Licht kann als eine elektromagnetische Welle angesehen werden. Der senkrecht zur Ausbreitungsrichtung oszillierende elektrische Feldvektor kann in zwei Komponenten zerlegt werden, die senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene des untersuchten Substrats (Abbildung 32) stehen.

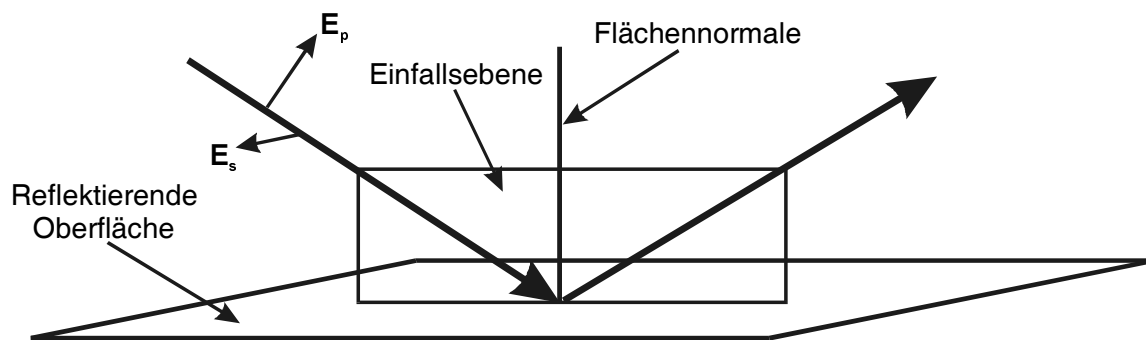


Abbildung 32: Koordinatensystem bei der Lichtreflexion an einer Oberfläche.

Die Polarisation eines beliebigen Lichtstrahls konstanter Wellenlänge kann durch den Jones-Vektor (Gleichung 24) beschrieben werden, in den die Amplituden, $|E_p|$ und $|E_s|$, und die Phasen, δ_s und δ_p , der beiden Vektoren, E_p und E_s eingehen.

$$E = \begin{pmatrix} |E_p| e^{i\delta_p} \\ |E_s| e^{i\delta_s} \end{pmatrix}$$

Gleichung 24: Jones-Vektor.

Dabei gibt es zwei Spezialfälle der Polarisation, linear und zirkular polarisiertes Licht, die sich wie folgt beschreiben lassen:

Linear polarisiertes Licht: $\delta_s - \delta_p = 0$ oder π

Zirkular polarisiertes Licht: $\delta_s - \delta_p = \pi/2$ oder $3\pi/2$, $|E_p| = |E_s|$

Von elliptisch polarisiertem Licht spricht man, wenn die Phasendifferenz $\delta_s - \delta_p$ weder die Bedingung für linear noch für zirkular polarisiertes Licht erfüllt und/oder $|E_p| \neq |E_s|$ ist.

3.3.2 Reflexion

Tritt Licht aus einem Medium 1 in ein anderes Medium 2, so wird es teilweise reflektiert bzw. transmittiert.

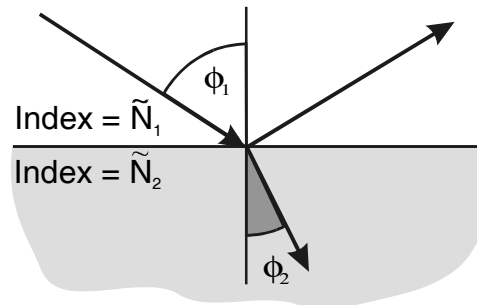


Abbildung 33: Reflektierter und transmittierter Lichtstrahl an einer Grenzfläche.

Der Fresnelkoeffizient r beschreibt das Verhältnis der Amplituden des reflektierten und transmittierten Strahls. Da sich s- und p-polarisiertes Licht unterschiedlich verhalten, muß zwischen ihnen unterschieden werden:

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2}$$

Gleichung 25: Fresnelkoeffizient für s- und p-Komponente.

Hierbei ist $\tilde{N}$ der komplexe Brechungsindex der beteiligten Medien:

$$\tilde{N} = n - ik \quad (\text{mit } i = \sqrt{-1})$$

Gleichung 26

Er besteht aus einem Realteil n (Brechungsindex) und einem Imaginärteil k (Extinktionskoeffizient). Für Dielektrika ist der Imaginärteil vernachlässigbar.

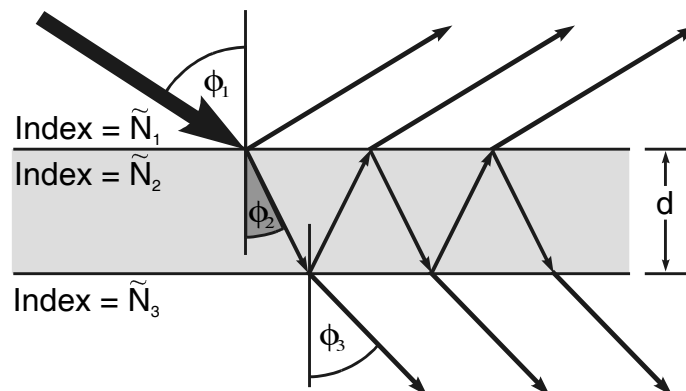


Abbildung 34: Mehrfachreflexion an zwei Grenzflächen.

Befindet sich zwischen zwei Medien ein dünner Film, so kommt es zu einer Mehrfachreflexion. Es lassen sich Gesamtreflexionskoeffizienten R formulieren, wobei R^s und R^p wieder getrennt zu behandeln sind:

$$R^p = \frac{r_{12}^p \cdot r_{23}^p \cdot \exp(-2\beta i)}{1 + r_{12}^p \cdot r_{23}^p \cdot \exp(-2\beta i)} \quad R^s = \frac{r_{12}^s \cdot r_{23}^s \cdot \exp(-2\beta i)}{1 + r_{12}^s \cdot r_{23}^s \cdot \exp(-2\beta i)}$$

Gleichung 27

Hierbei ist β die Filmphasendicke, die von der Wellenlänge λ , der Filmdicke d und dem Einfallswinkel abhängig ist:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2$$

Gleichung 28

3.3.3 Ellipsometrische Größen

Wird Licht an einer Grenzfläche reflektiert, so ändern sich die Amplituden und Phasen der s- und p-Komponenten. Um dies zu beschreiben, werden zwei Größen, Δ und Ψ , eingeführt. Diese beschreiben den Unterschied der Polarisation des einfallenden und des reflektierten Lichts:

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

Gleichung 29

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

Gleichung 30

Wenn eine komplexe Größe ρ als Verhältnis der Gesamtreflexionskoeffizienten eingeführt wird, ergibt sich die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie:

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

Gleichung 31: Fundamentalgleichung der Ellipsometrie.

Die Größen Δ und Ψ können mit einem Ellipsometer gemessen werden. Zunächst werden die Substratparameter $\bar{\Delta}$ und $\bar{\Psi}$ bestimmt, der Brechungsindex des Substrats $\tilde{N}_3$ kann so ermittelt werden. Medium 1 ist

Luft, der Brechungsindex kann als $\tilde{N}_1 \approx 1$ genähert werden. Nach dem Aufbringen der zu bestimmenden Schicht werden nochmals Δ und Ψ bestimmt. Für den Brechungsindex der Schicht wird der Brechungsindex der Substanz angenommen, die die Schicht ausbildet.

Die Änderung von Ψ ist bei organischen Monoschichten zu gering, als daß sie für die Bestimmung der Filmdicke d herangezogen werden kann, deshalb wird nur die Änderung von Δ betrachtet. Nach der Drude-Näherung,^[88] die für Filmdicken sehr viel kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichts gilt, ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen $\bar{\Delta}$, dem Wert des filmfreien Substrats und Δ , dem Wert des mit einem Film belegten Substrats:

$$\Delta - \bar{\Delta} = C_{\Delta} \cdot d$$

$$\text{wobei } C_{\Delta} = \left(\frac{180}{\pi} \right) \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \frac{\cos \phi_1 \sin^2 \phi_1 (\cos^2 \phi_1 - \alpha) (1 - 1/n_2^2)}{(\cos^2 \phi_1 - \alpha)^2 + \alpha_1^2}$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{n_3^2 - k_3^2}{(n_3^2 + k_3^2)^2} \quad \text{und } \alpha_1 = \frac{2n_3 k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

Gleichung 32

Somit kann aus den Meßwerten von Δ und $\bar{\Delta}$ die Filmdicke d ermitteln werden.

4 Untersuchungen und Ergebnisse

4.1 Veränderung von SAMs unter Röntgenbestrahlung

4.1.1 Vorteile von Synchrotronstrahlungsquellen

Der für die XPS-Studien verwendete Meßplatz (= Beamline) BW2 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) erlaubt Hochenergie-XPS-Untersuchungen. Die zur Verfügung stehende Synchrotronstrahlungsquelle hat gegenüber Laborquellen, in denen üblicherweise Magnesium- oder Aluminiumkathodenröhren zur Strahlungserzeugung zum Einsatz kommen, eine Reihe von Vorteilen.

Die deutlich höhere Intensität ermöglicht kürzere Aufnahmezeiten der Spektren. Die sehr geringe Divergenz ermöglicht Messungen unter streifendem Einfall. Laborquellen sind, will man drastische Intensitätsverluste vermeiden, lediglich auf eine Anregungsenergie am K_{α} -Übergang des in der Röhre eingesetzten Metalls beschränkt. Die Synchrotronstrahlung hingegen ist über einen großen Energiebereich durchstimmbar. Die Variierbarkeit der Anregungsenergie ermöglicht, Methoden wie NEXAFS zum Einsatz zu bringen.

4.1.2 Aufbau des Experimentes

Bremsstrahlung entsteht unter anderem, wenn in Bewegung befindliche geladene Teilchen abgelenkt werden. Leitet man z.B. Elektronen - oder wie in unserem Fall Positronen - auf eine Kreisbahn, so kann die freiwerdende Bremsstrahlung an den ablenkenden Dipolmagneten tangential zur Kreisbahn als sogenannte Synchrotronstrahlung abgenommen werden. Die hier verwendete Strahlung wurde von einem sogenannten Wiggler erzeugt, der in den mit Positronen gespeisten DORIS Speicherring des HASYLAB eingebaut ist. Ein Wiggler ist, wie in Abbildung 35 gezeigt, eine Anordnung von mehreren Dipolmagneten, die passierende Ladungsträger auf einen „Schlingerkurs“ ablenken. Jede dieser Ablenkungen wird begleitet von einer

Bremsstrahlungsemission. Dies führt, verglichen mit einem einzelnen Dipolmagneten, zu einer deutlich erhöhten Leistungsabgabe.

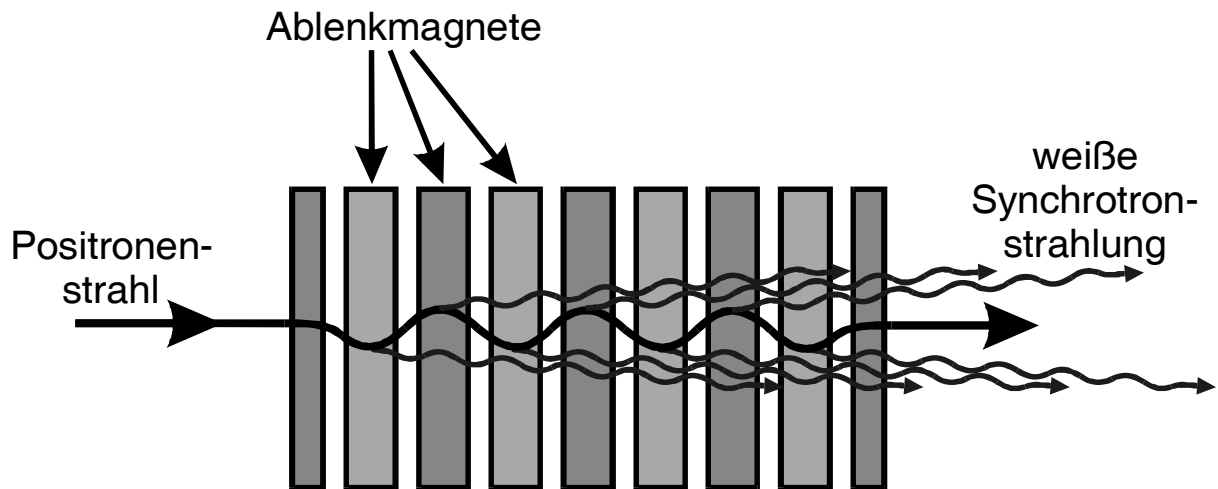


Abbildung 35: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Wigners.

Das breite Spektrum der Dipolstrahlung wird analog zum Spektrum des sichtbaren Lichts als „weiße Strahlung“ bezeichnet. Um Absorptionsverluste zu minimieren, sind die Komponenten der Strahlführung (Abbildung 36) für das erzeugte Röntgenlicht im Ultrahochvakuum (UHV) aufgebaut.

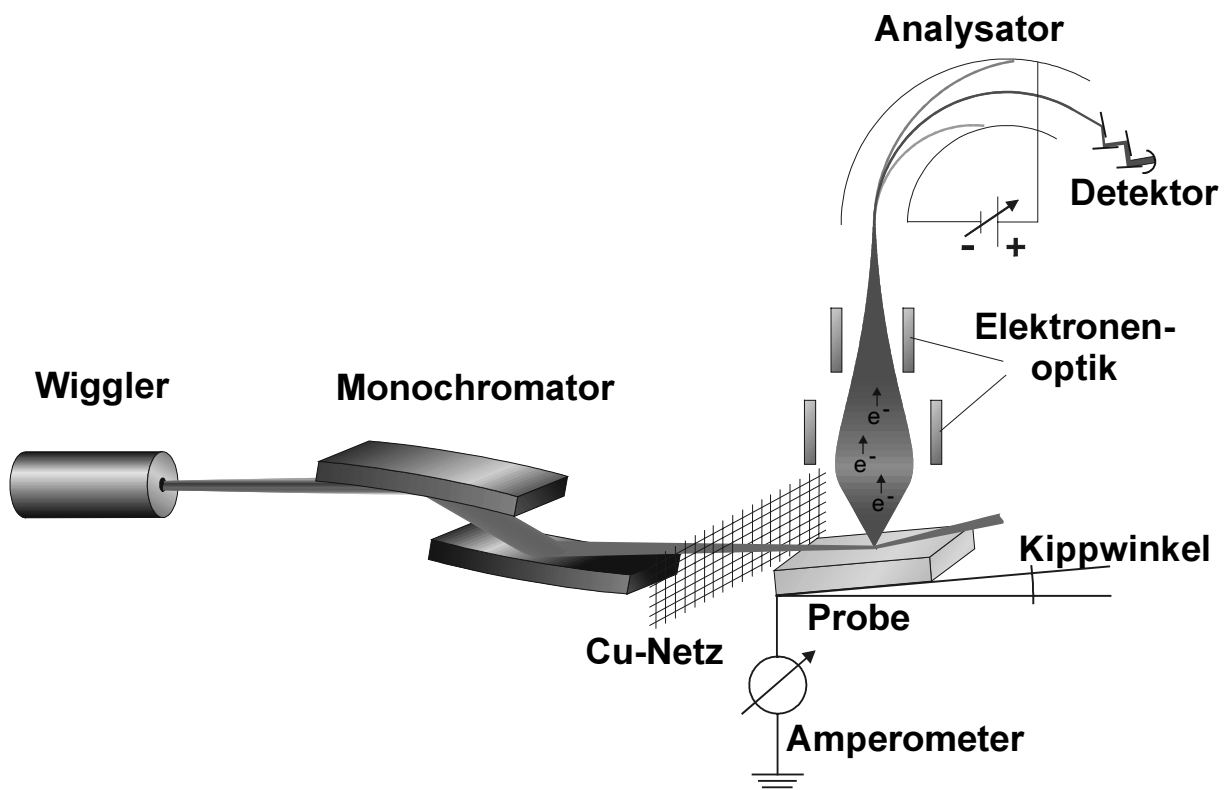


Abbildung 36: Hochenergie-XPS-Meßaufbau an der HASYLAB Beamline BW2.

Die Intensität weißer Strahlung ist so groß, daß alle mit ihr in Berührung kommenden Bauteile mit Wasser gekühlt werden müssen. Mit einem

Doppelkristallmonochromator, der aus zwei Si(111)-Einkristallen besteht, wird die gewünschte Photonenenergie aus dem Spektrum herausgetrennt. Der monochromatisierte Strahl trifft zunächst auf ein Kupfernetz, womit seine Intensität bestimmt wird, und dann auf die zu untersuchende Probe in der UHV-Untersuchungskammer. Die Probe kann über eine Reihe von Motoren im Strahl positioniert und ihr Neigungswinkel verändert werden. Die in der Probe freigesetzten Elektronen können energiedispersiv detektiert werden. Damit sich die Probe nicht auflädt, ist die Probe über einen Stromverstärker geerdet. Dadurch können während des Experimentes der integrale Photoelektronenstrom und über das Kupfernetz der Photonenfluß aufgezeichnet werden.

4.1.3 Probenpräparation

Die verwendeten Substrate sind Silizium-Wafer mit (100)-Oberflächenorientierung. Sie wurden zuerst mit 5 nm Titan als Haftvermittler und anschließend mit 200 nm Gold bedampft. Für die Untersuchungen wurden möglichst frisch bedampfte Substrate verwendet, denn nach einigen Wochen Lagerung konnten sogar mit bloßem Auge Rauigkeiten festgestellt werden.

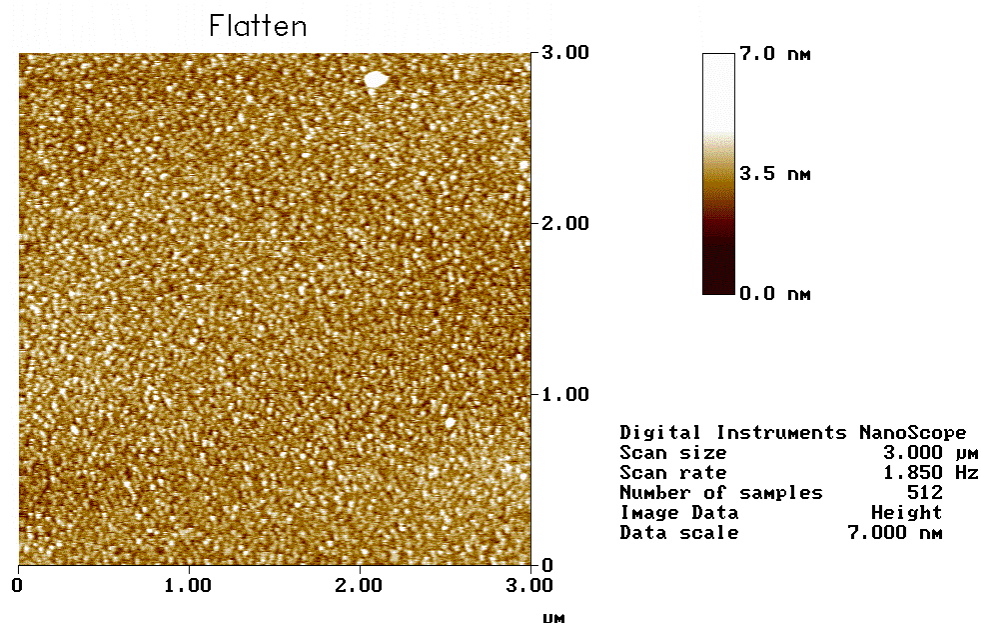


Abbildung 37: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme eines einen Tag alten, mit Gold bedampften Silizium-Wafers.

Die Rauigkeit von frisch bedampften Proben ist so gering, daß man die Rastertunnelmikroskopie bemühen muß, um sie, wie in Abbildung 37

gezeigt, sichtbar zu machen. Die Substrate können durch die (100)-Orientierung der Silizium-Wafer mit einer Diamantspitze durch Anritzen am Rand orthogonal gespalten werden. Da dabei zusätzlich kleine Splitter entstehen, wurden die 18x11 mm oder 18x6 mm großen Substrate mit Ethanol gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Anschließend wurden die Substrate 15 sec. in einem Mikrowellen-Generator mit Wasserstoff-Plasma behandelt, um adsorbierte organische Substanzen zu entfernen, da die Substrate bis zu diesem Zeitpunkt an ungefilterter Raumluft gehandhabt wurden. Zur Ausbildung der Monolagen wurden die Substrate mindestens 24 h je nach Löslichkeit der Thiole in einer 1 mM ethanolischen oder THF-Lösung eingetaucht. Die Substrate wurden aufrecht stehend an den Rand des Gefäßes gelehnt, so daß die Goldoberfläche nach unten zeigte und sich dadurch eventuell in der Lösung enthaltene Schwebstoffe nicht auf der Goldoberfläche absetzen konnten. Die beschichteten Substrate wurden aus der Lösung entfernt, mit Ethanol gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Transportiert wurden die Proben, vor Licht und Staub geschützt, in mit Alufolie umwickelten Teflonbehältern.

4.1.4 Kinetische Untersuchungen

Erster Ansatzpunkt zur Charakterisierung von dynamischen Prozessen ist die Aufzeichnung der Kinetik. Die hohe Intensität von Synchrotronlicht ermöglicht die Aufnahme von XP-Spektren mit einer vernünftigen Zählstatistik innerhalb weniger Minuten. Die Auftragung der aufgenommen S1s-Spektren in Abbildung 38 gegen die Zeit verdeutlicht, wie schnell die Veränderung unter Bestrahlung eintritt. Nach 30 min ist die Signalintensität der neu entstandenen Schwefelspezies ebenso groß wie die des Thiolat-Signals.

