

- [9] 4: $M_r = 626$ (MS); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2273$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1568 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.30$ und 6.83 (jeweils m, C_6H_5), 2.53 (m, PCH), 1.19 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.1$, $N = 13.3$ Hz, PCHCH₃), 1.06 (dvt, $J_{\text{HH}} = 6.7$, $N = 13.3$ Hz, PCHCH₃) [2 Signale durch Diastereotopie], -32.23 (t, $J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, IrH); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 28.84$ (s, d bei selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 19.56$ und 20.02 (s, PCHCH₃), 2 Signale durch Diastereotopie, 24.27 (vt, $N = 27.8$ Hz, PCH), 117.72 (s, ipso-C von C_6H_5), 121.08 , 124.89 , 128.85 , 136.70 , 147.17 (jeweils s, 5C von C_6H_5 ; d in off-resonance). - 6: $M_r = 578$ (MS); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{IrH, trans zu Cl}) = 2205$, $\tilde{\nu}(\text{IrH, trans zu CO}) = 2097$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1965 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 3.37$ (m, PCH), 1.30 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $N = 14.0$ Hz, PCHCH₃), 1.25 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 14.1$ Hz, PCHCH₃) [2 Signale durch Diastereotopie], -8.64 (dt, $J_{\text{PH}} = 17.5$, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, IrH trans zu CO), -20.20 (dt, $J_{\text{PH}} = 13.2$, $J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, IrH trans zu Cl); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 32.91$ (s, t bei selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen). - 7: $M_r = 654$ (MS); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2140$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1957 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.74$ und 6.81 (jeweils m, C_6H_5), 2.30 (m, PCH), 1.20 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.1$, $N = 14.0$ Hz, PCHCH₃), 1.14 (dvt, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $N = 13.8$ Hz, PCHCH₃) [2 Signale durch Diastereotopie], -7.29 (t, $J_{\text{PH}} = 17.5$ Hz, IrH); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 13.36$ (s, d bei selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen).
- [10] Orthorhombisch, Raumgruppe $Pbnm$, $Z = 4$; $a = 974.0(2)$, $b = 1352.4(2)$, $c = 2078.9(3)$ pm, $V = 2738.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $\rho_{\text{ber}} = 1.52 \text{ g/cm}^3$; $5^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm, ω -scan); 2619 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Patterson-Methode (Syntax XTL), Lage der Wasserstoffatome zum Teil aus Differenz-Fourier-Synthesen, zum Teil berechnet; Position von H1 nicht verfeinert; $R_1 = 0.024$, $R_2 = 0.029$ für 2400 Strukturparameter ($F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52121, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] L. Garlaschelli, S. I. Khan, R. Bau, T. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7212.
- [12] L. Dahlenburg, F. Mirzaei, B. Pietsch, *Inorg. Chim. Acta* 97 (1985) L5.

Herstellung ultradünner Schichten mit molekular kontrolliertem Aufbau aus polymeren Phthalocyaninen mit der Langmuir-Blodgett-Technik**

