Synthese und Untersuchung neuartiger chinoider und aromatischer Thiole mit konjugiertem  $\pi$ -System zur Selbstorganisation von Monoschichten auf Metallen

Inaugural Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jens Kohnert

aus Krefeld

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent(in):Prof. Dr. H.-D. MartinKorreferent(in):Prof. Dr. H.-H. Strehblow

Tag(e) der mündlichen Prüfung: 21.05.2002

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin danke ich für die Vergabe des Themas, seine äußerst nützlichen und hilfreichen Anregungen sowie seine stete wohlwollende Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow danke ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit im Rahmen der Kooperation, seine große Hilfsbereitschaft und sein stets geneigtes Interesse.

Mein besonderer Dank gilt der Dr. Jost-Henkel-Stiftung, ohne deren Unterstützung die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

# Auch der längste Weg beginnt mit dem ersten Schritt!

Konfuzius

# 1. Einleitung: Organische Monoschichten

1.1.	Langmuir-Blodgett-Filme	1
1.2.	Selbstorganisierte Monoschichten	4

# 2. Zielsetzung

# 3. Hauptteil

3.1.	SAMs organischer Schwefelverbindungen auf Goldoberflächen		
3.2.	Synthesestrategie	16	
3.3.	Die Wittig-Reaktion	19	
3.4.	Oxidationen mit Pyridiniumchlorochromat	24	
3.5.	Synthesen		
	a. TAMm-Typ	26	
	b. TNMm-Typ	35	
3.6.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen		
	a. Theoretische Grundlagen	40	
	b. Untersuchungen der Moleküle des TAMm-Typs	41	
	c. Untersuchungen der Moleküle des TNMm-Typs	43	
	d. Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von <b>TNM1</b>	45	
3.7.	Ellipsometrische Untersuchungen		
	a. Theoretische Grundlagen	51	
	b. Ergebnisse der ellipsometrischen Untersuchung einer TNM1-SAM	52	

9

	3.8.	Х	PS-Untersuchungen der TNM1-SAM				
		a. b.	Theoretische Grundlagen Ergebnisse der ESCA-Untersuchung einer <b>TNM1-</b> SAM	53 54			
	3.9. Strukturvorhersagen durch computergestützte Rechenmethoden						
		a. b. c. d.	Theoretische Grundlagen Wechselwirkungen der <b>TNM1</b> -Moleküle Semiempirische AM1-Rechnungen Molekulardynamische Rechnungen	56 61 63 67			
	3.10. Raster-Tunnel-Mikroskopie						
		a. b.	Theoretische Grundlagen Ergebnisse der STM-Untersuchung einer <b>TNM1</b> -SAM	73 75			
	3.11	. C	berflächenfunktionalisierung mit Purpald				
		a. b. c. d. e.	Purpald Oberflächen-Thiolmodifizierung Strukturberechnung der C <sub>3</sub> -TA-Monoschicht Strukturberechnung der Aldehyd-Monoschicht Strukturberechnung der C <sub>3</sub> -PT-Monoschicht	77 78 80 83 85			
4.	Zus	sam	menfassung	92			
5.	Exj	peri	imentalteil				
	5.1.	A	llgemeines	99			
	5.2.	V	orbemerkungen	102			
	5.3.	S	ynthesen der TAMm-Typ-Moleküle	103			
	5.4.	S	ynthesen der TNMm-Typ-Moleküle	124			
	5.5.	S	ynthese des C <sub>3</sub> -TA	141			
6.	Ver	rzei	chnis der zitierten Literatur	142			

# **1.:** Einleitung: Organische Monoschichten<sup>[1],[2],[3],[4]</sup>

### 1.1.: Langmuir-Blodgett-Filme

Bereits 1919 konnte Irving Langmuir zeigen, dass sich durch Herausziehen einer festen Oberfläche aus mit einer Ölschicht bedecktem Wasser auf der Oberfläche eine monomolekulare Schicht des Öls ausbildet. In der darauf folgenden Zeit befasste sich die Gruppe um Langmuir bei General Electrics weiter sehr intensiv mit der Erforschung der Eigenschaften und der Chemie von Oberflächen. Die hierbei erzielten Ergebnisse (z.B. die Ableitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme<sup>[5]</sup>) wurden 1932 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.

1934 beschrieb Katherine B. Blodgett, eine Mitarbeiterin Langmuirs, die Herstellung molekularer Fettsäure-Schichten auf einer Glasoberfläche<sup>[6]</sup>. Je nach Häufigkeit des Herausziehens einer Glasplatte aus, mit Stearat bedeckter Natronlauge konnte sie so gezielt Schichten mit einem, zwei oder beliebig vielen Molekülen übereinander herstellen. 1935 schließlich gelang Blodgett auch die Erzeugung von Schichten auf Metalloberflächen<sup>[7]</sup>.

Bis heute hat die inzwischen nach ihren Entdeckern und Entwicklern benannte Langmuir-Blodgett-Technik eine überaus große Anwendung in der Erzeugung organischer Schichten gefunden, wobei das von Blodgett ursprünglich angewandte Prinzip praktisch unverändert geblieben ist<sup>[8]</sup>.

Zunächst wird auf eine Flüssigkeit (meistens Wasser) eine Oberflächenschicht eines Tensids aufgebracht, wobei die polaren, hydrophilen Molekülköpfe ins Wasser und die unpolaren, hydrophoben Molekülschwänze aus dem Wasser heraus ragen (Abb. 1).



Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Tensidmoleküls und Anordnung an der Wasseroberfläche

Taucht man nun z.B. einen unpolaren Träger in diese Flüssigkeitsoberfläche ein, so bildet sich zunächst ein Meniskus aus. An der Grenze des Meniskus kommt es dann durch anziehende Wechselwirkungen der unpolaren Molekülschwänze mit der unpolaren Trägeroberfläche zur Adsorption des Tensidmoleküls auf dem Träger, so dass sich zeilenweise eine Monoschicht auf der Oberfläche ausbildet (Abb. 2).



Abb. 2: Erzeugung einer Monoschicht auf einer Oberfläche

Zieht man nun diesen so behandelten Träger aus der tensidbedeckten Flüssigkeit heraus, so lässt sich eine zweite Molekülschicht erzeugen, wobei nun aufgrund der attraktiven Wechselwirkung der polaren Tensidmolekülköpfe die unpolaren Molekülschwänze nach außen zeigen (Abb. 3).



Abb. 3: Erzeugung einer Doppelschicht

Die beschriebene Vorgehensweise lässt sich theoretisch beliebig oft wiederholen. In der Praxis kommt es jedoch leider immer wieder zu einem Abreißen des Meniskus, was zu periodischen Defekten in der Schicht führt. Solche Langmuir-Blodgett-Filme besitzen also vertikal zur Trägeroberfläche eine perfekte Schichtanordnung, aber unregelmäßige Domänenstruktur horizontal zum Träger (Abb. 4).



Abb. 4: Aufbau von, durch die Langmuir-Blodgett-Technik erzeugten Schichten

Insgesamt ermöglicht die Langmuir-Blodgett-Technik in einfacher Weise die Erzeugung hochgeordneter molekularer Schichten, was zu ihrer großen Verbreitung in der Forschung geführt hat. In der technischen Anwendung konnte sie sich jedoch bis heute nicht durchsetzen, weil die Größe von auf diese Art beschichteten Oberflächen in der Praxis doch noch recht begrenzt ist. Außerdem lässt sich auch bei sehr langsamem Bewegen des Trägers durch die tensidmolekülbedeckte Oberfläche ein periodisches Abreißen des Meniskus mit den damit verbundenen Schichtdefekten prinzipiell nicht vermeiden.

Neuerdings wird eben dieser Effekt der periodischen Schichtfehlerbildung von Fuchs und Mitarbeitern zur gezielten Strukturierung von Oberflächen eingesetzt, z. B. um so gebildete Kanäle in einer Polymerschicht zur Abscheidung von Metallatomen zu nutzen und auf diese Weise nach Entfernung des Polymers molekulare Metalldrähte auf einer Oberfläche zu erhalten<sup>[9]</sup>.

#### 1.2.: Selbstorganisierte Monoschichten

Eine weitere Methode zur Erzeugung organischer (Mono-) Schichten ist die Selbstorganisation. Deren Entwicklung begann 1946 mit den grundlegenden Arbeiten der Gruppe um Zisman<sup>[10],[11]</sup>. Sie erhielten die ersten selbstorganisierten Monoschichten (engl. "*Self-<u>Assembled Monolayer</u>" SAM) durch Einlegen einer Glasplatte in verdünnte Lösungen von langkettigen Alkoholen in Hexadecan als Lösemittel. Es gelang ihnen in der Folge, das von ihnen entdeckte Prinzip auf eine Vielzahl von Metallen und Metalloxiden als Substrate und verschiedene Stoffklassen wie z.B. langkettige Amine, Carbonsäuren und primäre Amide als schichtbildende organische Moleküle zu erweitern<sup>[12]</sup>.* 

Der entscheidende Fortschritt in der Weiterentwicklung zur Herstellung von SAMs gelang Nuzzo, Allara und Mitarbeitern ab 1983, als sie damit begannen, Gold als Substrat und organische Moleküle mit Schwefelatomen (Disulfide, Sulfide und Thiole) als Anker einzusetzen<sup>[13]-[16]</sup>. Später konnte gezeigt werden, dass insbesondere Thiole auch auf anderen Oberflächen wie beispielsweise Silber und Kupfer Monoschichten durch Selbstorganisation ausbilden<sup>[17] - [22]</sup>.

Einen neuen Aspekt in die Erforschung modifizierter Oberflächen brachten Duevel und Corn, die als erste über chemische Reaktionen von, bereits auf Oberflächen in einer Monoschicht arrangierten Molekülen berichteten<sup>[23]</sup>. Ihnen gelang die Überführung von 11-Mercaptoundecansäure mit Thionylchlorid in das Säurechlorid, das sie anschließend mit Aminen und Alkoholen weiter zu den entsprechenden Amiden bzw. Ester umsetzten (Abb. 5).



Abb. 5: Amiddarstellung an einer Monoschicht nach Duevel und Corn

Kim et al. nutzten diacetylenhaltige Mercapto-alkansäuren, die sie durch UV-Licht auf der Oberfläche polymerisierten (Abb. 6)<sup>[24]</sup>:



Abb. 6: Polymerisation von Molekülen in einer Monoschicht nach Kim et al.

Das von Duevel und Corn eingeführte Prinzip von Reaktionen an einer Monoschicht hat inzwischen eine weite Anwendung gefunden, z.B. lassen sich nach diesem Prinzip Sensorsysteme zur molekularen Erkennung der verschiedensten Spezies aufbauen. Yoneyama et al. erhielten auf diese Weise einen amperometrischen Glucose-Sensor (Abb. 7), indem sie Glucose-Oxidase und 2-Aminoethylferrocen (als Elektronenmediator) mit Glutaraldehyd an eine 4-Aminothiophenol-SAM auf einer Goldoberfläche fixierten<sup>[25]</sup>. Das Sensorsystem besaß eine Sensitivität von mehr als 30  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> in einer 20 millimolaren Glucose-Lösung.



Abb. 7: Glucose-Sensor nach Yoneyama et al., GOx: Glucose-Oxidase, Fer: 2-Aminoethylferrocen

Der Arbeitskreis um Sabatani nutzte die Potentialabhängigkeit von Metallkomplexierungen zur Konstruktion einer ionensensitiven Elektrode<sup>[26]</sup>. So konnte durch eine selbstorganisierte Monoschicht von 2,2'-Thiobis(ethylacetoacetat) auf einer Goldoberfläche selektiv beispielsweise  $Cu^{2+}$  und Pb<sup>2+</sup>-Ionen in Gegenwart von Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen nachgewiesen werden (Abb. 8):



Abb. 8: Ionenselektiver Sensor nach Sabatani

Ein weiterer, intensiv bearbeiteter Ansatz zur molekularen Erkennung basiert auf größenselektiven Sensoren wie z.B. den Cyclodextrinen. Hierzu erzeugt man zunächst durch Selbstorganisation eine Monoschicht von thiolmodifizierten Cyclodextrinmoleülen. Die dann hinzu gegebenen Alkanthiolmoleküle bedecken die bisher noch zwischen den großen Cyclodextrinen freigebliebene Oberfläche, so dass man eine geschlossenen Schicht erhält (Abb. 9):



Abb. 9: Schematischer Aufbau eines größenselektiven Sensorsystems

Je nach Zahl der enthaltenen Zuckermoleküle besitzt nun der Innenraum eines solchen Cyclodextrinmoleküls eine Größe von ca. 4.5 bis 8 Å. Folglich können sich nur Teilchen einer geeigneten Größe einlagern und so nahe genug zur Elektrodenoberfläche gelangen, damit elektrochemische Reaktionen ablaufen können. Mit dem geschilderten Prinzip gelang beispielsweise der Gruppe um Porter die selektive Erkennung von Ferrocencarbonsäure in Gegenwart der größeren Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>- und Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>- sowie Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>- und Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>- Ionen<sup>[27]</sup>.

Zusammenfassend kann man sagen, dass man sich von organischen (Mono-) Schichten zukünftig große Anwendungspotentiale erhofft, und dies nicht nur in den exemplarisch vorgestellten Bereichen der Sensorik und der molekularen Erkennung. Auch in vielen anderen technischen Bereichen, auf die alle im einzelnen einzugehen der gegebene Rahmen bei weitem nicht ausreicht, sollen in Zukunft Schichten organischer Moleküle zu wesentlichen Verbesserungen und Fortschritten führen. So werden neuerdings selbstorganisierende Monoschichten großtechnisch zum Korrosionsschutz von Aluminium eingesetzt<sup>[28]</sup>, und die aktuelle Forschung ist sehr stark bestrebt, analoge Oberflächenschutz- und –modifizierungsmethoden auch für andere technische (Metall-) Oberflächen zu entwickeln<sup>[29]</sup>.

Doch auch andere faszinierende und vielversprechende Gebiete wie z.B. Adhäsion sowie das gezielte Lösen von Verklebungen<sup>[30]</sup>, Benetzung und deren Verhinderung<sup>[31]</sup>, Schmierung<sup>[32],[33]</sup>, Nicht-Lineare-Optik sowie die Molekularelektronik<sup>[34]-[36]</sup> stehen im Brennpunkt des Interesses.

Auch in der Nanotechnologie allgemein erhofft man ständig neue Impulse aus dem wachsenden Verständnis von Oberflächen und den Möglichkeiten, diese zu manipulieren. Daher genießen sowohl durch Selbstorganisation als auch durch die Langmuir-Blodgett-Technik erzeugte Mono- und Multischichten ein ständig wachsendes Interesse in Forschung und Technik.

## 2. Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Synthese von Molekülen, die auf einer Metallelektrode durch Selbstorganisation ohne Potentialkontrolle Monoschichten bilden. Diese Moleküle sollen durch Einsatz der Stempeltechnik gezielt zur Strukturierung der Elektrodenoberfläche eingesetzt werden<sup>[37]</sup>, d.h. sie sollten eine Kettenlänge in der Größenordnung der eingesetzten Matrixmoleküle aufweisen. Diese Molekülkette sollte eine zu variierende Zahl konjugierter Doppelbindungen enthalten, um Einflüsse auf das Inhibitionsvermögen sowie eine eventuelle molekulare Leitfähigkeit untersuchen zu können. Weiterhin sollten die Moleküle jeweils eine redoxaktive bzw. nicht-redoxaktive Endgruppe besitzen, die gut STM-abbildbar ist, um rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zu ermöglichen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Synthese von Molekülen, die wiederum durch Selbstorganisation eine Monoschicht auf einer Elektrode erzeugen. Mit diesen Molekülen sollten dann durch organische Reaktionen an der Monoschicht Funktionalisierungen von Elektrodenoberflächen erreicht werden.

Zur Durchführung der Arbeiten war zunächst die Wahl eines geeigneten Modellsystems, das die sich aus den Zielsetzungen ergebenden Anforderungen erfüllt, erforderlich. In Absprache mit dem Arbeitskreis um Prof. Strehblow wurde hierzu das von Nuzzo, Allara und Mitarbeitern entdeckte System von Thiolmolekülen auf einer Au(111)-Oberfläche gewählt (nähere Einzelheiten hierzu s. 3.1.). Dieses System bietet einige große Vorteile:

- Es ist bereits relativ gut untersucht. Daher sind seine günstigen Eigenschaften recht gut bekannt.
- Zwischen dem Thiol-Schwefelatom und dem Gold bildet sich eine kovalente chemische Bindung aus, d.h. durch diese Chemisorption erhält man ein, im Vergleich zu einer nur physisorbierten Monoschicht sehr stabiles System.
- Gold als Elektrodenmaterial bietet einen sehr großen Potentialbereich ohne eigene Redoxprozesse zur elektrochemischen Untersuchung der Zielmoleküle.

Als Matrixmolekül bei Einsatz der Stempeltechnik soll *n*-Dodecanthiol aufgrund seines guten Inhiberungsvermögens zum Einsatz kommen, was die ungefähre Länge der Molekülkette von ca. 18 – 19 Å bestimmt.

Als redoxaktive bzw. nicht-redoxaktive Endgruppe sollen das 9,10-Anthrachinon und das Naphthalin enthalten sein.

Ingesamt ergeben sich also schematisch zunächst folgende zwei Arten von Zielmolekülen (Abb. 10 und 11):



Abb. 10: Zielmoleküle des TAMm-Typs (<u>Thiol-A</u>nthrachinon-<u>M</u>oldraht mit <u>m</u> Doppelbindungen)



Abb. 11: Zielmoleküle des TNMm-Typs (<u>T</u>hiol-<u>N</u>aphthalin-<u>M</u>oldraht mit <u>m</u> Doppelbindungen)

Die Moleküle zur Funktionalisierung einer Monoschicht durch organischer Reaktionen sollten eine Aldehydfunktionalität enthalten. Diese eröffnet aufgrund der großen Reaktivität eine große Zahl möglicher Reaktionen. Bedingt durch ihre große Empfindlichkeit konnte die Aldehydgruppe jedoch nicht direkt eingeführt werden, vielmehr wurden Zielmoleküle mit einer, als Acetal geschützten Aldehydfunktion angestrebt. Schematisch waren also in diesem Zusammenhang folgende Moleküle darzustellen (Abb. 12):



Abb. 12: Zielmoleküle des TAn-Typs (<u>T</u>hiol-<u>A</u>cetal mit <u>n</u> Methylengruppen)

Für diese Moleküle waren dann geeignete Verfahren zum Entschützen des Aldehyds in der Monoschicht und der Umsetzung mit dem *Purpald*-Reagens (für weitere Details s. 3.11.) zu entwickeln. Auf diese Art sollte die Einführung einer weiteren Thiolgruppe pro Molekül, die nicht für die Fixierung auf der Oberfläche beansprucht wird, erreicht werden. Diese würde den Weg zu einer Vielzahl weiterer Oberflächen-Chemisorptionsprozesse und somit zu vielen weiteren Aspekten aktueller Grenzflächenforschung wie z.B. Sensorik, molekularer Erkennung oder gezielter Abscheidung einzelner Atome aus Suspensionen eröffnen.

Insgesamt sollen dann alle dargestellten Moleküle in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische und Elektrochemie II (Prof. Strehblow) auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht werden.

Darüber hinaus sollen die Strukturen der erhaltenen Monoschichten durch rechnerische Methoden ermittelt und die Ergebnisse durch ellipsometrische und rastertunnelmikroskopische Untersuchungen überprüft werden.

## 3. Hauptteil

# 3.1.: SAMs organischer Schwefelverbindungen auf Goldoberflächen<sup>[2],[4],[38]</sup>

Die bis heute am eingehendsten untersuchten Systeme selbstorganisierender Monoschichten stellen Alkanthiole auf Goldoberflächen dar. Doch sind Thiole nicht die einzigen oberflächenaktiven organischen Schwefelverbindungen. So zeigen auch Dialkyl-disulfide<sup>[13]</sup>, Dialkyl-sulfide<sup>[14],[39]</sup>, Alkylxanthate<sup>[40]</sup>, Thiophenole<sup>[41],[42]</sup> und viele andere schwefelhaltige Stoffklassen eine starke Affinität zu diversen Oberflächen wie z.B. Silber<sup>[17]-[21]</sup>, Kupfer<sup>[20],[21],[22]</sup>, Platin<sup>[43]</sup>, Quecksilber<sup>[44],[45]</sup>, Eisen<sup>[46],[47]</sup>, Eisenoxid<sup>[48]</sup>, Galliumarsenid<sup>[49]</sup>, InP<sup>[50]</sup> und eben Gold.

Insbesondere die Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und dem Gold lässt sich nach Pearsons HSAB-Konzept<sup>[51].</sup> als "weich-weiche" chemische Säure-Base-Komplexbindung zwischen dem "weichen" Liganden Schwefel und einem "weichen" späten Übergangsmetall (Gold) ansehen.

Bei Betrachtung der Kinetik der Bildung von SAMs von Thiolen auf Gold geht man insbesondere bei den praktisch ausschließlich verwandten Thiol-Konzentrationen im millimolaren Bereich von zwei unterschiedlichen Adsorptionsschritten aus. Hierbei gibt es einen ersten, sehr schnellen Schritt, der nur einige Minuten in Anspruch nimmt, auf den ein zweiter, über Stunden oder sogar Tage andauernder Schritt folgt. Bei dem ersten Schritt handelt es sich um eine sehr stark konzentrationsabhängige, diffusionskontrollierte Langmuir-Adsorption, bei der Xu und Mitarbeiter beispielsweise für Octadecanthiol vier ineinander übergehende Phasen beobachten konnten<sup>[52]</sup>:

Zunächst kommt es durch eine Physisorption der Thiolmoleküle zu einer mobilen Phase:



Abb. 13: Mobile Phase nach der Physisorption von Thiolmolekülen auf einer Goldoberfläche

Nach der folgenden "lying-down"-Phase, bei der sich die Moleküle nicht mehr auf der Oberfläche bewegen (Abb. 14), kommt es durch die beginnende Chemisorption und die van der Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten zu einem Aufrichten der Moleküle auf der Oberfläche und somit zu einer Koexistenz der "lying-down"- und einer "standing-up"-Phase (Abb. 15).



Abb. 14: "lying-down"-Phase



Abb. 15: Koexistenz der "lying-down"- und der "standing-up"-Phasen

Schließlich wird so eine Monoschicht erhalten, in der jedes Molekül noch einen größeren Winkel zur Oberflächennormalen und somit die Schichtdicke erst 80 – 90% des endgültigen Wertes erreicht (Abb. 16).



Abb. 16: Nach einigen Minuten erhaltene Monoschicht

Der sich anschließende zweite Schritt lässt sich als zweidimensionaler Oberflächen-Kristallisationsprozess auffassen. Hierbei spielen auch Desorptions-/Adsorptionsprozesse sowie der Transport von Oberflächen-Goldatomen eine Rolle beim Erreichen der endgültigen Struktur.<sup>[53]</sup> Chemisch betrachtet handelt es sich bei der Chemisorption der Thiole um eine oxidative Addition der S-H-Bindung zur Goldoberfläche, gefolgt von reduktiver Elimination des Wasserstoffs<sup>[38]</sup>:

$$R^{-}S^{-}H^{+}Au_{n}^{0} \rightarrow R^{-}S^{-}Au^{+} Au_{n}^{0} + \frac{1}{2}H_{2}$$

Aus den hierfür relevanten Bindungsenergien für RS-H (87 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[54]</sup>, H-H (104 kcal mol<sup>-1</sup>) und RS-Au (40 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[55]</sup> wird klar, dass es sich insgesamt um einen exothermen Prozess handelt<sup>[56]</sup>.

Kristallines Gold besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von 4.07 Å. Die Thiol-Schwefelatome binden auf einer Au(111)-Oberfläche jeweils in einer Lücke aus drei Goldatomen und besetzen hierbei jede sechste Bindungsstelle, so dass sich mit einer  $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ -Schwefel-Überstruktur eine hexagonale Symmetrie ergibt, bei der der Abstand zwischen einem Gold- und einem Schwefelatom 2.586 Å und zwischen zwei Schwefelatomen genau das  $\sqrt{3}$ -fache des Au-Au-Abstandes, nämlich 4.97 Å beträgt<sup>[57]</sup>. Dieses hexagonale Gitter ist um 30° gegen das Goldgitter verzerrt.

Diese Überstruktur der Schwefelatome wird verständlich bei Betrachtung der maximalen konstruktiven Wechselwirkung eines Thiolmoleküles auf einer (111)-Oberfläche. Diese ist besonders für die angegebenen Bindungsstellen mit – 44 kcal mol<sup>-1</sup> relativ groß und um 4 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als die Bindungsposition über einem Goldatom, wie die Gruppe um Ulman durch ab initio-Rechnungen von HS und CH<sub>3</sub>S auf Au(111)-Clustern zeigen konnte(Abb. 17)<sup>[58]</sup>.



Abb. 17: Schema der Bindungsenergien von Thiolen auf einer Au(111)-Oberfläche nach Ulman et al.

Weiterhin ergab sich, dass es für den Schwefel zwei mögliche Hybridisierungszustände gibt, bei der die sp<sup>3</sup>-Hybridisierung mit einem Bindungswinkel von 104° nur um 0.41 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger ist als sp-hybridisierter Schwefel mit einem 180°-Winkel. Daher kann dieser Winkel durchaus von der energetisch günstigsten Geometrie der gesamten Monoschicht bestimmt werden.

