

Kupfer(II)-vermittelte oxidative Kupplung eines Bis(dimethylaminomethyl)arylruhenium-komplexes zu [(terpy)Ru^{III}(pincer-pincer)-Ru^{III}(terpy)] (CuCl₂)₄**

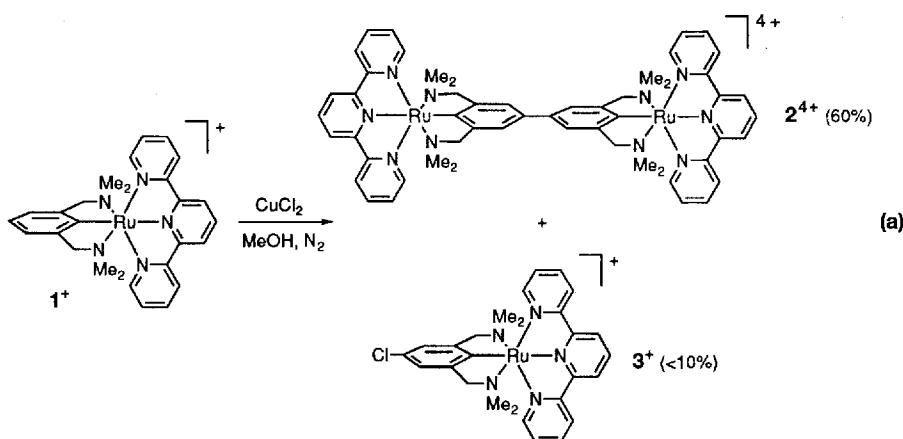
Jean-Pascal Sutter, David M. Grove, Marc Beley, Jean-Paul Collin, Nora Veldman, Anthony L. Spek, Jean-Pierre Sauvage und Gerard van Koten*

Bei unseren Untersuchungen der katalytischen, elektro- und photochemischen Eigenschaften von Bis(aminomethyl)arylmetallkomplexen, in denen der Arylligand das monoanionische [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]⁻ (*trans*-pincer) ist^[1], haben wir eine Reihe neuer 16- und 18-e-Ru^{II}-Verbindungen synthetisiert, die in Schema 1 zusammengefaßt sind^[2]. Wir berichten nun über eine CuCl₂-vermittelte selektive C4-C4'-Verknüpfung, die von 1-Cl zu dem ungewöhnlichen zweikernigen Komplex 2-4 CuCl₂ führt, der als [(terpy)Ru^{III}(pincer-pincer)Ru^{III}(terpy)](CuCl₂)₄

[Ru ^{II} Cl{2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ }PPh ₃]	16e
[Ru ^{II} Cl{2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ }](nbd)]	18e
[Ru ^{II} {2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ }](terpy)Cl	18e 1-Cl
[(terpy)Ru ^{III} {2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₂ -C ₆ H ₂ -2,6-(CH ₂ NMe ₂) ₂ }Ru ^{III} (terpy)](CuCl ₂) ₄	2-4 CuCl ₂

Schemta 1. Bis(aminomethyl)aryl-Ru^{II}-Komplexe. nbd = Norbornadien.

abgekürzt wird. Überraschenderweise ist **2⁴⁺** diamagnetisch und weist als strukturelle Besonderheit eine perfekt planare 4,4'-



[*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. J.-P. Sutter, Dr. D. M. Grove
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis, Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

Telefax: Int. +30/523615

Dr. M. Beley, Dr. J.-P. Collin, Dr. J.-P. Sauvage
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale,
Université Louis Pasteur (Frankreich)

N. Veldman, Dr. A. L. Spek^{††}

Bijvoet Center for Biomolecular Research, Laboratory of Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University (Niederlande)

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde durch die Stichting Scheikundig Onderzoek Nederland (SON) mit finanzieller Unterstützung der Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) gefördert (A.L.S und N.V.). Diese Gemeinschaftsarbeit ist Teil eines COST-D-4-Programms. – Verwendete Ligandenkürzungen: pincer = [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]⁻, pincer-pincer = [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₂-C₆H₂-2,6-(CH₂NMe₂)₂]²⁻, dpb-dpb = [2,6-(2-pyridyl)₂C₆H₄-C₆H₄-2,6-(2-pyridyl)₂]²⁻, tterp = 4-(*p*-Tolyl)-2,2':6',2"-terpyridin, terpy = 2,2':6',2"-Terpyridin.