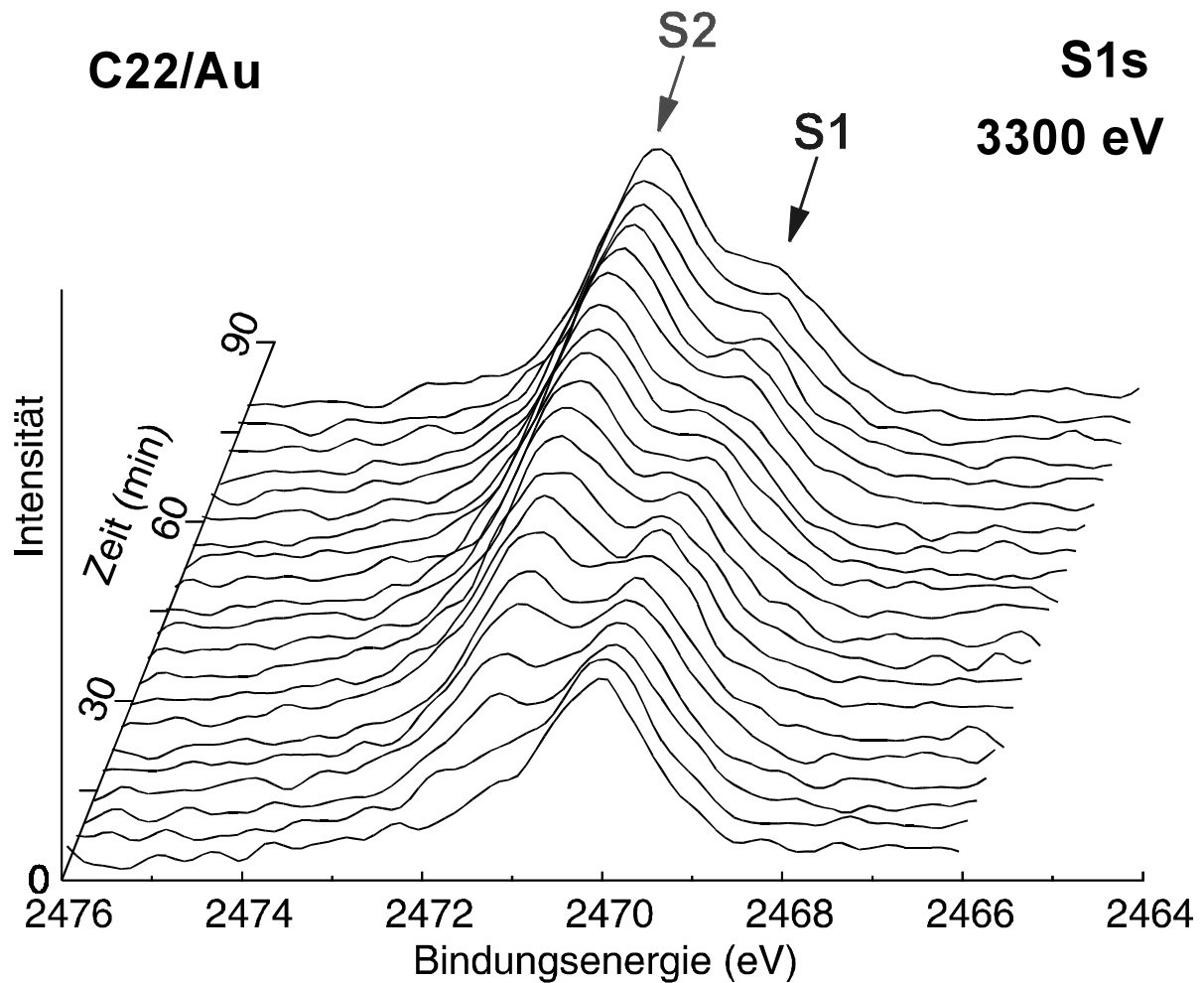


Abbildung 38: Auftragung der aufgenommen S1s-Spektren Docosanthiolat (C22) auf Gold gegen die Zeit.

Selbst am ersten Spektrum der Reihe ist eine leichte Schulter zu größeren Bindungsenergien hin erkennbar. Um den Effekt zu quantifizieren, wurden Voigt-Profile an die Rohdaten angepaßt (= fitten), die eine Kombination einer Lorentz-Funktion mit einer Gauss-Funktion darstellt. Da die Fläche unter den zwei Signalen proportional zur Anzahl der in der Probe enthaltenen Spezies ist, wurde ein Algorithmus verwendet, der die Ermittlung der Fläche erlaubt:

$$y = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi} a_2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2)}{\frac{a_3^2}{2a_2^2} + \left(\frac{x - a_1}{\sqrt{2} a_2} - x \right)^2} dx$$

Gleichung 33: Verwendetes Voigt-Profil, wobei die Parameter jeweils a_0 =Fläche, a_1 =Scheitelpunkt, a_2 =Gauss-Breite und a_3 =Lorentz-Breite entsprechen.

Der Lorentz-Anteil, der bei 0.45 festgehalten wurde, erfaßt dabei den intrinsischen Beitrag zur Linienbreite, wogegen der variabel gehaltene Gauss-Anteil experimentell bedingte Effekte beschreibt. Damit nur die Fläche unter den Signalen erfaßt wird, wurde, wie in Abbildung 39 gezeigt, der Untergrund in Form einer linearen Basislinie abgezogen.

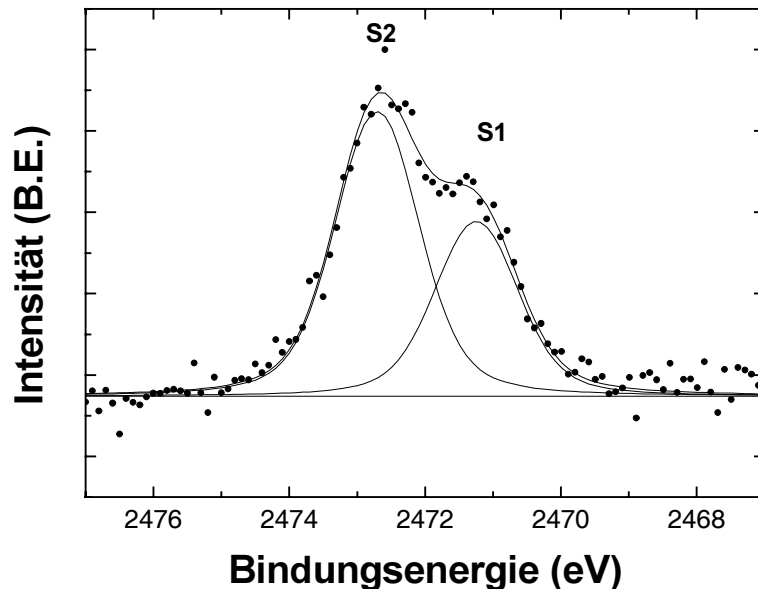


Abbildung 39: Beispiel für ein typisches S1s-Spektrum, das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde, mit Basislinie und Fits.

Die zeitliche Auftragung ist jedoch noch unbefriedigend, da sich die erhaltenen Daten nicht mit Ergebnissen bei anderen Strahlintensitäten vergleichen lassen. Eine Meßgröße mußte also gefunden werden, die einen Vergleich unabhängig von der Intensität der anregenden Strahlung erlaubt. Durch Untersuchungen von Alkanthiolat-SAMs auf Silber konnte eine Beteiligung von Sekundärelektronen am Schädigungsprozeß bestätigt werden.^[83] Die Ag L₃-Kante liegt bei 3351 eV. Die Verwendung von Synchrotronlicht erlaubt dabei, durch das Verstellen des Monochromators, die Anregungsenergie für die Messungen über- oder unterhalb der Kante zu wählen (siehe 4.1.1). Eine Photonenenergie größer als 3351 eV hat zur Folge, daß ein beträchtlicher Anteil an Gesamtelektronenausbeute (Total Electron Yield = TEY) optional zugeschaltet werden kann. Aufgenommene Serien von S1s XP-Spektren zur Verfolgung der Schädigung bestätigten, daß die Anzahl der die Schicht penetrierenden Elektronen in direktem Zusammenhang mit der Schädigung steht.^[83] Da der Meßaufbau zuläßt, den TEY zu messen, und

die Photoelektronen als Hauptursache für die Veränderungen in den untersuchten Schicht identifiziert wurden, wurde die Zeitachse gegen eine Achse ersetzt, welche die durchgetretene Ladung pro untersuchter Fläche mit der Schädigung korreliert.

Als Maß für die Schädigung wird die Fläche unter dem während der Bestrahlung gebildeten Peak S2 (siehe Abbildung 39) im S1s-Spektrum herangezogen. Die beobachtete chemische Verschiebung zwischen nativer und gebildeter Schwefelspezies ist dabei reproduzierbar 1.5 eV. Wird zunächst die beobachtete chemische Verschiebung zur Bewertung der gebildeten Schwefelspezies herangezogen, bietet sich ein Vergleich mit diversen Literaturangaben an. Wenn man das System betrachtet, und die Migration von Schwefel in das Metall ausschließt, da sich die Bindungsenergie erniedrigen würde,^[92] so stellt man fest, daß Schwefel und gesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. In Frage kommende Spezies wären also Thiol, Disulfid, Sulfid oder elementarer Schwefel.

	Literaturangaben	Eigene Werte
Beobachtete Differenz	1.3 eV – 1.6 eV	1.5 eV
Thiolat-Thiol	1.6 eV	1.8 eV
Thiolat-Disulfid	2.1 eV	2.1 eV
Thiolat-Sulfid	1.5 eV	1.5 eV

Tabelle 2: Vergleich von Literaturwerten mit eigenen Werten.^[89-91] Die Werte für Thiol und Disulfid wurden mit Hilfe des in 3.2.4.3 vorgestellten MMTC-System ermittelt. Elementarer Schwefel hat die gleiche Verschiebung wie Disulfid.^[92]

Die Auflösung des Experiments ist besser als 0.1 eV, dadurch können die Bindungsdifferenzen zur Bestimmung der chemischen Spezies herangezogen werden. Die Übereinstimmung mit der Bindungsenergie-Differenz von Thiolat zu Sulfid bzw. die weitaus größere Differenz von Thiolat zu Disulfid sind ein Indiz, daß die unter Bestrahlung gebildete neue Schwefelspezies kein Disulfid ist. Die Differenz von 0.3 eV von Sulfid zu Thiol läßt ebenfalls die Bildung von Thiol oder elementarem Schwefel beim Schädigungsprozess ausschließen.

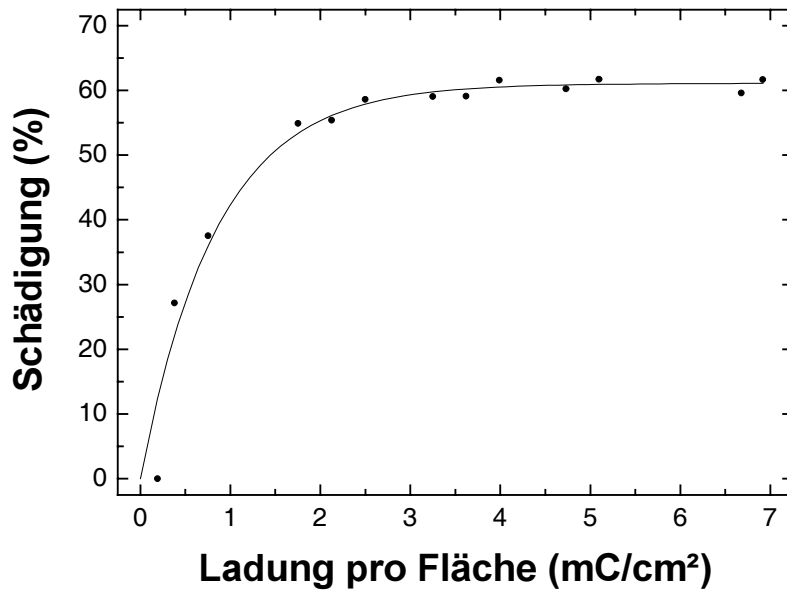


Abbildung 40: Typische Auftragung im Rahmen der aufgezeichneten Kinetiken. Der prozentuale Anteil der neu gebildeten Schwefelspezies S2 (siehe Abbildung 39) an der Gesamtsignalintensität wird gegen die Ladung (aus TEY) pro Fläche aufgetragen.

Die resultierende Auftragung in Abbildung 40 zeigt in erster Näherung eine Umwandlungskinetik erster Ordnung. Die Zuordnung der neu gebildeten Spezies, bestätigt durch Literatur und eigene Meßwerte, warf neue Fragen auf. Wenn es sich um Sulfid handelt, dann können die S2 Schwefelatome unmöglich in der näheren Umgebung der Goldoberfläche sein. Das ist einleuchtend, wenn man sich vor Augen führt, daß organische Sulfide Kontakt zu zwei Kohlenstoffatomen haben müssen. Daher muß S2 wie auch immer geartet in den Kohlenwasserstoffanteil der Schicht eingebaut sein. Für den Einbau innerhalb der Schicht ergeben sich nun verschiedene Möglichkeiten:

- a) In der Nähe des Thiolat-Schwefels
- b) Gauss-Profil, was einem Eintrag der Schwefelatome gemäß 2. Fick'schem Gesetz für die Diffusion (siehe Gleichung 34) entspräche unter den Randbedingungen: Dünne Quelle und halb-unendliche Ausbreitung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Gleichung 34: 2. Ficksches Gesetz, wobei c die Konzentration und D der Diffusionskoeffizient ist.

c) homogen verteilt, wenn der Endzustand der Diffusion erreicht ist

Mit TER-XPS ist es möglich chemisch unterschiedliche Element-Spezies innerhalb einer Schicht mit Tiefenauflösung zu detektieren. Hierfür wurde ein C22-SAM belichtet, bis das Verhältnis der Peakflächen von S1 zu S2 konstant blieb. Auf der belichteten Stelle wurde anschließend eine Serie von S1s XP-Spektren unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen.

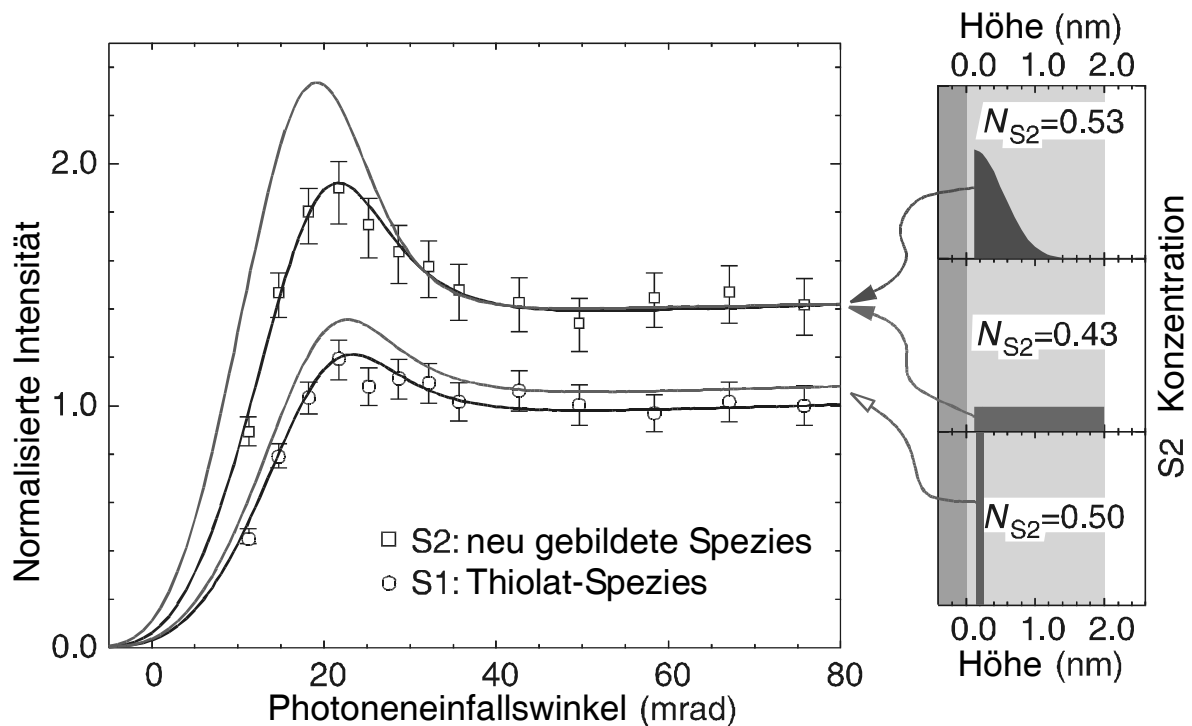


Abbildung 41: Signalintensität von Spezies 1 und 2 gegen den Einfallswinkel, N_{S2} ist der Molenbruch von S2 in der Schicht. Zum Vergleich sind die gerechneten Intensitätsverläufe für die rechts neben der Auftragung angegebenen Verteilungsprofile von S2 mit eingezeichnet.

Man erhält zwei Intensitätskurven (Abbildung 41) für die beiden Schwefelspezies. Vergleicht man die gemessenen Intensitäten mit den Intensitätsverläufen der gerechneten Profile, so stellt sich heraus, daß für eine Verteilung der Spezies S2 nach Annahme b) (s.o.) die Meßdaten am besten wiedergegeben werden. In diesem Fall weist der Sulfid-Schwefel S2 eine Gauss-Verteilung innerhalb der Monolage auf. Dies deutet darauf hin, daß die neu gebildete Schwefelspezies während der Schädigung die Goldoberfläche verläßt und in das Kohlenstoffgerüst eingebaut wird, und zwar durch einen Diffusionsvorgang.

Diese Ergebnisse zeigen ganz deutlich, daß das Modell von Fenter et al. nicht haltbar ist. Die Veränderung der Schicht während der Bestrahlung führte bei der XSW-Studie offensichtlich dazu, daß in die Schicht eingebauter Schwefel mitdetektiert wurde. Der aus dem in Abbildung 5 gezeigten Spektrenbeispiel resultierende Intensitätsgang führte zu dem als Disulfid interpretierten Modell.

Das Au4f XP-Signal des Goldsubstrats, das zur Referenzierung der Bindungsenergien aufgenommen wird, verändert seine Intensität nicht, obwohl die Leistung der Synchrotronstrahlungsquelle stetig mit der Zeit abnimmt. Referenziert man das Signal auf die Eingangsleistung des Experiments, so ist mit fortschreitender Belichtung der untersuchten Probenstelle eine deutliche Zunahme des Signals erkennbar, was mit einer schon vorher bekannten Abnahme der Schichtdicke korreliert.

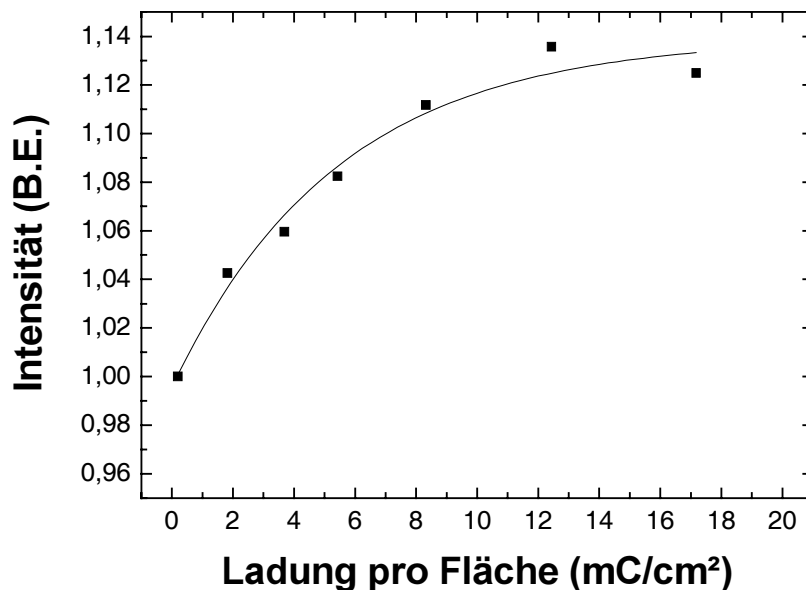


Abbildung 42: Normierte Intensität des Gold 4f Signals.

Das heißt, wenn Alkanthiole mit Röntgenlicht bestrahlt werden, diffundiert ein Teil des Schwefels in eine erhöhte Position innerhalb der Schicht, und gleichzeitig wird die Schicht dünner. Daraus resultiert folgendes Modell:

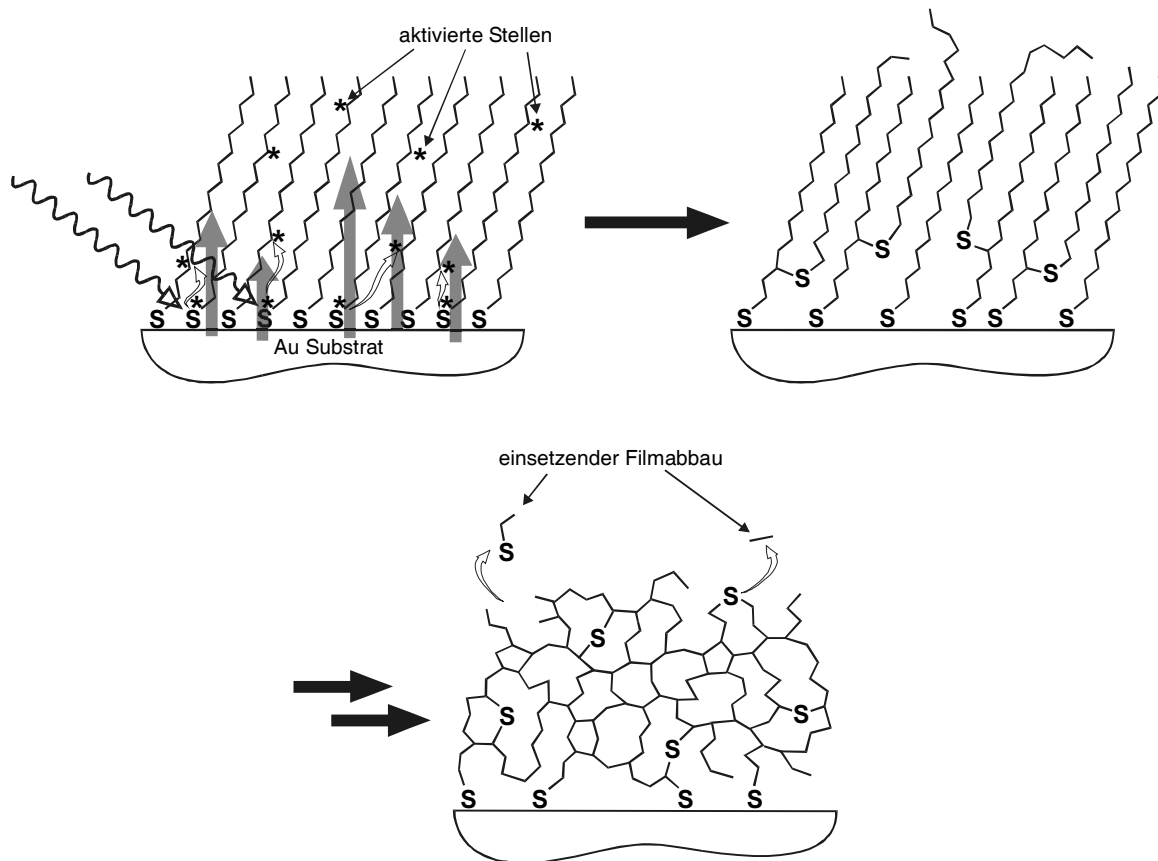


Abbildung 43: Schematisch dargestellte Vorgänge während der Schädigung.