Insgesamt steht in der vorliegenden, beschriebenen Überstruktur der Schwefelatome jedem Molekül maximal eine Fläche von 21.4 Å<sup>2</sup> zur Verfügung<sup>[59],[60]</sup>.

Bei Alkanthiolen zeigt die Alkylkette eine Neigung von  $26 - 28^{\circ}$  gegen die Oberflächennormale und ist dabei um  $52 - 55^{\circ}$  um die Molekülachse verdrillt<sup>[61]</sup>.

Die Gruppe um Camillone konnte durch He-Diffraktionsmessungen an einer selbstorganisierten Monoschicht von *n*-Octadecanthiol eine rechtwinklig primitive Einheitszelle von 8.68 Å \* 10.02 Å nachweisen, die vier voneinander verschiedene Moleküle enthält und von ihnen als c(4x2) (*"centered 4x2"*)-Struktur beschrieben wurde (Abb. 18)<sup>[61]</sup>. Kurz darauf konnten drei Arbeitskreise unabhängig voneinander diese Struktur auch durch STM-Aufnahmen bestätigen<sup>[62],[63],[64]</sup>. Allerdings ist die Benennung als  $(2\sqrt{3} x3)$  (in Gold-Abständen) einsichtiger und hat sich heute weitgehend durchgesetzt.



Abb. 18: Strukturschema von Thiolen auf einer Au(111)-Oberfläche

## 3.2: Synthesestrategie

Die Verknüpfung der Endgruppe mit der Molekülkette soll durch die, bei uns im Arbeitskreis gängige Wittig-Reaktion (s. 3.3.) erfolgen. Hierfür stehen theoretisch mehrere alternative Vorgehensweisen zur Verfügung:

 Die Endgruppe kann als Aldehydkomponente in der Wittig-Reaktion mit dem Phosphoniumsalz der Molekülkette verknüpft werden. In umfangreichen Versuchen gelang die Darstellung des benötigten 2-Formyl-9,10-anthrachinons, des 2-Formylnaphthalins sowie der ω-Brom-alkan-1-triphenylphosphoniumbromide aus den entsprechenden 1,ω-Dibromalkanen. In den damit unternommenen Verknüpfungsversuchen, z.B.

$$\begin{array}{c} & & \\ & &$$

Abb. 19: Verknüpfungsversuch eines aromatischen Aldehyds mit Alkyl-Phosphoniumsalz

erwies sich jedoch die Kombination aus aromatischem Aldehyd und Alkyl-Phosphoniumsalz als zu unreaktiv und somit ungeeignet zur Darstellung der Zielmoleküle.

 Die zweite Möglichkeit besteht im Einsatz von Endgruppen-Phosphoniumsalzen und den Aldehyden der Molekülketten. Hierbei erschien für die Darstellung der Zielverbindungen mit zwei oder mehr Kettendoppelbindungen die Verlängerung der Kettenbausteins um die erforderliche Doppelbindungsanzahl sinnvoll. Die so erhaltene Kette hätte dann mit beiden Endgruppen verknüpft werden können, was zu einer erheblichen Reduzierung des synthetischen Arbeitsaufwandes geführt hätte. Zu diesem Zweck wurden gezielt Bausteine zur Kettenverlängerung um eine bzw. zwei Doppelbindungen hergestellt. Im einzelnen waren dies der (2,2-Dimethoxyethyl)-phosphinsäurediethylester als  $C_2$ - und der, durch eine recht anspruchsvolle Synthese über den Silyl-enolether erhaltene (4,4-Dimethoxy-but-2-enyl)phosphinsäurediethylester als  $C_4$ -Baustein mit einer Doppelbindung (Abb. 20):



Abb. 20: C2- und C4-Baustein zur Kettenverlängerung um eine bzw. zwei Doppelbindungen

Nach der erfolgten Kettenverlängerung wurden überaus empfindliche und schwer handhabbare Produkte erhalten, die nach dem Entschützen der Aldehydfunktion weiter eingesetzt wurden. Leider konnte in keinem Fall der durchgeführten Wittig-Reaktion das erhoffte Produkt nachgewiesen werden.

 Die dritte Vorgehensweise bestand wiederum zunächst im Einsatz der Endgruppen als Phosphoniumsalze und der Molekülketten als Aldehyde. Für die Zielmoleküle mit mehr als einer enthaltenen Doppelbindung war nun jedoch die vinyloge Verlängerung der Phosphoniumsalze erforderlich. Die Endgruppenverlängerungen sollten sukzessiv durch Wittig-Reaktion mit Chloracetaldehyd und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphin geschehen (Abb. 21):



Abb. 21: vinyloge Verlängerung der Endgruppen-Phosphoniumsalze

Die zum Aufbau der Zielsysteme benötigten Aldehyd-Komponenten sollten durch Synthese von ω-Brom-alkan-1-olen aus den entsprechenden Diolen mit anschließender PCC-Oxidation (s. 3.4.) erfolgen (Abb. 22):



Abb. 22: Darstellung der ω-Brom-alkanale

Somit könnte dann wie bereits beschrieben die Wittig-Verknüpfung erfolgen. Das auf diese Weise erhaltene Bromid sollte dann durch Umsetzung mit Thioharnstoff und anschließender Verkochung des Thiouroniumsalzes mit Natronlauge in das gewünschte Thiol überführt werden (Abb. 23):



Abb. 23: Synthese der Zielmoleküle des TAMm- und des TNMm-Typs

# 3.3: Die Wittig-Reaktion<sup>[65],[66]</sup>

Die Zielmoleküle des TAMm- und des TNMm-Typs sollen durch die, in unserem Arbeitskreis gängige und gut bekannte Wittig-Reaktion aufgebaut werden.

Bereits 1919 entdeckten Staudinger und Meyer die Möglichkeit der Olefinierung von Carbonylen mittels Phosphoryliden, die sie durch Reaktion von Diazoniumverbindungen mit Triphenylphosphin erhielten (Abb.24)<sup>[67]</sup>.



Abb. 24: Von Staudinger und Meyer entdeckte Reaktion von Carbonylen mit Phosphoryliden

Es blieb jedoch Wittig und seinen Mitarbeitern vorbehalten, 1953 als erste die potentielle praktische Bedeutung dieser Reaktion zu erkennen und sie zu einem brauchbaren Werkzeug zur Synthese von Olefinen zu entwickeln<sup>[68]</sup>, wofür Wittig 1979 der Nobelpreis in Chemie verliehen wurde.

Die ursprüngliche Absicht Wittigs die Darstellung fünfbindigen war von Phosphorverbindungen. Statt dessen erhielt der Reaktion Methyler aus von triphenylphosphonium-iodid mit Phenyllithium ein Ylid. Die Reaktion mit dem zur Charakterisierung zugesetzten Benzophenon führte über die Zwischenstufe eines Lithiumhalid-Betain-Addukts ("Lithiobetain") zum 1,1-Diphenyl-ethylen (Abb. 25).



Abb. 25: Versuch der Darstellung fünfbindiger Phosphorverbindungen von Wittig et al.

Daraufhin begann eine systematische Untersuchung durch Wittigs Arbeitskreis<sup>[69]</sup>.

Da sich bei ihren Experimenten stets Lithiobetaine bildeten und sich durch Säurezugabe bei tiefen Temperaturen als ß-Hydroxy-phosphoniumsalze scheinbar abfangen ließen, nahmen sie an, dass die Betaine die stabilsten Zwischenstufen einer Wittig-Reaktion darstellen. Dies war eine bis Anfang der 70er Jahre allgemein vertretene Meinung. Zu diesem Zeitpunkt begannen Vedejs und Snoble damit, Wittig-Reaktionen mittels <sup>31</sup>P-NMR zu erforschen<sup>[70]</sup>. Sie beobachteten bei der Reaktion labiler Ylide (s. später) bei Temperaturen um 0 °C nur Hochfeld-verschobene Signale bei -50 bis -80 ppm, die nur durch pentakoordinierten Phosphor hervorgerufen werden können, was auf einen Vierring-Heterocyclus, ein Oxaphosphetan, als Zwischenstufe schließen lässt. Für ein tetrakoordiniertes Phosphoratom eines Betains würde man hingegen Tieffeld-verschobene Signale bei 10 bis 50 ppm erwarten. In der Folge stellte sich heraus, dass sich die stabilen Betaine nur in Gegenwart von

Lithiumsalzen, die aus der Verwendung lithiumhaltiger Basen bei der Ylid-Darstellung stammen, bilden. Diese Annahmen wurden durch weitere Untersuchungen von Maryanoff und Reitz bestätigt<sup>[71]</sup>.

Heute nimmt man folgenden Verlauf der Wittig-Reaktion an<sup>[72]</sup>:

Der erste Schritt ist eine [2+2]-Cycloaddition des Ylids an die Carbonylverbindung, die zu einem Oxaphosphetan führt. Dieses zerfällt im zweiten, ebenfalls einstufigen Schritt stereoselektiv zu Triphenylphosphanoxid und einem Olefin (Abb. 26):



Abb. 26: Der Mechanismus der Wittig-Reaktion

Ob es also bei einer Wittig-Reaktion zur Bildung eines Z- oder eines E-Olefins kommt, das hängt vom gebildeten Oxaphosphetan ab. Hierbei muss man unterscheiden zwischen drei verschiedenen Arten von Yliden:

$$Ph_3 \stackrel{\oplus}{P} \stackrel{\odot}{-CH} \cdot R = Aryl: semistabiles YlidCO_2R: stabiles Ylid$$

 labile Ylide (R = -Alkyl), die im Verlaufe der Wittig-Reaktion in situ durch relativ starke Basen wie z.B Kalium-tert-Butylat oder n-Butyllithium erzeugt werden müssen. Die Alkylgruppe ist kaum in der Lage, die negative Ladung am Kohlenstoffatom zu stabilisieren.

- 2. semistabile Ylide (R = -Aryl), deren Rest durch die enthaltenen konjugierten Doppelbindungen besser in der Lage ist, das Ylid durch Delokalisation der negativen Ladung am Kohlenstoffatom zu stabilisieren und die ebenfalls in situ z.B. durch Natriumethanolat oder wässrige Natronlauge gebildet werden.
- 3. stabile Ylide, deren stark elektronenziehender Rest R eine optimale Stabilisierung der negativen Ladung bewirkt. Sie lassen sich durch wässrige Natronlauge herstellen und sind so stabil, dass sie isoliert werden können.

Labile Ylide liefern unter Lithiumsalz-freien Bedingungen das (aufgrund sterischer Hinderung thermodynamisch ungünstigere) cis-Oxaphosphetan **A** rasch und reversibel, während trans-Oxaphosphetan **B** langsam und irreversibel gebildet wird. Daher entsteht also primär zunächst ein cis-Oxaphosphetan **A**, das stereoselektiv zu einem cis-Olefin **E** führt. In der Gegenwart von Lithiumsalzen ist die Selektivität der Bildung von cis-Olefin **E** kleiner, da die Geschwindigkeitskonstante der cis-Oxaphosphetan-Bildung k<sub>cis</sub> nicht mehr sehr viel größer ist als die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des trans-Oxaphosphetans k<sub>trans</sub>. Es kommt zu einem Produktgemisch aus cis- und trans-Olefin. Durch das Lithiumsalz wird nun aus dem Oxaphosphetan reversibel ein Lithiobetain gebildet, da der Energiegewinn durch Wegfallen der Ringspannung im Vierring und der Gewinn an Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>Bindungsenergie größer als die zur Spaltung der P-O-Bindung aufzubringende Energiebetrag ist. Aus diesem Grund hielten Wittig et al. die Betaine fälschlicherweise generell für eine Zwischenstufe.

Durch die Gegenwart eines zweiten Äquivalents Phenyllithium kann nun in  $\alpha$ -Stellung zum Phosphor ein weiteres acides Proton abgespalten werden, so dass letztlich sowohl das cis- als auch das trans-Oxaphosphetan über zwei verschiedene Lithiobetaine in ein identisches Oxido-Ylid **G** überführt werden (Abb. 27):



Abb. 27: die Schlosser-Variante der Wittig-Reaktion

Dieses Oxido-Ylid **G** wird nun bei Zugabe von HCl nur in das Lithiobetain **D** überführt. Durch Zugabe von K-tert-Butylat kommt es zur Bildung des stabilen Lithium-tert-Butylat und des Oxaphosphetans **B**, das ausschließlich zum trans-Olefin **F** weiterreagiert. Durch diese beschriebene Schlosser-Variante ist also die Darstellung von trans-Olefinen aus nichtstabilisierten Yliden möglich<sup>[73],[74],[75]</sup>. Semi-stabilisierte Ylide reagieren zu einem Gemisch aus cis- und trans-Olefin, und stabile Ylide liefern das trans-Olefin.

## 3.4: Oxidationen mit Pyridiniumchlorochromat<sup>[76]</sup>

Die für die Wittig-Reaktionen zu den Molekülen des BAMm- und des BNMm-Typs benötigten Aldehyde sollen durch die, von Corey et al. erstmals beschriebene Oxidation mit <u>Pyridiniumchlorochromat</u> PCC aus den entsprechenden primären Alkoholen hergestellt werden<sup>[77]</sup>. Diese Vorgehensweise besitzt einige Vorteile, wie zunächst einmal die gute Verfügbarkeit des PCC, das im Gegensatz zu alternativen Oxidationsmitteln gut und vor allem gefahrlos zugänglich ist aus Chromtrioxid, Salzsäure und Pyridin. Es ist gut handhabbar, da es nicht hygroskopisch und nicht luftempfindlich ist. Darüber hinaus besitzt es eine ausgesprochen hohe Selektivität bei der Herstellung von Aldehyden aus primären Alkoholen, während andere gängige Oxidationsmittel kaum auf dieser Stufe zu stoppen sind und es somit zu einer weiteren Oxidation kommt (z.B. zur entsprechenden Carbonsäure). Schließlich verlaufen die Oxidationen mit PCC bei nur 1.5-fachen molaren Überschuss mit hervorragenden Ausbeuten von in der Regel mehr als 80 % bis hin zu quantitativen Umsetzungen.

Der zugrunde liegende Mechanismus ist relativ kompliziert und konnte bis heute nicht vollständig aufgeklärt werden. Gesichert ist jedoch die Übertragung eines Hydrid-Anions vom Alkohol an das Chlorochromatanion im Verlaufe der Reaktion. Insgesamt wurden von der Gruppe um Banerji zwei mögliche Reaktionsrouten vorgeschlagen (Abb. 28 und 29)<sup>[78],[79]</sup>.



Abb. 28: Erster, von Banerji vorgeschlagener Mechanismus der PCC-Oxidation



Abb. 29: Alternativer Mechanismusvorschlag von Banerji

Da nur der bei der Reaktion entstandene Aldehyd bei der folgenden Wittig-Reaktion mit dem Ylid reagiert, wurde nach der PCC-Oxidation auf eine Isolierung des Aldehyds verzichtet, da dies nur unnötigerweise zu einer starken Ausbeutenminderung geführt hätte. Die entstehenden langkettigen Alkanale sind nämlich in Substanz recht empfindliche Verbindungen, die jedoch in Lösung recht gut handhabbar sind.

## 3.5.: Synthesen

#### a.: TAMm-Typ

Zur Darstellung der Moleküle des TAMm-Typs war zunächst das Phosphoniumsalz des Anthrachinons herzustellen. Hierzu wurde 2-Methyl-9,10-Anthrachinon **1** bromiert. Die von Blankespoor et al. beschriebene Darstellungsweise mittels NBS-Bromierung war trotz intensiver Bemühungen nicht nachvollziehbar<sup>[80]</sup>. Die unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen verlaufende Photobromierung nach Broszeit gelingt hingegen mit einer Ausbeute von 38 % <sup>[81]</sup>:



Das so erhaltene 2-Brommethyl-9,10-Anthrachinon **2** lässt sich dann mit Triphenylphosphin durch Erhitzen zum Rückfluss in Toluol zu 89 % in das gewünschte 9,10-Anthrachinon-2-methyltriphenyl-phosphoniumbromid **3** überführen<sup>[82]</sup>.



Durch Oxidation mit PCC (<u>Pyridinium-Chloro-Chromat</u>) wird aus 11-Brom-undecan-1-ol 4 der entsprechende Aldehyd erhalten<sup>[83]</sup>:

HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-Br 
$$\xrightarrow{PCC}$$
 OHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-Br V3  
4 5

Da es sich bei solchen aliphatischen Aldehyden um sehr empfindliche Verbindungen handelt und eventuell nicht umgesetztes Edukt in der anschließenden Wittig-Reaktion zum **BAM1 6** nicht stört, wird das 11-Brom-undecanal **5** ohne weitere Reinigung eingesetzt.



Diese Synthese des **BAM1 6** gelingt mit 78 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Phosphoniumsalz **3**. Die Verbindung wird als 1:2-cis/trans-Gemisch erhalten.

Die Einführung der als Ankergruppe erforderlichen Thiolgruppe erfolgt nun als letzter Schritt. Dies ist zum einen aus synthetischen Gründen erforderlich, da sich die beschriebenen Reaktionen nicht in Gegenwart der Mercapto-Gruppe durchführen ließen und diese selbst sehr empfindlich ist. Andererseits bietet diese Vorgehensweise auch den Vorteil, dass prinzipiell andere Ankergruppen bei Beibehaltung des restlichen Syntheseschemas eingeführt werden könnten. Im Falle des **TAM1 7** wurde die Thiolgruppe mit 31 % Ausbeute direkt über eine nukleophile Substitution des Broms eingeführt und die Verbindung durch Erhitzen in Benzol vollständig in die trans-Form überführt, wie aus dem entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 30) ersichtlich ist. Die Verbindung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 374 nm (log  $\varepsilon = 3.54$ ).



Abb. 30: 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von TAM1 7

Grundsätzlich ist jedoch die von Cossar et al. beschriebene Einführung der Thiolgruppe durch Reaktion mit Thioharnstoff und anschließender Spaltung des Thiouroniumsalzes zum Thiol der direkten nukleophilen Substitution eindeutig vorzuziehen<sup>[84]</sup>, da es bei letzterer in starkem Maße auch zur Dialkyl-sulfid- bzw. –disulfid-Bildung kommt, die nicht ohne Zerstörung des restlichen Moleküls wieder gespalten werden können. Für die Darstellung der Zielmoleküle mit mehreren enthaltenen konjugierten Doppelbindungen wurde nun das Anthrachinon-Phosphoniumsalz sukzessive um jeweils eine Doppelbindung vinylog verlängert. Hierbei erfahren die zum Aromaten konjugierten Doppelbindungen eine gewisse Stabilisierung, so dass diese Vorgehensweise eindeutig der alternativen Kettenverlängerung vorzuziehen ist.

Daher wurde das Anthrachinon-Phosphoniumsalz AP0 3 mit Chloracetaldehyd 8 umgesetzt (83 % d. Th.),



um danach durch Reaktion mit Triphenylphosphin in 56 % Ausbeute das um eine Doppelbindung verlängerte Phosphoniumsalz **AP1 10** zu erhalten.



Versuche zur Verwendung von Bromacetaldehyd anstatt des Chloracetaldehyds **8** verliefen sehr unbefriedigend, da dieser zum einen recht aufwendig herzustellen und sehr unstabil ist. Zum anderen sind auch die dann erhalten allylischen Bromide sehr viel empfindlicher als die entsprechenden, mit als käuflicher wässriger Lösung erhältlichem Chloracetaldehyd dargestellten Chloride. Allerdings ergibt sich bei der Substitution der schlechteren Abgangsgruppe Chlorid eine geringere Ausbeute, als sie bei Einsatz der Bromide zu erwarten wäre. Dies muss jedoch aus den dargelegten Gründen in Kauf genommen werden.

Der, für die Wittig-Reaktion zum **BAM2** 14 benötigte Aldehyd wurde ausgehend von 1,10-Decandiol 11 hergestellt. Dieses wird zunächst nach Tomohiro et al. durch Reaktion mit wässriger Bromwasserstoffsäure im Perforator in das 10-Brom-decan-1-ol 12 überführt<sup>[85]</sup>.

$$HO - (CH_2)_{10} - OH \xrightarrow{HBr} HO - (CH_2)_{10} - Br$$

$$11 12 V8$$

Der so zu 67 % d. Theorie erhaltene Alkohol **12** wird nach Lermer wiederum durch PCC zu dem entsprechenden Aldehyd **13** oxidiert<sup>[86]</sup>,

HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-Br 
$$\xrightarrow{PCC}$$
 OHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-Br  
12 13 V9

der ohne Reinigung zur Darstellung des BAM2 14 eingesetzt wurde (Ausbeute: 73 %).


Mittels Thioharnstoff wird nun nach Cossar et al. zunächst das Thiouroniumsalz **15** des **BAM2 15** erhalten<sup>[81]</sup>, das durch Erhitzen mit fünfnormaler Natronlauge in insgesamt 73-prozentiger Ausbeute das gewünschte **TAM2 16** ergibt, welches nach 24-stündigem Erhitzen in Benzol vollständig in der all-trans-Form vorlag ( $\lambda_{max}$ : 407 nm (3.74)).





Abb. 31: 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von TAM2 16

Zur Synthese des TAM3 24 wurde zunächst AP1 10 zu 68 % d. Th. mit Chloracetaldehyd 8 zum AC2 17 umgesetzt:



Hieraus wurde durch nukleophile Substitution mit Triphenylphosphin das Phosphoniumsalz mit zwei Doppelbindungen **AP2 18** hergestellt, was mit einer Ausbeute von 43 % erhalten wurde.



Wiederum durch Reaktion mit Bromwasserstoffsäure unter permanenter flüssig-flüssig-Extraktion wurde aus dem entsprechenden Diol **19** nach Chapman et al. zu 57 % das 8-Bromoctan-1-ol **20** erhalten<sup>[87]</sup>.

HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-OH 
$$\xrightarrow{\text{HBr}}$$
 HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Br V14

Nach PCC-Oxidation zum 8-Brom-octanal 21

$$\begin{array}{c} \text{HO}-(\text{CH}_2)_8 - \text{Br} \xrightarrow{\text{PCC}} \text{OHC}-(\text{CH}_2)_7 - \text{Br} \\ 20 & 21 \end{array} \quad V15$$

wird dieser wiederum ohne weitere Reinigung zur Herstellung des **BAM3 24** verwandt<sup>[87]</sup>. Hierbei erhält man als Produkt bei 59 % Ausbeute ein cis/trans-Gemisch.



Durch Umsetzung mit Thioharnstoff und Verkochung des Thiouroniumsalzes 23 mit Natronlauge erhält man schließlich zu 57 % das gewünschte TAM3 24, das ein Absorptionsmaximum bei 422 nm (log  $\varepsilon$ : 3.55) aufweist.



## b.: TNMm-Typ

Zur Darstellung der Moleküle des TNMm-Typs wurde ausgehend von 2-Brommethylnaphthalin **NB0 25** zunächst das entsprechende Phosphoniumsalz **26** durch Reaktion mit Triphenylphosphin hergestellt, was quantitativ gelingt<sup>[88]</sup>.



Das so erhaltene **NP0 26** wird in einer Wittig-Reaktion mit dem bereits beschriebenen 11-Brom-undecanal **5** bei 86 prozentiger Ausbeute zum **BNM1 27** umgesetzt.



Durch Reaktion mit Natriumhydrogensulfid wurde dann das **TNM1 28** erhalten (43 % Ausbeute), was nach thermischer Isomerisierung (24 Stunden in siedendem Benzol), wie aus Abb. 32 ersichtlich, vollständig in der trans-Form vorlag ( $\lambda_{max}$ : 299 nm (4.12)).





Abb. 32: 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des TNM1 28

Weiterhin wurde NP0 26 mit Chloracetaldehyd 8 zu NC1 29 umgesetzt (Ausbeute: 91 %),



aus dem durch Reaktion mit Triphenylphosphin NP1 30 zu 64 % d. Theorie erhalten wurde.



Die anschließende Wittig-Reaktion mit 10-Brom-decanal 13 lieferte BNM2 31 in 77 % Ausbeute,



aus dem in 75 % Ausbeute über das Thiouroniumsalz 32 das Thiol TNM2 33 dargestellt wurde.



Dieses wurde durch Erhitzen in siedendem Benzol vollständig in die all-trans-Form überführt, wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 33) belegt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 324 nm mit einem logarithmierten Extinktionskoeffizienten von 4.42.



Abb. 33: 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des TNM2 33

Schließlich wurde das **NP1 30** mit wässriger Chloracetaldehydlösung in einer Wittig-Reaktion zu 82 % der Theorie zum benötigten **NC2 34** umgesetzt.



Aus diesem lässt sich mittels nukleophiler Substitution mit Triphenylphosphin das **NP2 35** zu 57 % gewinnen:



Durch eine weitere Wittig-Reaktion mit dem eigens dafür hergestellten, bereits beschriebenen 8-Brom-octanal **21** erhält man bei 76 % Ausbeute das BNM3 **36** als 1:2 - cis/trans-Isomerengemisch.



Aus diesem wird über die schon eingehend beschriebene Thiouronium-Route das **TNM3 38** zu 70 % erhalten:



Dieses wird wiederum durch Erhitzen in siedendem Benzol vollständig in seine all-trans-Form überführt ( $\lambda_{max}$ : 354 nm (4.28)).