Biphenyldiylbrücke auf, die die beiden Ru^{III}-Zentren verbindet. Darüber hinaus sind die beiden Metallzentren des gemischtvalenten Komplexes **2³⁺** elektronisch stark gekoppelt^[3].

1-Cl ist ein luftstabil und wasserlöslicher Komplex. Seine Umsetzung in wasser- und O₂-freiem MeOH mit drei Äquivalenten CuCl₂ führte in guter Ausbeute (60 %) zum grünen Komplex **2-4 CuCl₂** sowie zu einem tiefroten Nebenprodukt (<10 %), das als **3-PF₆** identifiziert wurde [Gl. (a)]. **2-4 CuCl₂** ist in CH₂Cl₂ wenig, in polaren Lösungsmitteln wie MeCN, MeOH oder H₂O aber gut löslich. Analytische Daten (¹H-NMR, FAB-MS und Cyclovoltammetrie) sprechen nicht nur dafür, daß das Ruthenium(II)-Zentrum in **1** zu Ruthenium(III) oxidiert wurde, sondern auch dafür, daß **2⁴⁺** eine Dirutheniumspezies ist, die durch Kopplung zweier Einheiten **1⁺** gebildet wurde.

Die Bildung von **2-4 CuCl₂** bei der Oxidation von **1-Cl** ist überraschend, denn unsere früheren Untersuchungen hatten ergeben, daß die Oxidation des Arylnickel(II)-Komplexes [Ni^{II}{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}X] (X = Cl, Br) mit Dihalogenen oder Kupfer(II)-halogeniden quantitativ zum dreiwertigen Arlynickelkomplex [Ni^{III}{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}X₂] führt. In dieser Reaktion tritt also nur eine Ein-Elektronenoxidation des Nickelzentrums auf^[1], während die Reaktion von **1⁺** mit Cu^{II} zur Oxidation sowohl des Ruthenium(II)-Zentrums als auch des Arylrings führt. Die Bildung von **2⁴⁺** kann formal als Oxidation der C4-H-Bindung betrachtet werden. Im Verlauf dieser Reaktion tritt offensichtlich neben der C-C-Kupplung ein konkurrierender oxidativer Ligandentransfer zwischen der einkernigen Ruthenium(III)-Zwischenverbindung und CuCl₂ auf, der zum 4-Cl-Derivat **3⁺** führt.

Eine Röntgenstrukturanalyse^[4] zeigte, daß **2⁴⁺** tatsächlich ein zweikerniger Komplex mit einer perfekt planaren 4,4'-Biphenyldiyleinheit ist, die zwei oktaedrisch koordinierte Rutheniumzentren über C1 und C1' verknüpft (Abb. 1). Die Koordinationssphäre eines jeden Rutheniumzentrums besteht aus den drei Stickstoffatomen eines terpy-Liganden und aus drei Atomen des N,C,N'-bis-chelatisierenden Liganden pincer-pincer. Beide Rutheniumatome haben die formale Oxationszahl +3. Dies führt zu einer vierfach positiven Ladung des metallorganischen Kations, die durch vier CuCl₂-Ionen ausgeglichen wird^[4]. Der Ru-Ru-Abstand ist 10.829(2) Å.