Elektronen aus dem Substrat penetrieren die Schicht und hinterlassen durch Stoßionisation aktivierte oder ionisierte Zustände innerhalb der Schicht. Die aus NEXAFS-Untersuchungen bekannte Quervernetzung der Schicht setzt ein. Gleichzeitig reagieren die in der Monolage enthaltenen Schwefelatome mit aktivierten oder ionisierten Stellen und diffundieren durch vielfache Reaktionen oder Reaktionen mit unterschiedlicher Schrittweite von der Goldoberfläche weg.

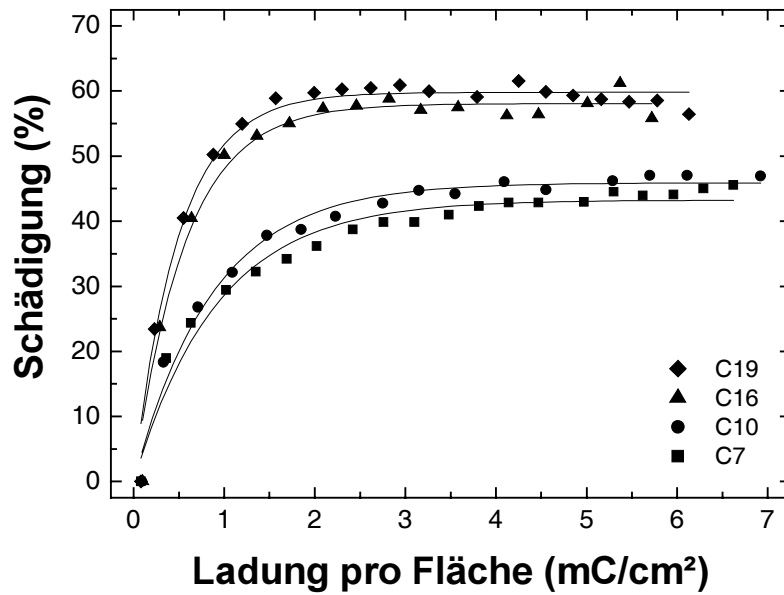


Abbildung 44: Schädigungskinetiken für kürzere Alkanthiole, aufgenommen am kritischen Winkel des Goldsubstrates.

Betrachtet man die Schädigungskinetiken für kürzere Kettenlängen, so fällt sofort die Abhängigkeit zwischen Kettenlänge und erreichter Sättigungskonzentration ins Auge. Überträgt man das Verteilungsprofil von dem für C22 vorgeschlagenen Modell auf kürzere Alkanthiole, kann für einen beliebigen Einfallswinkel ein schichtdickenabhängiges Intensitätsverhältnis für den Sättigungsfall berechnet werden.

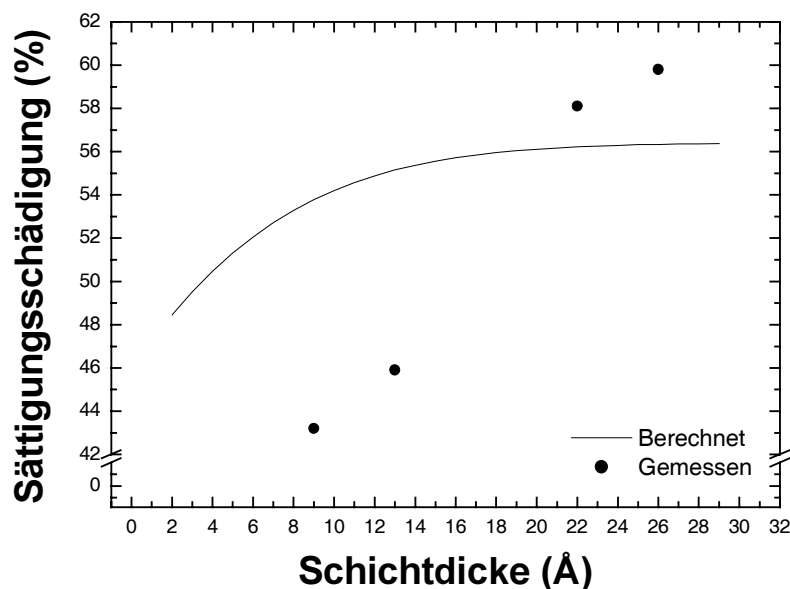


Abbildung 45: Schichtdicken-abhängiger Intensitätsverlauf des Signals der geschädigten Spezies für den Sättigungsfall. Die Messungen und die Rechnungen erfolgten für einen Einfallswinkel am kritischen Winkel von Gold (22 mrad).

Die Diskrepanz der gemessenen Intensitäten mit dem berechneten Verlauf in Abbildung 45 deutet darauf hin, daß die Profile für kürzere Kettenlängen keine einfachen Ausschnitte sind. Vielmehr scheint es, als würden die Profile mit der Kettenlänge skaliert, was die deutlich niedrigeren Werte für C7 und C10 erklären würde. Eine detaillierte Analyse könnte aber nur eine Winkelserie für alle Moleküle ergeben, die aber wegen des unverhältnismäßigen Aufwands noch nicht durchgeführt wurde.

4.2 Tiefenprofilierung von verschiedenen SAMs mittels TER-XPS

Die bereits vorgestellte Methode TER-XPS ist in der Lage, bei normalerweise schwer interpretierbaren XPS-Ergebnissen durch räumliche Auflösung zusätzliche Information zu liefern. Die im weiteren gezeigten Ergebnisse sind Meßresultate, die auf den ersten Blick irritierend wirkten, aber mittels TER-XPS interpretiert werden konnten.

4.2.1 4''-Hexyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-thiol 1

Für die Untersuchungen zu 4.3 wurde unter anderem SAMs von 1 aus polaren Lösungsmitteln wie THF und Ethanol auf Gold präpariert. Das XP-Spektrum in der Region des Schwefel-1s-Signals zeigte bereits für die native Schicht zwei Signale. Zunächst wurde dieses sonderbare Phänomen, als erhöhte Röntgensensitivität interpretiert. Die anschließend aufgenommene Kinetik zeigte jedoch über einen langen Zeitraum nur einen schwachen Anstieg der zweiten Schwefelspezies. Das verwunderte um so mehr, da das nicht mehr ins Bild einer erhöhten Strahlungssensitivität paßte.

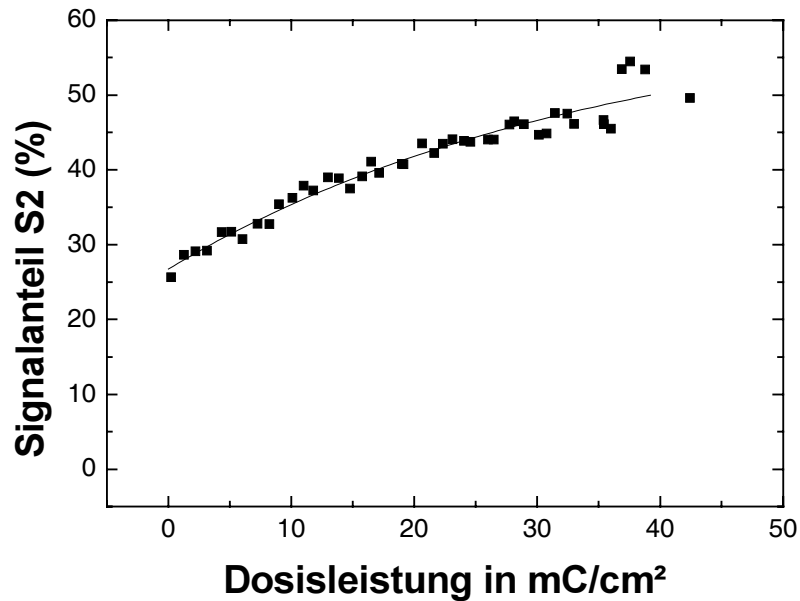


Abbildung 46: Umwandlungskinetik einer aus polaren Lösungsmitteln auf Gold aufgezogenen Schicht von **1**. Der Anstieg wird durch eine Überlagerung des zu Beginn bereits vorhandenen, zweiten Schwefelsignals mit dem Signal der durch Schädigung entstandenen Spezies verursacht.

Um die zweite Schwefelspezies zu lokalisieren, wurde auf einer nativen Stelle der Einfallswinkel variiert und erneut jeweils das Schwefel-1s Spektrum aufgenommen.

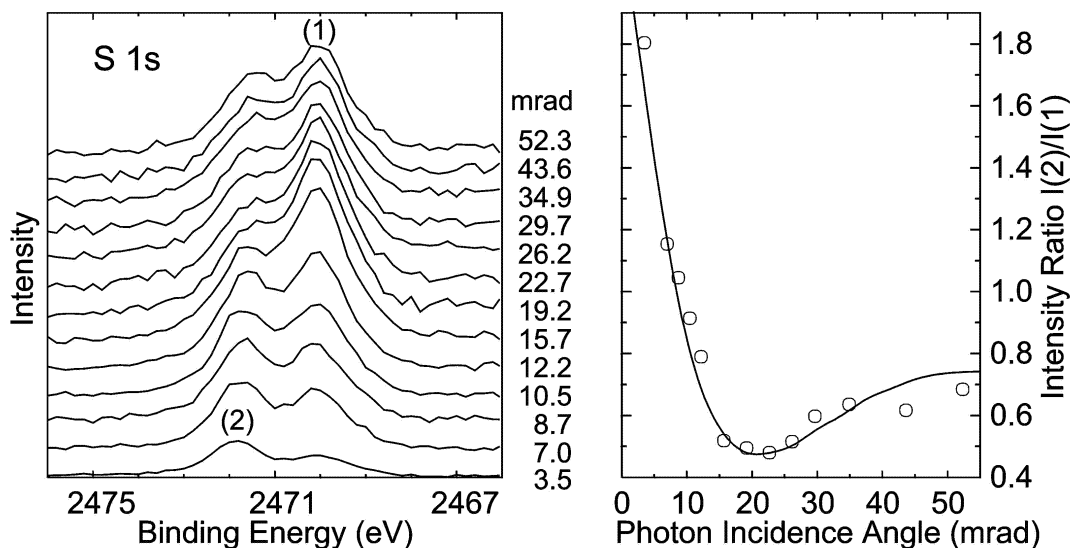


Abbildung 47: Links: Aufgezeichnete Serie von Spektren

Rechts: Gemessener Intensitätsgang (leere Kreise), berechneter Intensitätsgang (durchgezogene Linie).

Die erhaltene Modulation zwischen Schwefelspezies 1 und 2 erlaubte die Aussage, daß S2 nicht an das Gold gebunden sein kann. Die Arbeitshypothese war, wie in Abbildung 48 gezeigt, das Vorliegen einer Bilage, die über die Hexylketten wechselwirkt und durch das Terphenyl-Gerüst stabilisiert wird.

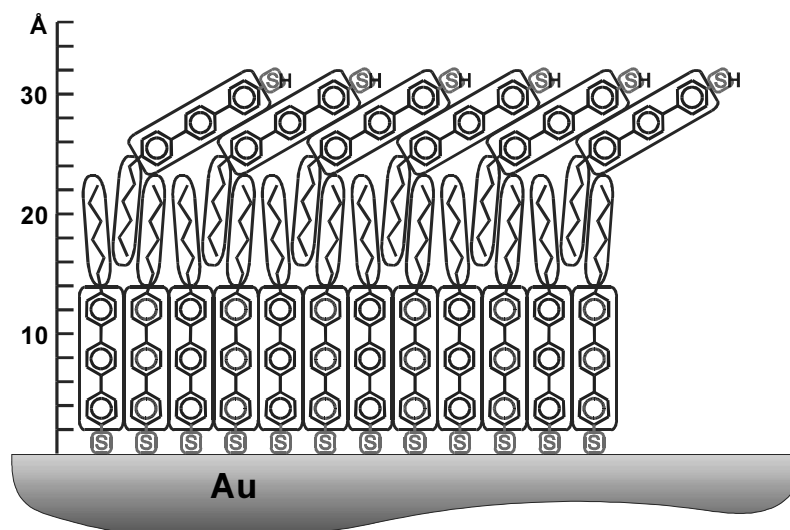


Abbildung 48: Schema der vorliegenden Bilage.

Eine Rechnung, bei der ein Verhältnis zwischen Molekülen in der unteren Schicht und der oberen Schicht von ca. 2:1 und eine S2-Gold-Abstand von 30Å angenommen wurde, zeigt, daß der aufgezeichnete Intensitätsgang (siehe Abbildung 47) unter diesen Annahmen sehr gut erfüllt wird. Für die Untersuchungen sollte aber eine Monolage (siehe Abbildung 49) des Moleküls eingesetzt werden, weswegen die Präparation modifiziert werden mußte. Da nach der Arbeitshypothese die hydrophoben Wechselwirkungen verantwortlich für die Ausbildung der Bilage sind, wurde nun auf das unpolare Lösungsmittel Hexan zurückgegriffen, um die Anbindungsstellen während der Präparation mit Hexan-Molekülen zu blockieren. Bei den nach der modifizierten Präparationsmethode dargestellten SAMs zeigten die XP-Spektren nur mehr ein S1s Signal.

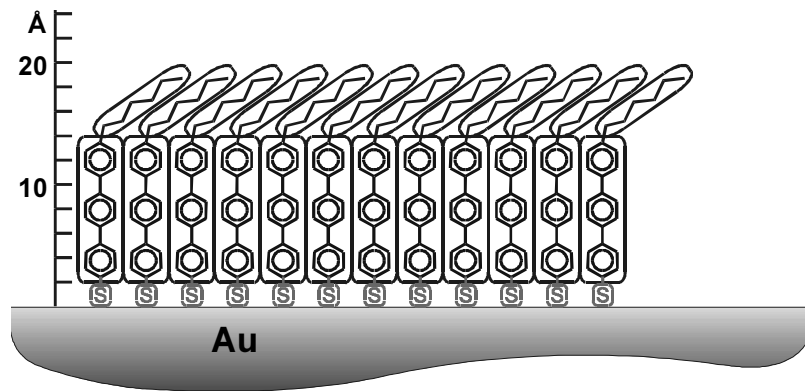
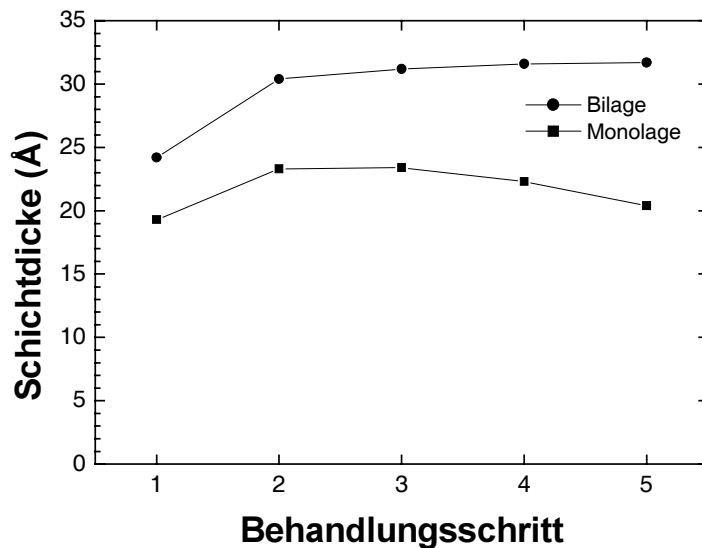


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Monolage.

Ellipsometrische Untersuchungen konnten ebenfalls belegen, daß bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie Ethanol und THF Bilagen (Dicke= 30 Å) und für unpolare Lösungsmittel wie Hexan Monolagen (Dicke= 21 Å) von 1 erhalten werden.

Die Entdeckung dieses neuartigen Typus von Bilage warf nun die Frage auf, ob sich die ausgebildete Bilage zur Monolage reduzieren läßt und umgekehrt. Dafür wurden die Schichtenbildung und die weiteren Modifikationen mit dem Ellipsometer verfolgt.



	●	■
1	THF + <u>1</u>	Hexan + <u>1</u>
2	Hexan + <u>1</u>	THF + <u>1</u>
3	THF + <u>1</u>	Hexan + <u>1</u>
4	Toluol	Toluol
5	Hexan	Hexan

Abbildung 50: Die Auftragung zeigt die ellipsometrisch bestimmte Dicke auf zwei Goldsubstraten. Erwartungsgemäß bildete 1 in polarem Lösungsmittel auf dem einen Substrat eine Bilage und in unpolarem auf dem anderen eine Monolage. Die fertigen Schichten werden anschließend in verschiedene Lösungen eingelegt. Die Einlegezeit betrug je einen Tag.

Für den Fall 1 in Abbildung 50 ist ganz deutlich zu erkennen, daß sich je nach Präparationsbedingungen die gewünschten Mono- bzw. Bilagen bilden.

Die Auftragung zeigt aber im weiteren Verlauf, daß sich die Bilagen nachträglich weder durch Einlegen in Thiol-Lösung in Hexan entfernen noch durch Einlegen in Thiol-Lösung in THF hinzufügen lassen. Auch das Behandeln der Bilagen mit reinem Hexan oder Toluol ließ die Bilagen unberührt. Es kann daraus geschlossen werden, daß die Ausbildung der Bilage von den polaren und unpolaren Wechselwirkungen bei der Ausbildung der Schichten an der Oberfläche abhängt. Berücksichtigt man, daß die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Hexylresten relativ schwach sind, so deutet die starke Haftung der Deckschicht auf starke Wechselwirkungen im aromatischen Bereich der Bilage hin.

Nachdem ellipsometrische und XP-spektroskopische Untersuchungen bereits das Aufstellen eines Strukturmodells erlaubten, würde eine Bestimmung der Kippwinkel, der nach dem Modell in der Schicht enthaltenen verschiedenen Terphenyl-Einheiten, das Modell untermauern. Das könnte mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie geschehen. Da die beiden unterschiedlich gekippten Gerüste ähnliche Übergänge im NEXAFS-Spektrum haben, müßte man zur Unterscheidung eine zusätzliche Sonde einbauen. Eine Cyanogruppe verfügt über intensive Übergänge im Vorkantenbereich, die eine Unterscheidung ermöglichen würden.^[86] Der aus diesem Grund unternommene Versuch, das näherungsweise isostrukturelle 4'-Pentyl-biphenyl-4-carbonitril (5-CB) anstatt **1** als Deckschicht aufzubringen, hatte keinen Erfolg. Nach dem Einlegen eines Substrates in eine THF-Lösung einer Mischung aus **1** und einem großen Überschuß von 5-CB, konnte nicht einmal die Bildung einer Monolage detektiert werden. Eine Ursache konnte nicht gefunden werden.

4.2.2 4'-Mercaptomethyl-biphenyl-4-sulfonsäure 10

Ein SAM von 4'-Mercaptomethyl-biphenyl-4-sulfonsäure auf Gold sollte zur Herstellung einer hoch aciden Grenzschicht dienen. Beim Einsatz des SAMs als heterogenem Katalysator in einer Veresterungsreaktion stellte sich heraus, daß die Schicht keine Aktivität zeigte. Die XPS Untersuchungen an der Schicht zeigten drei Signale im üblichen Bereich des S1s Signals. Natrium und Kalium konnten ebenfalls in nicht unerheblichem Maß detektiert werden.

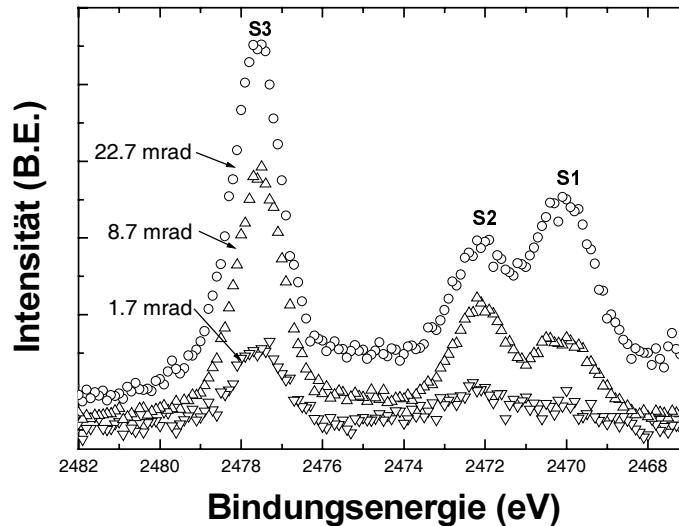


Abbildung 51 Region des S1s Signals bei verschiedenen Winkeln.

Das Signal **S3** bei 2477.2 eV wurde einer hochoxydierten Schwefelspezies zugewiesen, **S2** bei 2471.7 eV einer R-S-H Spezies und **S1** bei 2470.1 eV dem Thiolat-Schwefel. Die Spektren bei den drei verschiedenen Winkeln in Abbildung 51 sind zwar nicht hinreichend für eine quantitative Aussage, jedoch erlauben die Signalmodulationen eine qualitative Aussage.

Winkel in mrad	S1	S2	S3
1.7	17.2	25.9	56.9
8.7	14.6	27.3	58.1
22.7	26.4	19.2	54.4

Tabelle 3: Prozentuale Anteile der Flächen unter den an die Rohdaten angepaßten Voigt-Profilen.

Wie unter 3.2.4 bereits ausgeführt, wird das anregende Wellenfeld über der Oberfläche durch den Einfallswinkel moduliert. Bei kleinen Einfallswinkeln hat das zur Folge, daß weiter von der Goldoberfläche entfernte Atome stärker angeregt werden als oberflächennahe. Vergrößert man den Einfallswinkel, bewegt sich der Wellen-Anti-Knoten zur Oberfläche hin, und Atome nahe der Oberfläche werden verstärkt angeregt.

Winkel in mrad	S1	S2	S3
1.7	0.0	0.00	0.00
8.7	0.0	19.6	16.9
22.7	0.0	61.0	48.1

Tabelle 4 Prozentuale Abnahme der Signale von **S2** und **S3** bezogen auf **S1**, beim Vergrößern des Einfallswinkels.

Die prozentuale Abnahme beim Vergrößern des Einfallswinkels deutet darauf hin, daß die Schwefelspezies **S2** und **S3** in einer erhöhten Position befinden und **S2** höher als **S3**.

Die geringe Intensität gegenüber der Thiolat-Spezies bei 2470.1 eV deutet darauf hin, daß die Deckschicht nicht vollständig sein könnte. Aufgrund der Abschwächung sollte die Intensität der Thiolat-Spezies für Winkel $\phi > \phi_c$ geringer sein als die der exponierten Spezies. Die Intensität des Signals, das dem oxidierten Schwefel zugewiesen wurde (bei 2477.2 eV), ist deutlich größer als diejenige des Thiolat-Signals. Die Abschwächung der Signale durch die Schicht wurde nicht berücksichtigt, da dies für eine qualitative Betrachtung nicht zwingend notwendig ist.