# 3.6: Cyclovoltammetrische Untersuchungen

# a.: Theoretische Grundlagen<sup>[90],[91]</sup>

Bei der Cyclovoltammetrie wird in einer Dreielektrodenanordnung aus Referenzelektrode, Gegenelektrode und Arbeitselektrode durch einen sog. Potentiostaten die Spannung zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode mit einer, durch einen dreieckigen Potential-Zeit-Verlauf (Abb. 34) vorgegebene Sollspannung verglichen und durch einen Strom durch die Gegenelektrode im µs-Takt angepasst.



Abb. 34: schematischer Potential-Zeit-Verlauf bei einer cyclovoltammetrischen Messung

Durch Registrieren des resultierenden Stroms erhält man ein Strom-Potential-Diagramm ("Cyclovoltammogramm", "CV") (Abb. 35<sup>[92]</sup>):



Abb. 35: CV einer unbedeckten Goldelektrode (in KOH 0.5 mol l<sup>-1</sup>) nach Krings<sup>[92]</sup>

#### 3.6.b.: Untersuchungen der Moleküle des TAMm-Typs

Die dargestellten Verbindungen sollen durch Selbstorganisation Monoschichten auf einer Goldoberfläche ausbilden. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst Goldelektroden für einen Tag in eine millimolare Lösung des jeweiligen Thiols in Dichlormethan eingetaucht. Nach gründlichem Abspülen wurden dann Cyclovoltammogramme der modifizierten Elektroden in halbmolarer Kalilauge aufgenommen. In dem untersuchten Potentialbereich von 0.0 bis 0.9 V wird die Goldoxidation bzw. die Goldoxidreduktion betrachtet:

## $2 \operatorname{Au} + 6 \operatorname{OH} \leftrightarrow \operatorname{Au}_2\operatorname{O}_3 + 3 \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 6 \operatorname{e}^-$

Der Ladungsumsatz bzw. der im Vergleich zu einer unbedeckten Goldelektrode verminderte Ladungsumsatz stellt ein Maß für die Schichtgüte dar, da, wie in der obigen Gleichung zu erkennen ist, zur Goldreduktion Hydroxid-Ionen bzw. Wasser durch die Thiolschicht an die Goldoberfläche gelangen müssen. In Abb. 36 sind die Ergebnisse der Messungen von, mit **TAM1**, **TAM2** sowie **TAM3** bedeckten Elektroden dem Cyclovoltammogramm einer unbedeckten Goldelektrode als Referenz gegenübergestellt.



Abb. 36: Cyclovoltammogramme von, mit TAMm-Typ-Molekülen bedeckten Goldelektroden in Kalilauge

Deutlich erkennbar ist bei allen drei bedeckten Elektroden die sehr starke Inhibierung der Redoxprozesse des Goldes. Folglich müssen die untersuchten Verbindungen des TAMm-Typs selbstorganisierende Monoschichten ausgebildet haben.

Zur Untersuchung einer eventuellen molekularen Leitfähigkeit der Moleküle wurden weiterhin auf die beschriebene Weise mit den Verbindungen des TAMm-Typs modifizierte Goldelektroden in einer alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(II)lösung (0.1 mol l<sup>-1</sup>, pH 12) vermessen. Abb. 37 zeigt die Messergebnisse in Gegenüberstellung zu einer unbedeckten Goldelektrode.



Abb. 37: Cyclovoltammogramme von, mit TAMm-Typ-Molekülen bedeckten Goldelektroden in alkalischer Hexacyanoferrat(II)-Lösung (0.1 mol l<sup>-1</sup>, pH 12)

Deutlich erkennbar ist der vom TAM1 über das TAM2 hin zum TAM3 zunehmende Ladungsumsatz der Eisen-Oxidation. Da jedoch die Schichten aller drei Verbindungen die an der unbedeckten Elektrode stattfindende Sauerstoffentwicklung nachhaltig zu inhibieren vermögen, kann dies wohl kaum ursächlich auf Schichtdefekte zurückzuführen sein. Hierfür sprechen auch die Resultate der zuvor beschriebenen Untersuchungen in Kalilauge. Vielmehr ist es plausibel, dass die molekulare Leitfähigkeit der Moleküle mit zunehmender Länge der konjugierten  $\pi$ -Systeme und dem damit verbundenem abnehmendem Abstand von der Goldoberfläche zunimmt. Für diese These spricht auch die sich mit dem wahrscheinlich abnehmendem elektrischen Widerstand der Moleküle zu der Peaklage der Eisenoxidation bei der unbedeckten Elektrode hin verschiebenden Oxidationspotentiale.

Die weitere Untersuchung des geschilderten Zusammenhanges bleibt späteren Arbeiten vorbehalten.

#### 3.6.c.: Untersuchungen der Moleküle des TNMm-Typs

Auch für die Moleküle des TNMm-Typs war zunächst die Schichtbildung durch Selbstorganisation nachzuweisen. Aus diesem Grund wurden die analogen Untersuchungen auch für diese Verbindungen durchgeführt. Wiederum wurden Cyclovoltammogramme der zu untersuchenden Goldelektroden, die für 24 Stunden in eine millimolare Lösung der TNMm-Moleküle in Dichlormethan getaucht wurden, angefertigt.



Abb. 38: CVs von, mit TNMm-Typ-Molekülen bedeckten Goldelektroden in halbmolarer Kalilauge

Auch hier wird, wie in Abb. 38 deutlich erkennbar, eine im Vergleich zu einer unbedeckten Goldelektrode sehr starke Inhibierung der Oxidbildung des Substratmetalls und der Sauerstoffentwicklung an der Metalloberfläche durch die Bedeckung mit allen drei untersuchten Verbindungen erhalten. Damit ist auch für die dargestellten Verbindungen des TNMm-Typs die Schichtbildung durch Selbstorganisation nachgewiesen.

Wiederum wurde die molekulare Leitfähigkeit durch cyclovoltammetrische Messungen in alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung untersucht. Hierbei wurde für die Verbindungen des TNMm-Typs ebenfalls ein mit der Doppelbindungsanzahl bei abnehmendem Oberflächenabstand des  $\pi$ -Systems (bedingt durch einen kürzer werdenden Alkylspacer) ansteigender Ladungsumsatz des Eisen-Redoxprozesses gefunden (Abb. 39).



Abb. 39: CVs von, mit TNMm-Typ-Molekülen bedeckten Goldelektroden in alkalischer Hexacyanoferrat(II)-lösung (0.1 mol l<sup>-1</sup>, pH 12)

Da wiederum die Goldoxidbildung stark inhibiert ist, sprechen die Ergebnisse auch hier für einen Ladungstransport über die Moleküle und gegen Schichtdefekte, da auch die Untersuchungen in Kalilauge für eine intakte und defektarme Schicht sprechen. Wiederum verschieben sich die Peaklagen hin zum Umsatzes des Redoxsystems bei einer unbedeckten Elektrode, was ebenfalls für eine steigende Leitfähigkeit der Moleküle spricht. 3.6.d.: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von TNM1

Insbesondere das **TNM1** zeigte sich in den ersten Versuchen als äußerst starker Inhibitor, da es in der Lage ist, die Redoxprozesse des Goldes praktisch vollständig zu verhindern. Daher wurde eine eingehendere Untersuchung des **TNM1** durchgeführt. Hierzu wurde zunächst die Ausbildung einer selbstorganisierten Schicht auf einer Goldelektrode durch cyclovoltammetrische Untersuchungen einer **TNM1**-bedeckten Goldelektrode in Boratpuffer (pH = 9.3) bestätigt (Abb. 38).



Abb. 38: CVs einer unbedeckten und einer, mit TNM1 bedeckten Goldelektrode in Boratpuffer (pH = 9.3)

Wie den Cyclovoltammogrammen zu entnehmen ist, wurde im Boratpuffer der Potentialbereich von 0.3 bis 1.2 V vermessen. Bei (hier nicht abgebildeten) Messungen bei größeren Potentialen war eindeutig eine einsetzende Sauerstoffentwicklung zu beobachten. Offensichtlich ist die **TNM1**-Monoschicht nicht mehr in der Lage, auch diese beginnende Sauerstoffentwicklung vollständig zu inhibieren.



Abb. 39: Abnehmende Schutzwirkung der TNM1-Monoschicht nach vorheriger "Überlastung" (s. Text)

In Abb. 39 erkennt man das Verhalten der **TNM1**-Monoschicht nach einer elektrochemischen "Überlastung", d.h. im vorherigen Scan wurde bis zu einem Potential von 1.5V gemessen. Bei einsetzender Sauerstoffentwicklung wird offensichtlich ein Teil der Schicht abgesprengt. Beim darauffolgenden (abgebildeten Scan) ist nunmehr nur noch eine deutlich geringere Schutzwirkung vorhanden, da es an den in der Schicht durch die Überlastung entstandenen Löchern zu weiterer Goldoxidation mit fortschreitender Schichtzerstörung kommt. So wird immer mehr der schützenden Schicht abgesprengt und das System nähert sich immer mehr dem Verhalten des unbedeckten Goldes an.

Dieses Verhalten unterscheidet sich grundlegend von dem Inhibierungsvermögen im Potentialbereich von 0.3 bis 1.2 V, das auch noch beim 20. Scan völlig unverändert bleibt. Daher kann man folgern, dass die gute Schutzwirkung des **TNM1** auf der Ausbildung einer nahezu perfekt organisierten Monoschicht beruhen muss. Beim Vorhandensein von Schichtdefekten, wie sie z.B. durch die Sauerstoffentwicklung hervorgerufen werden, wird ausgehend von diesen Defektstellen die Schicht durch die, nun an diesen Stellen nicht mehr inhibierte Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung die Schicht weiter zerstört. Hierbei nähert sich das Cyclovoltammogramm immer mehr dem einer unbedeckten Elektrode an.

Einen weiteren Hinweis auf den geschilderten Zusammenhang gibt die Untersuchung eines cis/trans-Gemisches von **TNM1**. In Abb. 40 sind die Messkurven des jeweils fünften Scans von Messungen von bedeckten Goldelektroden in einem Boratpuffer einander gegenübergestellt, wobei einmal isomerenreines, zu 100% in der trans-Form vorliegendes **TNM1**, und ein 1:1-cis/trans-Gemisch verwendet wurden.



Abb. 40: Vergleich der reinen trans-Form mit einem cis/trans – Gemisch in Boratpuffer (pH = 9.3)

Die reine trans-Form übt eine deutlich bessere Schutzwirkung im Vergleich zum cis/trans-Gemisch aus, die auch nicht wie geschildert nach weiteren Scans bei einer Art "Durchbruch" verloren geht. Die Erklärung hierfür dürfte darin liegen, dass sich bei Verwendung isomerenreinem **TNM1** eine deutlich perfekter organisierte Schicht ausbilden kann. Beim Isomerengemisch hingegen könnten sich z.B. Domänen einer Form ausbilden, so dass es an den so entstehenden zahlreichen Domänengrenzen zu vielen Defekten kommt, wobei durch die hierbei auftretende Goldoxidation die Thiolschicht langsam immer mehr beschädigt wird, bis es zum völligen Entfernen kommt und die Schutzwirkung endgültig verloren geht. Aus der deutlich schlechteren Schutzwirkung des Isomerengemisches kann man folgern, dass die beobachtete gute Inhibierung des trans-**TNM1** in Zusammenhang steht mit einer sehr kompakten Anordnung der Naphthalingruppen, da diese beim Gemisch stark gestört ist.



Abb. 41: Verhalten verschiedener Elektroden in halbmolarer Kalilauge im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung

In Abb. 41 sind jeweils cyclovoltammetrische Messungen einer unbedeckten Goldelektrode, einer, mit einer durch Selbstorganisation erzeugten Monoschicht von *n*-Dodecanthiol als Referenzsubstanz bedeckten sowie einer, mit einer **TNM1**-Monoschicht bedeckten Goldelektrode einander gegenübergestellt:

 Bei der, zur unbedeckten Elektrode gehörenden Messkurve erkennt man deutlich den mit zunehmend negativer werdenden Potential immer stärker ansteigenden kathodischen Strom. Dies erklärt sich durch die einsetzende Wasserstoffentwicklung an der Goldoberfläche.

- Im Falle der mit *n*-Dodecanthiol bedeckten Elektrode ist bereits vor Einsetzen der Wasserstoffentwicklung ein Stromfluss erkennbar. Dieser beruht auf einer Desorption der Thiolmoleküle, bei der der Schwefel reduziert wird ("Reduktionspeak"). Die Wasserstoffentwicklung kann somit, da die Thiolschicht bereits ganz oder größtenteils entfernt wurde, nicht gehemmt werden.
- Bei einer mit TNM1 bedeckten Goldelektrode kommt es nun nicht zu einer Desorption der Thiolmoleküle vor Einsetzen der Wasserstoffentwicklung, wie man am Ausbleiben eines Desorptionspeaks erkennen kann. Zusätzlich kommt es sogar zu einer Hemmung der Wasserstoffentwicklung, die nun erst bei noch etwas negativerem Potential einsetzen kann. Hierbei sollte man bedenken, dass auch nur eine kleine Änderung des Potentials bei solch kleinen Schichtdicken bereits einer extrem großen Erhöhung der Feldstärke entspricht. Schätzt man also z.B. die Länge des TNM1 und damit die Dicke der sich ergebenden Monoschicht ab auf ca. 2.0 nm, so resultiert bei der hier gezeigten Potentialänderung von ca. 0.1 V eine Erhöhung der Feldstärke um etwa 500000 V cm<sup>-1</sup>!

Mit Abb. 42 kann man nun Schlüsse auf die eventuelle Leitfähigkeit des **TNM1** ziehen. Diese, in einem Fe(II)- und Fe(III)-haltigen Puffer (pH 12, Konzentrationen an Kaliumhexacyanoferrat jeweils  $0.01 \text{ mol } \Gamma^1$ ) aufgenommenen Messungen belegen, dass nur eine sehr geringe Leitfähigkeit vorliegt.



Abb. 42: Messungen in einem Fe(II)- / Fe(III)-haltigen Puffer (pH = 12, Konzentrationen jeweils 0.01 mol  $l^{-1}$ )

Diese Ergebnisse belegen eine extrem gute und stabile Schichtbildung des **TNM1**, dessen Schutzwirkung aus diesem Grund sogar der eines Alkanthiols wie z.B. *n*-Dodecanthiol überlegen ist. Dies lässt vermuten, dass es zwischen den einzelnen Molekülen Wechselwirkungen geben muss, die zu einer kompakteren Schicht führen und bei einem Alkanthiol nicht vorhanden sind. Auf diese Struktur wird insbesondere in 3.9. noch näher eingegangen.

#### 3.7: Ellipsometrische Messungen

#### a.: Theoretische Grundlagen<sup>[93]</sup>

Die Ellipsometrie ist eine berührungsfreie und zerstörungslose Methode zur Schichtdickenbestimmung dünner Filme (Messbereich ca. 0.2 - 100 nm) auf Oberflächen. Sie geht in ihren Anfängen zurück auf die grundlegenden Arbeiten von Katherine Blodgett und hat sich mittlerweile zu der Standardmethode zur Filmdickenmessung entwickelt<sup>[7]</sup>.

In Abb. 43 ist der Aufbau eines modernen Ellipsometers schematisch dargestellt:



Abb. 43: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers

Das zugrunde liegende Prinzip der Ellipsometrie ist die elliptische Polarisierung von zuvor linear polarisiertem Licht nach Reflexion an einer dünnen Schicht. Hierbei wird das linear polarisierte Licht, das unter einem geeigneten Winkel auf die Oberfläche trifft, vektoriell zerlegt in eine parallel ("s-Komponente") und eine senkrecht ("p-Komponente") zur Oberfläche polarisierte Komponente. Da nun beide Strahlen unterschiedlich reflektiert werden, kommt es zu einer unterschiedlichen Änderung der Phasen und der Amplituden. Durch die folgende Überlagerung der beiden, zueinander senkrechten, linear polarisierten, kohärenten Schwingungen kommt es zu elliptisch polarisiertem Licht. Aus der Elliptizität des reflektierten Strahls und der Phasenverschiebung kann dann die Schichtdicke errechnet werden. Für die Messung wurde als Modell das des sogenannten "Ein-Schicht-Systems" (Adsorbatschicht auf Metallsubstrat) zugrunde gelegt und eine unbedeckte Goldelektrode als Referenz vermessen. Für die Berechnung wurde als (sicherlich gute) Näherung die Abfolge Gold – **TNM1** – Vakuum angenommen. Als Ergebnis der Messungen von 350 bis 850 nm (in Schritten von 0.6 nm) wurde eine Schichtdicke von 2.07 nm erhalten, wobei der Messfehler mit  $\pm 0.1$  nm bereits großzügig abgeschätzt sein dürfte. Die tatsächliche Güte der Messung lässt sich erkennen, wenn man bedenkt, dass die Summe der Fehlerquadrate aller über 800 in die Rechnung eingegangenen Einzelmessungen lediglich ca. 0.3 beträgt.

#### 3.8.: XPS-Untersuchungen der TNM1-SAM

# a.: Theoretische Grundlagen<sup>[94],[95]</sup>

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie XPS (<u>X</u>-Ray <u>P</u>hotoelectron <u>S</u>pectroscopy) werden durch Röntgenphotonen definierter Energie von den bestrahlten Atomen Elektronen aus kernnahen, vollbesetzten Orbitalen herausgeschlagen (Photoelektrischer Effekt).

Hierbei ist nach dem Einsteinschen Frequenzgesetz die Energie hv des eingestrahlten Lichts gleich der Summe der Ionisierungsenergie  $I_i$  und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen:

$$h\nu = I_i + \frac{1}{2}mv_e^2$$

Durch Detektion der Geschwindigkeit dieser Elektronen kann dann also die für das jeweilige Element charakteristische Orbitalenergie errechnet werden. Somit kann die XPS auch als wertvolle Methode zum Nachweis von Elementen auf Oberflächen dienen (<u>E</u>lectron <u>S</u>pectroscopy for <u>C</u>hemical <u>A</u>nalysis ESCA, Versuchsaufbau s. Abb. 44)<sup>[96]</sup>.



a: Probenmanipulator b: Röntgenquelle mit Twin-Anode (Al- und Mg-K $_{\alpha}$ -Strahlung) (verwendet: Al-K $_{\alpha}$  (1486.6eV)) c: Analysator mit fünffach Channeltron-Array d: UV-Quelle e: Ionenquelle (Sputtern) f: Fast-Entry-Lock (Proben-Schleuse) g: Titansublimationspumpe h: Ionenquelle ISS

Abb. 44: Schematischer Aufbau einer ESCA-Anlage

#### b.: Ergebnisse der ESCA-Untersuchung einer TNM1-SAM

Abb. 45 zeigt einen Übersichtsscan der ESCA-Messung einer **TNM1**-Monoschicht auf einer Goldoberfläche. Eindeutig lassen sich zunächst die Peaks bei 100, 340 und 380 sowie bei 550 eV dem Goldsubstrat zuordnen (4f-, 4d- und 4p-Elektronen des Au). Weiterhin zeigt das Signal bei 300 eV 1s-Elektronen des Kohlenstoffs an. Das schwächere Signal bei 180 eV ist den 2p-Elektronen des Schwefels zuzuordnen. Somit ist zunächst die Existenz einer kohlenstoff- und schwefelhaltigen Schicht auf der Goldoberfläche nachgewiesen.





Abb. 45: Übersichtsscan einer ESCA-Messung einer TNM1-Monoschicht

Die geringe Intensität des Schwefelsignals ist durch mehrere Faktoren hervorgerufen. So besitzt zunächst der Kohlenstoff einen größeren Ionisierungsquerschnitt als der Schwefel, was das Herausschlagen eines Elektrons aus dem Schwefelatom unwahrscheinlicher macht. Darüber hinaus enthält das **TNM1**-Molekül 22 C-Atome, aber nur einen Schwefel. Schließlich sollte sich der Schwefel direkt an der Goldoberfläche befinden, so dass die Photonen zunächst die darüber befindliche Schicht durchqueren müssen, hierbei aber auch Elektronen aus den Kohlenstoffen herausschlagen können, so dass nur relativ wenige Photonen den Schwefel erreichen können (Abb. 46). Weiterhin ist auch das Ausdringen aus der Schicht von einem, aus einem Schwefelatom herausgeschlagenen Elektron ohne Verlust an kinetischer Energie sehr viel unwahrscheinlicher als bei einem, aus einem darüber befindlichen Kohlenstoffatom herausgelösten Elektron.



Abb. 46: winkelabhängige Strecke bis zum Erreichen der S-Atome

Den geschilderten Zusammenhang kann man gezielt zur Aufnahme eines qualitativen Tiefenprofils einer **TNM1**-SAM ausnutzen. Verkippt man nämlich die Probe gegen den auftreffenden Strahl der Röntgenphotonen, so wird die in der Monoschicht bis zum Schwefel zurückzulegende Strecke immer größer. Nimmt also mit steigendem Neigungswinkel das Intensitätsverhältnis des Schwefel- und eines Kohlenstoffsignals immer mehr ab, so muss sich der Schwefel unterhalb der Kohlenstoffatome (und damit direkt an der Goldoberfläche) befinden. Die Ergebnisse der entsprechenden Messungen sind in Abb. 47 dargestellt.



Abb. 47: Drehwinkelabhängigkeit der Schwefel- und Kohlenstoff-Signalintensitäten

Der gefundene Zusammenhang von Intensitätsverhältnis und Drehwinkel beweist, dass sich die Schwefelatome direkt an der Goldoberfläche befinden.

3.9.: Strukturvorhersagen durch computergestützte Rechenmethoden

a.: Theoretische Grundlagen<sup>[97],[98]</sup>

Zur Berechnung von Molekülgeometrien minimaler Energie geht man in der Quantenmechanik von der Schrödinger-Gleichung aus:

$$HY(R,r) = E\Psi(R,r)$$
  
mit: H: Hamiltonoperator  
 $\Psi$ : Wellenfunktion  
E: Energie

Hierbei ist  $\Psi$  eine Funktion der Kernkoordinaten R und der Koordinaten r der Elektronen, der vollständige Hamilton-Operator eines Systems aus k Kernen und n Elektronen lautet:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{a}^{k} \frac{1}{M_{a}} \Delta_{a} - \frac{1}{2} \sum_{i}^{n} \Delta_{i} - \sum_{i}^{n} \sum_{a}^{k} \frac{Z_{a}}{r_{ai}} + \sum_{i < j}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a < b}^{k} \frac{Z_{a}Z_{b}}{R_{ab}}$$

$$\mathbf{X}_{a}: \text{ Ladung Kern a } M_{a}: \text{ Masse Kern a } \Delta: \text{ Laplace-Operator;}$$

$$\mathbf{X}_{a}: \text{ Laplace-Operator;}$$

$$\mathbf{X}_{a}: \text{ Laplace-Operator;}$$

$$\Delta = \frac{\partial^{2}}{\partial_{y^{2}}} + \frac{\partial^{2}}{\partial_{y^{2}}} + \frac{\partial^{2}}{\partial_{y^{2}}}$$

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem vollständigen Hamiltonoperator ist ein hoffnungslos komplexes Problem. Nach Born-Oppenheimer können jedoch aufgrund der sehr großen Massen- und Geschwindigkeitsunterschiede die Bewegungen der Atomkerne und der Elektronen näherungsweise als voneinander unabhängig angesehen werden<sup>[99]</sup>. Damit erhält man zwei voneinander unabhängige Schrödinger-Gleichungen. Die erste beschreibt die Bewegung der Elektronen, wobei die Kernpositionen lediglich als Parameter in die Rechnungen eingehen:

$$\mathbf{H}\mathbf{y}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{R})\mathbf{\psi}(\mathbf{r})$$

Die somit definierte Energie E(R), die nur von den Kernkoordinaten als Parameter abhängt, nennt man auch die Energiehyperfläche des Systems.

Die zweite Schrödinger-Gleichung beschreibt dann die Kernbewegungen auf dieser Hyperfläche e(R):

$$Hf(R) = E\phi(R)$$

Die direkte Lösung der rein elektronischen Schrödinger-Gleichung gelingt mit ab initio-Methoden. Allerdings sind diese aufgrund der immer noch sehr aufwendigen und komplexen Rechnungen auf einzelne Moleküle mit wenigen Atomen beschränkt. Durch geeignete Vernachlässigungen und Näherungen durch empirische Funktionen im elektronischen Wechselwirkungsintegralteil gelangt man zu den sog. semiempirischen Verfahren, mit denen deutlich größere Systeme mit erheblich mehr Atomen in erstaunlich guter Präzision berechnet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit findet das von Dewar und Mitarbeitern entwickelte AM1-Modell (Austin model) Verwendung<sup>[100],[101]</sup>. Hierbei werden u.a. Überlappungsdichten für Atomfunktionen an einem Zentrum durch empirische Parameter berücksichtigt. Weiterhin sind für verschiedene Atome diverse 2-Zentren-Wechselwirkungsintegrale parametrisiert. Ebenso wird die Abstoßung der Atomrümpfe berücksichtigt.

Von einem grundsätzlich verschiedenen Ansatz zur Berechnung von Molekülgeometrien geht die Molekularmechanik aus<sup>[102]</sup>. Hier nutzt man die Newton´sche Bewegungsgleichung

# $\mathbf{F} = \mathbf{ma}$

zur Beschreibung der Kernbewegungen auf der Hyperfläche.