Von Ernst Orthmann und Gerhard Wegner*

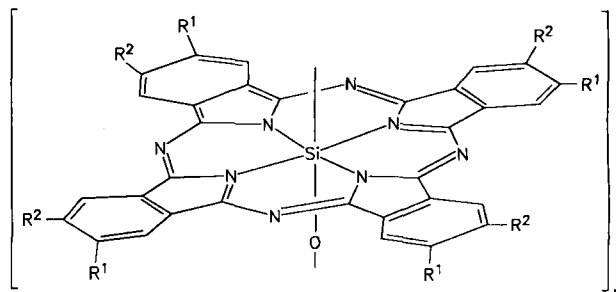
Die Langmuir-Blodgett(LB)-Technik ermöglicht die Präparation von Schichtsystemen, die aus einer vorgebbaren Abfolge von Einzelschichten aus jeweils einer Moleküllage bestehen^[1]. Hierzu wird eine in der Regel amphiphile Verbindung – gelöst in einem organischen Lösungsmittel – auf die Wasseroberfläche einer Langmuir-Filmwaage gespreitet. Es bildet sich ein Oberflächenfilm, der mit der beweglichen Barriere der Filmwaage soweit komprimiert werden kann, daß eine definierte, festanaloge Schicht aus nur einer Moleküllage entsteht. Diese Schicht wird sodann durch wiederholtes Ein- und Austauschen eines Trägers (Substrats) bei konstantem Oberflächendruck auf diesen Träger übertragen. Die Zahl der Tauchvorgänge bestimmt die Zahl der auf den Träger abgelegten Schichten. Jede Einzelschicht besteht aus Domänen, die insgesamt der Schicht eine uniaxiale Textur aufprägen^[2]. Größe und Ausrichtung der Domänen lassen sich nur schwer kontrollieren. Daher gelang es bisher nicht, die Orientierung der Einzelmoleküle oder Kristallachsen der Domänen in der Einzelschicht, bezogen auf ein äußeres Referenzsystem, exakt einzustellen. Dies ist ein limitierender Faktor für viele in Aussicht genommene Anwendungen dieser Systeme als optische oder elektrooptische Komponenten^[3].

[*] Prof. Dr. G. Wegner, Dr. E. Orthmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Projektes „Ultradünne Schichten“ gefördert.

Wir haben nun eine neue Verbindungsklasse gefunden, aus der sich homogen aufgebaute Einzelschichten auf dem Substrat erzeugen lassen. Die Molekülorientierung wird bei der Übertragung auf das Substrat durch die Tauchrichtung eindeutig festgelegt.

Es handelt sich um unsymmetrisch substituierte polymere Phthalocyaninosiloxane, für die das Tetramethoxytetraoctyloxy-Derivat 1 das bisher beste Beispiel ist. Das Polymer 1 entsteht aus dem substituierten Phthalocyaninatosisiliciumhydroxid 2 durch FeCl_3 -katalysierte Kondensation^[4]. Das Monomer 2 ist ein Gemisch der vier Stellungsisomere, die sich bei der Cyclisierung von 5-Methoxy-6-octyloxy-1,3-isoindoldiimin zum Phthalocyanin und dessen Umsetzung zum Silicium-Derivat bilden^[4,5].



1, $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$

2, $(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_4\text{-Phthalocyaninato-Si(OH)}_2$

Sowohl das Monomer 2 als auch das Polymer 1 (Polymerisationsgrad $\bar{P}_w = 15$) sind in Chloroform gut löslich (Löslichkeit ca. 12 g/L bei 20°C). Aus diesen Lösungen lassen sich 1 und 2 auf die Wasseroberfläche spreiten. Abbildung 1 zeigt die Schub-Flächen-Isothermen gemessen mit einer Lauda-Filmwaage. Während das Monomer 2 keine scharfen Phasenübergänge erkennen läßt, zeigt das Polymer 1 das Vorliegen einer festanalogen Phase mit einem Flächenbedarf pro Monomereinheit von 0.67 nm^2 . Dieser Wert entspricht der Querschnittsfläche der Wiederholungseinheit des Polymers, wie sie sich aus röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Multischichten ergibt. Man findet 0.34 nm für den Abstand zweier Wiederholungseinheiten entlang der Kette und 1.96 nm für den mittleren Abstand zwischen benachbarten Schichten und Ketten.

Bei konstantem Druck (20 mN/m) können Multischichten des Polymers auf hydrophobe Träger aufgebracht werden. Geeignet sind z. B. hydrophobisiertes Glas, Folien aus

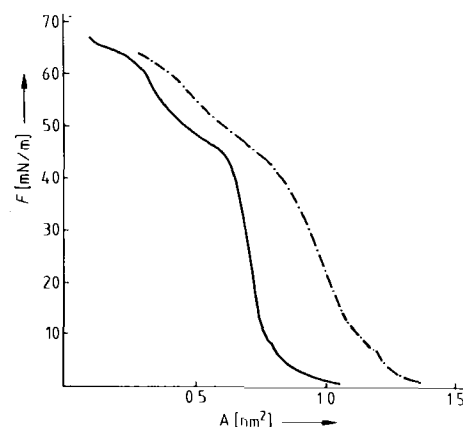


Abb. 1. Schub-Flächen-Isotherme des Monomers 2 (---) und des Polymers 1 (—) bei 3°C .