Es kann aus den Beobachtungen geschlossen werden, daß **10** auf Gold eine Bilage ausbildet. Über die Vollständigkeit der Bilage kann nichts ausgesagt werden. Die Anwesenheit von Kalium und Natrium lassen darauf schließen, daß diese Bilage, wie bei Carboxylatbilagen (siehe 3.2.4.3) bekannt, dazu neigt, Ionen zu interkalieren.

4.3 Schädigungskinetiken von Alkan-Terphenyl-Hybrid SAMs

Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zur Röntgenstabilität verschiedener Thiolat-Monolagen auf Gold haben ergeben, daß SAMs aromatischer Gerüstmoleküle eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Röntgenstrahlung aufweisen.^[59] Der Wirkungsquerschnitt der für die Veränderungen verantwortlichen Elektronen hängt im wesentlichen vom Element, nicht aber von seiner chemischer Umgebung ab. Deshalb muß ein

anderer Grund für die deutlich erhöhte Stabilität von aromatischen Molekülen vorliegen.

4.3.1 Denkbare Mechanismen

Die Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung, die für konjugierte π -Systeme *ergo* auch aromatische Moleküle bekannt ist, hat zur Folge, daß andere reaktive Spezies als bei Alkanthiolaten in der Schicht gebildet werden.

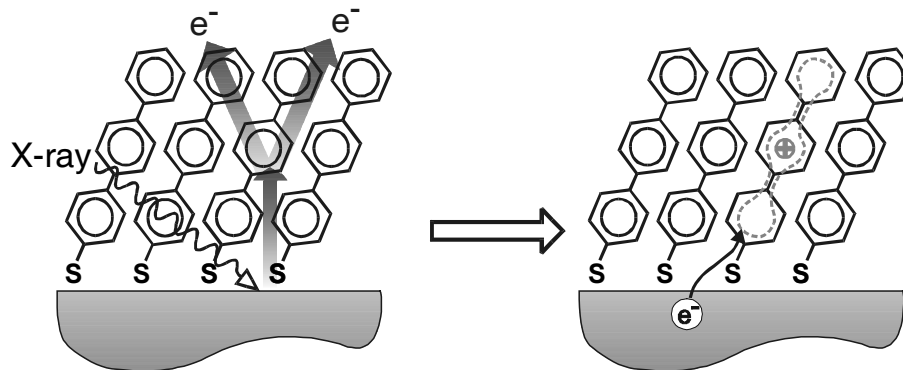


Abbildung 52: Vorschlag des für die erhöhte Stabilität verantwortlichen Mechanismus.

Wie in Abbildung 52 gezeigt, können für ein im Kohlenstoffgerüst des chemisorbierten Moleküls erzeugtes „Loch“ mehrere mesomere Grenzstrukturen formuliert werden. Die Delokalisation führt zunächst zu einer energetischen Absenkung, was dazu führt, daß das Ladungsloch stabilisiert wird und eine geringere Reaktivität als ein aliphatisches Carbokation zur Folge hat, was in einer längeren Lebensdauer resultiert. Das bedeutet, daß in SAMs aus aromatischen Molekülen Ionisationsereignisse in der Schicht weniger chemische Reaktionen und dadurch Veränderungen verursachen, als in SAMs aus aliphatischen Molekülen ohne eine Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung. Es besteht deshalb eine höhere Wahrscheinlichkeit, daß die Ladungslöcher in aromatischen SAMs wieder mit Elektronen aus dem Substrat aufgefüllt werden und der Ausgangszustand wiederhergestellt wird. Das kann folgende Gründe haben:

- Die erhöhte Lebensdauer macht das Eintreten einer Ladungskompensation wahrscheinlicher.
- Durch die Delokalisation wird die Tunnelbarriere für Elektronen schmaler.

- c) Das so erzeugte, halb besetzte Molekülorbital (Semi Occupied Molecular Orbital = SOMO), das über eine nahezu metallische Leitfähigkeit verfügt, ermöglicht eine beschleunigte Ladungskompensation durch Elektronen aus dem Goldsubstrat.

Um nun die Erkenntnisse zur Röntgenstabilität von aromatischen Molekülen in das künftige Moleküldesign von strahlungsresistenteren, auf SAMs basierenden Sensoren oder Katalysatoren einfließen lassen zu können, ist es notwendig, die zugrunde liegenden Mechanismen und Effekte zu verstehen. Deshalb wurde ein Modellsystem entwickelt, das eine Unterscheidung der Effekte möglich machen sollte.

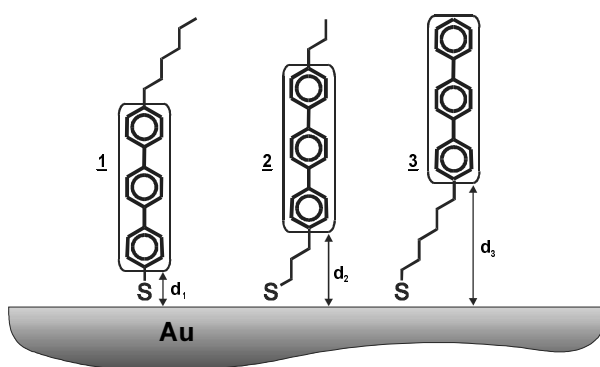


Abbildung 53: SAM konstanter Zusammensetzung, aber mit unterschiedlichem Abstand von eingebautem p-Terphenyl zur Goldoberfläche.

Drei Moleküle mit gleicher Länge und gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch mit unterschiedlicher Konstitution wurden synthetisiert, so daß das enthaltene strahlungresistente Terphenyl-Stukturelement einen jeweils unterschiedlichen Abstand zur Goldoberfläche aufwies. Im folgenden wird eine Kurznomenklatur eingeführt. Bei der Diskussion der Ergebnisse werden die Moleküle **1** als C6TerSH, **2** als C3TerC3SH und **3** als TerC6SH bezeichnet, um die konstitutionellen Gegebenheiten immer vor Augen zu haben. „Ter“ ist dabei stellvertretend für p-Terphenyl, „Cn“ (n= 3,6) symbolisiert eine Alkankette mit n CH₂-Einheiten und „SH“ markiert die Position der Thiol Funktion, also die Stelle der Anbindung an das Goldsubstrat.

4.3.2 XPS-Untersuchungen

Was wird von den XPS-Kinetiken erwartet? Ist die Stabilisierung durch Delokalisation der Ladung dominierend, sollte die Schädigungskinetik für

alle drei Schichten in etwa gleich verlaufen. Hat die Tunnelbarriere einen Einfluß, so sollte die Schädigung mit zunehmendem Abstand d der Terphenyl-Einheit vom Substrat schneller eintreten. Der Einfluß eines SOMOs dürfte vom Effekt einer erniedrigten Tunnelbarriere kaum zu unterscheiden sein.

Von den Molekülen **1-3** wurden Proben entsprechend 4.1.3 präpariert und in der UHV-Apparatur an der Beamline BW2 des HASYLAB untersucht. Vor der Aufnahme von Schädigungskinetiken wurden die Schichten routinemäßig durch Aufnahme von C1s, S1s, O1s sowie Au4f Spektren als Referenz charakterisiert. Sauerstoff konnte in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Lage und Form der S1s (symmetrisch bei 2470.1 eV) und C1s Spektren (siehe Abbildung 54) waren wie erwartet.

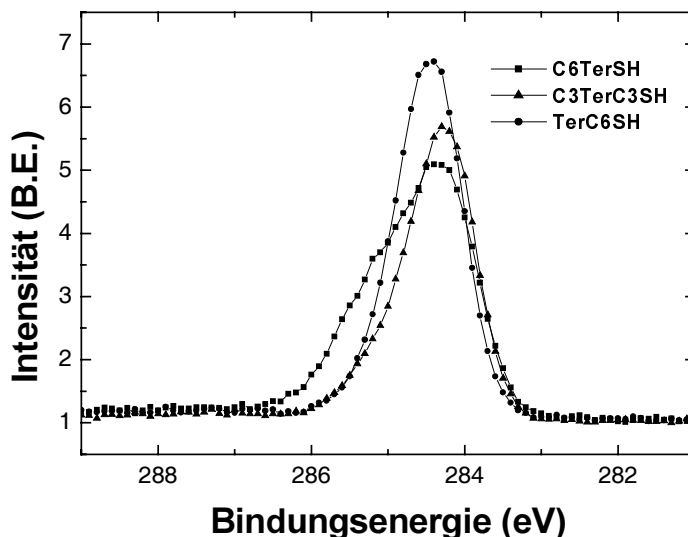


Abbildung 54: XP-Spektren des C1s Übergangs einer nativen Schicht, die Fits wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Ein schönes Beispiel, wie über die Abschwächung der Photoelektronen durch das Adsorbat strukturelle Gegebenheiten ermittelt werden können, zeigen die XP-Spektren in Abbildung 54. Obwohl, wie oben erwähnt, die chemische Zusammensetzung der drei Moleküle identisch ist, sind die Spektren der nativen Schicht am C1s Übergang deutlich verschieden. Die Spektren in der Reihe von C6TerSH über C3TerC3SH nach TerC6SH sind durch die Entfernung des p-Terphenyl innerhalb der Schicht von der Goldoberfläche gekennzeichnet.

Molekül	XP-Signal C1s Aromatisch	XP-Signal C1s Aliphatisch
C6TerSH	284.2	285.1
C3TerC3SH	284.1	284.9
TerC6SH	284.3	284.8
C16SH	-	285.0
TerSH	284.3	-

Tabelle 5: Bindungsenergien (eV) der detektierten Spezies in den C-1s Spektren von Abbildung 54. Zum Vergleich sind die Bindungsenergien von „reinen“ aliphatischen oder aromatischen SAMs angegeben.

Während im Spektrum der Anteil von aliphatischen C-Atomen durch die zunehmende Abschirmung durch das Terphenyl-Gerüst immer kleiner wird, nimmt die Signalintensität der aromatischen C-Atome zu, da er von der kürzer werdenden Alkankette immer weniger abgeschwächt wird. Qualitativ läßt sich so nachvollziehen, wo sich die Terphenyl-Einheit innerhalb der Schicht befindet.

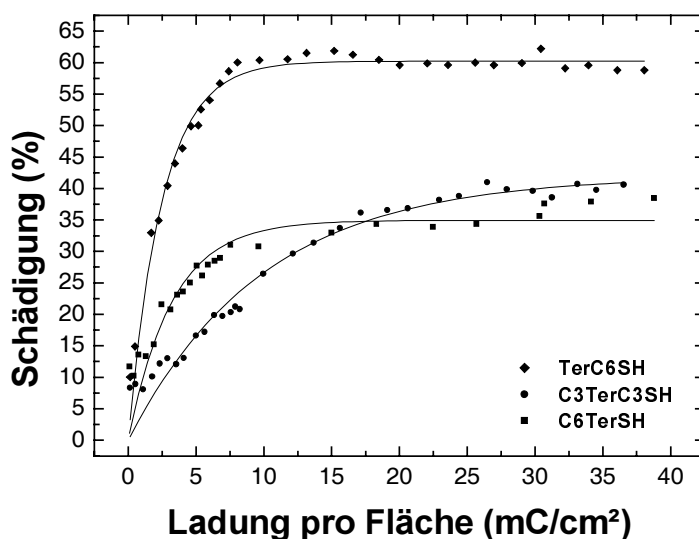


Abbildung 55: Auftragung der Integralfläche der neu gebildeten S-Spezies der am kritischen Winkel aufgenommen Spektren in Prozent gegen den TEY.

Nach der Überprüfung der chemischen Zusammensetzung wurden die in Abbildung 55 gezeigten Kinetiken des Schädigungsprozesses aufgenommen.

Die prozentuale Bildung der zweiten Schwefelspezies wurde gegen die TEY aufgetragen. Was auffällt ist, daß TerC6SH fast so schnell geschädigt wird wie Alkanthiolate. Das komplementäre Molekül dazu, C6TerSH, verändert sich deutlich langsamer und erreicht bei etwa halber Höhe den Gleichgewichtszustand. Das Verhalten von C3TerC3SH sorgte für eine Überraschung, die Umwandlungskinetik verläuft noch langsamer und nähert sich aber nach einiger Zeit einem Wert an, der zwischen den Werten der beiden anderen Molekülen liegt.

4.3.3 Interpretation

Durch die deutlich unterschiedlich verlaufenden Kurven kann man die Ladungsstabilisierung als dominierenden Prozeß, der für die erhöhte Stabilität von aromatischen Thiolen verantwortlich ist, ausschließen. Ein Einfluß der Tunnelbarriere kann ebenfalls nicht vollständig bestätigt werden, da die Kurve für C3TerC3SH aus dem vorgegebenen Rahmen fällt. Deshalb betrachten wir noch einmal den Einfluß eines vorhandenen SOMOs in der Schicht genauer. Tritt Ionisation innerhalb der Schicht ein, so können zwei Prozesse eintreten:

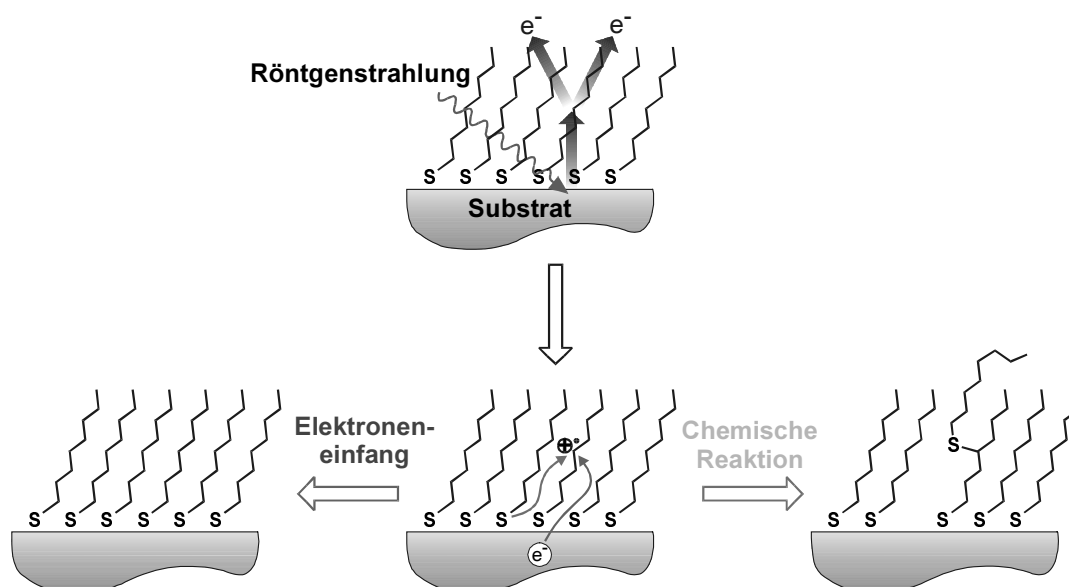


Abbildung 56: Die konkurrierenden Mechanismen sind chemische Reaktion und Elektroneneinfang. Hier ist als Beispiel ein Alkanthiolat-SAM angeführt.

Die Tunnelbarriere für den Einfang von Elektronen ist um so größer, je weiter die Ionisationsstelle vom Substrat entfernt ist. Dadurch ist die Schädigung für eine dickere Schicht schneller, weil die Tunnelbarriere

größer und im Durchschnitt der Elektroneneinfang weniger wahrscheinlich ist. Ist nun eine nahezu metallisch leitende Schicht eingebaut, so wird die Tunnelbarriere dadurch merklich erniedrigt. Wenden wir nun diese Überlegungen auf das untersuchte System an, so hat ein vorhandenes SOMO für die Kompensation von Ionisationen innerhalb des Alkananteils von TerC6SH nach unseren Überlegungen keinen Einfluß. Das ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Bei C3TerC3SH würde ein SOMO die Barriere für Neutralisationen in der C3-Kette oberhalb der Terphenyl-Einheit herabsetzen. Den gleichen Effekt würde es bei C6TerSH auf die C6 Kette haben. Was ist nun die Ursache dafür, daß C6TerSH schneller geschädigt wird als C3TerC3SH? Dafür gibt es zwei mögliche Gründe:

- a) Das SOMO von C3TerC3SH in der Schicht wirkt stabilisierend auf seine Umgebung.
- b) Das SOMO von C6TerSH hat durch seine Nähe zum Fermi-Niveau des Substrates eine so geringe Lebensdauer, daß der Effekt auf die Tunnelbarriere kaum zum Tragen kommt.

Für ein tieferes Verständnis der beteiligten Mechanismen wäre ein größerer Parametersatz wünschenswert. Dazu müßte sowohl die gesamte homologe Reihe und eventuell eine weitere synthetisiert werden, als auch die entsprechenden kinetischen Messungen durchgeführt werden.

4.4 Strukturelle Untersuchungen an SAMs aus ω -[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-n-alkan-1-thiolen (= TerC_nSH)

Die Schwefel-Metall-Geometrie in SAMs von Thiolen auf Silber und Gold ist immer noch nicht im Detail geklärt. Sogenannte „Odd-Even“-Effekte von substituierten Alkanthiolen mit geradzahligem und ungeradzahligem Anzahl der CH₂-Gruppen in der Alkankette ermöglichen einen Einblick in Bindungsart und -stärke. Die in dieser Arbeit präsentierten aliphatisch-aromatischen Hybrid-SAMs sollen einen Beitrag zum tieferen Verständnis liefern.

Effekte auf Kontaktwinkel und Schichtdicke

Zunächst wurden SAMs der synthetisierten Moleküle auf Gold hergestellt und mit dem Multiskop unserer Gruppe die Kontaktwinkel von Wasser bestimmt.

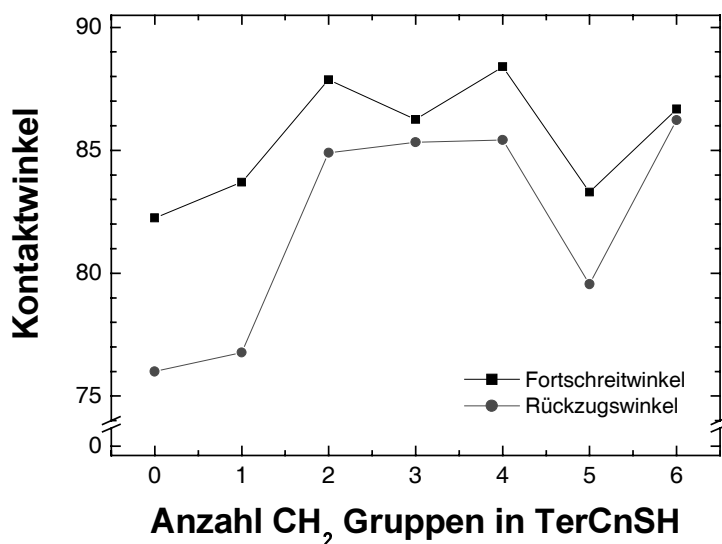


Abbildung 57: Kontaktwinkel von Wasser auf den SAMs auf Gold.

Ein „Odd-Even“-Effekt in Abbildung 57 ist nicht ausgeprägt, aber dennoch erkennbar. Das synthetisierte Modellsystem war also ganz vielversprechend. Deutlicher erkennbar ist das Vorhandensein des Effektes, wenn man die Schichtdicken betrachtet. Diese wurden in der Gruppe von PD Dr. M. Zharnikov in Heidelberg auf zwei Arten bestimmt, nämlich mittels Ellipsometrie und XPS.

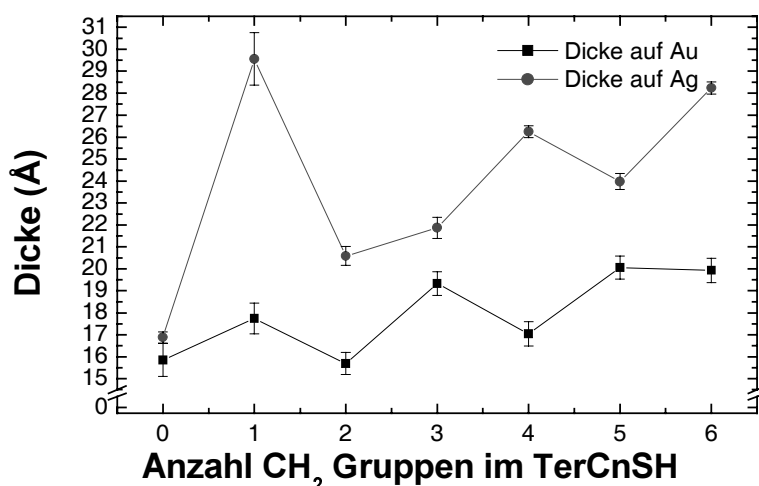


Abbildung 58: Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie.

Die stufenweise Zunahme der Schichtdicke ist ein eindeutiges Indiz, daß die Schichten, je nach dem, ob eine geradzahlige oder ungeradzahlige Anzahl an CH₂-Gruppen vorhanden ist, stark oder schwach gekippt sind. Das gegenläufige Verhalten der gleichen Moleküle auf Silber und auf Gold läßt auf ein Verhalten analog den bereits bekannten Biphenyl-terminierten SAMs schließen. Der Unterschied in den Schichtdicken zwischen Gold und Silber fällt, aufgrund des längeren aromatischen Gerüsts, erwartungsgemäß deutlich größer aus.

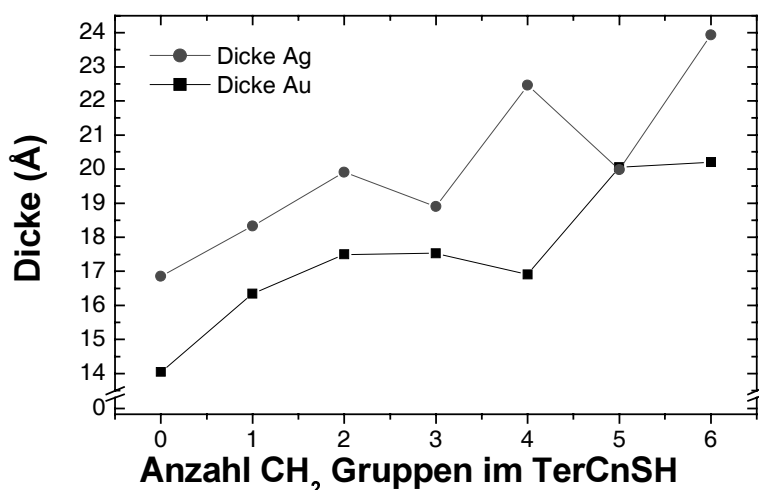


Abbildung 59: Schichtdickenbestimmung mittels XPS.