Hierbei entspricht die Kraft F der Änderung der Potentialenergie V in Abhängigkeit der Änderung der Kernkoordinaten R:

$$\mathbf{F} = -\frac{dV}{dR}$$

Die zur Berechnung benötigte Beschleunigung a der Kerne entspricht physikalisch der zweiten Ableitung der Koordinatenänderung nach der Zeit t:

$$\mathbf{a} = \frac{d^2 R}{dt^2}$$

Somit erhält man:

$$-\frac{dV}{dR} = \mathbf{m}\frac{d^2R}{dt^2}$$

Die für die Lösung dieser Gleichung benötigte Energiehyperfläche E(R) nähert man nun empirisch durch ein Kraftfeld an. Im konkreten Fall wird das *consistant-valence forcefield* (CVFF) eingesetzt. Hierbei wird die potentielle Energie V angenähert nach<sup>[103]</sup>:

Abb. 48 zeigt schematisch die Bedeutung der einzelnen Terme<sup>[104]</sup>:



Abb. 48: schematische Darstellung der im CVFF-Kraftfeld berücksichtigten Wechselwirkungen

Für die molekularmechanische Geometrieoptimierung einer Struktur wird nun zunächst die Energie der Startgeometrie errechnet. Dann sucht das Computerprogramm (im vorliegenden Fall das Discover-Modul des MSI-InsightII-Programms) nach einem festgelegten Algorithmus nach einem Energieminimum, welches der Gleichgewichtsgeometrie entspricht. In den durchgeführten Rechnungen kamen sowohl der *steepest descents-* als auch der *conjugated gradients*-Algorithmus zum Einsatz:

Der *steepest descents*-Algorithmus ist für Systeme geeignet, die sich noch relativ weit entfernt von ihrer Gleichgewichtsgeometrie befinden. Die ermittelbare Endgeometrie ist jedoch noch recht ungenau, da die Hyperfläche in zueinander orthogonalen Gradienten nach dem Energieminimum abgesucht wird. Eine schematische Darstellung zeigt Abb. 49<sup>[105]</sup>. Hierbei entspricht der innerste Kreis dem Energieminimum des Beispielsystems.



Abb. 49: schematische Darstellung der Arbeitsweise des steepest descents-Algorithmus<sup>[105]</sup>

Folglich nutzt man den *steepest descents*-Algorithmus zur Voroptimierung einer Struktur, um dann einen zweiten Minimierungsschritt mit einem weiteren Algorithmus anzuschließen.

In Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu der conjugated gradients-Algorithmus eingesetzt:

Dieser liefert genauere Ergebnisse, benötigt aber aufgrund des ungleich aufwendigeren Rechenverfahrens eine näher am Gleichgewicht befindliche Startgeometrie. Bei diesem Verfahren wird nämlich die Richtung der nächsten Minimierung bei jedem Schritt der Richtung des größten Energiegewinns bei dem zuletzt durchgeführten Rechenschritt angepasst (Abb. 50)<sup>[106]</sup>.



Abb. 50: schematische Darstellung der Arbeitsweise des *conjugated gradients*-Algorithmus<sup>[106]</sup>

Auf die bisher beschriebene Weise wird jedoch insgesamt nur ein statisches Modell einer Struktur erhalten, bei dem die thermischen Bewegungen der Moleküle unberücksichtigt bleibt. Aus den durch die molekularmechanische Rechnung erhaltenen Kräften und den bekannten Atommassen kann nun jedoch auch nach der Newton'schen Bewegungsgleichung die Beschleunigung der Atome im Kraftfeld errechnet werden. Dies gestattet die Ermittlung der neuen Atompositionen in Zeitschritten in der Größenordnung von Femtosekunden ("Molekulardynamik"<sup>[107]</sup>). Viele solcher Iterationsschritte generieren einen Satz von Konformationen, der "*Trajektorie*" genannt wird. Hierbei stehen die Geschwindigkeiten der Atome in einem direkten Verhältnis zur vorgegebenen Temperatur. Somit gestattet eine höhere Temperatur die Überwindung von Energiebarrieren (die aus dem Auffinden lokaler Energieminima resultieren) bei der Suche nach der energetisch günstigsten Konformation (entsprechend dem absoluten Minimum). Diese Technik der Hoch-Temperatur-Simulation wird "*Annealing*" genannt und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

b. Wechselwirkungen der TNM1-Moleküle:

Das für die gesamte Monoschicht strukturbestimmenste Element der **TNM1**-Moleküle sind ohne Frage die verhältnismäßig großen Naphthalingruppen. Für sie gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, sich untereinander zu arrangieren:

1. Sie können aufgrund von  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen eine parallele Geometrie einnehmen (s. Abb. 51). Hierbei gibt es praktisch keinerlei sterische Hinderung zwischen den planaren Aromaten. Es kommt allerdings zu einer elektrostatischen Abstoßung der negativ geladenen  $\pi$ -Elektronenwolken.



Abb. 51: Schema der  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen zweier Naphthalin-Moleküle

2. Sie bilden eine Fischgrät- (engl. "*Herringbone"*) Struktur aus (s. Abb. 52). In diesem Fall kommt es zu anziehenden CH-π-Wechselwirkungen der positiv-polarisierten Wasserstoffatome am aromatischen Kern mit der negativen π-Elektronenwolke des zweiten Naphthalin-Moleküls. Insbesondere beim Vorhandensein großer, raumerfüllender Substituenten kann diese Struktur aber auch aus sterischen Gründen ungünstiger als die parallele Anordnung sein.



Abb. 52: Schema der CH-*π*-Wechselwirkungen zweier Naphthalin-Moleküle

Das Naphthalin selbst kristallisiert in der, für viele Aromaten charakteristischen Herringbone-Struktur<sup>[108]</sup>. Hierbei ergibt sich eine monokline Elementarzelle, deren Längsachsen parallel zur c-Achse liegen. Die Naphthalinmolekülebenen sind paarweise parallel und in zwei Richtungen gegeneinander geneigt.



Abb. 53: Monokline Elementarzelle des Naphthalin<sup>[108]</sup>

Für die Rechnungen soll also insgesamt von den beiden extremen Anordnungsmöglichkeiten von Aromaten ausgegangen werden, um so die energetisch günstigste Geometrie zu errechnen.

#### c.: Semiempirische AM1-Rechnungen

Für die semiempirischen Rechnungen wurde das MOPAC-Programm verwendet<sup>[109]</sup>. Aufgrund der relativ großen Anzahl von Atomen pro **TNM1**-Molekül können auch derzeit praktisch noch nicht mehr als insgesamt vier **TNM1**-Einzelmoleküle in einer akzeptablen Rechenzeit in einer AM1-Rechnung erfasst werden. Dies entspricht nach Cammillone et al. immerhin gerade einer Einheitszelle von Thiolmolekülen auf einer Goldoberfläche<sup>[61]</sup>, wobei die Wechselwirkungen zu den Molekülen benachbarter Einheitszellen aufgrund des damit verbundenen sehr viel größeren Rechenaufwands leider unberücksichtigt bleiben müssen.

Sowohl für die parallele als auch für die Fischgrät-Geometrie wurde in der MOPAC-Z-Matrix mit dem SYMMETRY-Befehl gearbeitet. Daher ergeben sich aus den Rechnungen im Falle der parallelen Geometrie vier identische und im Fall der Herringbone-Geometrie zwei Paare identischer Moleküle, was ebenfalls nicht den realen Verhältnissen entspricht. Dies war jedoch erforderlich, um einerseits die angestrebte Anordnung der Moleküle zu erzwingen. Andererseits wird so in beiden Fällen der fehlende Einfluss der eigentlich benachbarten Elementarzellen simuliert, da sonst die Moleküle voneinander wegklappen würden, was ja in der realen Monoschicht nicht möglich ist.

Insgesamt ist also als Ergebnis der AM1-Rechnung aufgrund der noch immer beschränkten Rechenkapazitäten keineswegs die korrekte Ermittlung der tatsächlich auf der Oberfläche vorliegenden Struktur zu erwarten. Dennoch kann sehr wohl eine eindeutige Tendenz erhalten werden.

Zur Simulation des hexagonalen Schwefel-Gitters wurden die Wasserstoffatome der Thiolgruppe an die Positionen der im Au(111)-Gitter besetzten Lücken gesetzt und die Schwefelatome senkrecht zur Oberfläche über der Bindungsstelle fixiert. Dies ist zum einen aufgrund der im AM1-Modell fehlenden Parameter für Gold erforderlich, übt jedoch auch andererseits nach Tao und Mitarbeitern keinen Einfluss auf die sich ergebende Geometrie aus<sup>[110]</sup>, da diese von der Naphthalin-Gruppe bestimmt wird und vom Substrat unabhängig ist.

Ergebnisse der AM1-Rechnungen:

I. Optimale Geometrie eines Einzel-TNM1-Moleküls

Abb. 54 zeigt das Ergebnis der AM1-Geometrieoptimierung eines, auf einer wie beschrieben simulierten Au(111)-Oberfläche fixierten TNM1-Moleküls. Der sich ergebende Winkel  $\alpha$  zwischen der Molekülachse und der Oberflächennormalen ist mit 49.0° recht groß, so dass sich rechnerisch eine verhältnismäßig geringe Schichtdicke von 16.0 Å ergibt.

Die Bildungswärme wird errechnet zu –29.8 kJ mol<sup>-1</sup>.



Abb. 54: Ergebnis der AM1-Geometrieoptimierung für ein einzelnes TNM1-Molekül, zur Verdeutlichung ist die Ebene der Goldoberfläche schematisch eingezeichnet

II. Parallele Anordnung der Naphthalingruppen:

Würden die vier **TNM1** in paralleler Anordnung die errechnete optimale Geometrie für ein Einzelmolekül beibehalten, so käme es aufgrund des, durch die S-Überstruktur vorgegebenen, nicht ausreichenden Raums zu einer gegenseitigen Durchdringung der Moleküle. Daher richten sich diese stark auf, was sich in einem Winkel  $\alpha$  zur Oberflächennormalen von jetzt nur noch 12.2° wiederspiegelt. Dadurch ergibt sich eine starke Erhöhung der Schichtdicke auf nunmehr 22.3 Å. Auch die Bildungswärme wird mit nun –23.0 kJ mol<sup>-1</sup> deutlich größer, da ja die günstigste Geometrie aufgegeben werden musste.

Weiterhin ergibt sich eine Gesamtwechselwirkung der vier Moleküle untereinander von +38.0 kJ, was einer starken Abstoßung entspricht, die sich durch die elektrostatische Wechselwirkung der negativ geladenen  $\pi$ -Elektronenwolken erklärt.



Abb. 55: Ergebnis der AM1-Rechnung für vier TNM1-Moleküle in paralleler Geometrie, zur Verdeutlichung der Struktur ohne Ketten-Wasserstoffatome gezeichnet

III. Herringbone-Struktur der Naphthalingruppen:

In der Fischgrät-Geometrie erhält man durch den SYMMETRY-Befehl zwei Paare gleicher Moleküle, die jeweils eine Bildungswärme von -22.3 bzw. -23.7 kJ mol<sup>-1</sup> besitzen. Die Gesamtwechselwirkung der vier Moleküle ist mit +14.0 kJ deutlich kleiner und somit energetisch erheblich günstiger als im Fall der parallelen Geometrie. Hier wird sogar für zwei Einzelmoleküle mit -1 kJ eine anziehende Wechselwirkung als Ergebnis der Rechnung erhalten. Dies lässt sich durch, nur bei der Herringbone-Struktur möglichen CH- $\pi$ -Wechselwirkungen erklären. Offensichtlich steht den Molekülen ausreichend Raum zur Verfügung, so dass sie sich ohne gegenseitige sterische Hinderung in dieser Struktur arrangieren können. Die theoretische Schichtdicke ergibt sich bei einem Winkel  $\alpha$  von 25.1° zu 21.2 Å.



Abb. 56: Ergebnis der AM1-Rechnung für vier **TNM1**-Moleküle in Herringbone-Geometrie, zur Verdeutlichung der Struktur ohne Ketten-Wasserstoffatome gezeichnet
#### d. Molekulardynamische Rechnungen

Bereits 1994 untersuchte die Gruppe um Tao die Strukturen von, durch Selbstorganisation auf einer Gold(111)-Oberfläche gebildeten Monoschicht von 6-Alkoxynaphth-2-yl-methanthiolen durch molekulardynamische Rechnungen<sup>[111]</sup>. Aufgrund der seinerzeit noch erheblich beschränkteren Rechenkapazitäten vereinfachten sie das Problem durch Vernachlässigung der Mercaptomethyl- und der Alkoxygruppe auf die Berechnung einfacher Naphthalinmoleküle. Hierbei fanden sie eine Fischgrät-Struktur der Naphthalin-Gruppen mit zwei identischen Molekülpaaren:



Abb. 57: Von Tao et al. untersuchte 6-Alkoxynaphth-2-yl-methanthiole (n = 15, 16)



Abb. 58: Von Tao et al. errechnete Ausrichtung von vier Naphthalinmolekülen

In der vorliegenden Arbeit wurden die aus den AM1-Rechnungen für beide möglichen Geometrien erhaltenen Ergebnisse als Startgeometrien für die molekulardynamischen Rechnungen verwandt. Hierbei wurde das Verfahren des "Annealing" eingesetzt, d.h. für die Systeme wurden im Verlauf der Rechnungen starke Temperaturerhöhungen angenommen, um das Erreichen der energetisch günstigsten Gleichgewichtsgeometrie zu erleichtern.

Den Rechnungen wurde die ursprünglich von Camillone et al. gefundene und mittlerweile mehrfach bestätigte c(4x2)-Struktur der Thiole auf der Au(111)-Oberfläche zugrunde gelegt (s. 3.1.), die vier Moleküle pro Einheitszelle enthält. Um den Rechenaufwand auf das erforderliche Mindestmaß zu begrenzen, wurde der "CUTOFF1" auf 8.5 Å und der "CUTOFF2" auf 10.0 Å gesetzt. Das bedeutet, dass die interatomaren Wechselwirkungen ab 8.5 Å stärker als normal abklingen und ab 10.0 Å auf Null gesetzt werden, d.h. Atome mit mehr als 10.0 Å Abstand werden als wechselwirkungsfrei angesehen. Da alle in der Rechnung durch das **CVFF-Kraftfeld** berücksichtigten Wechselwirkungen eine starke Abstandsabhängigkeit besitzen (Coulombwechselwirkungen beispielsweise nehmen mit R<sup>-2</sup> ab), ist dies sicherlich eine sehr brauchbare Näherung und daher der Wert von 8.5 Å völlig ausreichend. Zur Simulation der gesamten TNM1-Monoschicht wurden die sog. "Periodic Boundary Conditions" (PBC) eingesetzt. Hierbei berücksichtigt das Discover-Programm "Geistermoleküle". Diese befinden sich auf den, durch die Translation der Einheitszelle vorgegebenen Positionen und sind identisch mit den zu berechnenden Molekülen. Dabei werden gerade so viele Moleküle simuliert, dass für alle Atome der Einheitszelle alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden können, die aus Atomabständen kleiner CUTOFF2 (10 Å) resultieren (s. Abb.  $59^{[112]}$ ).



Abb. 59: PBC-Modus des Discover-Programms<sup>[112]</sup>

Somit werden in den molekulardynamischen Rechnungen auch die Wechselwirkungen zu benachbarten Elementarzellen berücksichtigt, was bei den AM1-Rechnungen aufgrund des zu großen Rechenaufwands nicht möglich ist.

#### I. Parallele Geometrie der TNM1-Monoschicht

Als Ergebnis der molekulardynamischen Rechnungen für **TNM1**-Moleküle in paralleler Geometrie in einer Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche ist festzustellen, dass das System im Verlauf der Rechnungen diese parallele Struktur aufgibt und sich durch Verkippen der Naphthalingruppen gegeneinander prinzipiell der Herringbone-Struktur annähert. Diese kann jedoch auch bei einer Annealing-Temperatur von 1200 K (die in der Realität ohne Frage zur Zersetzung der Moleküle führt) nicht erreicht werden. Dies ist, bedingt durch die Größe der Naphthalingruppen, bei dem, durch die Schwefel-Überstruktur festgelegten, für jedes **TNM1**-Molekül zur Verfügung stehendem Raum sterisch nicht möglich, da die Moleküle hierfür einander durchdringen müssten, wie bei der Zeichnung der Naphthalingruppen mehrerer Einheitszellen gut zu erkennen ist (s. Abb. 61).

Die als Ergebnis erhaltene Struktur weist einen Gesamt-Energiegehalt von 833.6 KJ bei theoretischen Schichtdicke von 23.1 Å auf.



Abb. 60: Ergebnis der molekulardynamischen Berechnung der TNM1-Einheitszelle in paralleler Startgeometrie



Abb. 61: Ergebnis der molekulardynamischen Rechnungen für eine **TNM1-SAM** in paralleler Geometrie Ein Umklappen in eine echte Herringbone-Anordnung ist aus Raumgründen nicht möglich

#### II. Herringbone-Struktur der TNM1-Monoschicht

Ausgehend von der AM1-Herringbone-Startgeometrie wird schon bei einer Annealing-Temperatur von 500 K die endgültige Struktur erreicht. Hierbei wird prinzipiell die Fischgrät-Geometrie beibehalten. Der Gesamtenergiegehalt ist mit 723.4 KJ deutlich kleiner als bei der, aus der parallelen Geometrie erhaltenen Struktur. Folglich sagen auch die molekulardynamischen Rechnungen in Übereinstimmung mit den durch AM1 gelieferten Tendenzen eindeutig eine Herringbone-Struktur der **TNM1**-SAM vorher.

Die Schichtdicke errechnet sich in diesem Fall zu 20.8 Å und entspricht somit dem ellipsometrisch gemessenen Wert von 20.7  $\pm 1$  Å.



Abb. 62: Ergebnis der molekulardynamischen Rechnung für vier **TNM1**-Moleküle ausgehend von der AM1optimierten Fischgrät-Struktur, zur Verdeutlichung ohne Ketten-Wasserstoffatome gezeichnet

Vergleicht man das erhaltene Ergebnis mit den Rechnungen von Tao et al., so erkennt man deutlich die Übereinstimmung in der vorhergesagten Struktur (Abb. 63). Aufgrund des Spacers zur Ankergruppe sind die **TNM1**-Moleküle insgesamt jedoch flexibler, so dass sich hier die Naphthalingruppen untereinander noch günstiger arrangieren können. Die Gruppe um Tao musste jedoch aus technischen Gründen die Parallelität der Naphthalin-Längsachsen erzwingen. So erhält man bei den vorliegenden Rechnungen vier unterscheidbare **TNM1** (was mit der u.a. von Camillone et al. beobachteten c(4x2)-Struktur übereinstimmt, die vier Moleküle pro Einheitszelle enthält), während der Arbeitskreis um Tao zwei Paare identischer Moleküle errechnet hat.



Abb. 63: Vergleich der Ergebnisse der molekulardynamischen Rechnungen in der Darstellung von Tao et al.: links die im Rahmen dieser Arbeit errechnete Struktur, rechts das Ergebnis der Gruppe um Tao

#### 3.10.: Raster-Tunnel-Mikroskopie

# a.: Theoretische Grundlagen<sup>[113],[114]</sup>

Die Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl. "<u>S</u>canning-<u>T</u>unneling-<u>M</u>icroscopy" STM) geht zurück auf die grundlegenden Arbeiten von G. Binnig und H. Rohrer bei IBM, die dafür 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden<sup>[115],[116],[117]</sup>.

Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abb. 64 dargestellt<sup>[114]</sup>.



Probenoberfläche

Abb. 64: Prinzip der Raster-Tunnel-Mikroskopie STM

Eine Metallspitze wird in eine geeignete Entfernung (nm-Bereich) zu einer leitfähigen Oberfläche gebracht, so dass beim Anlegen einer äußeren Spannung ein Tunnelstrom registriert wird. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit die Größe des Tunnelstroms sehr stark mit zunehmender Tunnelstrecke abnimmt, ist lediglich der, vom Atom mit dem geringsten Oberflächenabstand resultierende Strom von Belang. Somit besitzt man prinzipiell eine Messsonde in der Größe eines Atoms. Diese Sonde wird nun in einem Raster über die Oberfläche geführt, und zwar entweder so, dass die Höhe unverändert bleibt und der resultierende Tunnelstrom gemessen wird ("*constant height mode*"). Die andere Möglichkeit besteht darin, dass durch einen Regelkreis durch ständige Höhenkorrektur ein konstanter Tunnelstrom erreicht wird (*"constant current mode"*) und so eine Art Höhenprofil der Oberfläche erfasst wird.

Die Bewegungen der Spitze werden durch piezo-elektrische Kristalle bewirkt, die ein präzises Scannen im nm-Bereich ermöglichen. Abb. 65 verdeutlicht schematisch den Aufbau eines Raster-Tunnel-Mikroskops<sup>[114]</sup>.



Abb. 65: Schematischer Aufbau eines Raster-Tunnel-Mikroskops

b.: Ergebnis der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung der TNM1-SAM

Abb. 66 zeigt die als Ergebnis der molekulardynamischen Rechnungen erhaltene Struktur der **TNM1**-Monoschicht (s. 3.9.). Dargestellt sind hier 3x3 Elementarzellen, um einen Eindruck der sich auf der Oberfläche ergebenden, nach den Rechnungen zu erwartenden Schichtstruktur zu vermitteln.



Abb. 66: Molekulardynamisch errechnete Struktur von 3x3 Elementarzellen der TNM1-SAM.

Im Vergleich hierzu zeigt Abb. 67 auf der folgenden Seite eine STM-Aufnahme einer, mit einer **TNM1**-Monoschicht bedeckten Au(111)-Oberfläche. Dargestellt ist ein Ausschnitt der ungefähren Größe 6nm<sup>2</sup>, was grob den Abmessungen der Abb. 66 entspricht, wobei die Spitze in einem Abstand von ca. 2nm über die Oberfläche geführt wurde. Der sich ergebende und im Laufe der Messung konstant gehaltene Tunnelstrom (constant current mode) betrug 5 nA.



Abb. 67: STM-Aufnahme einer ca. 2nm (Höhe) \* 3nm (Breite) -Fläche einer **TNM1**-bedeckten Au(111)-Oberfläche. Zur Erleichterung der Strukturerkennung wurde das Muster schematisch angedeutet.

Deutlich erkennbar ist ein, auf der Herringbone-Struktur der **TNM1**-Moleküle beruhendes Muster mit jeweils um ca. 45° gegeneinander verkippten, ungefähr in Längsrichtung verlaufenden Linien. Diese Linien, die in ihrer Länge der erwarteten Breite einer Naphthalingruppe entsprechen, stellen eine Aufsicht auf eine Seite der sich oben in der Monoschicht befindenden Naphthalingruppen der Moleküle dar.

Damit konnte prinzipiell die errechnete Struktur bestätigt werden.

### 3.11.: Oberflächenfunktionalisierung mit Purpald<sup>[118]</sup>

#### a.: Purpald

Bereits 1970 berichteten Dickinson und Jacobsen über eine neue, spezifische und sehr empfindliche Nachweisreaktion für Aldehyde<sup>[119]</sup>. Diese beruht auf der Violettfärbung einer Aldehydlösung durch Zugabe von 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol **39**, das aufgrund dieser Eigenschaft den Handelsnamen "*Purpald*" erhielt.



Die beschriebene Violettfärbung beruht auf einem zweimaligen nukleophilen Angriff des Amin- und eines Hydrazin-Stickstoffatoms auf den Carbonyl-Kohlenstoff des Aldehyds, gefolgt von einer, nur beim Aldehydderivat möglichen Oxidation mit Luftsauerstoff. Diese ergibt einen intensiv farbigen aromatischen Heterobicyclus, der als Substituent eine Thiolgruppe enthält (Abb. 68).



Abb. 68: Mechanismus der Reaktion eines Aldehyds mit Purpald

#### b.: Oberflächen-Thiolmodifizierung

Das Vorhandensein dieser Thiolgruppe soll uns den Weg zu einer gezielten Modifizierung einer (Gold-)Elektrode eröffnen. Gelingt nämlich die Verknüpfung des Purpald mit einem, bereits auf einer Oberfläche fixierten Aldehyd, so stehen diese Thiolgruppen des Bicyclus für weitere Reaktionen (z.B. bei der gezielten Abscheidung von Goldclustern) zur Verfügung, da sie nicht zur Verankerung des Moleküls benötigt wurden. Dies wäre bei direktem Einsatz eines Dithiols praktisch nicht erreichbar, da es so spontan zu einer simultanen Reaktion beider Mercaptogruppen mit dem Substrat kommt. Da jedoch bei der beschriebenen Modifizierung mit dem Purpald **39** die Oberfläche bereits mit einer Monoschicht des Aldehyds bedeckt ist, kann es nicht mehr zu Chemisorptionsreaktionen der Purpald-Thiolgruppe kommen.

Die gewünschte Thiolmodifizierung wurde wie folgt erreicht:

• Zunächst wurden Moleküle mit einer, als Acetal geschützten Aldehydfunktionalität dargestellt<sup>[120]</sup>, die zusätzlich eine Thiolgruppe zur Fixierung auf einer Goldoberfläche besitzen.



Dies gelingt ausgehend von 3-Brom-propionaldehyd-diethylacetal **40** mit der bewährten Thiouronium-Reaktion in einer Ausbeute von 70 %.