Polyethylenterephthalat sowie Plättchen aus Polytetrafluorethylen, Platin oder Silicium. Sowohl beim Ein- als auch beim Austauschen wird die Substanz entsprechend der angebotenen Fläche übertragen. Ebenso lassen sich Mischungen von 1 und 2 spreiten und übertragen.

Orientierung und Homogenität der Schichten erkennt man daran, daß Glasplättchen, die mit dem Polymer beschichtet sind, zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern Doppelbrechung und homogene Auslöschung über das gesamte Präparat zeigen. Ferner zeigen die Proben dichroitische Verhalten. Die Absorption von linear polarisiertem Licht hängt bei senkrechtem Einfall auf die Ebene des Substrats vom Winkel zwischen Polarisationssebene und Tauchrichtung ab, und zwar einheitlich über die Gesamtfläche eines Präparats von ca. 2 cm² (Abb. 2a). Die Absorption nimmt linear mit der Zahl der Einzelschichten zu. Im Maximum der Absorption des Polymers beträgt das dichroitische Verhältnis 2.7 (berichtigt für die Eigenabsorption des als Träger verwendeten hydrophobisierten Glases); dieser Wert ist unabhängig von der Zahl der Einzelschichten (vgl. Abb. 2b). Durch 30 min Tempern der frisch hergestellten Schichten bei 140°C kann das dichroitische Verhältnis ohne Veränderung der durch die Tauchrichtung festgelegten Orientierung auf 5.8 erhöht werden. Zwischenwerte sind durch Variation des Temperprozesses einstellbar. Der einmal fixierte Wert bleibt nach einem Alterungsprozeß bei Raumtemperatur von ca. zwei Wochen bei erneutem Erhitzen bis 260°C konstant; erst oberhalb 280°C beginnt die Zersetzung der Schichten.

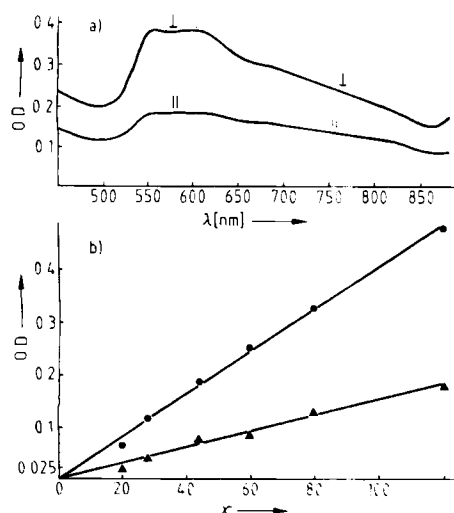


Abb. 2. a) UV/VIS-Absorptionsspektrum der Multischicht aus dem Polymer 1 (80 Einzelschichten) auf Glas, das mit Dichlordimethylsilan vorbehandelt worden war. I, Polarisationssebene senkrecht, II parallel zur Tauchrichtung des Substrats; — Eigenabsorption des hydrophobisierten Glases. b) Optische Dichte in Abhängigkeit von der Zahl x der Einzelschichten (Dicke einer Einzelschicht = 1.96 nm). (●) Polarisationssebene senkrecht, (▲) parallel zur Tauchrichtung des Substrats.

Auf Platinelektroden aufgezogene Schichten sind elektroaktiv. Das Polymer 1 zeigt im cyclovoltammetrischen Experiment (Acetonitril, Tetrabutylammoniumperchlorat, 1 mmol) den ersten Reduktionspeak bei -1.5 V und den ersten Oxidationspeak bei $+0.25$ V gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die Herstellung von Multischichten aus unsubstituierten oder substituierten Phthalocyaninen ist von mehreren Autoren versucht worden^[6,7]. Dabei trat stets das Problem der Domänenbildung sowie einer undefinierten Lage der Ringebeine zur Wasseroberfläche auf. Polymere Phthalocyanine wurden unseres Wissens bisher nicht mit der LB-