Die Ergebnisse der Ellipsometrie konnten durch XPS-Messungen bestätigt werden. Auch wenn die Dicken etwas geringer ausfallen, so ist doch der Trend gleich. Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgendes Schema erstellen:

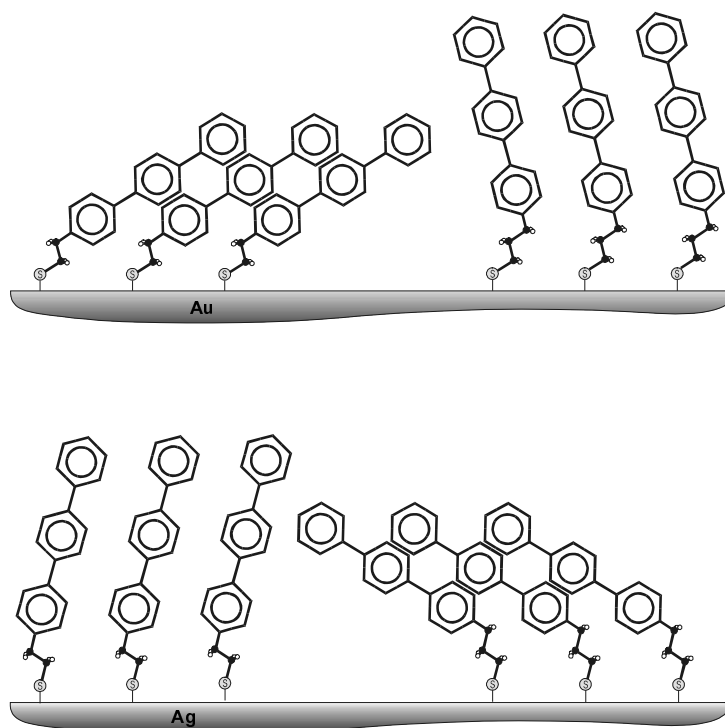


Abbildung 60: Die Moleküle sind auf Gold und Silber unterschiedlich verkippt, wegen der unterschiedlichen Metall-Schwefel-Kohlenstoffgeometrie. Der Schwefel ist dabei auf Silber eher sp - und auf Gold eher sp^3 -hybridisiert.

Eine aussagekräftige Methode zur Bestimmung der Kippwinkel ist die NEXAFS-Spektroskopie.

4.4.1 NEXAFS-Untersuchungen zur Aufklärung der Kippwinkel

Die NEXAFS-Experimente wurden durch die Gruppe von PD Dr. M. Zharnikov am HE-TGM2 Monochromator der BESSY1 Synchrotronstrahlungsquelle in Berlin durchgeführt. Der Polarisationsgrad des Synchrotronlichts betrug 0.92. Die Detektion erfolgte im Partial Electron Yield (PEY) Modus, bei dem durch eine Gegenspannung von -150 V alle Elektronen mit weniger als 150 eV kinetischer Energie abgetrennt werden. Der Einfallswinkel der linear polarisierten Strahlung wurde zwischen 90° und 20° schrittweise variiert und NEXAFS-Spektren an der Kohlenstoff $1s$ -Kante aufgenommen. Spektren der Substrate ohne SAM wurden von den Rohspektren abgezogen. Die Energiekalibration erfolgte auf die ausgeprägte π^* -Resonanz von hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) bei 285.38 eV.

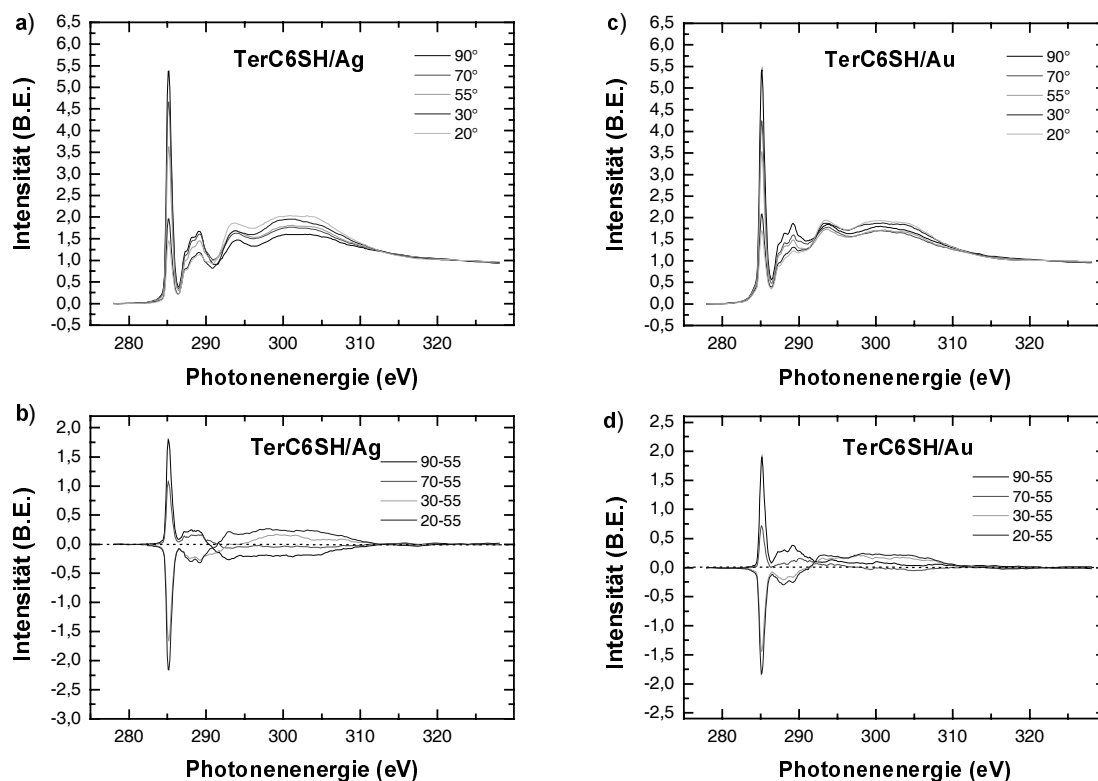


Abbildung 61: NEXAFS-Spektren (a, c) und Differenzspektren (b, d) auf Silber und Gold am Beispiel von TerC6SH.

In den Auftragungen a) und c) der Abbildung 61 sind die Spektren für die betrachteten Winkel abgebildet. Man kann deutlich die Modulationen der einzelnen Resonanzen erkennen, die für die Orientierungsbestimmung herangezogen werden können. Nach der in 3.2.5.2 beschriebenen Methode wird nun der Dichroismus der Übergänge in den NEXAFS-Spektren mit der Orientierung der MOs korreliert. Für die Orientierung von Oligophenyleneinheiten wie der Terphenyl-Einheit hat sich der π^* -Übergang als charakteristisch erwiesen. Für die Auswertung zieht man dazu den π_1^* -Übergang bei 285,1 eV heran, der charakteristisch für aromatische Ringe ist.^[62] Das Übergangsdipolmoment dieses Übergangs ist senkrecht zur Ringebene (in Abbildung 62 als μ_{op} gekennzeichnet).

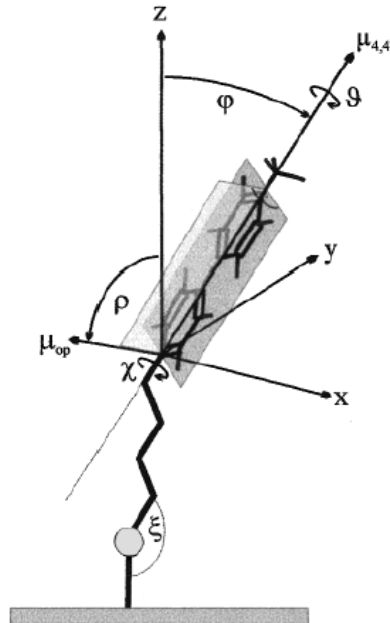


Abbildung 62: Relevante Winkel bei der Orientierungsbestimmung.^[62]

Die Ringebene weist nicht nur einen Kippwinkel (ϕ) sondern auch einen Verdrillungswinkel (θ) gegenüber der Oberfläche auf. Mit NEXAFS ist aber nur der Winkel ρ des Übergangsdipolmoment zugänglich, der einen Durchschnittswert über alle vorhanden Orientierungen darstellt. Je größer der Verdrillungswinkel ist, desto kleiner erscheint der Winkel des Übergangsmomentes zur Metalloberfläche bei gleichem Kippwinkel. Das bedeutet, daß um von den aus den NEXAFS-Messungen erhaltenen Winkeln auf die Kippwinkel schließen zu können, muß der Verdrillungswinkel bestimmt werden.

Die Moleküle nehmen im festen Zustand eine Kristallpackung ein, in der die p-Terphenyle in einer Fischgrätenstruktur zueinander angeordnet sind. Deshalb wurde ein Modell einer Elementarzelle mit zwei Molekülen entwickelt, die gleich große Werte θ mit unterschiedlichem Vorzeichen aufweisen.

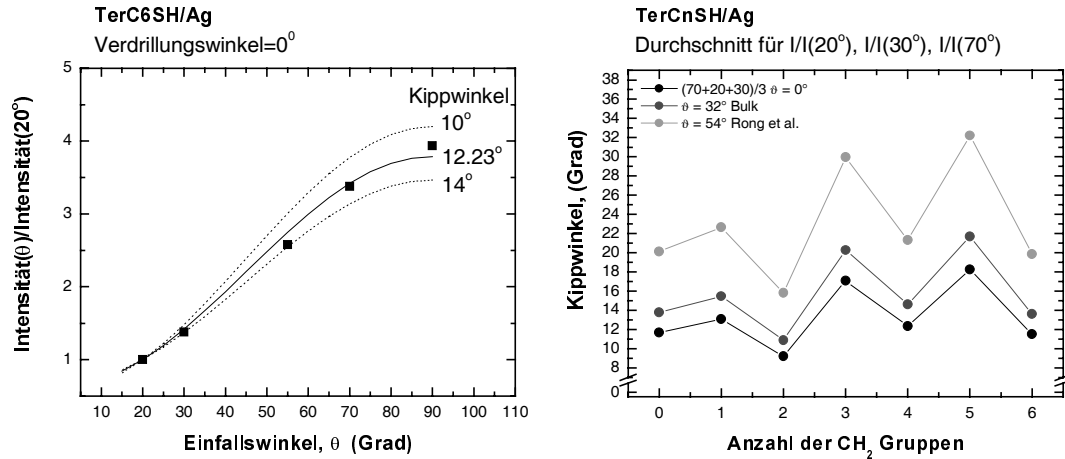


Abbildung 63: Links: Ermittlung des Kippwinkels am Beispiel TerC6SH für $\vartheta=0$.

Rechts: Kippwinkel ϕ für verschiedene Verdrillungswinkel ϑ auf Silber.

Das von Rong et al. für Gold ($\vartheta=61^\circ$) und Silber ($\vartheta=54^\circ$) auf Basis des Biphenyl-System entwickelte Modell wurde auf die gemessenen Daten angewendet.^[62] In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind zum Vergleich die Ergebnisse für $\vartheta=0$, ϑ gemittelt über alle Orientierungen (Bulk, $\vartheta=32^\circ$) dargestellt.

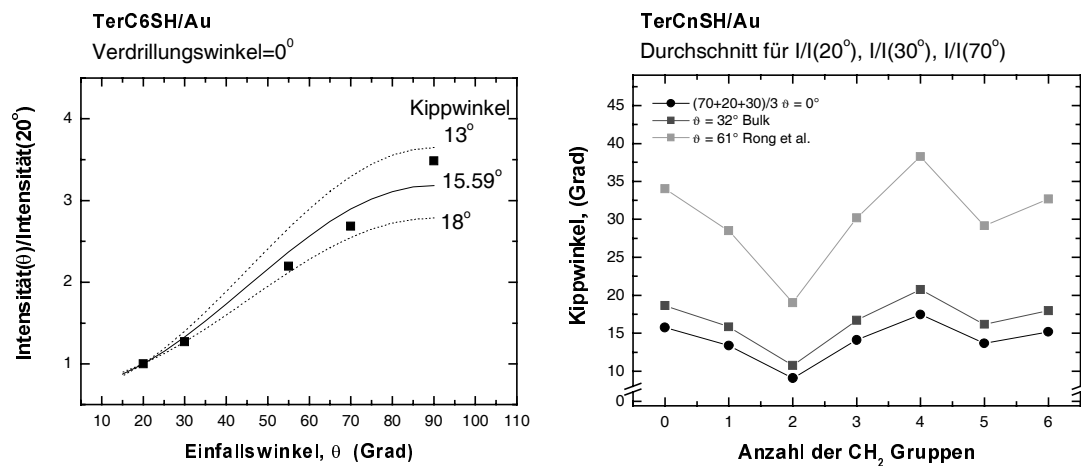


Abbildung 64: Links: Ermittlung des Kippwinkels am Beispiel TerC6SH für $\vartheta=0$.

Rechts: Kippwinkel ϕ für verschiedene Verdrillungswinkel ϑ auf Gold.

Die auf Grundlage des von Rong et al. entwickelten Modells erhaltenen Ergebnisse bestätigen die zuvor bereits festgestellten Modulationen im Kippwinkel. Die Modulationen sind auf Gold und Silber in etwa gleich, wobei die Moleküle auf Silber um ca. 10° aufrechter stehen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zum Verhalten selbstanordnender Monolagen (SAMs) von Thiolen auf Gold während fortgesetzter Exposition zu Röntgenstrahlung, sowie zu ihrer Struktur auf Gold und Silber vorgestellt.

A) Veränderungen durch Röntgenstrahlung

Das Auftauchen eines zweiten Schwefelsignals im Röntgenphotoelektronen Spektrum von SAMs auf Münzmetallen ist als Folge einer strahlungsinduzierten Veränderung bekannt. In dieser Arbeit wurde die Veränderung des Schwefelsignals mit der während der Bestrahlung durch die Schicht passierenden Elektronendosis korreliert, wodurch eine *in situ* Quantifizierung der Umwandlung für Alkanthiolate unterschiedlicher Kettenlänge möglich wurde. Die während der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung auftretende neue Schwefelspezies in SAMs konnte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als organisches Sulfid identifiziert werden.

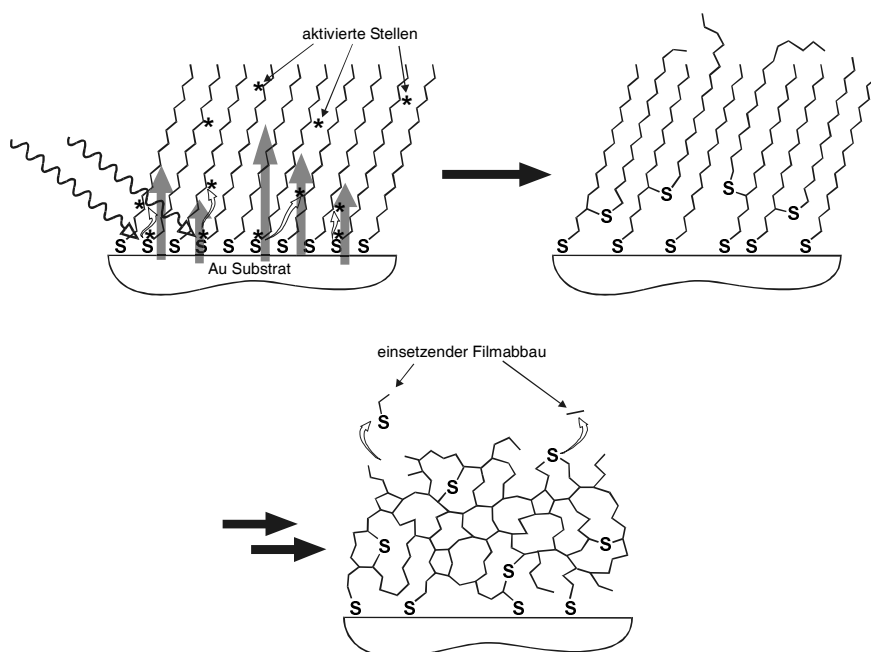


Abbildung I: Schematisch dargestellte Vorgänge während der Schädigung.

Die präsentierten Ergebnisse der durchgeführten Total External Reflection XPS (TER-XPS) Studie, einer noch wenig bekannten aber sehr aussagekräftigen Charakterisierungsmethode, an Docosanthiolat auf Gold zeigen zweifellos, daß der Thiolat-Schwefel bei Bestrahlung mit Röntgenlicht

teilweise von der Goldoberfläche abgelöst wird (siehe Abbildung I) und in den Kohlenwasserstoff-Anteil des SAMs eingebaut wird. Die Aufzeichnung des Konzentrationsverlaufs, der einem Gauss-Profil folgt, konnte den Verbleib des abgelösten Schwefels innerhalb der Schicht aufklären.

Von SAMs aus Thiolen mit aromatischem Gerüst ist bekannt, daß sie von Röntgenstrahlung weniger stark verändert werden. Die Aufnahme von XPS-Kinetiken der Umwandlung von aliphatisch-aromatischen Hybrid-SAMs unter Bestrahlung konnten zur Aufklärung des Phänomens beitragen. Die Kinetiken zeigen, daß die Mesomerie-Stabilisierung von Aromaten eine Rolle spielt, aber nicht der dominierende Prozeß ist. Der Abstand der aromatischen Einheit von der Goldoberfläche konnte als eine Schlüsselgröße identifiziert werden. Besonders das ungewöhnliche Verhalten von 3-(4''-Propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propan-1-thiol läßt auch auf eine Beteiligung von SOMOs beim Transfer von Elektronen zu Ionisationsstellen innerhalb der Monolage schließen. Die Daten reichen jedoch nicht aus, um die Natur des Elektronentransportes zu ergründen. Dafür wäre eine größere Anzahl von Molekülen respektive Messungen nötig. Die Ergebnisse sind dennoch ein guter Ausgangspunkt, um durch weitere Untersuchungen Lösungsansätze für diese Problematik zu entwickeln.

B) Strukturelle Untersuchungen

Mit der vorgestellten TER-XPS Technik konnten zwei neue, auf Gold Bilagen bildende Thiole quantitativ (6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexan-1-thiol) und qualitativ (4'-Mercaptomethylbiphenyl-4-sulfonsäure) charakterisiert werden. Eine synthetisierte homologe Reihe von ω -[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-n-alkan-1-thiolen zeigte alternierende Effekte für gerade und ungerade Anzahlen der CH₂-Gruppen in der Alkankette (Odd-Even-Effekt). Eine Kombination von Schichtdicken- und Kontaktwinkelmessungen und die Aufklärung der Kippwinkel durch die Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Spektroskopie an der Kohlenstoff 1s-Kante konnten das bestätigen. Für die Zielmoleküle wurden konvergente Synthesewege entwickelt und verschiedene Konzepte für die präparative Einführung des Schwefels vorgestellt.

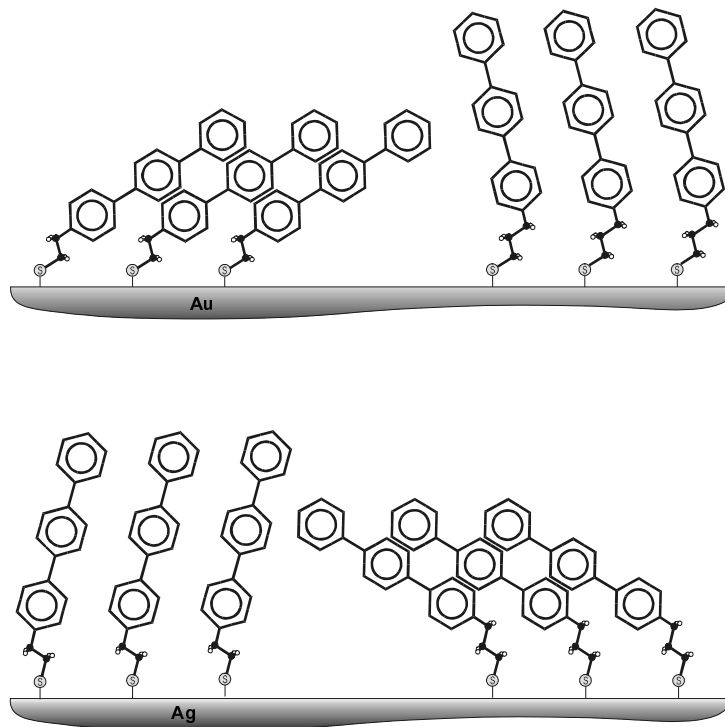


Abbildung II Schema für die Kippwinkel auf Gold und Silber, aufgrund der unterschiedlichen Metall-Schwefel-Kohlenstoffgeometrie.

Das Terphenylalkanthiol-System erweitert den Parametersatz für die Lösungsansätze, die gegenwärtig zur Aufklärung der Schwefel-Metall-Geometrie von SAMs auf Münzmetallen angewendet werden. Denkbar wäre auch, das System in Studien über den vertikalen und horizontalen Elektronentransfer durch unterschiedlich stark verkippte Aromaten einzusetzen.

6 Summary

The results presented in this thesis concern investigations about the structure of self-assembled monolayers (SAMs) of thiols on gold and silver, as well as their behavior upon prolonged exposure to X-rays.

A) X-ray induced changes

X-ray illumination of SAMs on coinage metals results in the development of a second sulfur species in the X-ray photoelectron spectra. The additional signal was assigned as a gradual radiation-induced chemical change. The correlation of the change in the sulfur signal to the amount of electrons passing through the layer during irradiation allowed an *in situ* quantification for alkanethiolates of different chainlength. The appearing new sulfur species in SAMs upon irradiation with X-rays could be identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) as an organic sulfide.

Total External Reflection XPS (TER-XPS), a scarcely known but powerful characterization method, showed doubtlessly that in docosanethiolate-SAMs on gold the thiolate sulfur is partially removed from the gold surface during irradiation by X-rays and assembled into the hydrocarbon part of the SAM.