- Aus diesem 2-[1,3]-Dioxolan-2-yl-ethan-1-thiol (C<sub>3</sub>-TA: <u>Thiol-A</u>cetal mit <u>3</u> <u>C</u>-Atomen in der Molekülkette) 42 wird dann durch Selbstorganisation eine Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche erzeugt.
- In dieser Monoschicht wird analog zu dem, von Duevel und Corn eingeführten Prinzip der Aldehyd durch Zugabe katalytischer Säuremengen entschützt und steht nun für eine Reaktion mit dem Purpald 39 zur Verfügung.

Abb. 69 zeigt zusammenfassend den gesamten beschriebenen Prozess der Oberflächen-Modifizierung mit Purpald:



Abb. 69: entwickeltes Verfahren zur Einführung einer freien Thiolgruppe durch Reaktion mit Purpald

Auf diese Weise bildet sich auf der Oberfläche eine Monoschicht von 6-(2-Mercaptoethyl)-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazin-3-thiol- ( $C_3$ -PT: <u>T</u>etrazin-Derivat des <u>P</u>urpald-Moleküls mit <u>3</u> <u>C</u>-Atomen) Molekülen, die jeweils eine freie, d.h. nicht zur Oberflächenfixierung benötigte Thiolgruppe tragen.

Diese so erreichte Thiol-Oberflächenmodifizierung kann in weiteren Arbeiten gezielt zur Abscheidung von kolloidalem Gold aus Lösung genutzt werden, da wie von Luedtke und Landmann gezeigt Thiolmoleküle kolloidale Goldpartikel passivieren<sup>[121]</sup>. Dies bietet potentiell eine Vielzahl weitere Möglichkeiten wie z.B. das Anfertigen monoatomarer Golddrähte.

Die elektrochemische Charakterisierung der erhaltenen Monoschicht und der Zwischenstufen ist Gegenstand der Diplomarbeit von N. Krings<sup>[92]</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die erfolgreich im Bereich der Oberflächenmodifizierung mit **TNM1**-Molekülen angewandten Molecular-Modeling-Methoden auf alle Teilschritte des Purpald-Oberflächenfunktionalisierungsprozesses angewandt werden. c. Strukturberechnung der C3-TA-Monoschicht

#### I.: Einzelmolekülgeometrie nach AM1

Ein nach AM1 berechnetes C<sub>3</sub>-TA-Molekül auf einer wie bereits beschrieben simulierten Au(111)-Oberfläche besitzt eine Bildungswärme von -407.3 kJ mol<sup>-1</sup>. Die Molekülachse bildet mit der Oberflächennormalen einen Winkel  $\alpha$  von 47.5 °, so dass sich eine theoretische Schichtdicke von 7.1 Å ergibt.



Abb. 70: semiempirisch berechnete Geometrie eines  $C_3$ -TA auf einer simulierten Au(111)-Oberfläche

#### II. Semiempirische Berechnung der Schichtstruktur

Aufgrund der, im Vergleich zum **TNM1** geringeren Atomanzahl pro **C<sub>3</sub>-TA**-Molekül ist hier auch die Berücksichtigung von Molekülen benachbarter Elementarzellen möglich. Zu diesem Zweck wurde eine Sphäre von, mit dem jeweiligen Molekül der betrachteten Elementarzelle symmetrieverknüpften Molekülen erzeugt. Hierbei zeigte sich, dass sich die Acetalmoleküle in einer Monoschicht im Vergleich zum Einzelmolekül aufrichten müssen. Dies führt zu einem Winkel von jetzt nur noch 23.4 ° und damit zu einer theoretischen Schichtdicke von nun 8.4 Å. Die vier Moleküle der Einheitszelle besitzen jeweils eine Bildungswärme von –396.8 kJ mol<sup>-1</sup>, -401.7 kJ mol<sup>-1</sup>, -399.4 kJ mol<sup>-1</sup> sowie –402.2 kJ mol<sup>-1</sup>. Zwischen den Molekülen gibt es insgesamt eine Wechselwirkung von –56.6 kJ.



Abb.71: mit AM1 berechnete Einheitszelle von C3-TA-Molekülen

#### III. Molekulardynamische Berechnung der Schichtstruktur

Bei der molekulardynamischen Berechnung der C<sub>3</sub>-TA-Monoschicht wurde eine Annealing-Temperatur von 1200 K simuliert. Aufgrund der relativ geringen Atomanzahl konnte ein CUTOFF1 von 18 Å und ein CUTOFF2 von 19 Å berücksichtigt werden.

Die Berechnungen liefern als Ergebnis die unten abgebildete Struktur der Einheitszelle mit einem Energiegehalt von –19.1 kJ und einem, ungefähr dem semiempirisch errechneten Wert von 8.4 Å entsprechenden Wert für die Schichtdicke von 8.3 Å bei einem Winkel  $\alpha$  zur Oberflächennormalen von 13.7°.



Abb. 72: molekulardynamisch berechnete Einheitszelle von C<sub>3</sub>-TA-Molekülen

d. Strukturberechnung der Aldehyd-Monoschicht

#### I.: Einzelmolekülgeometrie nach AM1

Der nach dem Entschützen des Acetals auf der Oberfläche erhaltene 3-Mercaptopropionaldehyd besitzt als Einzelmolekül eine Bildungswärme von -169.8 kJ mol<sup>-1</sup>. Mit einem Winkel  $\alpha$  zur Oberflächennormalen von 50.2 ° ergibt sich eine Schichtdicke von 5.7 Å.



Abb. 73: semiempirisch berechnete Geometrie eines 3-Mercapto-propionaldehyds auf einer Au(111)-Oberfläche

#### II. Semiempirische Berechnung der Schichtstruktur

Die Simulation einer, von einer Sphäre symmetrieverknüpfter Moleküle umgebener Elementarzelle ergab, dass sich die Moleküle bei nur geringfügiger Geometrieänderung praktisch wechselwirkungsfrei auf der betrachteten Oberfläche arrangieren können. So bleibt bei praktisch unverändertem  $\alpha$  von 51.2 ° die theoretische Schichtdicke mit 5.5 Å nahezu unverändert.



Abb. 74: semiempirisch berechnete Einheitszelle von 3-Mercapto-propionaldehyd-Molekülen

Aufgrund der nicht vorhandenen Wechselwirkung der Moleküle wurde in diesem Fall auf eine weitergehende, molekulardynamische Strukturberechnung verzichtet.

e. Strukturberechnung der Purpald-Monoschicht

#### I.: Einzelmolekülgeometrie nach AM1

Bei der Geometrieberechnung des nach der Umsetzung des Aldehyds mit dem Purpald-Reagens erhaltenen C<sub>3</sub>-PT-Moleküls mit der AM1-Routine des MOPAC-Programmes wurde eine Bildungswärme von +739.3 kJ mol<sup>-1</sup> erhalten. Die Längsachse des Moleküls steht in einem Winkel  $\alpha$  von 44.8 ° zur Oberflächennormalen, so dass sich eine theoretische Schichtdicke von 9.0 Å ergibt.



Abb. 75: AM1-berechnete Geometrie eines  $C_3$ -PT-Moleküls auf einer Au(111)-Oberfläche

II.: Semiempirsche Berechnungen der alternativen Schichtstrukturen

Bei der Strukturermittlung der Monoschicht wurden wiederum in Analogie zu der, bei der **TNM1**-Betrachtung bewährten Vorgehensweise die Alternativen der parallelen und der Herringbone-Geometrie zugrunde gelegt, die wiederum beide durch die Verwendung des SYMMETRY-Befehls erreicht wurden.

Hierbei ergaben sich folgende Ergebnisse:

#### α.: Parallele Geometrie:

Es kommt aus Raumgründen zu einer starken Aufrichtung der Moleküle, was zu einem Oberflächenwinkel  $\alpha$  von nur noch 9.6 ° und damit zu einer deutlichen Erhöhung der Schichtdicke auf nun 10.9 Å führt. Damit einher geht eine auf +750.9 kJ mol<sup>-1</sup> gestiegene Bildungswärme. Mit +75.3 kJ wird als Summe der Wechselwirkungen eine starke Abstoßung der Moleküle errechnet.



Abb. 76: mit AM1 berechnete Einheitszelle von C3-PT-Molekülen in einer parallelen Anordnung

β.: Herringbone-Geometrie:

In der, durch AM1 ermittelten Gleichgewichtsgeometrie von vier C<sub>3</sub>-PT-Molekülen in der Herringbone-Anordnung wurden bedingt durch den SYMMETRY-Befehl zwei Paare identischer Moleküle erhalten. Diese sind gekennzeichnet durch eine Winkel  $\alpha$  zur Oberflächennormalen von 45.0°, der bei einer Bildungswärme von +740.1 kJ mol<sup>-1</sup> zu einer theoretischen Schichtdicke von 9.0 Å führt bzw. durch ein  $\alpha$  von 5.9°, was mit einer Bildungswärme von +746.1 kJ mol<sup>-1</sup> einer theoretischen Schichtdicke von 10.6 Å entspricht.

Besonders bemerkenswert ist hierbei die sich ergebende Wechselwirkung von –33.0 kJ, was einer starken Stabilisierung gleichkommt. Somit ergeben bereits die AM1-Rechnungen für eine Monoschicht von eine starke Tendenz zur Herringbone-Geometrie.



Abb. 77: semiempirisch berechnete Einheitszelle von C3-PT-Molekülen in einer Herringbone-Struktur

II.: Molekulardynamische Berechnungen der alternativen Schichtstrukturen

Aufgrund der relativ geringen Atomanzahl konnte den Berechnungen ein CUTOFF1 von 18 Å und ein CUTOFF2 von 19 Å zugrunde gelegt werden.

α.: Parallele Geometrie:

Bei der molekulardynamischen Berechnung der Monoschicht in einer parallelen Anordnung wurde eine Annealing-Temperatur von 1200 K simuliert. Auch bei dieser sehr hohen Temperatur erfolgte kein Wechsel zur Herringbone-Struktur, da dieser aufgrund der, durch die Größe des Thiol-Substituenten verursachten starken sterischen Hinderung energetisch zu ungünstig ist.

Die errechnete Struktur besitzt einen Energiegehalt von 1904.8 kJ. Die Schichtdicke wird bei einem  $\alpha$  von 18.0 ° erhalten zu 11.3 Å.



Abb. 78: molekulardynamisch berechnete Einheitszelle von  $C_3$ -PT-Molekülen in einer parallelen Anordnung

Aufgrund des aus den ausführlich dargelegten Gründen eingesetzten SYMMETRY-Befehls werden als Ergebnis der AM1-Rechnungen vier identische  $C_3$ -PT-Moleküle erhalten. Es ist jedoch prinzipiell vorstellbar, dass sich die Aromaten der Moleküle in einer anderen, ebenfalls parallelen Struktur anordnen, die sich in der Ausrichtung der Bicyclen und der damit verknüpften Thiolgruppen unterscheiden. Um also durch die, bedingt durch den zu großen Rechenaufwand fehlenden Variationsmöglichkeiten in der semiempirischen Betrachtung keine, eventuell energetisch günstigere parallele Anordnung außer acht zu lassen, wurden verschiedene alternative Startgeometrien in den molekulardynamischen Strukturoptimierungen berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht schematisch dargestellt. Hierbei symbolisieren die Linien schematisch die Aufsicht auf das planare, aromatische System, der Kreis steht für die Stellung der Thiolgruppe:

Strukturschema	Winkel $\alpha$	Theoretische Schichtdicke	Energiegehalt
Ergebnis der AM1- Rechnung (räumliche Darst. s. Abb. 73)	18.0°	11.3 Å	1904.8 kJ
Verdrehung einer aromatischen Gruppe um 180°	11.1°	11.3 Å	1844.7 kJ
Verdrehung von zwei aromatischen Gruppen um 180°	12.0°	11.1 Å	1774.7 kJ
Verdrehung von drei aromatischen Gruppen um 180°	13.5°	11.2 Å	1794.4 kJ

#### b.: Herringbone-Geometrie

Die Betrachtung der  $C_3$ -**PT**-Monoschicht in Herringbone-Geometrie erfolgte ebenfalls bei einer molekulardynamischen Annealing-Temperatur von 1200 K, wobei der Strukturtyp erhalten bleibt.

Auch hierbei wurde die Ausrichtung der Thiolgruppen variiert, wobei in keinem Fall eine energetisch günstigere Struktur als die, ausgehend von der semiempirisch ermittelten Startgeometrie gefunden wurde. Die erhaltenen Werte für Energiegehalt, Oberflächenwinkel und Schichtdicke waren einander sehr ähnlich, so dass auf die Angabe aller Werte verzichtet werden kann.

Bei einem, verglichen mit der günstigsten parallelen Anordnung um über 100 kJ günstigeren Energiegehalt von nun nur noch 1673.4 kJ wird unter einem  $\alpha$  von 18.1 ° mit 11.3 Å eine den Ergebnissen der Berechnung der parallelen Geometrien sehr ähnliche Schichtdicke als Ergebnis erhalten.



Abb. 79: Einheitszelle von C<sub>3</sub>-PT-Molekülen in einer molekulardynamisch errechneten Herringbone-Geometrie

Damit wird als Ergebnis der Strukturermittlung der  $C_3$ -PT-Monoschicht insgesamt eindeutig wiederum eine Herringbone-Anordnung vorhergesagt, wobei keine Aussage über die Anordnung der Thiolgruppen möglich ist.

Diese vorhergesagte Herringbone-Anordnung wurde zwischenzeitlich durch Krings im Rahmen seiner Diplomarbeit bestätigt<sup>[92]</sup>.

Betrachtet man abschließend die Ergebnisse der rechnerischen Untersuchungen, so steht offensichtlich auch in der Herringbone-Anordnung dem recht großen Thiol-Substituenten genügend Raum zur Verfügung, so dass es nicht zu einer sterischen Hinderung kommt. Hierzu trägt sicherlich auch das Fehlen sämtlicher aromatischer Wasserstoffatome bei, das seinerseits zu einer Verringerung des Raumbedarfs des Aromaten führt.

Die Abwesenheit dieser  $\delta$ -positiven aromatischen Wasserstoffe bewirkt jedoch auch das Fehlen der energetisch so günstigen CH- $\pi$ -Wechselwirkungen. An deren Stelle tritt jedoch nun die energetisch noch günstigere elektrostatische Wechselwirkung des  $\delta$ -positiven Thiol-Schwefelatoms mit den negativen aromatischen  $\pi$ -Elektronenwolken der Heterobicyclen.



Abb.: 80: schematische Darstellung der, die Herringbone-Struktur begünstigende S-π-Wechselwirkung

Diese recht große positive Partialladung des Schwefelatoms erklärt sich durch seine starken Donor-Eigenschaften und die Verknüpfung mit dem Stickstoff-Heteroaromaten.

## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige neuartige Thiolmoleküle mit konjugiertem  $\pi$ -System synthetisiert (s. 3.5.). Je nach Vorhandensein einer 9,10-Anthrachinon- oder einer Naphthalin-Endgruppe lassen sie sich einteilen in den TAMm- bzw. TNMm-Typ. Schematisch sind dies also folgende Moleküle:

Dargestellte Moleküle des TAMm-Typs (m,n)=(1,10); (2,9); (3,7) :



Dargestellte Moleküle des TNMm-Typs (m,n)=(1,10); (2,9); (3,7) :



Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die hergestellten Verbindungen und ihre, in Chloroform gemessene, bathochromste Absorptionsbande mit Angabe des jeweiligen Extinktionskoeffizienten:

m = n =	$\lambda_{max}$ [nm] (log $\varepsilon$ ) (in CHCl <sub>3</sub> ) =		
	TAMm	TNMm	
1	10	374 (3.54)	299 (4.12)
2	9	407 (3.74)	324 (4.42)
3	7	422 (3.55)	354 (4.28)

Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen konnte für alle der dargestellten Zielverbindungen des TAMm- und des TNMm-Typs eine (Mono-)Schichtbildung durch Selbstorganisation nachgewiesen werden, da alle Verbindungen in halbmolarer Kalilauge im untersuchten Potentialbereich eine starke Inhibierung der Goldsubstrat-Redoxprozesse aufwiesen (ausführliche Ergebnisse s. 3.6.). Die folgende Abbildung 81 gibt eine Zusammenstellung der Einzelmessungen:



Abb. 81: Nachweis der Schichtbildung durch cyclovoltammetrische Messung des Inhibierungsvermögens

Insbesondere die aus **TNM1**-Molekülen selbstorganisierte Monoschicht zeigte ein hervorragendes Inhibierungsvermögen, die zu einer intensiveren Untersuchung dieser Verbindung Anlass gab.

Weiterhin konnte durch cyclovoltammetrische Untersuchungen gezeigt werden, dass die dargestellten Moleküle mit zunehmender Anzahl enthaltener konjugierter Doppelbindungen und somit abnehmendem Abstand des  $\pi$ -Systems von der Goldoberfläche eine steigende elektrische Leitfähigkeit besitzen (Abb. 82).



Abb. 82: Messung der molekularen Leitfähigkeiten durch cyclovoltammetrische Untersuchungen in alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung

Die Inhibierung der, bei der unbedeckten Goldelektrode im untersuchten Potentialbereich einsetzenden Sauerstoffentwicklung spricht eindeutig für einen Ladungstransport über die Moleküle und gegen eine Defektleitung.

Eine eingehendere Untersuchung der entdeckten Zusammenhänge bleibt späteren Arbeiten vorbehalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund der beobachteten interessanten Eigenschaften zunächst eine intensive Untersuchung der **TNM1**-Monoschicht durchgeführt.

So konnte für das **TNM1** die Ausbildung einer, über das Schwefelatom gebundenen Monoschicht durch ESCA-Messungen nachgewiesen werden (s. 3.8.).

Die Schichtdicke dieser **TNM1**-SAM wurde ellipsometrisch gemessen zu  $2.07 \pm 0.1$  nm (3.7.).

Semiempirische und molekulardynamische Rechnungen lieferten als Ergebnis die gemessene Schichtdicke, die im einzelnen erhaltenen Schichtdicken sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Schichtdicken einer TNM1-Monoschicht nach					
allinsomatrischa	Molekulardynamik		AM1		
- Messung	Herringbone- Geometrie	Parallele Geometrie	Herringbone- Geometrie	Parallele Geometrie	
$20.7 \pm 1 \text{ \AA}$	20.8 Å	23.1 Å	21.2 Å	22.3 Å	

Darüber hinaus konnte die Struktur der **TNM1**-Monoschicht durch die erwähnten computergestützten Rechnungen ermittelt werden (3.9.):



Abb. 62 (S. 69): Molekulardynamisch errechnete Struktur der TNM1-Einheitszelle

Das Vorliegen der errechneten Herringbone-Struktur wurde durch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen bestätigt (3.10.). Hierbei konnte ein, auf der Anordnung der Naphthalingruppen der **TNM1**-Moleküle beruhendes Muster sichtbar gemacht werden:



Abb. 67 (S. 74): STM-Aufnahme einer ca. 2nm \* 3nm-Fläche einer TNM1-bedeckten Au(111)-Oberfläche

Im Bereich der gezielten Oberflächenfunktionalisierung gelang die Synthese der als Acetal geschützten Mercapto-Aldehydmoleküle  $C_3$ -TA, die ebenfalls auf der Au(111)-Oberfläche Monoschichten ausbilden (3.11.). Es wurde ein Verfahren zum Entschützen des Aldehyds auf der Oberfläche entwickelt.

Nach der weiteren Umsetzung mit dem *Purpald*-Reagens wurde so die Einführung einer zweiten, nicht zur Oberflächenfixierung benötigten und somit freien Thiolgruppe pro Molekül erreicht, was insgesamt vielfältige weitere Möglichkeiten bietet:



Abb. 69 (S. 77):entwickeltes Verfahren zur Einführung einer freien Thiolgruppe

Auch die Schichtdicken und Strukturen der im Laufe des Verfahrens erhaltenen Monoschichten konnten durch semiempirische und molekulardynamische Berechnungen vorhergesagt werden. So wurde für die, aus **C3-PT**-Molekülen aufgebaute Monoschicht letztlich eine Herringbone-Struktur mit einer Schichtdicke von 11.3 Å als energetisch günstigste Anordnung ermittelt:



Abb. 79 (S. 87): Einheitszelle von C3-PT-Molekülen in Herringbone-Geometrie

Diese konnte zwischenzeitlich durch die Arbeiten von N. Krings verifiziert werden<sup>[92]</sup>.

# 5. Experimentalteil

# 5.1. Allgemeines

Folgende Geräte und Hilfsmittel sind zur Reaktionskontrolle und Charakterisierung der Produkte verwendet worden:

300 MHz Varian VXR 300 500 MHz Brooker AM 500
Perkin Elmer 1420
Zeiss DMR 21 M 4 Q III
Merck DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F <sub>245</sub>
Merck Kieselgel 60, Korngröße 0.040 – 0.063 mm
Reichert Thermovar, Büchi 510
Finigan 8200
Direkteinlaß, Vakuum $2 * 10^{-5}$ mbar
Quellentemperatur ca. 40 °C ("kalte Quelle")
Beschleunigungsspannung 3000 kV
Institut für Pharmazeutische Chemie der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Sentech Instruments
MAI (Multiple Angle of Incidence)
Spectroscopic Ellipsometer SE800,
350 nm $<\!\lambda\!<\!850$ nm, Vorschub 0.6 nm
Spotgröße 150 µm x 150 µm

VG ESCALAB 200x mit	
Kugelsektoranalysator VG Scientific Mark II,	
Twin-Anode 300W (Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung: 1486.6eV)	
Sun Enterprises 4500 mit	
Betriebssystem Solaris 7	
SGI Origin 2000 mit	
Discover 95.0-Modul des Biosym / MSI-InsightII-	
Programmpakets	
Digital Imaging Nanoscope E mit	
Medium Range Scanner, Scanbereich 10 µm,	
Spitze: in fünfmolarer Kalilauge bei 10 V geätzter	
Wolframdraht, Durchmesser 0.25 mm	

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei folgenden Damen und Herren ganz herzlich bedanken:

Herrn Dipl.-Chem. N. Krings für die sehr angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit im Rahmen der Kooperation unserer Institute

Frau M. Beuer, Herrn P. Behm und dem "500er-Team" für die Aufnahme der NMR-Spektren

Frau I. Menzel für die Aufnahme der IR- und UV/VIS-Spektren

Herrn Dr. P. Tommes und Herrn R. Bürgel für die Aufnahme der Massenspektren

Herrn Dr. H. Bloeß für die Durchführung der ellipsometrischen Messungen

Dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für die Durchführung der Elementaranalysen

Herrn E. Schönstein für seine überaus wertvolle technische Unterstützung

Herrn Dr. S. Beutner für manchen Rat und manche Anregung

Herrn Dr. B. Mayer für seine Hilfe und ständige Diskussionsbereitschaft in allen Fragen betreffend Rechenmethoden und der von ihnen gelieferten Ergebnisse

Herrn Dr. K. Schaper für interessante Diskussionen über diverse chemischen Fragestellungen

Herrn Dipl.-Chem. S. Globisch für anregende Schachpartien und diverse sonstige außerchemische Aktivitäten

Herrn Dipl.-Chem. S. Herweg für die angenehme Zeit im gemeinsamen Labor

Schließlich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf die alle zu erwähnen der gegebene Rahmen leider nicht ausreicht.
### 5.2.: Vorbemerkungen

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung der Moleküle des TAMm- sowie des TNMm-Typs. Die Charakterisierung der zur Erreichung der Syntheseziele hergestellten Zwischenprodukte wurde soweit betrieben, wie es für die Darstellung der Zielverbindungen sinnvoll und vertretbar erschien.

So wurde auf eine Charakterisierung der, nach den PCC-Oxidationen erhaltenen Aldehyde in Anbetracht der zu erwartenden Empfindlichkeit der Verbindungen verzichtet, da es sich einerseits bei allen betroffenen Produkten um bereits literaturbekannte Verbindungen handelt. Andererseits werden die Ausbeuten dieser Oxidationen durchweg in der Literatur als hervorragend beschrieben, so dass von sehr guten Umsetzungen ausgegangen werden konnte. Diese Vorgehensweise erschien weiterhin sinnvoll, da sowohl eventuell nicht umgesetztes Edukt als auch alle, möglicherweise zu erwartenden Nebenprodukte bei den folgenden Wittig-Reaktionen keinerlei störenden Einfluss ausüben.

Weiterhin wurde hinsichtlich der erforderlichen all-trans-Isomerisierung der Zielmoleküle auf jegliche Isomerisierung von Zwischenprodukten bewusst verzichtet, um nicht diese teilweise recht empfindlichen und für weitere Umsetzungen dringend benötigten Verbindungen zu zerstören. Die vorliegenden cis / trans-Gemische wurden jedoch soweit es sinnvoll war charakterisiert. Auf die Angabe eines Schmelzpunktes wurde in der Regel verzichtet, da dieser im allgemeinen sehr stark vom Isomerenverhältnis abhängt. Dieses wird hingegen, wo immer es bestimmbar war, angegeben. Aus dem genannten Grund wird auch auf die Angabe eines Absorptionsmaximums für Isomerengemische verzichtet.

### 5.3.: Synthesen der TAMm-Typ-Moleküle

#### Versuch 1

#### AB0



2-Brommethyl-9,10-anthrachinon 2

180.0 g (0.81 mol) 2-Methyl-9,10-anthrachinon **1** werden in 1000 ml Chlorbenzol gelöst und 100 g feingemörsertes Glaspulver hinzu gegeben. Die Mischung wird zum Rückfluss erhitzt und unter permanenter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und gelegentlicher Zugabe von jeweils einer Spatelspitze  $\alpha, \alpha'$ -Azo-isobutyronitril AIBN als Radikalstarter werden 392.5 g (2.46 mol) Brom tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch für weitere 20 Stunden unter Bestrahlung zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert. Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus Eisessig mit zwischenzeitlichem Abfiltrieren des Glaspulvers erhalten.