Technik untersucht. Unsere Ergebnisse sind insofern überraschend, als

- 1) die untersuchten Polymere nicht im üblichen Schema als amphiphile Moleküle zu klassifizieren sind;
- 2) die Makrocyclen in der Wiederholungseinheit mit ihrer Ringebeine senkrecht zur Wasseroberfläche, d. h. in der Multischicht senkrecht zur Substratebene angeordnet sind. Letzteres ergibt sich eindeutig aus dem Schub-Flächen-Diagramm und den Reflexlagen in den Beugungsdiagrammen; diese und das optische Verhalten belegen ferner, daß die Richtung der Polymerketten mit der Tauchrichtung übereinstimmt;
- 3) offenbar eine festanaloge Phase des Polymers auf der Wasseroberfläche vorliegt, die bei der Übertragung mechanisch so beeinflusst wird, daß auf dem Träger eine einheitliche Molekülorientierung ohne Bildung von Domänen resultiert; als Ordnungsparameter dient das dichroitische Verhältnis. Im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß durch nachträgliches Tempern die Molekülorientierung erheblich verbessert werden kann, vermuten wir, daß der Zustand des Polymers sowohl auf der Wasseroberfläche als auch in der Multischicht als flüssig-kristallin zu beschreiben ist^[8].

Eingegangen am 31. Juli,
veränderte Fassung am 9. September 1986 [Z 1882]

- [1] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* 83 (1971) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 620; Special Issue on LB-Films, *Thin Solid Films* 66 (1980); Proc. First Int. Conf. on LB-Films, Durham 1982, *ibid.* 99 (1983); Proc. Second Int. Conf. on LB-Films, Schenectady, NY 1985, *ibid.* 134-136 (1985/1986).
- [2] G. Lieser, B. Tieke, G. Wegner, *Thin Solid Films* 68 (1980) 77.
- [3] M. Sugi, *J. Mol. Electronics* 1 (1985) 3.
- [4] a) E. Orthmann, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 243; b) E. Orthmann, *Dissertation*, Universität Mainz 1986.
- [5] Das Monomer 2 wurde durch zweifache Bromierung von Guajacol im Kern, Veretherung der freien Hydroxygruppe nach Williamson, Austausch des Broms durch Nitrilgruppen und Umsetzung des Dinitrils zum Isoindoldiimin in üblicher Weise gewonnen. Die ausführliche Beschreibung der Synthese findet sich in [4b].
- [6] A. W. Snow, N. L. Jarvi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4706; J. R. Fryer, R. A. Hann, B. L. Eyres, *Nature (London)* 313 (1985) 382; S. Baker, C. G. Roberts, M. C. Petty, M. V. Twigg, *Thin Solid Films* 129 (1983) 71.
- [7] D. W. Kalina, S. W. Crane, *Thin Solid Films* 134 (1985) 109. Diese Autoren konnten mit octaalkoxysubstituierten Kupferphthalocyaninen Monoschichten auf dem Langmuir-Trog erzeugen, wobei die Makrocyclen anfangs coplanar zur Wasseroberfläche liegen, beim Aufziehen unter Aggregatbildung jedoch ziegelartig zu Mikrostackeln übereinander geschoben werden. Die Einzelstackeln zeigen ähnlich wie in unserem Fall Vorzugsorientierung in Tauchrichtung.
- [8] Mit Polymeren aus symmetrisch substituierten Phthalocyaningrundeinheiten konnten wir bisher keine vergleichbaren Ergebnisse erhalten. Wir vermuten, daß die Orientierbarkeit der hier beschriebenen Systeme mit deren nicht zur Bildung eines regulären Gitters befähigten Struktur zusammenhängt.

Ein einfacher Weg zu 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadien (Hexathio-dibenzo[18]krone-6)**

Von Dieter Sellmann* und Peter Frank

Cyclische Polythioether sind potentiell starke Liganden für viele Übergangsmetalle und deswegen wichtige Bau-

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. P. Frank
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert. — 24. Mitteilung: D. Sellmann, J. Keller, H. P. Beck, W. Milius, *Z. Naturforsch.*, im Druck.