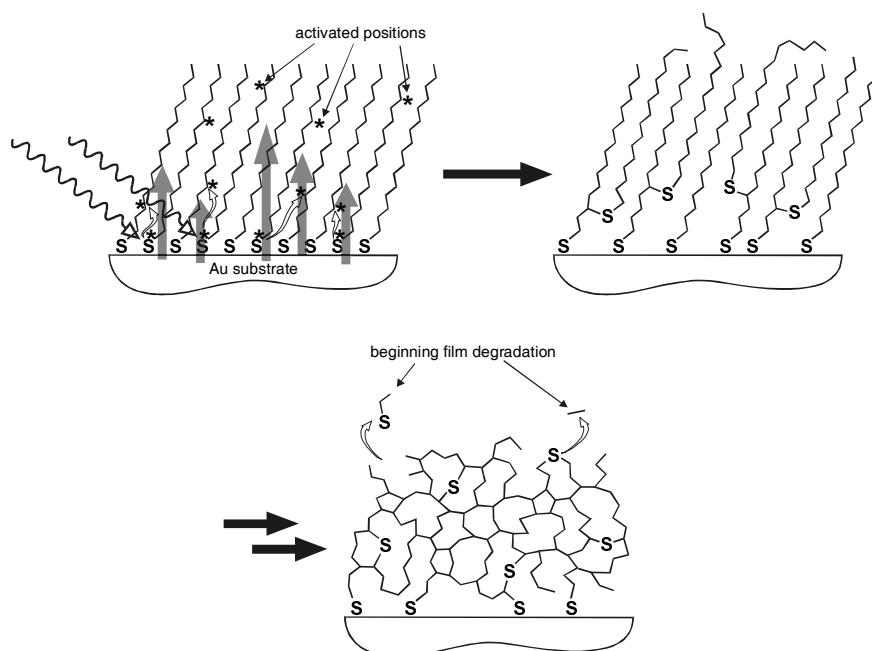


Figure I

Scheme of the processes taking place during irradiation.

The fate of the removed sulfur could be shown by acquisition of its explicit concentration profile within the layer.

SAMs of thiols with aromatic backbones are known to be less affected by X-radiation. Recorded conversion kinetics of aliphatic-aromatic hybrid-SAMs during X-ray illumination were able to explain this phenomenon. The kinetics show that mesomeric stabilization is playing a role, but it is not the determining process. The distance between the aromatic moiety and the gold surface could be identified as an important parameter. The anomalous behavior of 3-(4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propane-1-thiol points to the participation of SOMO as electrons are transferred to an ionization site. Due to a lack of data the nature of the electron transfer could not finally be figured out. More molecules and subsequent measurements will be necessary. However, the results are a good basis for further investigations.

B) Structural Investigations

The presented TER-XPS technique is providing depth-resolution that enables to figure out initially difficult to interpret results. Previous unknown bilayer forming thiols on gold could be quantitatively (6-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-hexane-1-thiol) and qualitatively (4'-mercaptomethylbiphenyl-4-sulfonic acid) determined.

The homologous series of ω -[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-n-alkane-1-thiols showed alternating effects for odd and even numbers of the chainlengths of the alkane moiety (odd-even effect). This could be proved by combining various surface characterization methods and the determination of the tilt-angles by Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy. Convergent synthetic strategies were developed to obtain the desired molecules, and various methods for the insertion of sulfur were presented.

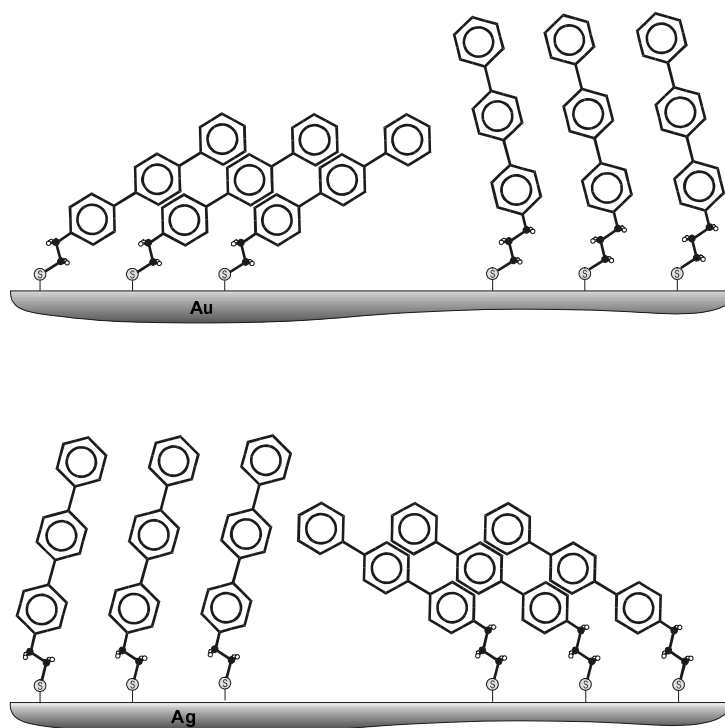


Figure II Tilt-angles on gold and silver due to the different metal-sulfur-carbon geometry.

The terphenyl-alkane-thiol-system is an endorsement to the current concepts in use to figure out the nature of the sulfur-metal-geometry of SAMs on coinage metals. A possible area of application for this system could be in the investigation of spatial or lateral electron transfer through variably tilted aromatics.

7 Experimenteller Teil

Wenn „unter Schlenkbedingungen“ in der Reaktionsvorschrift angegeben ist, wurden die Umsetzungen unter Sauerstoffausschluß in einer trockenen Stickstoffatmosphäre mit unter Stickstoffatmosphäre getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Alle festen Produkte wurden im ÖV getrocknet. Diethylether, THF, Toluol wurden über Na/K, Dichlormethan und DMF über CaH₂, Ethanol über Magnesium getrocknet. NMR: Varian Gemini 200 BB; Bruker AM 360; gemessen bei 295 K relativ zu TMS. Infrarotspektroskopie: Perkin-Elmer Modell 325. Massenspektrometer: Finnigan MAT 311 A (EI-MS). Elementaranalysator CHN-O-Rapid, Fa. Heraeus. Neben der üblichen Bestimmung der R_f-Werte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) werden teilweise Nachweisreagenzien verwendet. Beim Nachweis von Thiolen tritt nach dem Eintauchen der DC-Folie in eine Lösung von 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoesäure) in Aceton und anschließendem Behandeln mit Ammoniakdämpfen eine Gelbfärbung an der entsprechenden Stelle ein. Doppelbindungen werden durch das Eintauchen der DC-Folie in wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung nachgewiesen: Die Stellen, an denen sich oxidierbare Substanzen befinden, sind nicht violett gefärbt.

Die Verbindungen: [1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-methanthiol, **5**^[74]

4-Brommethyl-[1.1';4'.1'']terphenyl^[74]

Thioessigsäure-S-(2-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-methylester^[74]

[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-thiol **4**^[74]

[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-sulfonylchlorid^[74]

4-Brom-1-butanol^[79]

5-Brom-1-pentanol^[79]

4'-Brom-4-methylsulfanylbiphenyl^[93]

Biphenyl-4-boronsäure^[94]

1-Brom-4-hexyl-benzol^[82]

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladiumdichlorid^[71,95]

wurden entsprechend den angegebenen Literaturstellen synthetisiert.

7.1 Thiole

7.1.1 AAV1, Verseifung von Thioestern

Unter Schlenkbedingungen werden Thioester und Alkalihydroxid in einem Lösungsmittel gelöst und über Nacht gerührt. Die Lösung wird anschließend mit Eisessig bis zur sauren Reaktion versetzt und viermal mit 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

7.1.2 1-Tridecanthiol

Gemäß AAV1 werden 1.0 g (3.8 mmol) Thioessigsäure-*S*-tridecylester und 1.0 g NaOH in 10 ml Ethanol umgesetzt. Zurückbleibt eine klare, mäßig viskose Flüssigkeit.

C₁₃H₂₈S M = 216.43 g/mol

Ausbeute: 600 mg (73% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.88 (t, 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.20-1.30 (m, 20H, CH₂, 1H, SH), 1.61 (quint., 6.8 Hz, 2H, CH₂), 2.52 (q, 7.3 Hz, 2H, CH₂).

7.1.3 1-Nonadecanthiol

Gemäß AAV1 werden 3.8 g (11 mmol) Thioessigsäure-*S*-nonadecylester und 3.8 g KOH-Pulver in 60 ml THF und 5 ml H₂O umgesetzt. In Abänderung der AAV wird die erkaltete Lösung mit 4 M HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man einen weißen Feststoff.

C₁₉H₄₀S M = 300.59 g/mol

Ausbeute: 2.5 g (75% d. Th.)

Schmp.: 47°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.88 (t, 6.4 Hz, 3H, CH₃), 1.20-1.30 (m, 32H, CH₂, 1H, SH), 1.60 (quint., 6.8 Hz, 2H, CH₂), 2.53 (q, 7.3 Hz, 2H, CH₂).

7.1.4 AAV2, reduktive Spaltung von Thioestern

Unter Schlenkbedingungen wird eine graue Suspension von LiAlH_4 in 5 ml trockenem THF vorgelegt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung des Thioesters in 20 ml trockenem THF zugetropft. Vereinzelt steigen Gasblasen im Überdruckventil auf. Nach 1 h werden vorsichtig 20 ml 1 M HCl zugesetzt. Die graue Suspension schäumt sehr stark und färbt sich hellgrau. Es wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt.

7.1.5 6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexan-1-thiol 3

Gemäß AAV2 werden 0.30 g (7.9 mmol) LiAlH_4 und 0.97 g (2.3 mmol) Thiopivalinsäure-S-(6-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-hexylester umgesetzt. Aufschäumen beim Entfernen der Lösungsmittel deutet auf noch vorhandene Verunreinigungen hin. Der Rückstand wird in Dichlormethan/Hexan (1:1) gelöst, über Kieselgel säulenfiltriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels - ohne Aufschäumen - bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₄H₂₆S M = 346.53 g/mol

Ausbeute: 630 mg (79% d. Th.)

Schmp.: 157°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.75 (Thioltest positiv!)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.33 (t, 7.8 Hz, 1 H, SH), 1.43-1.54 (m, 4 H, aliph. H-2, H-3), 1.67 (quint., 7.3 Hz, 2 H, aliph. H-4), 2.53 (q, 6.8 Hz, 2 H, aliph. H-1), 2.66 (t, 7.6 Hz, aliph. H-5), 7.24-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 26.0 (C-1_{Kette}), 29.0 (C-3_{Kette}), 29.6 (C-4_{Kette}), 32.2 (C-5_{Kette}), 34.9 (C-2_{Kette}), 36.2 (C-6_{Kette}), 127.3, 127.4, 127.8, 127.9, 127.9, 129.4, 129.5 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 139.0, 140.7, 140.8, 141.6, 142.4 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1'').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 346.2 (100; M⁺ exakte Molmasse: 346.2), 312.2 (1; M⁺-H₂S), 243.1 (98; Terphenylmethylen-Kation).

Elementaranalyse (%)

	C	H	S
Berechnet:	83.19	7.56	9.25
Gefunden:	83.02	7.43	9.21

7.1.6 5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-pentan-1-thiol 9

Gemäß AAV2 werden 0.34 g (9.0 mmol) LiAlH₄ und 1.2 g (2.9 mmol) Thiopivalinsäure-S-(5-[1.1',4'.1'']terphenyl-4-yl)-pentylester umgesetzt. Aufschäumen beim Entfernen der Lösungsmittel deutet auf noch vorhandene Verunreinigungen hin. Der Rückstand wird in Dichlormethan/Hexan (1:1) gelöst, über Kieselgel säulenfiltriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels, bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₃H₂₄S M = 332.50 g/mol

Ausbeute: 880 mg (91% d. Th.)

Schmp.: 179°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.75 (Thioltest positiv!)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.34 (t, 7.8 Hz, 1 H, SH), 1.43-1.54 (m, 4 H, aliph. H-2, H-3), 1.68 (quint., 7.3 Hz, 2 H, aliph. H-4), 2.54 (q, 6.8 Hz, 2 H, aliph. H-1), 2.67 (t, 7.6 Hz, aliph. H-5), 7.25-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 26.0 (C-1_{Kette}), 28.8 (C-3_{Kette}), 31.8 (C-4_{Kette}), 34.9 (C-2_{Kette}), 36.1 (C-5_{Kette}), 127.4, 127.5, 127.8, 127.9, 127.9, 129.4, 129.5 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 138.8, 140.5, 140.7, 141.5, 142.5 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1'').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 332.2 (100; M⁺ exakte Molmasse: 332.2), 298.2 (2; H₂S-Abspaltung), 243.1 (93; Terphenylmethylen-Kation)

Elementaranalyse (%)

	C	H	S
Berechnet:	83.08	7.28	9.64
Gefunden:	83.06	7.44	9.35

7.1.7 4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-butan-1-thiol 8

Gemäß AAV2 werden 0.38 g (10 mmol) LiAlH_4 und 1.5 g (3.6 mmol) Thiopivalinsäure-S-(4-[1.1',4'.1'']terphenyl-4-yl)-butylester umgesetzt. Der Rückstand wird wieder in Dichlormethan/Hexan (1:1) gelöst und über Kieselgel säulenfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₂H₂₂S M = 318.47 g/mol

Ausbeute: 1.06 g (93% d. Th.)

Schmp.: 178°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.75 (Thioltest positiv!)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.36 (t, 7.8 Hz, 1 H, SH), 1.65-1.83 (m, 4 H, aliph. H-2, H-3), 2.58 (q, 6.8 Hz, 2 H, aliph. H-1), 2.68 (t, 7.2 Hz, aliph. H-4), 7.25-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 26.1 (C-1_{Kette}), 31.0 (C-3_{Kette}), 34.7 (C-2_{Kette}), 35.8 (C-4_{Kette}), 127.5, 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 129.6, 129.7, (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 139.0, 140.7, 140.9, 141.6, 142.4 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1'').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 318.1 (100; M⁺ exakte Molmasse: 318.1), 284.2 (2; M⁺-H₂S), 243.1 (76; Terphenylmethylen-Kation).

Elementaranalyse (%)

	C	H	S
Berechnet:	82.97	6.96	10.07
Gefunden:	82.71	7.11	9.80

7.1.8 3-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-propan-1-thiol 7^[58]

Gemäß AAV1 werden 800 mg (2.3 mmol) Thioessigsäure-S-(3-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propylester und 500 mg KOH-Pulver in 50 ml THF und 10 ml H₂O umgesetzt. In Abänderung der AAV wird die erkaltete Lösung mit 1 M HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Es wird ein weißer Feststoff erhalten.

C₂₁H₂₀S M = 304.45 g/mol

Ausbeute: 600 mg (85% d. Th.)

Schmp.: 175-176°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.40 (t, 7.8 Hz, 1 H, SH), 1.99 (quint., 7.4 Hz, 2 H, CH₂), 2.59 (q, 7.4 Hz, 2 H, CH₂-S), 2.79 (t, 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 7.30-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 24.3 (C-1_{Kette}), 34.7 (C-3_{Kette}), 36.6 (C-2_{Kette}), 127.4-129.6 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 139.0-141.5 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1'').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 304.3 (100; M⁺* exakte Molmasse: 304.1), 270.3 (14; M⁺-H₂S), 243.3 (76; Terphenylmethylen-Kation).

Elementaranalyse (%)

	C	H	S
Berechnet:	82.85	6.62	10.53
Gefunden:	82.80	6.65	10.24

7.1.9 2-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethan-1-thiol 6

Gemäß AAV2 werden 0.38 g (10 mmol) LiAlH₄ und 1.0 g (3.4 mmol) Thiopivalinsäure-S-(2-[1.1',4'.1'']terphenyl-4-yl)-ethylester umgesetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₀H₁₈S M = 290.42 g/mol

Ausbeute: 280 mg (95% d. Th.)

Schmp.: 222-225°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.44 (t, 7.8 Hz, 1 H, SH), 2.84 (q, 7.4 Hz, 2 H, CH₂), 2.99 (t, 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 7.28-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 290.3 (52; M⁺ exakte Molmasse: 290.1), 256.2 (8; M⁺-H₂S), 243.2 (100; Terphenylmethylen-Kation).

7.1.10 4''-Hexyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-thiol 1

1.2 g (3.3 mmol) 4''-Hexyl-4-methylsulfanyl-[1.1';4'.1'']terphenyl und 1 g (17.4 mmol; 40% in Paraffin) Natrium werden unter Schlenkbedingungen in 60 ml Dimethylacetamid suspendiert und bei 100°C über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird bis zur sauren Reaktion mit 1 M HCl versetzt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert und unter Schlenkbedingungen aus Eisessig umkristallisiert.

C₂₄H₂₆S M = 346.53 g/mol

Ausbeute: 600 mg (52% d. Th.)

Schmp.: 228-230°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.90 (t, 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.40 (m, 6 H, 3 CH₂), 1.66 (quint., 7.0 Hz, 2 H, CH₂), 2.65 (t, 7.7 Hz, 2 H, CH₂), 3.50 (s, 1 H, SH), 7.27 (d, 8.2 Hz, 2H, CH arom. H-3'', H-5''), 7.35 (d, 8.4 Hz, 2H, CH arom. H-3, H-5), 7.52 (d, 8.4 Hz, 2H, CH arom. H-2, H-6), 7.55 (d, 8.2 Hz, 2H, CH arom. H-2'', H-6''), 7.63 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 346.4 (100; M⁺ exakte Molmasse: 346.2), 243.2 (76; M⁺-C₅H₁₁).

7.1.11 3-(4''-Propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl)-propan-1-thiol 2

Gemäß AAV1 werden 600 mg (1.38 mmol) Thiopivalinsäure-S-(3-(4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl)-4-yl)-propylester und 800 mg (14.3 mmol) KOH-Pulver in 30 ml Ethanol suspendiert und 3 Tage gerührt. In Abänderung der AAV

wird die Lösung wird anschließend mit 1 M HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Es wird ein weißer Feststoff erhalten.

C₂₄H₂₆S M = 346.53 g/mol

Ausbeute: 380 mg (78% d. Th.)

Schmp.: 216-220°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.99 (t, 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.39 (t, 7.9 Hz, 1 H, SH), 1.69 (sext., 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 1.99 (quint., 7.3 Hz, 2 H, 7.8 Hz, CH₂), 2.62 (q, 7.4 Hz, 2 H, CH₂), 2.79 (t, 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 7.20-7.65 (Multipllett höherer Ordnung, 8 H, CH arom.), 7.65 (s, 4 H, CH arom.).

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung): 346.4 (100; M⁺ exakte Molmasse: 346.2), 317.3 (25; M⁺-C₂H₅), 285.5 (61; M⁺-C₂H₅S), 256.3 (28; M⁺-C₄H₁₀S), 243.3 (12; Terphenylmethylen-Kation).

7.2 S-Thioester

7.2.1 AAV3, Addition von Thiosäuren an Doppelbindungen

Unter Schlenkbedingungen werden das Alken und die Thiosäure in einem Lösungsmittel gelöst und mit einer Quecksilber-Dampfampe belichtet. Die Lösungsmittel und überschüssige Thioessigsäure werden im ÖV entfernt.

7.2.2 Thioessigsäure-S-tridecylester

Gemäß AAV3 3.0 g (17 mmol) 1-Tridecen und 1.56 g (=1.56 ml, 20 mmol) Thioessigsäure in 10 ml Dichlormethan mit einer 150W Quecksilber-Dampfampe 1 d belichtet. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan (1:1) als Laufmittel erhält man eine klare Flüssigkeit.

C₁₅H₃₀OS M = 258.46 g/mol

Ausbeute: 1.0 g (24% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:9)

R_f = 0.20

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.88 (t, 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.21-1.30 (m, 20H, CH₂), 1.56 (quint., 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.86 (t, 7.2 Hz, 2H, CH₂).

7.2.3 Thioessigsäure-S-nonadecylester

Gemäß AAV3 werden 4.0 g (15 mmol) 1-Nonadecen und 5 g (= 5 ml, 66 mmol) Thioessigsäure in 29 ml THF mit einer 25 W Quecksilber-Dampflampe über Nacht belichtet. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert, wobei man ein weißer, wachsartiger Rückstand erhalten wird.

C₂₁H₄₂OS M = 342.62 g/mol

Ausbeute: 4.7 g (91% d. Th.)

Schmp.: 48°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.50

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.88 (t, 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.21-1.32 (m, 32H, CH₂), 1.56 (quint., 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.86 (t, 7.2 Hz, 2H, CH₂).

7.2.4 AAV4, Thio-Mitsunobu-Reaktion

Unter Schlenkbedingungen wird Triphenylphosphan in trockenem THF gelöst und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Es wird langsam Diisopropylazodicarboxylat zugetropft. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Eine Suspension aus ω -[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-alkanol und Thiopivalinsäure in trockenem THF wird langsam bei 0°C zugetropft. Es wird 1 h gerührt und dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 h entsteht eine orange Lösung. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Ethanol versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel, wird der Feststoff aus Chloroform auf Kieselgel aufgezogen. Für die Säulenchromatographie über Kieselgel wird ein Gradient Hexan/Dichlormethan 4:1 bis 2:1 als Laufmittel benutzt. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt.

7.2.5 Thiopivalinsäure-S-(6-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-hexylester)^[77]

Gemäß AAV4 werden 2.0 g (7.7 mmol) Triphenylphosphan und 1.5 ml ($\rho = 1.04 \text{ g/cm}^3$; 7.7 mmol) Diisopropyl-azodicarboxylat in 20 ml THF mit 1.3 g (3.8 mmol) 6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-hexanol und 0.95 ml ($\rho = 0.98 \text{ g/cm}^3$; 7.9 mmol) Thiopivalinsäure in 40 ml THF umgesetzt. Umkristallisation aus Ethanol liefert einen weißen Feststoff.

C₂₉H₃₄OS M = 430.64 g/mol

Ausbeute: 1.0 g (60% d. Th.)

Schmp.: 144°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.23 (s, 9 H, CH₃), 1.24-1.65 (Serie von m, 8 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-4_{Kette}, H-5_{Kette}), 2.65 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-6_{Kette}), 2.83 (t, 7.2 Hz, 2 H, H-1_{Kette}), 7.24-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.66 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 27.4 (CH₃), 28.5 (C-3_{Kette}), 28.7 (C-4_{Kette}), 28.8 (C-2_{Kette}), 29.5 (C-5_{Kette}), 31.3 (C-1_{Kette}), 35.5 (C-6_{Kette}), 46.4 (C(CH₃)₃), 126.8, 126.9, 127.2, 127.4, 128.7, 128.8 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 137.9, 139.7, 140.0, 140.7, 141.9 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1''), 206.9 (C=O).

7.2.6 Thiopivalinsäure-S-(5-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-pentylester)^[77]

Gemäß AAV4 werden 2.9 g (11 mmol) Triphenylphosphan und 2.3 ml ($\rho = 1.04 \text{ g/cm}^3$; 12 mmol) Diisopropyl-azodicarboxylat in 30 ml THF mit 1.8 g (5.6 mmol) 5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-pentanol und 1.3 ml ($\rho = 0.98 \text{ g/cm}^3$; 11 mmol) Thiopivalinsäure in 60 ml THF umgesetzt.

Umkristallisation aus Ethanol liefert einen weißen Feststoff.

C₂₈H₃₂OS M = 416.62 g/mol

Ausbeute: 1.2 g (52% d. Th.)