Summenformel:	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>2</sub> (Molmasse 301.139 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	92.7 g (38 %)
Schmelzpunkt:	196.4°C (Lit. [80]: 199 - 201°C (Zers.))
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.66$

# <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 4.59 (s, 2H, 11); 7.81 (m, 3H, 3, 6, 7); 8.30 (m, 4H, 1, 4, 5, 8)

# <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 31.5 (11); 127.3, 127.3, 127.5, 128.1 (1, 4, 5, 8); 133.1, 133.4, 133.4, 133.8 (4a, 8a, 9a, 10a); 134.2, 134.3, 134.5 (3, 6, 7); 144.2 (2); 182.5, 182.7 (9, 10) Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]: 302 (9) [M+H]; 300 (8) [M-H]; 221 (100) [M-Br]

## IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 3059 (w, =C-H-Valenz); 2867, 2785 (m, CH<sub>2</sub>-Valenz); 1673 (s, C=O-Valenz); 1592 (m, aromatische Ringschwingung); 1438 (m, -C-H-Deformation); 515 (m, C-Br-)

### Versuch 2

**AP0** 9,10-Anthrachinon-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) **3** 



6.0 g (20 mmol) 2-Brommethyl-9,10-anthrachinon **2** werden in 100 ml trockenem Toluol gelöst und 5.5 g (21 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Nach vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss unter Feuchtigkeitsausschluss wird der gebildete gelbliche Feststoff abfiltriert und das Produkt durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Einbringen in einen Überschuss kalten Diethylethers, durch Heißextraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Summenformel:	$C_{33}H_{24}BrO_2P$ (Molmasse 563.431 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	10.0 g (89 %) (Lit. <sup>[82]</sup> : 87 %)
Schmelzpunkt:	>250 °C (Lit. [82]: 320 °C (Zers.))

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 5.89 (d, 2H, 11, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 15.7 Hz); 7.62 – 7.69 (m, 6H, b); 7.71 – 7.76 (m, 3H, d); 7.77 – 7.86 (m, 9H, 3, 6, 7, c); 7.88 – 8.12 (m, 4H, 1, 4, 5, 8)

δ [ppm] (Zuordnung) = 30.9 (11, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 187.7 Hz); 117.8 (a, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 86 Hz); 127.4, 127.8, 127.8 (1, 4, 5, 8); 128.7 (b); 129.9 (b); 133.1, 133.1, 133.4, 133.4 (4a, 8a, 9a, 10a); 134.6 (c); 134.8, 135.0, 135.2 (3, 6, 7); 182.3, 182.6 (9, 10)

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] = 25.1 (s)

IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 3000 (w, =C-H-Valenz); 1673 (s, C=O-Valenz); 1593 (m, C=C-Valenz); 1438 (m, P-Ph-Valenz); 747 (w, -C-H-Deformation, fünf benachbarte H an Ph); 691 (w, =C-H-Deformation)

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

482 (2) [M-Br]; 262 (93) [PPh<sub>3</sub>]; 221 (41) [M-PPh<sub>3</sub>Br]; 183 (100) [PPh<sub>2</sub>]

### Versuch 3

11-Brom-undecanal 5



Zu einer Suspension aus 17.8 g (83 mmol) Pyridiniumchlorochromat PCC in 85 ml absolutem Dichlormethan wird eine Lösung von 13.8 g (55 mmol) 11-Brom-1-undecanol **4** in 70 ml absolutem Dichlormethan innerhalb von zwei Stunden hinzu getropft. Man lässt noch weitere zwei Stunden rühren und dekantiert vom entstandenen Feststoff ab, den man mit Diethylether wäscht. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man dreimal mit jeweils 25 ml Natronlauge (5 %), Bromwasserstoffsäure (5 %), Natriumhydrogencarbonat- (5 %) und gesättigter Natriumbromidlösung. Die nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat erhaltenen Lösung wird aufgrund der Empfindlichkeit des Produkts ohne weitere Reinigung in der folgenden Wittig-Reaktion eingesetzt.



28.2 g (50 mmol) AP0 **3** werden in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 3.2 g (50 mmol) *n*-Butyllithium (21.5 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt die, nach **Versuch 3** hergestellte Lösung des 11-Brom-undecanals **5** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Summenformel:	$C_{26}H_{29}BrO_2$ (Molmasse 453.420 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	17.7 g (78 %)
Isomerenverhältnis:	cis / trans: 1:2
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{\max} (\log \varepsilon) = 369.6 \text{ nm} (3.54)$
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.94$

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.24 - 1.45 \text{ (m, 12H, 15 - 20); } 1.47 - 1.54 \text{ (m, 2H, 14);} \\ &1.78 - 1.90 \text{ (t v t, 2H, 19, }^{3}J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz, }^{3}J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}); \\ &2.28 \text{ (d v t, 2H, 13t, }^{3}J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz, }^{3}J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}); \\ &2.39 \text{ (d v t, 2H, 13c, }^{3}J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz, }^{3}J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}); \\ &3.41 \text{ (t, 2H, 22t, }^{3}J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}); \\ &5.86 - 5.95 \text{ (m, 2H, 11c + 12c)}; \\ &6.47 - 6.61 \text{ (m, 2H, 11t + 12t)}; \\ &7.67 \text{ (d v d, 1H, 3c, }^{3}J_{\text{HH}\#4} = 8.2 \text{ Hz, }^{4}J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}); \\ &7.71 \text{ (d v d, 1H, 3t, }^{3}J_{\text{HH}\#4} = 8.2 \text{ Hz, }^{4}J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}); \\ &7.76 - 7.83 \text{ (m, 2H, 6 + 7)}; \\ &8.19 - 8.25 \text{ (m, 2H, 1 + 4)}; \\ &8.27 - 8.33 \text{ (m, 2H, 5 + 8)} \end{split}$$

 $\delta$  [ppm] (Zuordnung) = 28.2, 28.8, 28.9, 29.4, 29.4, 29.7 (15 – 19, 21); 29.7 (14); 32.8, 32.8 (13c, 19); 33.2 (13t); 34.1 (22); 124.2 (1); 127.1, 127.2 (5 + 8); 127.8 (4); 131.1 (3); 133.9, 134.1 (6 + 7); 128.5, 136.4 (11t + 12t); 127.4, 137.2 (11c, 12c); 133.6, 133.7, 134.0, 134.1 (4a, 8a, 9a, 10a); 143.9 (2); 182.7, 183.4 (9, 10)

#### Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

454 (6) [M+H]; 452 (6) [M-H]; 247 (19) [Spaltung 13-14]; 234 (33) [Spaltung 12-13]

### IR (KBr):

 $\widetilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke) = 2925 (s); 2853 (s); 1731 (w); 1674 (s); 1593 (s)

### Versuch 5

## TAM1



10.0 g (22 mmol) BAM1 6 und 1.9 g (25 mmol) Thioharnstoff werden in 100 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 300 ml Natronlauge (6 mol l<sup>-1</sup>) zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Eluat gereinigt.

Summenformel:	$C_{26}H_{30}O_2S \text{ (Molmasse 406.590 g mol^{-1})}$
Ausbeute:	2.8 g (31 %)
Schmelzpunkt:	163.3°C
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{\text{max}} (\log \varepsilon) = 374.4 \text{ nm} (3.54)$
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.92$

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.22-1.36\text{m}, 13, 15-20+\text{SH}\text{)}; 1.46 \text{ (m, 2H, 14)}; 1.70 \text{ (t v t, 2H, 21)}; \\ &2.24 \text{ (d v t, 2H, 13, }^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}, \,^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}\text{)}; 2.66 \text{ (t, 2H, 22, }^{3}\text{J}_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}\text{)}; \\ &6.40-6.55 \text{ (m, 2H, 11+12)}; 7.62 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}\text{J}_{\text{HH\#4}} = 8.2 \text{ Hz}, \,^{4}\text{J}_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}\text{)}; \\ &7.70-7.99 \text{ (m, 2H, 6+7)}; 8.11 \text{ (s, 1H, 1)}; 8.13 \text{ (d, 1H, 4; }^{3}\text{J}_{\text{HH\#4}} = 5.0 \text{ Hz}\text{)}; \\ &8.17-8.25 \text{ (m, 2H, 5+8)} \end{split}$$

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.9, 29.1, 29.2, 29.2, 29.4, 29.5 (15 – 19, 21); 29.2 (14); 33.2 (13); 39.1 (22); 124.2 (1); 127.0, 127.0 (5 + 8); 127.3 (4); 128.4 (12); 131.0 (3); 133.7, 133.9 (6 + 7); 133.8, 133.8, 133.9, 133.9 (4a, 8a, 9a, 10a); 136.2 (11); 143.79 (2); 182.4, 183.0 (9, 10)

IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 3447 (w); 2922, 2850 (m, -CH<sub>2</sub>-Valenz); 2320 (w, -SH-Valenz); 1674 (s); 1590 (m)

0/ C 0/ II

Elementaranalyse:

	70 U	70 П
berechnet:	76.81	7.44
gefunden:	75.28	7.48

### AC1



2-(3-Chlor-prop-1-en-1-yl)-9,10-anthrachinon 9

7.9 g (14 mmol) **AP0 3** werden in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.9 g (14 mmol) *n*-Butyllithium (6.0 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt 2.4 g (14 mmol) einer 45 %<sub>igen</sub>, wässrigen Lösung von Chloracetaldehyd **8** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Summenformel:	$C_{17}H_{11}ClO_2~(Molmasse~282.726~g~mol^{-1})$
Ausbeute:	3.3 g (83 %)
Schmelzpunkt:	cis / trans = 40 / 60
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{max} [nm] (\log \epsilon) = 336.0 (3.76)$
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.49$

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &4.16 \text{ (d, 2H, 13cis, }^{3}J_{HH\#12} = 8.6 \text{ Hz}); 4.28 \text{ (d, 2H, 13trans, }^{3}J_{HH\#12} = 8.1 \text{ Hz}); \\ &6.12 \text{ (d v t, 1H, 12trans, }^{3}J_{HH\#11} = 11.5 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH\#13} = 7.9 \text{ Hz}); \\ &6.20 \text{ (d v t, 1H, 12cis, }^{3}J_{HH\#11} = 11.4 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH\#13} = 8.6 \text{ Hz}); 6.55 - 6.77 \text{ (m, 1H, 11)}; \\ &7.72 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.4 \text{ Hz}, \,^{4}J_{HH\#1} = 1.8 \text{ Hz}); 7.74 - 7.88 \text{ (m, 2H, 6 + 7)}; \\ &8.18 \text{ (d, 1H, 1, }^{4}J_{HH\#3} = 1.8 \text{ Hz}); 8.26 - 8.34 \text{ (m, 3H, 4, 5, 8)} \end{split}$$

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 27.4 (13cis); 40.0 (13trans); 125.2 (1); 127.3, 127.7, 127.9 (4, 5, 8); 129.3 (11cis); 130.1, 130.2 (12cis + 12trans); 131.5 (11trans); 131.8 (3); 133.5, 133.6, 133.9, 134.0 (4a, 8a, 9a, 10a); 134.2, 134.3 (6 + 7); 141.6 (2); 182.6, 182.9 (9, 10) Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]: 282 (7) [M]; 247 (38) [M-Cl]; 222 (26) [Spaltung 11-12]; 75 (86) [Spaltung 2-11]

## Versuch 7



3.0 g (11 mmol) **AC1 9** werden in 40 ml Benzol gelöst und 3.2 g (12 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Nach vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss lässt wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Einbringen in einen Überschuss kalten Diethylethers, durch Heißextraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Summenformel:	$C_{35}H_{26}ClO_2P$ (Molmasse 545.018 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	3.2 g (56 %)
Schmelzpunkt:	178.1°C

 $\delta$  [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =

5.31 (d v d, 2H, 13,  ${}^{2}J_{HP}$  = 15.8 Hz,  ${}^{3}J_{HH\#12}$  = 7.6 Hz);

6.25 (d v d v t, 1H, 12,  ${}^{3}J_{HH\#11} = 15.8$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#13} = 7.6$  Hz,  ${}^{3}J_{HP} = 5.8$  Hz);

7.02 (d v d, 1H, 11,  ${}^{3}J_{HH\#12} = 15.8$  Hz,  ${}^{4}J_{HP} = 5.5$  Hz);

7.46 (d v d, 1H, 3,  ${}^{3}J_{HH\#4} = 8.0$  Hz,  ${}^{4}J_{HH\#1} = 1.4$  Hz); 7.48 – 7.58 (m, 2H, 6 + 7);

7.58 - 7.66 (m, 6H, b); 7.72 (d, 3H, d,  ${}^{3}J_{HH\#c} = 7.6$  Hz); 7.83 (s, 1H, 1);

7.88 (d v d, 6H, c,  ${}^{3}J_{HH#d} = 7.6$  Hz,  ${}^{3}J_{HH#b} = 7.3$  Hz); 7.99 (d, 1H, 4,  ${}^{3}J_{HH#3} = 8.0$  Hz); 8.04 – 8.10 (m, 2H, 5 + 8)



Abb. : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von AP1

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] (Zuordnung) =

28.4 (13,  ${}^{1}J_{CP} = 47.8 \text{ Hz}$ ); 118.2 (a,  ${}^{1}J_{CP} = 85.4 \text{ Hz}$ ); 119.3 (11); 124.3 (12); 124.5 (1); 127.2, 127.9 (5 + 8); 128.4 (4); 130.4, 130.5 (b); 132.4 (d); 133.4 (3); 133.5, 134.1, 134.2, 134.3 (4a, 8a, 9a, 10a); 134.3, 134.5 (6 + 7); 135.1 (c); 138.6 (2);

182.3, 182.9 (9, 10)

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] = 25.1

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]: 509 (39) [M-Cl]; 305 (19) [Spaltung 2-11]; 262 (33) [PPh<sub>3</sub>]; 248 (9) [M-PPh<sub>3</sub>Cl]; 183 (29) [PPh<sub>2</sub>]

IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 3000 (w); 2361 (w); 1673 (s, C=O-Valenz); 1593 (m, C=C-Valenz); 1438 (m, P-Ph-Valenz); 1295; 747 (w, -C-H-Deformation (5 H an Ph); 691 (w, =C-H-Deformation)

## Versuch 8

10-Brom-decan-1-ol 12

 $HO \xrightarrow{1}{2} \xrightarrow{3}{4} \xrightarrow{5}{6} \xrightarrow{7}{9}$ 

17.4. g (0.10 mol) 1,10-Decandiol **11**, 383 ml (567 g) Bromwasserstoffsäure (48 %) und 117 ml Wasser werden für 40 Stunden auf 70 °C erhitzt und dabei kontinuierlich mit Cyclohexan extrahiert.

Summenformel:	$C_{10}H_{21}BrO$ (Molmasse 237.181 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	14.9 g (67 %) (Lit. [85]: 74 %)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 1.30 (s, 10H, 3 – 7); 1.37 (t v t, 2H, 8); 1.55 (t v t, 2H, 2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz); 1.85 (t v t, 2H, 9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz); 2.22 (s, 1H, OH); 3.41 (t, 2H, 1, <sup>3</sup>J<sub>HH#2</sub> = 6.9 Hz); 3.63 (t, 2H, 10, <sup>3</sup>J<sub>HH#9</sub> = 6.6 Hz) -Br

10

#### 10-Brom-decanal 13



#### Versuch 10

#### BAM2



2.5 g (5 mmol) AP1 10 werden in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.3 g (5 mmol) *n*-Butyllithium (2.2 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt die nach Versuch 9 hergestellte Lösung von 10-Brom-decanal 13 langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel.



Summenformel:	$C_{27}H_{29}BrO_2$ (Molmasse 465.431 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	1.6 g (73 %)
Isomerenverhältnis:	< 10 % cis - Gehalt
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.49$

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.24 - 1.37 \text{ (m, 10H, 17 - 21); } 1.38 - 1.50 \text{ (m, 2H, 16); } 1.81 - 1.91 \text{ (m, 2H, 22);} \\ &2.19 \text{ (d v t, 2H, 15, }^{3}J_{HH\#14} = 6.9 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#} = 7.3 \text{ Hz}); } 3.41 \text{ (t, 2H, 23, }^{3}J_{HH\#22} = 6.9 \text{ Hz}); \\ &6.02 \text{ (d v t, 1H, 14, }^{3}J_{HH\#15} = 7.0 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#} = 15.1 \text{ Hz}); \\ &6.28 \text{ (d v d, 1H, 13, }^{3}J_{HH\#12} = 11.0 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#14} = 15.4 \text{ Hz}); \\ &6.56 \text{ (d, 1H, 11trans, }^{3}J_{HH\#12} = 15.8 \text{ Hz}); } 6.65 \text{ (d, 1H, 11cis, }^{3}J_{HH\#12} = 15.8 \text{ Hz}); \\ &7.04 \text{ (d v d, 1H, 12, }^{3}J_{HH\#11} = 15.5 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#13} = 10.3 \text{ Hz}); \\ &7.75 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.2 \text{ Hz, }^{4}J_{HH\#1} = 1.9 \text{ Hz}); \\ &7.75 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#3} = 8.4 \text{ Hz}); \\ &8.20 - 8.35 \text{ (m, 2H, 5 + 8)} \end{split}$$



Abb. : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **BAM2** 

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.7 (16); 29.1, 29.2, 29.2, 29.4, 29.7 (17 – 21); 32.8 (22); 33.0 (15); 34.1 (23); 124.4 (4); 127.2, 127.2 (5 + 8); 127.9 (1); 128.0 (11); 130.1 (13), 131.2 (3); 133.6, 133.8, 133.8, 134.2 (4a, 8a, 9a, 10a); 133.9 (6); 133.9 (12); 134.1 (7), 139.7 (14); 143.8 (2); 182.7, 183.4 (9, 10)

### Versuch 11



1.5 g (3 mmol) **BAM2 14** und 0.3 g (4 mmol) Thioharnstoff werden in 25 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 50 ml 6normale Natronlauge zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Eluat gereinigt.

 Summenformel:
  $C_{27}H_{30}O_2S$  (Molmasse 418.601 g mol<sup>-1</sup>)

 Ausbeute:
 0.9 g (71 %)

 Schmelzpunkt:
  $102.4^{\circ}C$  

 UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>)
  $\lambda_{max}$  (log  $\varepsilon$ ) = 407.2 nm (3.74)

 DC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):
  $R_f = 0.52$ 

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.22 - 1.36 \text{ (m, 10H, 17 - 21); } 1.38 - 1.44 \text{ (m, 2H, 16); } 1.62 - 1.72 \text{ (m, 2H, 22);} \\ &2.19 \text{ (d v t, 2H, 15, }^{3}J_{HH\#14} = 7.0 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#} = 7.0 \text{ Hz}); } 2.68 \text{ (t, 2H, 23, }^{3}J_{HH\#22} = 7.3 \text{ Hz}); \\ &6.01 \text{ (d v t, 1H, 14, }^{3}J_{HH\#15} = 7.8 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#} = 14.8 \text{ Hz}); \\ &6.26 \text{ (d v d, 1H, 13, }^{3}J_{HH\#12} = 10.4 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#14} = 15.2 \text{ Hz}); \\ &6.54 \text{ (d, 1H, 11, }^{3}J_{HH\#11} = 15.6 \text{ Hz}); \\ &7.02 \text{ (d v d, 1H, 12, }^{3}J_{HH\#11} = 15.5 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#13} = 10.2 \text{ Hz}); \\ &7.73 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.3 \text{ Hz, }^{4}J_{HH\#1} = 2.0 \text{ Hz}); \\ &7.73 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.3 \text{ Hz, }^{4}J_{HH\#1} = 2.0 \text{ Hz}); \\ &8.21 \text{ (s, 1H, 1); } 8.25 \text{ (d, 1H, 4, }^{3}J_{HH\#3} = 8.2 \text{ Hz}); \\ &8.28 - 8.34 \text{ (m, 2H, 5 + 8)} \end{split}$$

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.5 (16); 29.1, 29.2, 29.2, 29.7 (17 – 21); 29.4 (22); 33.0 (15); 39.2 (23); 124.4 (1); 127.2, 127.2 (5 + 8); 127.9 (11); 128.0 (4); 130.1 (13), 131.1 (3); 133.6, 133.8, 133.8 (4a, 8a, 9a, 10a); 133.9, 134.1 (6+7); 133.9 (12); 139.7 (14); 143.8 (2); 182.6, 183.4 (9, 10)

Massenspektroskopie :

m/z (%) [Zuordnung]: 419 (10) [M]; 273 (12) [Spaltung 15-16]; 259 (10) [Spaltung 14-15]; 219 (10) [Spaltung 11-12]

IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 2924, 2852 (s, CH<sub>2</sub>-Valenz); 1734 (m, ); 1673 (s, ); 1587 (s, )

Elementaranalyse:		% C	%Н
	berechnet:	77.47	7.22
	gefunden:	78.03	8.44

AC2

2-(5-Chlor-pent-1,3-dien-1-yl)-9,10-anthrachinon **17** 



2.0 g (4 mmol) **AP1 10** werden in 40 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.3 g (4 mmol) *n*-Butyllithium (1.7 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt 0.7 g (4 mmol) einer 45 %<sub>igen</sub>, wässrigen Lösung von Chloracetaldehyd **8** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Summenformel:	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>2</sub> (Molmasse 308.764 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	0.8 g (68 %)
Isomerenverhältnis:	cis / trans: 1:2
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{\rm f} = 0.46$

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &4.17 \text{ (d, 2H, 15cis, }^{3}J_{HH\#12} = 8.1 \text{ Hz}); 4.22 \text{ (d, 2H, 15trans, }^{3}J_{HH\#12} = 8.1 \text{ Hz}); \\ &6.08 \text{ (d v t, 1H, 14, }^{3}J_{HH\#13} = 15.8 \text{ Hz}, }^{3}J_{HH\#15} = 7.0 \text{ Hz}); 6.36 - 6.58 \text{ (m, 1H, 13)}; \\ &6.64 \text{ (d, 1H, 11, }^{3}J_{HH\#12} = 15.8 \text{ Hz}); \\ &6.75 \text{ (d v d, 1H, 12, }^{3}J_{HH\#11} = 15.5 \text{ Hz}, }^{3}J_{HH\#13} = 9.2 \text{ Hz}); \\ &7.68 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.1 \text{ Hz}, }^{4}J_{HH\#1} = 1.9 \text{ Hz}); 7.76 - 7.87 \text{ (m, 2H, 6 + 7)}; \\ &8.25 \text{ (d, 1H, 1, }^{4}J_{HH\#3} = 1.8 \text{ Hz}); 8.28 - 8.38 \text{ (m, 3H, 4, 5, 8)} \end{split}$$

δ [ppm] (Zuordnung) = 44.0 (15cis); 44.7 (15trans); 124.1, 124.9 (14 cis + trans); 124.4 (4); 127.3, 127.5 (5 + 8); 127.9 (1); 128.0 (11); 130.1 (13); 131.6 (3); 133.2, 133.6, 133.7, 133.8, 134.0, 134.0 (4a, 8a, 9a, 10a, 6, 12); 134.1 (7); 146.9 (2); 182.7, 183.1 (9, 10)

### Massenspektroskopie :

m/z (%) [Zuordnung]: 309 (7) [M]; 308 (8) [M-H]; 273 (11) [M-Cl]; 273 (39) [M-HCl]; 259 (12) [Spaltung 14-15]; 220 (24) [Spaltung 11-12]; 205 (100) [Spaltung 2-11]

## IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 2963, 2925 (m, CH<sub>2</sub>-Valenz); 1676 (m, C=O-Valenz); 1589 (m, aromatische Ringschwingung); 1458 (w, C-H-Deformation); 802 (s, C-Cl-Valenz)

### Versuch 13

## **AP2**

9,10-Anthrachinon-2-(pent-1,3-dien-1yl-5-triphenylphosphoniumchlorid) **18** 



0.8 g (3 mmol) **AC2 17** werden in 25 ml Benzol gelöst und 1.0 g (4 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Nach vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss lässt wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Einbringen in einen Überschuss kalten Diethylethers, durch Heißextraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Summenformel:	$C_{37}H_{28}ClO_2P$ (Molmasse 571.056 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	0.7 g (43 %)
Schmelzpunkt:	162.3°C

 $\delta$  [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 4.60 – 4.98 (m, 2H, 15); 5.18 – 5.79 (m, 1H, 14); 6.12 – 6.90 (m, 3H, 11, 12, 13); 7.42 – 8.15 (m, 22H, aromatische Protonen)

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 22.0

### Versuch 14



8-Brom-octan-1-ol 20

20.0 g (0.14 mol) 1,8-Octandiol **19**, 20 ml Bromwasserstoffsäure (48 %) und 10 ml Wasser werden für 150 Stunden auf 50 °C erhitzt und dabei kontinuierlich mit 50 ml n-Hexan extrahiert.