Ein Vergleich der C-C-Bindungslängen in der 4,4'-Biphenyldiyleinheit ergibt beachtliche Unterschiede bis zu 0.08 Å (C2-C3 1.361(12) Å, C3-C4 1.441(15) Å). Die Länge der zentralen C4-C4'-Bindung entspricht der einer deutlich verkürzten C-C-Einfachbindung (1.436(12) Å). Diese Daten sprechen dafür, daß zumindest im Festkörper das π-Elektronensystem der verbrückenden 4,4'-Biphenyldiyleinheit in **2⁴⁺** zwischen den beiden Ru^{III}-Zentren vollständig delokalisiert ist. Das Ausmaß dieser Konjugation zeigt sich in den elektrochemischen Daten (Cyclovoltammetrie) von **2⁴⁺**, die mit denen der einkernigen Komplexe **1⁺** und **3⁺** verglichen wurden (Tabelle 1). Das Kation **2⁴⁺** kann zunächst zu dem gemischtvalenten Ru^{II}Ru^{III}-Komplex **2³⁺** und danach zum Ru^{II}Ru^{II}-Komplex **2²⁺** reduziert werden. Besonders interessant ist der hohe Wert der aus den elektrochemischen Daten berechneten Komproportionalierungskonstante **K_C** (1250, siehe Tabelle 1), der auf eine starke Kopplung der Rutheniumzentren deutet. Der Ru^{II}Ru^{II}-Kom-

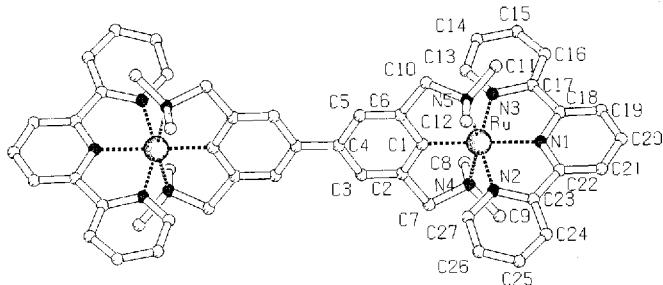


Abb. 1. PLUTON-Darstellung der Struktur von **2**·CuCl₂ im Kristall. Die CuCl₂-Ionen, Diethylethermoleküle (Lösungsmittel bei der Kristallisation) und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen, Bindungswinkel und Diederwinkel finden sich im Text.

plex **2**²⁺ kann alternativ auch durch die Reaktion von **2**⁴⁺ mit Hydrazin synthetisiert werden. Die Parameter λ_{\max} und ε_{\max} der UV/VIS-Spektren der ein- und zweikernigen Rutheniumkomplexe finden sich in Tabelle 2. Das NIR-Spektrum des ge-

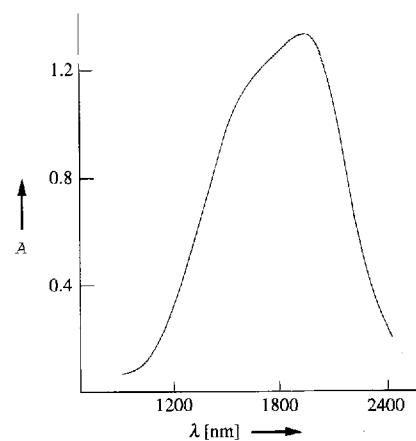


Abb. 2. NIR-Spektrum des Komplexes **2**³⁺ im Bereich von Intervalenz-Charge-transfer-Banden.

Ausgewählte elektrochemische und spektroskopische Daten von **4**ⁿ⁺ finden sich in den Tabellen 1 und 2. Ein Vergleich dieser Daten und der strukturellen Merkmale von **4**ⁿ⁺ mit denen von

Tabelle 1. Elektrochemische Daten der Komplexe **1–4** in MeCN.