Schmp.: 149°C.

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.23 (s, 9 H, CH₃), 1.47-1.69 (Serie von m, 6 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-4_{Kette}), 2.66 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-5_{Kette}), 2.84 (t, 7.2 Hz, 2 H, H-1_{Kette}), 7.24-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.66 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 27.4 (CH₃), 28.4 (C-3_{Kette}), 28.5 (C-2_{Kette}), 29.4 (C-4_{Kette}), 30.9 (C-1_{Kette}), 35.4 (C-5_{Kette}), 46.4 (C(CH₃)₃), 126.8, 126.9, 127.2, 127.4, 128.7, 128.8 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 138.0, 139.7, 139.9, 140.6, 141.7 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1''), 206.9 (C=O).

7.2.7 Thiopivalinsäure-S-(4-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-butylester)^[77]

Gemäß AAV4 werden 3.4 g (13 mmol) Triphenylphosphan und 2.6 ml (ρ = 1.04 g/cm³; 13 mmol) Diisopropyl-azodicarboxylat in 30 ml THF mit 2.0 g (6.5 mmol) 4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-butanol und 1.5 ml (ρ = 0.98 g/cm³; 12 mmol) Thiopivalinsäure in 60 ml THF umgesetzt.

Umkristallisation aus Ethanol liefert einen weißen Feststoff.

C₂₇H₃₀OS M = 402.59 g/mol

Ausbeute: 1.5 g (56% d. Th.)

Schmp.: 156°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.23 (s, 9 H, CH₃), 1.75-1.63 (Serie von m, 4 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}), 2.68 (t, 7.3 Hz, 2 H, H-4_{Kette}), 2.88 (t, 7.0 Hz, 2 H, H-1_{Kette}), 7.24-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''), 7.66 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 27.4 (CH₃), 28.3 (C-2_{Kette}), 29.2 (C-3_{Kette}), 30.6 (C-1_{Kette}), 35.0 (C-4_{Kette}), 46.4 (C(CH₃)₃), 126.9, 127.0, 127.3, 127.5, 128.8, 128.9 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'' bis C-6''), 138.2, 139.9, 140.0, 140.7, 141.4 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1''), 207.0 (C=O).

7.2.8 Thioessigsäure-S-(3-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-propylester)^[58]

Gemäß AAV3 werden 1.0 g (3.7 mmol) 4-Allyl-[1.1';4'.1'']terphenyl und 1.0 ml (1.0 g; 18 mmol) Thioessigsäure in 10 ml Dichlormethan mit einer 150 W Quecksilber-Dampflampe über Nacht belichtet. Säulenchromatographische Aufreinigung und Umkristallisation aus Eisessig liefern einen weißen Feststoff.

C₂₅H₂₈OS M = 346.49 g/mol

Ausbeute: 0.5 g (39% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.95 (quint., 7.6 Hz, 2 H, CH₂), 2.35 (s, 3 H, CH₃), 2.75 (t, 7.6 Hz, 2 H, CH₂), 2.93 (t, 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 7.25-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.2.9 Thiopivalinsäure-S-(2-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-ethylester)

Gemäß AAV3 werden 1.5 g (5.9 mmol) 4-Vinyl-[1.1';4'.1'']terphenyl und 2.0 ml (2.0 g; 17 mmol) Thiopivalinsäure in 40 ml THF mit einer 25 W Quecksilber-Dampflampe über Nacht belichtet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

C₂₅H₂₆OS M = 374.54 g/mol

Ausbeute: 1.4 g (63% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.25 (s, 9 H, CH₃), 2.84-2.95 (m, 2 H, CH₂), 3.07-3.17 (m, 2 H, CH₂), 7.28-7.66 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.68 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 27.4 (CH₃), 29.9 (CH₂), 35.6 (CH₂), 46.4 (C(CH₃)₃), 127.0, 127.3, 127.5, 127.6, 128.2, 128.8, 129.0, 129.1 (C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-4'', C-5'', C-6''), 138.8, 139.4, 139.8, 140.0, 140.7 (C-1, C-4, C-1', C-4', C-1''), 206.8 (C=O).

7.2.10 Thiopivalinsäure-S-3-(4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl-4-yl-propylester)

Gemäß AAV3 werden 0.53 g (1.7 mmol) 4-Allyl-4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl und 0.85 ml (7.2 mmol) Thiopivalinsäure in 10 ml Dichlormethan umgesetzt. Obwohl sich die Edukte nur teilweise unter starkem Rühren auflösen, wird das Reaktionsgemisch über Nacht mit einer 25 W Quecksilber-Dampflampe belichtet. Am nächsten Tag ist das Reaktionsgemisch rotbräunlich gefärbt und immer noch unlöslicher Feststoff zu erkennen. Die Vollständigkeit der Umsetzung kann mit DC verfolgt werden. Obwohl die im Edukt enthaltenen Verunreinigungen auf Kieselgel alle gleich hoch laufen, kann die Abwesenheit von Edukt mit einer wäßrigen KMnO_4 -Tauchlösung (Nachweis von $\text{C}=\text{C}$) festgestellt werden.

Das Rohprodukt wird in THF gelöst und nach Zusatz von ca. 20 ml Kieselgel am Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung des auf Kieselgel aufgezogenen Rohproduktes. Als Laufmittel wird ein Gradient Hexan/Dichlormethan (4:1 bis 1:4) benutzt und am Schluß wird mit reinem Dichlormethan eluiert. Das DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1) weist immer noch zwei Spots mit dem R_f -Wert von 0.50 und 0.20 auf. Umkristallisation aus Ethanol liefert einen weißen Feststoff.

C₂₈H₃₂OS M = 430.66 g/mol

Ausbeute: 0.29 g (40% d. Th.);

je nach Verunreinigungsgrad der Edukte 40-80%

Schmp.: 168-170°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.50

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.98 (t, 7.3 Hz, 3 H, H-10), 1.25 (s, 9 H, H-1), 1.65 (sext., 7.3 Hz, 7.7 Hz, 2 H, H-9), 1.95 (q, 7.6 Hz, 7.3 Hz, 2 H, H-3), 2.64 (t, 7.7 Hz, 2 H, H-8), 2.75 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-4), 2.89 (t, 7.3 Hz, 2 H, H-2), 7.25-7.65 (Multiplett höherer Ordnung, 8 H, H-5, H-6), 7.65 (s, 4 H, H-7).

IR(KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2965 (ν_{C-H(aliph)}), 2931 (ν_{C-H(aliph)}), 2868 (ν_{C-H(aliph)}), 1678 (ν_{C=O}) 1492 (ν_{C=C}), 1478 (ν_{C=C}), 1461 (δ_{C-H(aliph)}), 1395 (δ_{C-H(aliph)}), 1364 (δ_{C-H(aliph)}), 806 (δ_{C-H(out of plane)}).

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 430.0(100; M⁺ exakte Molmasse: 430.2) [M⁺-H], 345.2(15) [M⁺-(C=O)C(CH₃)₃], 312.2(38) [345-S], 285.2(24) [312-C₂H₄], 270.1(28) [285-CH₃], 57.1(75) [[C(CH₃)₃]⁺].

7.3 Alkohole**7.3.1 AAV5, Abspaltung der Tetrahydropyran-Schutzgruppe**

2-(ω-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-alkoxy)-tetrahydropyran werden in 40 ml THF gelöst und mit 10 ml H₂O versetzt. Unter Rühren werden 3 ml konz. HCl zugegeben. Die Lösung trübt sich und wird nach einer ½ h klar. Nach einer weiteren ½ h färbt sich die Lösung schwach gelblich und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Es wird über Nacht gerührt. Die Lösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt.

7.3.2 6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-hexanol

Gemäß AAV5 werden 1.9 g (4.7 mmol) 2-(6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexyloxy)-tetrahydropyran umgesetzt. Der Feststoff wird mit Hexan heiß extrahiert und ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

C₂₄H₂₆O M = 330.46 g/mol

Ausbeute: 1.3 g (82% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.59-1.25 (Serie von m, 8 H, H-2_{Kette} bis H-5_{Kette}), 2.67 (t, 7.8 Hz, 2 H, H-6_{Kette}), 3.66 (t, 6.3 Hz, 2 H, H-1_{Kette}), 7.25-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.3.3 5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-pentanol

Gemäß AAV5 werden 3.0 g (7.4 mmol) 2-(5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-pentyloxy)-tetrahydropyran umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit heißem Hexan extrahiert und ein gelber Feststoff bleibt zurück.

C₂₃H₂₄O M = 316.44 g/mol

Ausbeute: 1.8 g (76% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.79-1.22 (Serie von m, 6 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-4_{Kette}), 2.68 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-5_{Kette}), 3.66 (t, 6.3 Hz, 2 H, H-1_{Kette}), 7.25-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.3.4 4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-1-butanol

Gemäß AAV5 werden 2.8 g (7.2 mmol) 2-(4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-butyloxy)-tetrahydropyran umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit heißem Hexan extrahiert und ein schwach orange-farbener Feststoff bleibt zurück.

C₂₂H₂₂O M = 302.41 g/mol

Ausbeute: 2.0 g (90% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.78-1.62 (Serie von m, 4 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}), 2.71 (t, 7.2 Hz, 2 H, H-4_{Kette}), 3.70 (t, 6.2 Hz, 2 H, H-1_{Kette}), 7.30-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.3.5 1-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethanol

2.9 g (11 mmol) 1-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethanon werden in 200 ml THF und 10 ml H₂O gelöst. Während 1 h werden 3 g (0.08 mol) NaBH₄ portionsweise zugegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird vorsichtig mit 50 ml halbkonz. HCl hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und die Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und über Alox säulenfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₀H₁₈O M = 274.36 g/mol

Ausbeute: 2.9 g (99% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1) $R_f = 0.00$ **$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS)**

δ [ppm] = 1.56 (d, 6.4 Hz, 3 H, CH_3), 4.98 (q, 6.4 Hz, 1 H, aliph. CH), 7.36-7.66 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.68 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.4 Pyrane**7.4.1 AAV6, Schützen der Hydroxylfunktion**

ω -Brom-1-alkanol und 35 ml Dichlormethan werden mittels Wasserbad gekühlt vorgelegt. 3,4-Dihydro-2*H*-pyran und 1 Tropfen Trifluoressigsäure werden zugegeben. Der Kolben wird mit Alufolie umwickelt und die Lösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im ÖV entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit über Alox mit Hexan/Dichlormethan (1:1) als Laufmittel säulenfiltriert. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt.

7.4.2 2-(6-Bromhexyloxy)-tetrahydropyran

Gemäß AAV6 werden 2.78 g (15.4 mmol) 6-Brom-1-hexanol und 4.09 g (48.6 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in 35 ml Dichlormethan umgesetzt. Nach Aufarbeitung der entstandenen gelben Lösung bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$ $M = 265.19 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 3.9 g (95% d. Th.)

DC (Alox, Dichlormethan/Hexan 1:1) $R_f = 0.60$ **$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS)**

δ [ppm] = 1.95-1.31 (Serie von m, 14 H, H-2_{Kette} bis H-5_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 3.41 (t, 6.8 Hz, 2 H, H-6_{Kette}), 3.92-3.33 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.57 (m, 2 H, H-2_{Ring}).

MS(EI)

[m/z (%; Zuordnung)]: 263.0 (5; $\text{M}^+\text{-H}$), 163.0 (4; $\text{BrC}_6\text{H}_{12}\text{-Kation}$), 85.0 (100; Tetrahydropyran-H).

7.4.3 2-(5-Brompentyloxy)-tetrahydropyran

Gemäß AAV6 werden 10 g (60 mmol) 5-Brom-1-pentanol und 9.8 g (0.12 mol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in 130 ml Dichlormethan umgesetzt. Es entsteht eine gelbgrüne Lösung. Eine Kugelrohrdestillation im ÖV liefert eine schwach gelbe Flüssigkeit.

C₁₀H₁₉BrO₂ M = 292.17 g/mol

Ausbeute: 13 g (89% d. Th.)

Sdp.: 90°C bei 10⁻² mbar

DC (Alox, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ[ppm] = 1.90 (quint., 6.8 Hz, 2 H, H-4_{Kette}), 1.79-1.44 (Serie von m, 10 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 3.42 (t, 6.8 Hz, 2 H, H-5_{Kette}), 3.92-3.34 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.58 (m, 2 H, H-2_{Ring}).

7.4.4 2-(4-Brombutyloxy)-tetrahydropyran

Gemäß AAV6 werden 4.5 g (30 mmol) 4-Brom-1-butanol und 7.5 g (89 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in 65 ml Dichlormethan umgesetzt. Es entsteht eine schwarze Lösung. Eine Säulenfiltration über Alox mit Hexan/Dichlormethan (1:1) als Laufmittel liefert nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eine orange gefärbte Flüssigkeit. Eine anschließende Kugelrohrdestillation im ÖV ergibt eine farblose Flüssigkeit.

C₉H₁₇BrO₂ M = 237.13 g/mol

Ausbeute: 3.5 g (50% d. Th.)

Sdp.: 85° C bei 10⁻² mbar

DC (Alox, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ[ppm] = 1.99-1.52 (Serie von m, 10 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 3.46 (t, 6.7 Hz, 2 H, H-4_{Kette}), 3.91-3.37 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.58 (m, 2 H, H-2_{Ring}).

7.4.5 AAV7, Grignard-Kreuzkupplung I

Unter Schlenkbedingungen werden Mg-Späne vorgelegt und eine Lösung von 2-(ω-Bromalkyloxy)-tetrahydropyran in trockenem THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h zum Rückfluß erhitzt. In einem zweiten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter werden unter Schlenkbedingungen 1,4-Dibrombenzol und Pd(dppf)Cl₂ in 25 ml trockenem THF vorgelegt. Die graue Grignard-Reagenzlösung wird in den Tropftrichter dekantiert und langsam zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung von orange nach rot und am Ende gelb. Es wird über Nacht gerührt. Die Lösung wird mit konz. NH₃-Lösung und 1 M NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Es wird mit 50 ml Dichlormethan dreimal extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Na₂CO₃ getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt. Überschüssiges 1,4-Dibrombenzol wird durch Kugelrohrdestillation bei 30° C im ÖV entfernt.

7.4.6 2-[6-(4-Bromphenyl)-hexyloxy]-tetrahydropyran

Gemäß AAV7 werden 0.51 g (21 mmol) Mg-Späne vorgelegt und 3.9 g (15 mmol) 2-(6-Bromhexyloxy)-tetrahydropyran in 25 ml THF mit 7.04 g (29.8 mmol) 1,4-Dibrombenzol und 40 mg (0.055 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 25 ml THF vorgelegt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

C₁₇H₂₅BrO₂ M = 341.28 g/mol

Ausbeute: 2.7 g (54% d. Th.)

DC (Alox, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.70

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ[ppm] = 1.85-1.27 (Serie von m, 14 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-4_{Kette}, H-5_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 2.56 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-6_{Kette}), 3.92-3.31 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.57 (m, 2 H, H-2_{Ring}), 7.04 (d, 8.3 Hz, 2.3 Hz, 2 H, CH arom. H-3, H-5), 7.38 (d, 8.3 Hz, 2 H, CH arom. H-2, H-6).

7.4.7 2-[5-(4-Bromphenyl)-pentyloxy]-tetrahydropyran

Gemäß AAV7 werden 1.0 g (42 mmol) Mg-Späne vorgelegt und 6.4 g (26 mmol) 2-(5-Brompentyloxy)-tetrahydropyran in 30 ml THF mit 13 g (54 mmol) 1,4-Dibrombenzol und 80 mg (0.11 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 50 ml

THF umgesetzt. Eine Säulenfiltration über Alox und Hexan/Dichlormethan (9:1) als Laufmittel liefert nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eine farblose Flüssigkeit.

C₁₆H₂₃BrO₂ M = 327.26 g/mol

Ausbeute: 3.52 g (42% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ[ppm] = 1.84-1.25 (Serie von m, 12 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-4_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 2.57 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-5_{Kette}), 3.90-3.32 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.55 (m, 2 H, H-2_{Ring}), 7.04 (d, 8.4 Hz, 2.3 Hz, 2 H, CH arom. H-3, H-5), 7.38 (d, 8.4 Hz, 2 H, CH arom. H-2, H-6).

7.4.8 2-[4-(4-Bromphenyl)-butyloxy]-tetrahydropyran

Gemäß AAV7 werden 0.55 g (23 mmol) Mg-Späne vorgelegt und 3.5 g (15 mmol) 2-(4-Brombutyloxy)-tetrahydropyran in 25 ml THF mit 7.0 g (30 mmol) 1,4-Dibrombenzol und 40 mg (0.055 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 30 ml THF umgesetzt. Eine Säulenfiltration mit Alox und Hexan/Dichlormethan (9:1) als Laufmittel liefert nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eine farblose Flüssigkeit.

C₁₅H₂₁BrO₂ M = 313.23 g/mol

Ausbeute: 1.6 g (34% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.84-1.33 (Serie von m, 10 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 2.60 (t, 7.1 Hz, 2 H, H-4_{Kette}), 3.93-3.34 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.56 (m, 2 H, H-2_{Ring}), 7.05 (d, 8.4 Hz, 2.3 Hz, 2 H, CH arom. H-3, H-5), 7.39 (d, 8.4 Hz, 2 H, CH arom. H-2, H-6).

7.4.9 AAV8, Grignard-Kreuzkupplung II

Unter Schlenkbedingungen werden Mg-Späne vorgelegt und eine Lösung von 4-Brombiphenyl in trockenem THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. In einem zweiten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter werden unter Schlenkbedingungen 2-[ω-(4-Bromphenyl)-alkyloxy]-tetrahydropyran und Pd(dppf)Cl₂ in trockenem THF vorgelegt. Die graue Grignard-Reagenzlösung wird in den Tropftrichter dekantiert und langsam zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung von orange nach rot. Am

Ende der Zugabe entsteht eine hellbraune Lösung, aus der ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird über Nacht gerührt. Die Lösung wird mit konz. NH_3 -Lösung und 1 M NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Es wird mit 50 ml Dichlormethan dreimal extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der braune Rückstand über Alox mit Hexan/Dichlormethan (1:1) säulenfiltriert.

7.4.10 2-(6-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-hexyloxy)-tetrahydropyran

Gemäß AAV8 werden 0.30 g (12 mmol) Mg-Späne und 1.9 g (8.0 mmol) 4-Brombiphenyl in 30 ml trockenem THF mit 2.7 g (7.9 mmol) 2-[6-(4-Bromphenyl)-hexyloxy]-tetrahydropyran und 30 mg (0.041 mmol) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ in 30 ml trockenem THF umgesetzt. Eine Umkristallisation aus Hexan liefert einen weißen Feststoff.

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_2$ $M = 414.58 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 1.9 g (59% d. Th.)

DC (Alox, Dichlormethan/Hexan 1:1)

$R_f = 0.65$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ [ppm] = 1.76-1.40 (Serie von m, 14 H, $\text{H-2}_{\text{Kette}}$, $\text{H-3}_{\text{Kette}}$, $\text{H-4}_{\text{Kette}}$, $\text{H-5}_{\text{Kette}}$, H-3_{Ring} , H-4_{Ring} , H-5_{Ring}), 2.66 (t, 7.6 Hz, 2 H, $\text{H-6}_{\text{Kette}}$), 3.87-3.34 (Serie von m, 4 H, $\text{H-1}_{\text{Kette}}$, H-6_{Ring}), 4.58 (m, 2 H, H-2_{Ring}), 7.25-7.63 (m, 9 H, CH arom. H-2 , H-3 , H-5 , H-6 , H-2'' bis H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2' , H-3' , H-5' , H-6').

7.4.11 2-(5-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-pentyloxy)-tetrahydropyran

Gemäß AAV8 werden 0.50 g (21 mmol) Mg-Späne und 2.8 g (12 mmol) 4-Brombiphenyl in 25 ml THF mit 3.5 g (11 mmol) 2-[5-(4-Bromphenyl)-pentyloxy]-tetrahydropyran und 50 mg (0.068 mmol) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ in 30 ml THF umgesetzt. Eine Umkristallisation aus Hexan liefert einen gelben Feststoff.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2$ $M = 400.56 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 3.0 g (69% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.77-1.45 (Serie von m, 12 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-4_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 2.70 (t, 7.6 Hz, 2 H, H-5_{Kette}), 3.84-3.40 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.60 (m, 2 H, H-2_{Ring}), 7.27-7.65 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.69 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.4.12 2-(4-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-butyloxy)-tetrahydropyran

Gemäß AAV8 werden 0.54 g (22 mmol) Mg-Späne und 3.5 g (15 mmol) 4-Brombiphenyl in 25 ml THF mit 4.4 g (14 mmol) 2-[4-(4-Bromphenyl)-butyloxy]-tetrahydropyran und 50 mg (0.068 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 35 ml THF umgesetzt. Eine Umkristallisation aus Hexan liefert einen schwach gelben Feststoff.

C₂₇H₃₀O₂ M = 386.53 g/mol

Ausbeute: 2.8 g (51% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 1.83-1.43 (Serie von m, 10 H, H-2_{Kette}, H-3_{Kette}, H-3_{Ring}, H-4_{Ring}, H-5_{Ring}), 2.70 (t, 7.3 Hz, 2 H, H-4_{Kette}), 3.93-3.38 (Serie von m, 4 H, H-1_{Kette}, H-6_{Ring}), 4.57 (m, 2 H, H-2_{Ring}), 7.30-7.64 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'' bis H-6''), 7.66 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.5 Ungesättigte Verbindungen**7.5.1 4-Vinyl-[1.1';4'.1'']terphenyl^[73]**

3.0 g (10 mmol) 4-(1-Chloro-ethyl)-[1.1';4'.1'']terphenyl werden in 50 ml Pyridin gelöst und über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Am nächsten Tag wird mit 100 ml Dichlormethan versetzt und zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer von den Lösemitteln befreit, in Dichlormethan/Hexan (1:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert.

C₂₀H₁₆ M = 256.35 g/mol

Ausbeute: 1.5 g (57% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.75 (entfärbt Permanganat-Lösung)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 5.29 (d, 11 Hz, 1 H, CH₂ oleph.), 5.81 (d, 17.5 Hz, 1 H, CH₂ oleph.), 6.75 (dd, 17.5 Hz, 11 Hz, 1 H, CH oleph.), 7.32-7.67 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''), 7.69 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.5.2 4-Allyl-brombenzol^[76]

Unter Schlenkbedingungen werden zu 2.0 g (82 mmol) Mg-Spänen 18 g (75 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 50 ml trockenem Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man unter Rühren abkühlen. Von überschüssigen Mg-Spänen wird in einen neuen Kolben dekantiert und langsam mit einer Spritze über ein Septum 7.2 ml ($\rho = 1.399 \text{ g/cm}^3$; 83 mmol) Allylbromid zugetropft, wobei sich die Lösung stark erwärmt. Nach beendeter Zugabe läßt man unter Rühren abkühlen und hydrolysiert mit ca. 20 ml ges. NH₄Cl-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und viermal mit 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand unter reduziertem Druck über eine 25 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Nach dem Abkühlen ist die Destillationsapparatur mit festem 1,4-Dibrombenzol überzogen. Die Hauptfraktion ist eine klare Flüssigkeit, die noch geringe Mengen an 1,4-Dibrombenzol sowie 1,4-Diallylbenzol enthält. Dies ist eine für weitere Umsetzungen genügende Reinheit.