Summenformel:	$C_8H_{17}BrO$ (Molmasse 209.127 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	16.7 g (57 %) (Lit. [87]: 70 %)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 1.33 – 1.45 (m, 8H, 3 – 6); 1.57 (t v t, 2H, 2); 1.85 (t v t, 2H, 7); 2.96 (s, 1H, OH); 3.42 (t, 2H, 1, <sup>3</sup>J<sub>HH#2</sub> = 6.8 Hz); 3.65 (t, 2H, 8, <sup>3</sup>J<sub>HH#7</sub> = 6.7 Hz)

8-Brom-octanal 21

Zu einer Suspension aus 1.0 g (5 mmol) Pyridiniumchlorochromat PCC in 30 ml absolutem Dichlormethan wird eine Lösung von 0.6 g (3 mmol) 8-Brom-1-octanol **20** in 25 ml absolutem Dichlormethan innerhalb von zwei Stunden hinzu getropft. Man lässt noch weitere zwei Stunden rühren und dekantiert vom entstandenen Feststoff ab, den man mit Diethylether wäscht. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man dreimal mit jeweils 25 ml Natronlauge (5 %), Bromwasserstoffsäure (5 %), Natriumhydrogencarbonat- (5 %) und gesättigter Natriumbromidlösung. Die nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat erhaltenen Lösung wird ohne weitere Reinigung in der folgenden Wittig-Reaktion eingesetzt.

Summenformel: 
$$C_8H_{15}BrO$$
 (Molmasse 207.111 g mol<sup>-1</sup>)

### Versuch 16



1.3 g (2 mmol) **AP2 18** werden in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.1 g (2 mmol) *n*-Butyllithium (0.9 g einer 1.6 mol  $1^{-1}$ -Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt die nach **Versuch 15** hergestellte Lösung von 8-Brom-octanal **21** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.



Summenformel:	$C_{27}H_{27}BrO_2$ (Molmasse 463.415 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	0.5 g (59 %)
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.50$

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.22 - 1.38 \text{ (m, 6H, 19 - 21); } 1.40 - 1.48 \text{ (m, 2H, 18);} \\ &1.86 \text{ (t v t, 2H, 22, }^{3} J_{HH} = 6.7 \text{ Hz, }^{3} J_{HH} = 7.0 \text{ Hz}); \\ &2.30 \text{ (d v t, 2H, 17trans, }^{3} J_{HH\#16} = 10.4 \text{ Hz, }^{3} J_{HH\#18} = 7.4 \text{ Hz}); \\ &2.43 \text{ (d v t, 2H, 17cis, }^{3} J_{HH\#16} = 8.9 \text{ Hz}, }^{3} J_{HH\#18} = 7.1 \text{ Hz}); \\ &3.40 \text{ (t, 2H, 23trans, }^{3} J_{HH\#22} = 6.9 \text{ Hz}); } 3.40 \text{ (t, 2H, 23cis, }^{3} J_{HH\#22} = 6.9 \text{ Hz}); \\ &5.62 \text{ (m, 1H, 16cis); } 5.87 \text{ (d v t, 16trans, }^{3} J_{HH\#15} = 14.3 \text{ Hz}, }^{3} J_{HH\#17} = 10.6 \text{ Hz}); \\ &6.16 \text{ (d v d, 1H, 15, }^{3} J_{HH\#14} = 10.3 \text{ Hz}, }^{3} J_{HH\#16} = 14.9 \text{ Hz}); \\ &6.24 - 6.52 \text{ (m, 2H, 13 + 14); } 6.62 \text{ (d, 1H, 11trans, }^{3} J_{HH\#12} = 15.8 \text{ Hz}); \\ &6.66 \text{ (d, 1H, 11cis, }^{3} J_{HH\#11} = 15.4 \text{ Hz}, }^{3} J_{HH\#13} = 10.3 \text{ Hz}); \\ &7.08 \text{ (d v d, 1H, 2, }^{3} J_{HH\#11} = 1.6 \text{ Hz}, }^{3} J_{HH\#13} = 10.3 \text{ Hz}); \\ &7.74 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{4} J_{HH\#11} = 1.6 \text{ Hz}, }^{3} J_{HH\#4} = 7.7 \text{ Hz}); \\ &7.24 \text{ (m, 2H, 6 + 7)}; \\ &8.22 - 8.36 \text{ (m, 4H, 1, 4, 5, 8)} \end{split}$$

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.1 (18); 28.7, 29.3, 29.7 (19 – 21); 32.8 (22trans); 34.0 (22cis); 34.0 (23); 34.3 (17trans); 43.8 (17cis); 124.4 (4); 127.2, 127.2 (5 + 8); 127.9 (1); 129.4 (11trans); 130.0, 131.8, 136.8 (13 + 14); 130.4 (15); 131.2 (3); 131.7 (11cis); 133.6, 133.8, 133.8, 133.9 (4a, 8a, 9a, 10a); 133.8 (12); 133.9, 134.2 (6 + 7); 135.3 (16cis); 138.1 (16trans); 143.6 (2); 182.6, 183.4 (9, 10)



0.5 g (1 mmol) **BAM3 22** und 0.1 g (1.2 mmol) Thioharnstoff werden in 25 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 50 ml 6normale Natronlauge zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Eluat gereinigt.

Summenformel:	$C_{27}H_{28}O_2S \; (Molmasse \; 416.585 \; g \; mol^{-1})$
Ausbeute:	0.2 g (57 %)
Schmelzpunkt:	44.2°C (Zersetzung)
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{\max} (\log \varepsilon) = 422 \text{ nm} (3.55)$
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{\rm f} = 0.53$

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.18 - 1.38 \text{ (m, 6H, 19 - 21); } 1.40 - 1.46 \text{ (m, 2H, 18);} \\ &1.62 - 1.72 \text{ (m, 2H, 22);} \\ &2.08 - 2.18 \text{ (d v t, 2H, 17, }^{3}J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH} = 6.7 \text{ Hz}); \\ &2.69 \text{ (t, 2H, 23trans, }^{3}J_{HH#22} = 6.9 \text{ Hz}); \\ &5.87 \text{ (d v t, 16trans, }^{3}J_{HH#15} = 14.8 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH#17} = 7.0 \text{ Hz}); \\ &6.17 \text{ (d v d, 1H, 15, }^{3}J_{HH#14} = 9.9 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH#16} = 14.8 \text{ Hz}); \\ &6.32 - 6.52 \text{ (m, 2H, 13 + 14); } 6.60 \text{ (d, 1H, 11trans, }^{3}J_{HH#12} = 15.8 \text{ Hz}); \\ &7.02 \text{ (d v d, 1H, 12, }^{3}J_{HH#11} = 14.8 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH#13} = 9.6 \text{ Hz}); \\ &7.71 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{4}J_{HH#1} = 2.5 \text{ Hz}, \,^{3}J_{HH#4} = 5.8 \text{ Hz}); \\ &7.72 \text{ (m, 2H, 14, 14, 5, 8)} \end{split}$$

δ [ppm] (Zuordnung) = 29.0 (18); 29.2, 29.3, 29.7 (19 – 21); 31.9 (22); 34.3 (17); 39.1 (23); 124.7 (4); 127.2 (5 + 8); 127.9 (1); 129.7 (11); 130.0, 130.9 (13 + 14); 130.3 (15); 131.1 (3); 131.6, 131.8, 132.4, 132.5, 132.6 (4a, 8a, 9a, 10a,12); 133.7, 134.1 (6 + 7); 138.1 (16); 146.9 (2); 182.6, 183.3 (9, 10)

Massenspektroskopie :

m/z (%) [Zuordnung]: 413 (28) [M-H]; 271 (2) [Spaltung 15-16]; 259 (8) [Spaltung 14-15]; 233 (3) [Spaltung 12-13]; 219 (23) [Spaltung 11-12]; 85 (18) [Spaltung 19-20]

IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 2925, 2854 (s, CH<sub>2</sub>-Valenz); 1731 (m, C=O-Valenz); 1674 (m, C=C-Valenz); 1588 (m, aromatische Ringschwingung); 1463 (m, CH<sub>2</sub>-Deformation); 758 (m, CH<sub>2</sub>-Deformation); 711 (m, C-S-Valenz)

Elementaranalyse:		% C	%Н
	berechnet:	77.85	6.78
	gefunden:	77.41	10.15

### 5.4.: Synthesen der TNMm-Typ-Moleküle

### Versuch 18

**NP0** Naphthalin-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) **26** 



25.0 g (120 mmol) 2-Brommethyl-naphthalin **25** werden in 100 ml Benzol gelöst und 35.0 g (133 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Nach vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Produkt durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Einbringen in einen Überschuss kalten Diethylethers, durch Heißextraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Summenformel:	$C_{29}H_{24}BrP$ (Molmasse 483.389 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	57.4 g (quantitativ) (Lit. [86]: quantitativ)
Schmelzpunkt:	> 250 °C

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 5.45 (d, 2H, 9, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 14.6 Hz); 7.13 (d v d, 1H, 3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz); 7.34 – 7.44 (m, 2H, 6 + 7); 7.51 (d, 3H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz); 7.56 – 7.62 (m, 6H, b); 7.67 – 7.76 (m, 10H, 1, 4, 5, 8, c)

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Zuordnung) = } 30.9 \ (9,\ ^1J_{CP} = 185.7 \ \text{Hz}); \ 117.6 \ (a,\ ^1J_{CP} = \ \text{Hz}); \\ &124.5 \ (2,\ ^2J_{CP} = \ \text{Hz}); \ 126.4,\ 126.6 \ (6 + 7); \ 127.5,\ 127.5,\ 127.8,\ 127.8,\ 127.8 \ (1,\ 4,\ 5,\ 8); \\ &128.4,\ 128.4,\ 128.5 \ (b);\ 130.1 \ (d); \ 132.6,\ 132.8 \ (4a,\ 8a);\ 134.3,\ 134.4 \ (c) \end{split}$$

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] = 24.0 (s)

naphthalin 27

#### **BNM1**



5.0 g (10 mmol) Naphthalin-2-methyl-triphenylphosphoniumbromid 26 werden in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.6 g (10 mmol) n-Butyllithium (4.3 g einer 1.6 mol  $1^{-1}$ -Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt eine nach Versuch 3 hergestellte Lösung von 11-Brom-undecanal 5 langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Summenformel:	$C_{22}H_{29}Br$ (Molmasse 373.378 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	3.2 g (86 %)
Isomerenverhältnis:	cis / trans: 2:3
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{f} = 0.96$

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 1.24 –1.42 (m, 12H, 13 – 18); 1.44 – 1.53 (m, 2H, 12); 1.75 – 1.87 (m, 2H, 19); 2.21 - 2.28 (d v t, 2H, 11trans,  $J_{HH} = 6.8$  Hz); 2.36 - 2.43 (d v t, 2H, 11cis, J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz); 3.36 (t, 2H, 20cis, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz); 3.37 (t, 2H, 20trans,  ${}^{3}J_{HH} = 6.9$  Hz); 5.73 (d v t, 1H, 10 cis,  ${}^{3}J_{HH\#9} = 11.7$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#11} = 7.3$  Hz); 6.34 (d v t, 1H, 10trans,  ${}^{3}J_{HH\#9} = 15.8$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#11} = 6.8$  Hz); 6.52 (d, 1H, 9trans,  ${}^{3}J_{HH\#10} = 15.9$  Hz); 6.55 (d, 1H, 9cis,  ${}^{3}J_{HH\#10} = 11.7$  Hz); 7.35 - 7.47 (m, 2H, 6 + 7); 7.56 (d v d, 1H, 3,  ${}^{4}J_{HH\#1} = 1.7$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#4} = 7.0$  Hz); 7.65 (s, 1H, 1); 7.70 – 7.81 (m, 3H, 4, 5, 8)

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.1, 28.7, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5 (13 – 18); 29.2 (12); 32.8 (19); 33.2 (11); 34.0 (20); 123.5 (3); 125.2 (1); 125.4, 126.0 (6 + 7); 127.6, 127.8, 128.0 (4, 5, 8); 128.7 (9cis); 129.8 (9trans); 131.6 (10trans); 132.6, 133.7 (4a, 8a); 133.7 (10cis); 135.3 (2)

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

374 (37) [M+H]; 372 (38) [M-H]; 167 (100) [Spaltung 11-12];

154 (39) [Spaltung 10-11]

#### Versuch 20



2.5 g (7 mmol) **BNM1 27** und 0.6 g (8 mmol) Thioharnstoff werden in 100 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 300 ml 6normale Natronlauge zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Eluat gereinigt.

Summenformel:	$C_{22}H_{30}S$ (Molmasse 326.548 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	1.0 g (43 %)
Schmelzpunkt:	83.2°C
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{max} \text{ [nm]} (\log \epsilon) = 299.2 (4.12)$
DC ( $C_6H_6$ ):	$R_{\mathrm{f}}=0.94$

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.1 - 1.4 \text{ (m, 13H, 13 - 18, SH); 1.48 (m, 2H, 12); 1.65 (t v t, 2H, 19);} \\ &2.23 \text{ (d v t, 2H, 11); 2.66 (t, 2H, 20, }^{3}J_{HH\#19} = 7.3 \text{ Hz});} \\ &6.33 \text{ (d v t, 1H, 10, }^{3}J_{HH\#9} = 15.7 \text{ Hz}, }^{3}J_{HH\#11} = 6.9 \text{ Hz});} \\ &6.52 \text{ (d, 1H, 9, }^{3}J_{HH\#10} = 15.8 \text{ Hz}); 7.35 - 7.45 (m, 2H, 6 + 7);} \\ &7.56 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.6 \text{ Hz}, }^{4}J_{HH\#9} = 1.7 \text{ Hz}); 7.64 \text{ (s, 1H, 1);} \\ &7.7 - 7.85 \text{ (m, 3H, 4,5,8)} \end{split}$$

## <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] (Zuordnung) =

28.5 (18); 29.3 (12); 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7 (13 – 17, 19); 33.2 (11), 39.1 (20), 123.5 (3); 125.2 (1); 125.3, 126.0 (6 + 7); 127.6, 127.8, 128.0 (4, 5, 8); 129.8 (9); 131.6 (10); 132.6 (4a); 133.7 (8a); 135.2 (2)

### Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]: 328 (34) [M + H]; 167 (100) [Spaltung 10 – 11]; 154 (29) [Spaltung 9 – 10]; 141 (29) [Spaltung 2 – 9]

### IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 3053 (w, =C-H-Valenz); 2919, 2849 (s, -CH<sub>2</sub>-Valenz); 2500 (w, SH-Valenz); 1594 (m, aromat. Ringschw.); 1467 (m, CH<sub>2</sub>-Deformation); 964 (m, =C-H-out of plane-Deformation); 807 (m, C-S-Valenz)

Elementaranalyse:		% C	% H
	berechnet:	80.92	9.26
	gefunden:	80.98	9.15

NC1 2-(3-Chlor-prop-1-en-1-yl)-naphthalin 29

25.0 g (52 mmol) **NP0 26** werden in 600 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 3.3 g (52 mmol) *n*-Butyllithium (22.4 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt 9.1 g (52 mmol) einer 45 %<sub>igen</sub>, wässrigen Lösung von Chloracetaldehyd **8** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Summenformel:	$C_{13}H_{11}Cl$ (Molmasse 202.684 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	9.6 g (91 %)
Isomerenverhältnis:	cis / trans: 60:100
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{max} \text{ [nm]} (\log \epsilon) = 300.8 (4.02)$
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{\rm f} = 0.91$

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &4.20 \text{ (d, 2H, 11cis, }^{3}J_{HH\#10} = 7.3 \text{ Hz}); 4.26 \text{ (d, 2H, 11trans, }^{3}J_{HH\#10} = 8.0 \text{ Hz}); \\ &5.88 \text{ (d v t, 1H, 10trans); 6.33 (d v t, 1H, 10cis), 6.72 (d, 1H, 9, }^{3}J_{HH\#10} = 11.8); \\ &7.32 - 7.44 \text{ (m, 2H, 6 + 7); 7.50 (d v d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.6 \text{ Hz}, }^{4}J_{HH\#1} = 1.7 \text{ Hz}); \\ &7.62 - 7.80 \text{ (m, 4H, 1, 4, 5, 8)} \end{split}$$

## <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 41.5 (11trans); 46.1 (11cis); 124.0 (3); 125.8 (10cis); 126.8 (10trans); 126.8, 126.9 (6 + 7); 127.1, 127.6, 127.8, 128.2 (1,4,5,8); 133.2 (4a); 133.7 (8a); 134.0 (9); 134.8 (2)

m/z (%) [Zuordnung]: 202 (38) [M – H]; 167 (100) [M – Cl]; 165 (51); 152 (23) [Spaltung 9 – 10, -H] 128

### IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke, Art der Schwingung) = 3055 (m, =C-H-Valenz); 2926 (w, -CH<sub>2</sub>-Valenz); 1626 (w, -C=C-Valenz); 1595 (m, arom. Ringschw.); 966 (s, =C-H-out of plane-Deformation); 742 (s, C-Cl-Deformation)

### Versuch 22

**NP1**  [3-(Naphth-2-yl)-prop-2-enyl]-1triphenylphosphoniumchlorid **30**  $7 \xrightarrow{8 & 1 & 9 & 11 \oplus (a \land b \land c \land d) \\ 6 & 4a & 3 & 6 & 6 & 3 \\ 5 & 4 & 6 & 6 & 3 \\ 5 & 4 & 6 & 6 & 3 \\ 5 & 4 & 6 & 6 & 6 & 3 \\ 5 & 4 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 6 \\ 5 & 6 & 6 &$ 

9.5 g (47 mmol) **NC1 29** werden in 250 ml Benzol gelöst und 13.1 g (50 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Nach vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss lässt wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Einbringen in einen Überschuss kalten Diethylethers, durch Heißextraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Summenformel:	$C_{31}H_{26}ClP$ (Molmasse 464.976 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	14.9 g (64 %)
Schmelzpunkt:	134.3°C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &4.92 \text{ (d v d, 2H, 11, }^2J_{HP} = 7.4 \text{ Hz}); 5.99 - 6.03 \text{ (m, 1H, 10)}; \\ &6.85 \text{ (d v d, 1H, 9, }^3J_{HH\#10} = 15.6 \text{ Hz}, \, ^4J_{HP} = 5.4 \text{ Hz}); 7.26 \text{ (d, 1H, 3, }^3J_{HH\#4} = 8.3 \text{ Hz}); \\ &7.29 - 7.34 \text{ (m, 2H, 6 + 7)}; 7.49 \text{ (d, 3H, d, }^3J_{HH\#c} = 8.0 \text{ Hz}); 7.55 - 7.64 \text{ (m, 6H, b)}; \\ &7.65 - 7.80 \text{ (m, 10H, 1,4,5,8,c)} \end{split}$$



Abb. : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **NP1** 

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Zuordnung) =} \\ &24.5 \text{ (}11, \, {}^{1}J_{CP} = 48.7 \text{ Hz}\text{)}; \, 118.8 \text{ (9)}; \, 123.3 \text{ (}10\text{)}; \, 126.5, \, 126.6 \text{ (}6+7\text{)}; \\ &127.3, \, 127.3, \, 127.8 \text{ (}1, \, 4, \, 5, \, 8\text{)}; \, 128.3, \, 128.5 \text{ (}b\text{)}; \, 130.5, \, 130.6 \text{ (}d\text{)}; \\ &134.1, \, 134.2 \text{ (}4a, \, 8a\text{)}; \, 135.2, \, 135.3 \text{ (}c\text{)}; \, 140.3 \text{ (}2\text{)} \end{split}$$

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] = 22.6

Massenspektroskopie :

m/z (%) [Zuordnung]:

429 (85) [M-Cl]; 262 (21) [PPh<sub>3</sub>]; 167 (34) [Spaltung 10-11]; 154 (100) [M-PPh<sub>3</sub>Cl]



3.0 g (6 mmol) **NP1 30** werden in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.4 g (6 mmol) *n*-Butyllithium (2.6 g einer 1.6 mol  $1^{-1}$ -Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf -20 °C und lässt eine, nach **Versuch 9** hergestellte Lösung von 10-Brom-decanal **13** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

Summenformel:	$C_{23}H_{29}Br$ (Molmasse 385.389 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	1.8 g (77 %)
Isomerenverhältnis:	cis / trans = 40 / 60 (9-10: 100 % trans!)
DC ( $C_6H_6$ ):	$R_{\rm f} = 0.93$

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \ [\text{ppm]} \ (\text{Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen}) = \\ &1.25 - 1.35 \ (\text{m}, 10\text{H}, 15 - 19); \ 1.38 - 1.45 \ (\text{m}, 2\text{H}, 14); \ 1.74 - 1.91 \ (\text{m}, 2\text{H}, 20); \\ &2.09 - 2.16 \ (\text{d} \ v \ t, 2\text{H}, 13 \text{trans}, \ ^3 J_{\text{HH}} = 6.9 \ \text{Hz}); \\ &2.26 - 2.34 \ (\text{d} \ v \ t, 2\text{H}, 13 \text{cis}, \ ^3 J_{\text{HH}} = 6.9 \ \text{Hz}); \\ &3.35 \ (\text{t}, 2\text{H}, 21 \text{trans}, \ ^3 J_{\text{HH}\#20} = 6.9 \ \text{Hz}); \\ &3.35 \ (\text{t}, 2\text{H}, 21 \text{trans}, \ ^3 J_{\text{HH}\#20} = 6.9 \ \text{Hz}); \\ &5.54 \ (\text{d} \ v \ t, 1\text{H}, 12 \ \text{cis}, \ ^3 J_{\text{HH}\#13} = 7.7 \ \text{Hz}, \ ^3 J_{\text{HH}\#11} = 10.7 \ \text{Hz}); \\ &5.83 \ (\text{d} \ v \ t, 1\text{H}, 12 \ \text{trans}, \ ^3 J_{\text{HH}\#13} = 7.0 \ \text{Hz}, \ ^3 J_{\text{HH}\#11} = 15.1 \ \text{Hz}); \ 6.16 - 6.27 \ (\text{m}, 1\text{H}, 11); \\ &6.56 \ (\text{d}, 1\text{H}, 9 \ \text{cis}, \ ^3 J_{\text{HH}\#10} = 15.7 \ \text{Hz}); \ 6.65 \ (\text{d}, 1\text{H}, 9 \ \text{trans}, \ ^3 J_{\text{HH}\#10} = 15.5 \ \text{Hz}; \\ &6.85 \ (\text{d} \ v \ d, 1\text{H}, 10 \ \text{trans}, \ ^3 J_{\text{HH}\#9} = 15.5 \ \text{Hz}, \ ^3 J_{\text{HH}\#11} = 10.3 \ \text{Hz}); \\ &7.18 \ (\text{d} \ v \ d, 1\text{H}, 10 \ \text{cis}, \ ^3 J_{\text{HH}\#9} = 15.5 \ \text{Hz}, \ ^3 J_{\text{HH}\#11} = 11.0 \ \text{Hz}); \ 7.33 - 7.46 \ (\text{m}, 2\text{H}, 6 + 7); \\ &7.59 \ (\text{d} \ v \ d, 1\text{H}, 3, \ ^3 J_{\text{HH}\#4} = 6.9 \ \text{Hz}, \ ^4 J_{\text{HH}\#1} = 1.7 \ \text{Hz}); \ 7.66 \ (\text{s}, 1\text{H}, 1); \\ &7.70 - 7.78 \ (\text{m}, 3\text{H}, 4, 5, 8) \end{split}$$



Abb. : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **BNM2** 

 $\delta$  [ppm] (Zuordnung) =

28.0 (13cis); 28.1, 28.7, 29.2, 29.4, 29.7 (15 – 19); 29.1 (14); 32.8 (20); 32.9 (13trans);

34.0 (21); 123.4 (3); 124.8 (10cis); 125.9, 126.2 (6 + 7); 126.2 (1);

127.6, 127.8, 128.1 (4, 5, 8); 128.8 (11cis); 129.8 (10trans); 130.0 (9cis);

130.6 (11trans); 132.1 (9trans); 132.8, 133.7 (4a, 8a); 133.4 (12cis); 135.1 (2);

136.1 (12trans)



1.6 g (4 mmol) **BNM2 31** und 0.4 g (5 mmol) Thioharnstoff werden in 50 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 150 ml 6normale Natronlauge zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Eluat gereinigt.

Summenformel:	$C_{23}H_{30}S$ (Molmasse 338.559 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	1.0 g (75 %)
Schmelzpunkt:	85.3 °C
UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ):	$\lambda_{max} \text{ [nm]} (\log \epsilon) = 324.0 (4.417)$
DC ( $C_6H_6$ ):	$R_{f} = 0.93$

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.24 - 1.38 \text{ (m, 11H, 15 - 19, SH); } 1.40 - 1.44 \text{ (m, 2H, 14); } 1.59 - 1.71 \text{ (m, 2H, 20);} \\ &2.16 \text{ (d v t, 2H, 13, }^{3}J_{HH\#12} = 9.8 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#14} = 6.9 \text{ Hz}); \\ &2.68 \text{ (t, 2H, 21, }^{3}J_{HH\#20} = 7.1 \text{ Hz}); \\ &5.87 \text{ (d v t, 1H, 12, }^{3}J_{HH\#11} = 14.4 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#13} = 10.0 \text{ Hz}); \\ &6.26 \text{ (d v d, 1H, 11, }^{3}J_{HH\#10} = 10.4 \text{ Hz, }^{3}J_{HH\#12} = 15.2 \text{ Hz}); \\ &6.60 \text{ (d, 1H, 9, }^{3}J_{HH\#10} = 15.8 \text{ Hz}); \\ &6.88 \text{ (d v d, 1H, 10, }^{3}J_{HH\#9} = 15.8 \text{ Hz}, \\ &^{3}J_{HH\#11} = 10.3 \text{ Hz}); \\ &7.60 \text{ (d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.7 \text{ Hz}); \\ &7.60 \text{ (d, 1H, 3, }^{3}J_{HH\#4} = 8.7 \text{ Hz}); \\ &7.70 \text{ (s, 1H, 1); } 7.72 - 7.82 \text{ (m, 3H, 4, 5, 8)} \end{split}$$

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.4, 28.5, 29.2, 29.3, 29.5 (15 – 19); 29.1 (20); 29.2 (14); 32.9 (13); 39.2 (21); 123.4 (3); 125.6, 126.2 (6 + 7); 125.9 (1); 127.6, 127.9, 128.1 (4, 5, 8); 129.9 (10); 130.0 (9); 130.6 (11); 132.8 (4a); 133.7 (8a); 135.2 (2), 136.3 (12)

Elementaranalyse:		% C	% H
	berechnet:	81.60	8.93
	gefunden:	81.60	8.98

### Versuch 25

#### NC2

 $7 \underbrace{\bigcirc 8 & 1 & 9 & 11 & 13 \\ 6 & 2 & 10 & 12 \\ 5 & 4 & 3 & 10 & 12 \\ \end{array} Cl$ 

2-(5-Chlor-pent-1,3-dien-1-yl)-naphthalin 34

11.5 g (25 mmol) **NP1 30** werden in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 1.6 g (25 mmol) *n*-Butyllithium (10.8 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf – 20 °C und lässt 4.4 g (25 mmol) einer 45 %<sub>igen</sub>, wässrigen Lösung von Chloracetaldehyd **8** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

 Summenformel:
  $C_{15}H_{13}Cl$  (Molmasse 228.722 g mol<sup>-1</sup>)

 Ausbeute:
 4.7 g (82 %)

 UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):
  $\lambda_{max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 324.0 (4.19)

 DC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):
  $R_f = 0.88$ 

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 4.29 (d, 2H, 13cis, <sup>3</sup>J<sub>HH#12</sub> = 7.3 Hz); 4.34 (d, 2H, 13trans, <sup>3</sup>J<sub>HH#</sub> = 8.0 Hz); 4.96 – 5.12 (m, 1H, 12); 5.17 – 5.25 (m, 1H, 11); 5.84 – 6.02 (m, 1H, 9); 6.22 – 6.40 (m, 1H, 10); 7.34 – 7.56 (m, 3H, 3, 6, 7); 7.70 – 7.89 (m, 4H, 1, 4, 5, 8)

135

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 40.9 (13trans); 4.5 (13cis); 117.8 (12trans); 123.4 (12cis); 125.6, 125.8, 126.1, 126.2 (1, 3, 6, 7); 127.4, 127.7, 127.9, 128.1, 128.2, 128.3 (4, 5, 8, 9, 10, 11); 132.1, 134.6 (4a, 8a); 136.4 (2)

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

227.8 (6) [M], 192.9 (25) [M-Cl]; 191.9 (16) [M-HCl]; 178.9 (25) [Spaltung 11-12];

177.9 (19) [Spaltung 11-12-H]; 167.0 (100) [Spaltung 10-11];

151.9 (24) [Spaltung 9-10]

IR (KBr):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] (Stärke) = 3055 (s); 2926 (s); 2300 (w); 1599 (m); 1507 (s)

### NP2



[5-(Naphth-2-yl)-penta-2,4-dienyl]-1triphenylphosphoniumchlorid **35** 

4.5 g (20 mmol) **NC2 34** werden in 80 ml Benzol gelöst und 6.6 g (25 mmol) Triphenylphosphin hinzugegeben. Nach vierstündigem Erhitzen zum Rückfluss lässt wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Aufnehmen in Methylenchlorid und Einbringen in einen Überschuss kalten Diethylethers, durch Heißextraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

Summenformel:	$C_{33}H_{28}ClP \ (Molmasse \ 491.014 \ g \ mol^{-1})$
Ausbeute:	5.6 g (57 %)
Schmelzpunkt:	123.7°C

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &4.86 (d v d, 2H, 13 \text{trans, }^2 J_{HP} = 15.7 \text{ Hz}, \, ^3 J_{HH\#12} = 7.3 \text{ Hz}); \\ &4.97 (d v d, 2H, 13 \text{cis, }^2 J_{HP} = 16.1 \text{ Hz}, \, ^3 J_{HH\#12} = 8.1 \text{ Hz}); \, 5.32 - 5.34 (m, 1H, 12 \text{cis}); \\ &5.55 - 5.67 (m, 1H, 12 \text{trans}); \\ &6.41 (d v d, 1H, 10 \text{trans, }^3 J_{HH\#9} = 15.7 \text{ Hz}, \, ^3 J_{HH\#11} = 10.6 \text{ Hz}); \\ &6.52 - 6.80 (m, 2H, 9 + 11); \\ &7.22 (d v d, 1H, 10 \text{cis, }^3 J_{HH\#9} = 15.1 \text{ Hz}, \, ^3 J_{HH\#11} = 11.7 \text{ Hz}); \, 7.37 - 7.46 (m, 2H, 6 + 7); \\ &7.49 (d v d, 1H, 3, \, ^3 J_{HH\#4} = 8.7 \text{ Hz}, \, ^4 J_{HH\#1} = 1.4 \text{ Hz}); \\ &7.54 - 7.92 (m, 19H, 1, 4, 5, 8, Phenyl-H) \end{split}$$

$$\begin{split} &\delta \text{[ppm]} \text{ (Zuordnung)} = \\ &24.6 \text{ (13cis, }^{1}J_{CP} = \text{Hz}\text{)}; 28.3 \text{ (13trans, }^{1}J_{CP} = \text{Hz}\text{)}; 114.1 \text{ (12cis, }^{2}J_{CP} = \text{Hz}\text{)}; \\ &117.0 \text{ (12trans, }^{2}J_{CP} = \text{Hz}\text{)}; 118.1 \text{ (a trans, }^{1}J_{CP} = \text{Hz}\text{)}; 118.1 \text{ (a cis, }^{1}J_{CP} = \text{Hz}\text{)}; \\ &123.3 \text{ (3)}; 123.7 \text{ (10cis)}; 126.1, 126.4 \text{ (6 + 7)}; \\ &124.5, 127.0, 127.0, 127.6, 127.6, 127.9, 128.0, 128.3, 130.2, 130.3, 130.3, 130.4, \\ &133.9, 134.0, 134.2, 134.4, 135.0, 135.0, 135.1 \text{ (aromatische C)}; \\ &133.2, 133.7 \text{ (4a + 8a)}; 134.8 \text{ (11trans)}; 136.7 \text{ (11cis)}; 138.0 \text{ (9cis)}; 140.6 \text{ (9trans)} \end{split}$$

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] = 22.0

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

465 (99) [M-Cl]; 262 (46) [PPh<sub>3</sub>]; 193 (61) [M-PPh<sub>3</sub>Cl]; 154 (100) [Spaltung 10-11]

### Versuch 27



5.0 g (10 mmol) **NP2 35** werden in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und 0.6 g (10 mmol) *n*-Butyllithium (4.3 g einer 1.6 mol l<sup>-1</sup>-Lösung in *n*-Hexan) bei -78 °C unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kühlt man erneut auf – 20 °C und lässt eine, nach **Versuch 15** hergestellte Lösung von 8-Brom-octanal **21** langsam zutropfen und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.
Summenformel:	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> Br (Molmasse 383.373 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	2.9 g (76 %)
Isomerenverhältnis:	1:2
DC $(C_6H_6)$ :	$R_{\rm f} = 0.95$

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$$\begin{split} &\delta \text{ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =} \\ &1.25 - 1.36 \text{ (m, 6H, 17 - 19); } 1.38 - 1.43 \text{ (m, 2H, 16); } 1.71 - 1.87 \text{ (m, 2H, 20);} \\ &2.12 \text{ (d v t, 2H, 15cis, }^{3}J_{HH\#} = 6.8 \text{ Hz}); 2.39 \text{ (d v t, 2H, 15trans, }^{3}J_{HH\#} = 7.2 \text{ Hz}); \\ &3.38 \text{ (t, 2H, 21cis, }^{3}J_{HH\#} = 6.9 \text{ Hz}); 3.39 \text{ (t, 2H, 21trans, }^{3}J_{HH\#} = 6.9 \text{ Hz}); \\ &5.50 \text{ (d v t, 1H, 14cis, }^{3}J_{HH\#} = 10.6 \text{ Hz}, }^{3}J_{HH\#} = 7.8 \text{ Hz}); \\ &5.77 \text{ (d v t, 1H, 14trans, }^{3}J_{HH\#} = 14.9 \text{ Hz}, }^{3}J_{HH\#} = 7.0 \text{ Hz}); \\ &5.87 - 5.98 \text{ (m, 1H, 13);} \\ &6.05 - 6.59 \text{ (m, 2H, 11 + 12); } 6.65 \text{ (d, 1H, 9, }^{3}J_{HH\#} = 15.7 \text{ Hz}); \\ &6.69 \text{ (d, 1H, 9, }^{3}J_{HH\#} = 15.2 \text{ Hz}); \\ &6.76 - 7.24 \text{ (m, 1H, 10); } 7.37 - 7.55 \text{ (m, 2H, 6 + 7);} \\ &7.62 \text{ (d v d, 1H, 3, }^{4}J_{HH\#1} = 2.0 \text{ Hz}, }^{3}J_{HH\#4} = 5.8 \text{ Hz}); \\ &7.72 - 7.85 \text{ (m, 3H, 4, 5, 8)} \end{split}$$



Abb. : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **BNM3** 

### <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Zuordnung) = 28.0 (15cis); 28.4 (16); 28.7, 28.9, 29.2 (17 – 19); 32.7 (20); 32.8 (15trans); 33.9 (21); 123.4 (3); 125.7 (9cis); 126.1 (1); 126.3, 126.5 (6 + 7); 127.6, 128.0, 128.2 (4, 5, 8); 128.8, 130.6 (11 + 12); 130.9 (13); 129.8 (10); 131.6 (9trans); 133.3 (14cis); 133.7, 133.9 (4a, 8a); 136.0 (14trans); 136.9 (2)

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

384 (16) [M+H]; 382 (16) [M-H]; 205 (19) [Spaltung 14-15];

179 (14) [Spaltung 12-13]; 165 (19) [Spaltung 11-12]; 154 (100) [Spaltung 10-11];

141 (32) [Spaltung 9-10], 136 (75) [Spaltung 16-17]

### Versuch 28

#### TNM3

13-Naphth-2-yl-trideca-8,10,12-trien-1-thiol **38** 



2.6 g (7 mmol) **BNM3 36** und 0.6 g (8 mmol) Thioharnstoff werden in 50 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 150 ml 6normale Natronlauge zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Eluat gereinigt.

 Summenformel:
  $C_{23}H_{28}S$  (Molmasse 336.543 g mol<sup>-1</sup>)

 Ausbeute:
 1.6 g (70 %)

 Schmelzpunkt:
  $47.2^{\circ}C$  

 UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):
  $\lambda_{max}$  [nm] (log  $\varepsilon$ ) = 354 (4.28)

 DC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):
  $R_f = 0.93$ 

## <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) =

1.30 - 1.37 (m, 6H, 17 - 19); 1.39 - 1.43 (m, 2H, 16); 1.65 - 1.73 (m, 2H, 20);

2.14 (d v t, 2H, 15,  ${}^{3}J_{HH} = 6.7$  Hz,  ${}^{3}J_{HH} = 7.0$  Hz);

2.69 (t, 2H, 21,  ${}^{3}J_{HH#20} = 7.3$  Hz);

5.80 (d v t, 1H, 14,  ${}^{3}J_{HH\#13} = 14.7$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#15} = 7.4$  Hz); 6.16 (d v d, 1H, 13,  ${}^{3}J_{HH\#12} = 9.3$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#14} = 15.1$  Hz); 6.35 (d v d, 1H, 12,  ${}^{3}J_{HH\#11} = 14.7$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#13} = 10.0$  Hz); 6.61 (d, 1H, 9,  ${}^{3}J_{HH\#10} = 15.7$  Hz); 6.70 (d v d, 1H, 10,  ${}^{3}J_{HH\#9} = 15.7$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#11} = 9.8$  Hz); 6.93 (d v d, 1H, 11,  ${}^{3}J_{HH\#10} = 10.2$  Hz,  ${}^{3}J_{HH\#12} = 15.7$  Hz); 7.40 – 7.48 (m, 2H, 6 + 7); 7.62 (d, 1H, 3,  ${}^{3}J_{HH\#4} = 8.7$  Hz); 7.71 (s, 1H, 1); 7.74 – 7.83 (m, 3H, 4, 5, 8)

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

 $\delta$  [ppm] (Zuordnung) =

28.4, 29.4, 29.7 (17 – 19); 29.1 (20); 29.2 (16); 32.9 (15); 39.0 (21); 123.4 (3); 125.7, 126.0 (6 + 7); 126.3 (1); 127.6, 127.7, 127.9 (4, 5, 8); 128.1, 128.2 (11 + 12); 129.9 (10); 130.9 (13); 131.6 (9); 135.2 (2); 133.7, 133.9 (4a, 8a); 136.1 (14)

Massenspektroskopie:

m/z (%) [Zuordnung]:

336 (12) [M+H]; 219 (54) [Spaltung 15-16]; 205 (31) [Spaltung 14-15]; 191 (27) [Spaltung 12-13]; 165 (46) [Spaltung 11-12]; 154 (95) [Spaltung 10-11]; 141 (100) [Spaltung 9-10]

Elementaranalyse:		% C	% H
	berechnet:	82.09	8.39
	gefunden:	81.63	9.11

5.5.: Synthese des C<sub>3</sub>-TA

### Versuch 29

C<sub>3</sub>-TA 2-[1,3]-Dioxolan-2-yl-ethan-1-thiol **42** 

2.6 g (7 mmol) 2-[1,3]-Dioxolan-2-yl-ethan-1-bromid **40** und 0.8 g (10 mmol) Thioharnstoff werden in 50 ml Ethanol (95%) für zwanzig Stunden unter Argonatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Dann werden 150 ml 6normale Natronlauge zugegeben und für weitere zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Destillation im Wasserstrahlvakuum erhalten.

Summenformel:	$C_5H_{10}O_2S$ (Molmasse 134.199 g mol <sup>-1</sup> )
Ausbeute:	1.6 g (70 %)
Siedepunkt:	26°C (28 mbar)

# <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ [ppm] (Multiplizität, Integration, Zuordnung, Kopplungen) = 1.20 (s, 1H, SH); 1.42 (t, 2H, 1, <sup>3</sup>J<sub>HH#2</sub> = 7.9 Hz); 1.92 (d v t, 2H, 2, <sup>3</sup>J<sub>HH#1</sub> = 7.8 Hz; <sup>3</sup>J<sub>HH#a</sub> = 4.6 Hz); 3.79, 3.92 (jeweils m, jeweils 2H, b + c); 4.90 (t, 1H, a, <sup>3</sup>J<sub>HH#2</sub> = 4.6 Hz)



## 6. Verzeichnis der zitierten Literatur

- A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Inc., Boston 1991
- [2] A. Ulman, Self-Assembled Monolayers of Thiols, Academic Press, Inc., Boston 1998
- [3] G. L. Gaines, Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience, New York 1966
- [4] F. Schreiber, *Progress in Surface Science* **2000**, *65*, 151 256
- [5] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen* Chemie, VCH, Weinheim 1987, 388 389
- [6] K. A. Blodgett, *Phys. Rev.* **1934**, *51*, 495
- [7] K. A. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 1007 1022
- [8] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, 2444,G. Thieme Verlag, Stuttgart New York, **1990**
- [9] L. Chi, S. Jacobi, B. Anczykowski, M. Overs, H.-J. Schäfer, H. Fuchs, Adv. Mater. 2000, 12, 1, 25 - 30
- [10] W. C. Bigelow, D. L. Picket, W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 1946, 1, 513 568
- [11] E. G. Shafrin, W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 1949, 4, 571 590
- [12] F. Schulman, W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 1952, 7, 465 481
- [13] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4481 4483
- [14] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara,
   M. D. Porter, *Langmuir* 1988, 4, 365 385
- [15] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 2358 2368
- [16] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 321 - 335
- [17] A. Ulman, J. Mater. Educ. 1989, 11, 205
- [18] M. M. Walzcak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2370 – 2378
- [19] 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 - 7167
- [20] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 1992, 112, 1990 1995
- [21] A. His, B. Liedberg, Langmuir 1994, 10, 734 740
- [22] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9022 9028
- [23] R. V. Duevel, R. M. Corn, Anal. Chem. 1992, 64, 4, 337 342

- [24] T. Kim, R. M. Crooks, M. Tsen, L. Sun, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 3963 3967
- [25] Y. Kajiya, T. Okamoto, H. Yoneyama, Chem. Lett. 1993, 12, 2107 2110
- [26] S. Steinberg, Y. Tor, E. Sabatani, I. Rubinstein, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 5176 - 5182
- [27] C. Chung, M. D. Porter, Chem. Eng. News 1989, 1. May, 32 33
- [28] SAM solves environmental concerns associated with aluminium pre-treatment, Chemetall Press Release **28.06.2001**
- [29] T. Notoya, G. W. Poling, *Corrosion* **1979**, *35*, 193 200
- [30] D. H. Kaelble, *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley Interscience, New York 1971
- [31] A. Badia, R. Back, R. B. Lennox, Angew. Chem. 1994, 106, 2429 2431
- [32] W. A. Zisman, In Friction and Wear, R. Davies (Ed.), Elsevier, New York 1971
- [33] F. P. Bowden, D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford University Press, London 1968
- [34] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang,
  P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.* 1996, 8, 428 433
- [35] R. Dagani, Chem. Eng. News 1996, 7, 25
- [36] M. Freemantle, Chem. Eng. News 1995, 6, 27 28
- [37] J. Tien, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Microcontact Printing of SAMs* in: A. Ulman, Self-Assembled Monolayers of Thiols, Academic Press, Inc., Boston 1998, 227 – 254
- [38] A. Ulman, Chem. Rev. 1996, 96, 1533 1554
- [39] E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, J. Electroanal. Chem. 1992, 336, 357 362
- [40] H. Ihs, K. Uvdal, B. Liedberg, Langmuir 1993, 9, 733 749
- [41] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir* 1993, 9, 2974 2981
- [42] M. A. Bryant, S. L. Joa, J. E. Pemberton, Langmuir 1992, 9, 753 756
- [43] K. Shimazu, Y. Sato, I. Yagi, K. Uosaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994, 67, 863 865
- [44] A. Demoz, D. J. Harrison, *Langmuir* **1993**, *9*, 1046 1050
- [45] N. Muskal, I. Turyan, A. Shurky, D. Mandler, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 1147 1148
- [46] M. Stratmann, Adv. Mater. 1990, 2, 191 195
- [47] M. Volmer, M. Stratmann, H. Viefhaus, Surf. Interface Anal. 1990, 16, 278 282
- [48] Q. Liu, Z. Xu, Langmuir 1995, 11, 4617 4622

- [49] C. W. Sheen, J. X. Shi, J. Martensen, A. N. Parikh, D. L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1514 - 1515
- [50] Y. Gu, B. Lin, V. Smentkowski, D. H. Waldeck, Langmuir 1995, 11, 1849 1851
- [51] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533 3539
- [52] Liu, S. Xu, S. Cruchon-Dupeyrat, Atomic Force Microscopy Studies of Self-Assembled Monolayers of Thiols in: A. Ulman, Self-Assembled Monolayers of Thiols, Academic Press, Inc., Boston 1998, 82 – 111
- [53] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, H. E. Rushneier, *Langmuir* 1994, 10, 3383 3386
- [54] C. J. Zhong, M. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 11616 11617
- [55] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, Langmuir 1985, 1, 45 52
- [56] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, Annu. Rev. Phys. Chem. 1992, 43, 437 463
- [57] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3559 - 3568
- [58] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9389 -9401
- [59] L. Strong, G. M. Whitesides, Langmuir 1988, 4, 546
- [60] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, Langmuir 1990, 6, 682 691
- [61] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, G. Scoles, J. Chem. Phys. 1993, 98, 3503 3511
- [62] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, Langmuir 1994, 10, 2853 2856
- [63] E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, D. Anselmetti, H.-J. Güntherodt, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir* 1994, 10, 2869 2871
- [64] J. P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, Appl. Phys. A. 1994, 59, 135 138
- [65] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, Chem. Rev. 1989, 89, 863 927
- [66] E. Vedejs, M. J. Peterson, Top. Stereochem. 1994, 21, 1 157
- [67] H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta 1919, 2, 635 646
- [68] G. Wittig, G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 1953, 580, 44 57
- [69] G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 1954, 87, 1318 1330
- [70] E. Vedejs, K. A. J. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 5778 5780
- [71] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, B. A. Duhl-Emswiler, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 217
   226

- [72] R. Brückner, Reaktionsmechanismen Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996, 313 -319
- [73] M. Schlosser, K.-F. Christmann, Angew. Chem. 1965, 77, 682 683
- [74] M. Schlosser, K.-F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 1967, 708, 1 35
- [75] M. Schlosser, K.-F. Christmann, A. Piskala, Chem. Ber. 1970, 103, 2814 2820
- [76] G. Piancatelli, A. Scettri, M. D'Auria, Synthesis 1982, 245 258
- [77] E. J. Corey, J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647 2650
- [78] K. K. Banerji, Bull. Chem. Soc. Jpn 1978, 51, 2732 2734
- [79] K. K. Banerji, J. Chem. Soc Perkin Trans 1978, 2, 639 641
- [80] R. L. Blankespoor, A. N. K. Lau, L. L. Miller, J. Org. Chem. 1984, 49, 4441 4446
- [81] G. Broszeit, Vinyloge Polyene und Polyenthiole: Erzeugung, Speicherung, Delokalisierung und Transport von Ladungen, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1998
- [82] V. N. Listvan, A. P. Stasyuk, 1985, 674 679
- [83] X. Shi, A. B. Attygalle, S.-C. Xu, V. U. Ahmad, J. Meinwald, *Tetrahedron* 1996, 52, 6859 6868
- [84] B. C. Cossar, J. O. Fournier, D. L. Fields, D. D. Reynolds, J. Org. Chem. 1962, 93 95
- [85] T. Tomohiro, K. Uoto, H. Okuno, J. Heterocycl. Chem. 1990, 27, 1233 1239
- [86] L. Lermer, E. G. Neeland, J. P. Ounsworth, R. J. Sims, S. A. Tischler, L. Weiler, *Can. J. Chem.* 1992, 70, 1427 - 1445
- [87] O. L. Chapman, K. C. Mattes, R. S. Sheridan, J. A. Klun, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4878 - 4884
- [88] B. M. Trost, M. Lautens, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 1469 1478
- [89] R. Lapouyade, A. Veyres, N. Hanafi, A. Couture, A. Lablanche-Combier, J. Org.Chem. 1982, 47, 1361 – 1364
- [90] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1998, 251 - 271
- [91] J. Heinze, Angew. Chem. 1984, 96, 823 840
- [92] N. Krings, Diplomarbeit H.-Heine-Universität 2001
- [93] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Inc., Boston 1991, 2 – 5

- [94] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer Verlag, Berlin 1992, 421 422
- [95] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH, Weinheim 1987, 567 569
- [96] Institut für Physikalische und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [97] H.-H. Schmidtke, Quantenchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994
- [98] D. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications, Academic Press, San Diego **1996**
- [99] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 1927, 84, 457
- [100] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902 – 3909
- [101] M. J. S. Dewar, Y.-C. Yuan, Inorganic Chem. 1990, 29, 3881 3890
- [102] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, DC, **1982**
- [103] Discover User Guide, Part 1, Version 2.9.7. & 95.0 / 3.00, Biosym / MSI 1995, 3-7
- [104] Discover User Guide, Part 1, Version 2.9.7. & 95.0 / 3.00, Biosym / MSI 1995, 3-8
- [105] *Discover User Guide*, Part 1, Version 2.9.7. & 95.0 / 3.00, Biosym / MSI **1995**, 4-5 4-6
- [106] *Discover User Guide*, Part 1, Version 2.9.7. & 95.0 / 3.00, Biosym / MSI **1995**, 4-6 4-8
- [107] J. M. Hailey, Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods, John Wiley & Sons, New York 1997
- [108] J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists, VCH Weinheim 1994, 161
- [109] J. J. P. Stewart, Quantum Chem. Prog. Exchange Bull. 1986, 6, 391 455
- [110] S.-C. Chang, I. Chao, Y.-T. Tao, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 6792 6805
- [111] T.-W. Li, I. Chao, Y.-T. Tao, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2935 2946
- [112] Discover User Guide, Part 1, Version 2.9.7. & 95.0 / 3.00, Biosym / MSI 1995, 2-9
- [113] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996
- [114] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, 4770, G. Thieme Verlag, Stuttgart New York, **1990**
- [115] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. 1982, 40, 178-180
- [116] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 1982, 49, 57 61

- [117] G. Binnig, H. Rohrer, Phys. Bl. 1987, 7, 282 290
- [118] H. B. Hopps, Aldrichimica Acta 2000, 33, 28 30
- [119] R. G. Dickinson, N. W. Jacobsen, Chem. Commun. 1970, 1719
- [120] H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer,
  D. Pavel, H. Schmidt, K. Schwetlick, *Organikum Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**, 206 - 207
- [121] W. D. Luedtke, U. Landmann, J. Chem. Phys. 1996, 100, 13323