C₉H₉Br M = 197.07 g/mol

Ausbeute: 8.5 g (60% d. Th.)

Sdp: 93° bei 18 mbar

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 3.32-3.39 (m, 2 H, CH₂ aliph.), 5.01-5.11 (m, 2 H, CH₂ oleph.), 5.83-6.03 (m, 1 H, CH oleph.), 7.06 (d, 8.5 Hz, 2 H, CH arom.), 7.41 (d, 8.5 Hz, 2 H, CH arom.).

Verunreinigungen:

1,4-Dibrombenzol: δ [ppm] = 7.36 (s, 4 H, CH arom.).

1,4-Diallylbenzol: δ [ppm] = 3.32-3.39 (m, 2 H, CH₂ aliph.), 5.01-5.11 (m, 2 H, CH₂ oleph.), 5.83-6.03 (m, 1 H, CH oleph.), 7.12 (s, 4 H, CH arom.).

7.5.3 4-Allyl-4''-propyl-[1.1';4'.1'']terphenyl

Unter Schlenkbedingungen werden zu 0.37 g (15 mmol) Mg-Spänen 2.10 g (10.6 mmol) 4-Allyl-brombenzol in 20 ml trockenem Diethylether langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Wärmeentwicklung 2 h lang zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen bilden sich zwei Phasen, die obere gelb und die untere braun. Danach wird die Reaktionslösung mit 20 ml trockenem THF verdünnt. In einem weiteren Reaktionsgefäß mit Tropftrichter werden unter Schlenkbedingungen ca. 250 ml trockenes THF, 2.90 g (10.5 mmol) 4'-Brom-4-propylbiphenyl und 60 mg (0.09 mmol) Pd(dppf)Cl₂ vorgelegt. Das Grignard-Reagenz wird in den Tropftrichter überführt, mit 20 ml trockenem THF nachgewaschen und zur vorgelegten Lösung zugetropft. Es findet ein Farbumschlag des Reaktionsgemisches von bräunlich nach rotbräunlich statt, wobei ein Salz ausfällt.

Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dann mit einer 0.25 M HCl hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 15 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und über Kieselgel säulenfiltriert. Als Elutionsmittel werden 150 ml Dichlormethan verwendet. Nach dem Entfernen des Elutionsmittels erfolgt eine Kugelrohrdestillation im ÖV, um Verunreinigungen mit niedrigerer Siedetemperatur als das Produkt abzutrennen. Die Temperatur wird innerhalb eines Zeitraums von 1 h in drei Schritten von 50°C bis auf 150°C gesteigert. Bei 150°C werden 0.69 g einer klaren, nicht näher identifizierten Flüssigkeit abdestilliert.

Der zurückbleibende Feststoff wird aus Eisessig umkristallisiert. Es wird heiß filtriert und eine geringe Menge an Verunreinigungen abgetrennt. Nach dem Abkühlen über Nacht fällt ein beige-farbener und z.T. verunreinigter Feststoff aus, der abfiltriert wird. Nach Einengen der Mutterlösung fällt noch ein wenig Feststoff aus. Umkristallisationsversuche mit Dioxan, Ethanol und einem Gemisch aus Dioxan und Ethanol liefern ein schlechteres Ergebnis als mit Eisessig.

C₂₄H₂₄ M = 312.45 g/mol

Ausbeute: 1.17 g (36% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.72 (entfärbt Permanganat-Lösung)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.98 (t, 7.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.65 (sext., 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 2.64 (t, 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 3.44 (d, 6.6 Hz, 2 H, CH₂ allyl), 5.08 (m, 2 H, CH₂ allyl), 6.0 (m, 1 H, CH allyl), 7.25-7.65 (m, 8 H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6'', H-2, H-3, H-5, H-6), 7.65 (s, 4 H, H-2', H-3', H-5', H-6').

MS(EI)

[m/z(%; Zuordnung)]: 311.4(100) [M⁺-H], 282.5(84) [M⁺-CH₂CH₃].

7.5.4 4-Allyl-[1.1';4'.1'']terphenyl

Unter Schlenkbedingungen werden zu 260 mg (11 mmol) Mg-Spänen 2.0 g (10 mmol) 4-Allyl-brombenzol in 20 ml trockenem Diethylether langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Wärmeentwicklung 2 h lang zum Rückfluß erhitzt. Danach wird es mit 20 ml trockenem THF verdünnt. In einem weiteren Reaktionsgefäß mit Tropftrichter werden unter Schlenkbedingungen ca. 20 ml trockenes THF, 2.3 g (10 mmol) 4-Brombiphenyl und 60 mg (0.09 mmol) Pd(dppf)Cl₂ vorgelegt. Das Grignard-Reagenz wird in den Tropftrichter überführt und mit 20 ml trockenem THF nachgewaschen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und dann mit einer 0.1 M HCl hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und über Kieselgel säulenfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₁H₁₈ M = 270.38 g/mol

Ausbeute: 1.6 g (63% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.65 (entfärbt Permanganat-Lösung)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 3.43-3.46 (m, 2 H, =CH₂), 5.08-5.18 (m, 2 H, CH₂), 5.92-6.12 (m, 1 H, =CH-), 7.25-7.62 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''), 7.67 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.6 Sonstige Verbindungen**7.6.1 4-Brom-4'-propylbiphenyl**

Unter Schlenkbedingungen werden 6.0 g (49 mmol) 1-Brompropan in 30 ml trockenem Diethylether zu 1.5 g (0.63 mmol) vorgelegten Mg-Spänen langsam zugetropft. Nach der Hälfte der Zugabe fängt das Reaktionsgemisch stark zu sieden an, es wird daraufhin langsamer weiter zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 2 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird es mit 25 ml trockenem THF verdünnt. In einem weiteren Reaktionsgefäß mit Tropftrichter werden unter Schlenkbedingungen ca. 175 ml trockenem THF, 16 g (50 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl und 0.42 g (0.60 mmol) Pd(dppf)Cl₂ vorgelegt. Das Grignard-Reagenz wird in den Tropftrichter überführt und mit 20 ml trockenem THF nachgewaschen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 3h unter starkem Rühren zugetropft, dabei tritt eine Verfärbung des Reaktionsgemisches von rötlich nach gelb ein. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage lang weiter gerührt und dann mit 0.2 M HCl hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden dreimal mit je ca. 30 ml Dichlormethan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der so erhaltene bräunliche Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Nach dem Abkühlen fiel das Produktgemisch aus dem bräunlichen Filtrat aus. Dieses wird abfiltriert und mehrmals mit kaltem Eisessig gewaschen.

Am GC wird das Verhältnis zwischen Produkt und 4,4'-Dibrombiphenyl in dem erhaltenen Produktgemisch und in dem bräunlichen Filtrat ermittelt. Es ergab sich ein Verhältnis von 5:1 (Produkt zu Edukt) in dem Produktgemisch und 2:1 in dem Filtrat. Von dem gewonnenen

Produktgemisch werden zwei weitere Umkristallisierungsschritte unternommen, wobei der Edukt-Anteil im Endprodukt auf ca. 8% gesenkt wird.

Ein Umkristallisationsversuch mit Methanol als Lösungsmittel zeigte, daß dieses noch weniger als Eisessig zur Umkristallisation geeignet war.

C₁₅H₁₅Br M = 275.18 g/mol

Ausbeute: 6.0 g (43% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.97 (t, 7.3 Hz, 3H, CH₃), 1.68 (sext., 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.63 (t, 7.7 Hz, 2H), 7.25 (d, 8.3 Hz, 2H, CH arom.), 7.44 (d, 8.3 Hz, 2H, CH arom.), 7.47 (d, 8.3 Hz, 2H, CH arom.), 7.54 (d, 8.3 Hz, 2H, CH arom.).

7.6.2 4''-Hexyl-4-methylsulfanyl-[1.1';4'.1'']terphenyl

Unter Schlenkbedingungen werden 73 mg (3.0 mmol) Mg-Späne vorgelegt und eine Lösung von 0.48 g (2.0 mmol) 1-Brom-4-hexylbenzol in 20 ml trockenem THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h zum Rückfluß erhitzt. In einem zweiten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter werden unter Schlenkbedingungen 0.50 g (1.8 mmol) 4'-Brom-4-methylsulfanyl-biphenyl, 29 mg (0.05 mmol) Pd(dppf)Cl₂ und 20 ml trockenes THF vorgelegt. Die graue Grignard-Reagenzlösung wird in den Tropftrichter dekantiert und langsam zugetropft. Dabei tritt eine Farbänderung der Lösung von orange nach rot auf. Am Ende der Zugabe entsteht eine gelbe Lösung, aus der ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird über Nacht gerührt. Die Lösung wird 1 M HCl hydrolysiert, mit 50 ml Dichlormethan dreimal extrahiert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird durch Chromatographie über Kieselgel mit einem Gradienten Dichlormethan/Hexan (1:4 bis 1:1) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₅H₂₈S M = 360.56 g/mol

Ausbeute: 350 mg (53% d. Th.)

Schmp.: 233-235°C

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.85

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 0.90 (t, 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 1.27-1.40 (m, 6 H, 3 CH₂), 1.66 (quint., 7.7 Hz, 2 H, CH₂), 2.53 (s, 3 H, SCH₃), 2.65 (t, 7.7 Hz, 2 H, CH₂), 7.27 (d, 8.2 Hz, 2H, H-6'', H-6''), 7.34 (d, 8.6 Hz, 2H, H-2, H-6), 7.55 (d, 8.2 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.57 (d, 8.6 Hz, 2H, H-3, H-5), 7.65 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

7.6.3 1-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethanon

2.0 g (10 mmol) 4-Bromacetophenon, 2.0 g (11 mmol) Biphenyl-4-boronsäure und 5.2 g (20 mmol) K₃PO₄ sowie 45 mg (0.20 mmol) Palladiumacetat und 0.16 g (0.61 mmol) Triphenylphosphan werden unter Schlenkbedingungen mit 50 ml trockenem Toluol versetzt. Unter Rühren wird 24 h auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 30 ml 1 M HCl hydrolysiert. Die entstandene Suspension anschließend mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, bis kein Feststoff mehr vorhanden ist. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit, in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel säulenfiltriert. Umkristallisation des Rückstands aus Ethanol, nach dem Entfernen des Lösungsmittels, liefert einen weißen Feststoff.

C₂₀H₁₆O M = 272.34 g/mol

Ausbeute: 2.1 g (76% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)

R_f = 0.35

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 2.66 (s, 3 H, CH₃), 7.34-7.67 (m, 5 H, CH arom. H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''), 7.71 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.74 (d, 8.4 Hz, 2 H, CH arom. H-2, H-6) 8.06 (d, 8.4 Hz, 2 H, CH arom. H-3, H-5).

7.6.4 4-(1-Chloro-ethyl)-[1.1';4'.1'']terphenyl^[73]

2.9 g (11 mmol) 1-[1.1';4'.1'']Terphenyl-4-yl-ethanol werden zusammen mit 150 ml SOCl₂ und einem Tropfen DMF über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des SOCl₂ bleibt ein weißer Feststoff zurück.

C₂₀H₁₇Cl M = 292.80 g/mol

Ausbeute: 3.0 g (97% d. Th.)

DC (Kieselgel, Dichlormethan/Hexan 1:1)R_f = 0.63**¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)**

δ [ppm] = 1.90 (d, 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 5.17 (q, 6.8 Hz, 1 H, aliph. CH), 7.36-7.66 (m, 9 H, CH arom. H-2, H-3, H-5, H-6, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''), 7.68 (s, 4 H, CH arom. H-2', H-3', H-5', H-6').

MS(EI)[m/z(%; Zuordnung)]: 292.1 (40; M⁺), 257.1 (100; M-Cl).**7.6.5 Thiopivalinsäure**

Unter Schlenkbedingungen werden 17 g (0.74 mol) Natrium stückweise in 250 ml trockenem Ethanol aufgelöst. Es wird 2 h lang Schwefelwasserstoff in die trübe Lösung eingeleitet, wobei der Gasauslaß mit einer Gaswaschflasche, die Natronlauge enthält, verbunden ist. Danach wird das Reaktionsgemisch über Nacht stehengelassen und der verbleibende Schwefelwasserstoff am nächsten Tag mit Stickstoff aus der Apparatur geblasen. Anschließend werden 31.5 ml (256 mmol) Pivalinsäurechlorid innerhalb von einer ½ h unter starkem Rühren zugetropft, wobei es am Anfang sehr heftig abreagiert. Nach längerem Rühren fällt ein weißer Feststoff aus der gelblichen Lösung aus.

Nach dem Abziehen des Ethanols werden zum Hydrolysieren des Produktes ca. 450 ml 3 M HCl zugegeben. Nach ca. 1 h starkem Rühren entstanden zwei Phasen im Reaktionsgefäß, die obere gelbliche, organische Phase und die untere wäßrige Phase. Das Reaktionsgemisch wird insgesamt viermal mit je 75 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Dichlormethan über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert.

Der Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonne unter reduziertem Druck fraktioniert destilliert. Man erhält eine klare, sehr übel riechende Flüssigkeit.

C₅H₁₀O₁S₁ M = 118.20 g/mol**Ausbeute:** 20.64 g (66% d. Th.)**Sdp.:** 45°C bei 100 mbar**¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)**δ [ppm] = 1.25 (s, 9 H, CH₃), 4.10 (s, 1 H, SH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ [ppm] = 27.73 (CH_3), 47.76 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 205.79 ($\text{C}-\text{CO}-\text{SH}$).

IR(KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2971 ($\nu_{\text{C-H(aliph)}}$), 2935 ($\nu_{\text{C-H(aliph)}}$), 2872 ($\nu_{\text{C-H(aliph)}}$), 2563 ($\nu_{\text{C-H(aliph)}}$),
1693($\nu_{\text{C=O}}$), 1478 ($\delta_{\text{C-H(aliph)}}$), 1462 ($\delta_{\text{C-H(aliph)}}$), 1395 ($\delta_{\text{C-H(aliph)}}$), 1367 ($\delta_{\text{C-H(aliph)}}$).

8 Gefahrenmerkmale besonders relevanter Gefahrstoffe

Aceton	R: 22-36-66-67 S: 9-16-26	F, X _i
Ammoniak	R: 10-23-34-50 S: 9-16-26-36/37/39-45-61	T, 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
Chlorsulfonsäure	R: 14-35-37 S: 26-45	C
Diethylether	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33	F, X _n
N,N-Dimethylformamid	R: 61-E20/21-36 S: 53-45	T
Eisessig	R: 10-35 S: 23.2-26-36/37/39-45	C
Hexan	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67 S: 9-16-29-33-36/37-61-62	F, X _n , N
Iod	R: 20/21-50 S: 23.2-25-61	X _n , N
Kalium	R: 14/15-34 S: 5.3-8-43.6-45	F, C
Kaliumpermanganat	R: 8-22-50/53 S: 60-61	O, X _n , N
Kaliumhydroxid	R: 35 S: 26-37/39-45	C
Lithiumaluminiumhydrid	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
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	F, X _i
Toluol	R: 11-20 S: 16-25-29-33	F, X _n

9 Literaturverzeichnis

- [1] S. Flink, F. C. J. M. v. Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1315.
- [2] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437.
- [3] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 153.
- [4] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.
- [5] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 57, 1007.
- [6] K. B. Blodgett, in *Patent*, 2,220,660, US, **1938**.
- [7] <http://web.mit.edu/invent/www/inventorsA-H/blodgett.html>.
- [8] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4480.
- [9] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7155.
- [10] C. D. Bain, E. B. Throughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321.
- [11] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 522.
- [12] A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 96, 1533.
- [13] O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2202.
- [14] G. Haehner, C. Woell, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1993**, 9, 1955.
- [15] A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [16] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 719.
- [17] G. E. Poirer, *Langmuir* **1999**, 15, 1167.
- [18] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568.
- [19] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559.
- [20] G. E. Poirier, *Langmuir* **1999**, 15, 1167.
- [21] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir* **1994**, 10, Nr. 9, 2853.
- [22] M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2001**, 13, 11333.
- [23] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1670.
- [24] P. E. Laibinis, R. L. Graham, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Science* **1991**, 254, 981.

- [25] S. Storp, *Spectrochim. Acta B* **1985**, 40, 745.
- [26] C. Zubrägel, C. Deuper, F. Schneider, M. Neumann, M. Grunze, A. Schertel, C. Wöll, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 238, 308.
- [27] R. L. Graham, C. D. Bain, H. A. Biebuyck, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9456.
- [28] B. Jäger, H. Schürmann, H. U. Müller, H.-J. Himmel, M. Neumann, M. Grunze, C. Wöll, *Z. Phys. Chem.* **1997**, 202, 263.
- [29] C. Olsen, P. A. Rowntree, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 3750.
- [30] M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister, M. Grunze, *Langmuir* **2000**, 16, 2697.
- [31] M. Zharnikov, W. G. Götzhäuser, S. Frey, M. Grunze, *PCCP* **1999**, 1, 3163.
- [32] D. Zerulla, T. Chassé, *Langmuir* **1999**, 15, 5285.
- [33] K. Heister, S. Frey, A. Götzhäuser, A. Ulman, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 11098.
- [34] D. E. Riederer, R. Chatterjee, S. W. Rosencrance, Z. Postawa, T. D. Dunbar, D. L. Allara, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8089.
- [35] M. Wirde, U. Gelius, T. Dunbar, D. L. Allara, **1997**, 131, 245.
- [36] A. J. Wagner, S. R. Carlo, C. Vecitis, D. H. Fairbrother, *Langmuir* **2001**, 1.
- [37] R. L. Graham, C. D. Bain, H. A. Biebuyck, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9456.
- [38] C. C. Perry, A. J. Wagner, D. H. Fairbrother, *Chem. Phys.* **2002**, 280, 111.
- [39] A. J. Wagner, K. Han, A. L. Vaught, D. H. Fairbrother, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3291.
- [40] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, *Langmuir* **2001**, 17, 8.
- [41] P. Fenter, A. Eberhardt, P. Eisenberger, *Science* **1994**, 266, 1216.
- [42] T. M. Schultz, Dissertation, University of Aarhus **1998**.
- [43] N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L799.
- [44] G. J. Kluth, C. Carraro, R. Maboudian, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 449.

- [45] H. S. Kato, J. Noh, M. Hara, M. Kawai, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9655.
- [46] T. Ishida, M. Hara, I. Kojima, S. Tsuneda, N. Nishida, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **1998**, 14, 2092.
- [47] G. Materlik, *Structure determination of adsorbates on single crystal electrodes with x-ray standing waves*, DESY, Hamburg, **1987**.
- [48] P. Fenter, F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger, M. J. Bedzyk, *Surf. Sci.* **1998**, 213.
- [49] R. G. Nuzzo, E. M. Korenic, L. H. Dubois, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 767.
- [50] H.-J. Himmel, K. Weiss, B. Jäger, O. Dannenberger, M. Grunze, C. Wöll, *Langmuir* **1997**, 13, 4943.
- [51] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2002**, 18, 3980.
- [52] R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2001**, 113, Nr. 12, 2378.
- [53] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyk, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5075.
- [54] R. Haag, M. A. Rampi, R. E. Holmlin, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7895.
- [55] D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 106, 2813.
- [56] J. Scharf, H.-H. Strehblow, B. Zeysing, A. Terfort, *J. Solid State Electrochem.* **2001**, 5, 396.
- [57] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. J. II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, 271, 1705.
- [58] T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11680.
- [59] B. Zeysing, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2000**.
- [60] T. Felgenhauer, C. Yan, W. Geyer, H.-T. Rong, A. Götzhäuser, M. Buck, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3323.
- [61] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2401.

- [62] H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, 17, 1582.
- [63] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7152.
- [64] P. Fenter, P. Eisenberger, *Langmuir* **1991**, 7, 2013.
- [65] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 570.
- [66] K. Heister, H.-T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6888.
- [67] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, Nr. 21, 9389.
- [68] H. Yamamoto, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7469.
- [69] K. Slowinski, K. U. Slowinska, M. Majda, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8544.
- [70] F. W. Stang, J. F. Harris, in *Organic Reactions*, Vol. 13, pp. 165.
- [71] L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijsse, *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, **1998**.
- [72] M. Sommovigo, M. Pasquali, F. Marchetti, D. Leoni, T. Beringhelli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2651.
- [73] G. Drefahl, K. Thalmann, *J. Prakt. Chem.* **1963**, 20, 56.
- [74] H.-J. Himmel, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12069.
- [75] S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, K. Tamada, R. J. Colorado, M. Graupe, O. E. Shmakova, T. R. Lee, *Isr. J. Chem.* **2000**, 40, 81.
- [76] L. B. Jones, J. P. Foster, *J. Org. Chem.* **1970**, 36.
- [77] R. P. Volante, *Tet. Lett.* **1981**, 22, 3119.
- [78] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [79] S. U. Kulkarni, V. D. Patil, *Heterocycles* **1982**, 18, 163.
- [80] J. Belmar, J. Tellez, J. Baeza, J. Freer, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55, 583.
- [81] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Second ed., John Wiley & Sons, **1991**.
- [82] Z. Peng, A. R. Gharavi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4622.
- [83] T. Eickhoff, Dissertation, Universität Hamburg **2002**.

- [84] A. Jablonski, S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26, 17.
- [85] B. L. Henke, *Phys. Rev. A* **1972**, 6, 94.
- [86] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1996**.
- [87] K. Heister, Dissertation, Universität Heidelberg **2001**.
- [88] A. N. Saxena, *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, 55, 1061.
- [89] F. Sun, D. G. Castner, G. Mao, W. Wang, P. McKeown, D. W. Grainger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1856.
- [90] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger, *Langmuir* **1996**, 12, 5083.
- [91] F. Sun, D. G. Castner, D. W. Grainger, *Langmuir* **1993**, 9, 3200.
- [92] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, G. E. Muilenberg ed., Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, **1979**.
- [93] D. Grohs, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2002**.
- [94] C. Gosch, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1999**.
- [95] T. Hayashi, K. Mitsuo, K. Makoto, *Tet. Lett.* **1979**, 1871.