Komplex [a]	$E_{1/2}$ [V] gegen SCE				K_C [b]
	III/II	III,III/III,II	III,II/II,II	II,I [c]	
1 ⁺	0.23	—	—	—1.63	—
2 ²⁺	—	0.24	0.065	—1.66	1250
3 ⁺	0.27	—	—	—	—
4 ²⁺ [d]	—	0.505	0.34	—1.55	600

[a] Die Gesamtladung bezieht sich auf den Komplex mit den Rutheniumzentren in der formalen Oxidationsstufe + 2. [b] Komproportionierungskonstante. [c] Am wahrscheinlichsten sind hier ein reduzierter Ligand (tterpy oder terpy) und ein zweiwertiges Ru-Zentrum. [d] Aus Lit. [6].

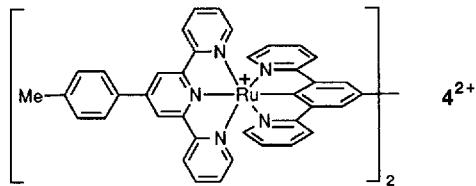
Tabelle 2. UV/VIS-Daten der Rutheniumkomplexe **1–4** in MeCN.

Komplex	λ_{\max} [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])
1 ⁺	632 (0.55), 593 (0.53), 523 (0.52), 392 (0.59), 324 (3.07), 280 (2.31), 238 (2.15)
2 ²⁺ [a]	574 (0.55), 331 (3.45), 269 (16.05)
2 ²⁺	618 (1.58), 593 (1.67), 528 (1.81), 377 (3.72), 324 (7.30), 280 (5.95)
2 ⁺	657 (11.70), 306 (3.84), 275 (4.66), 201 (17.03)
4 ²⁺	543 (3.06), 516 (3.06), 287 (11.29), 220 (6.75) [b]

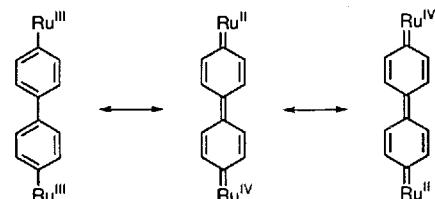
[a] Durch In-situ-Oxidation erhalten. [b] Aus Lit. [6].

mischtvalenten Ru^{II}Ru^{III}-Komplexes **2**³⁺, der durch In-situ-Oxidation des Ru^{II}Ru^{II}-Komplexes mit Br₂ erhalten wurde^[5], wurde in MeCN von 900 bis 2400 nm aufgenommen. Es zeigt eine breite, intensive Intervalenz-Charge-transfer-Bande bei 1875 nm ($\epsilon = 33000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die mit einer schmalen Bande bei 1650 nm überlappt (Abb. 2). Wie erwartet, wurde für die Ru^{II}Ru^{II}- und die Ru^{III}Ru^{III}-Verbindung keine NIR-Bande gefunden.

Kürzlich haben einige von uns über eine ähnliche C-C-Kupplung berichtet, die zwischen dem potentiell dreizähnigen N-C-N-Liganden 1,3-Bis(2-pyridyl)benzol (dpb-H) mit [Ru(tterpy)]³⁺ in Gegenwart von Sauerstoff und Silber abläuft^[6]. Auch dabei wurde nicht nur eine Kohlenstoff-Ruthenium-Bindung, sondern auch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet, was zu dem zweikernigen Ru^{II}-Komplex **4**²⁺·2 Cl führte.



2^p führt zu folgenden Ergebnissen: Der zweikernige Komplex **2**³⁺ gehört trotz des großen Abstandes zwischen den Metallzentren (10.829(2) Å; dieser Abstand beträgt in **4**²⁺ 11.009(2) Å) zu den am stärksten gekoppelten Dirutheniumverbindungen ($K_C = 1250$, NIR-Bande bei 1875 nm, $\epsilon = 33000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der Diederwinkel zwischen den beiden Phenylringen der 4,4'-Biphenyldiylideneinheit in **2**⁴⁺ ist nahezu 0 °C (gegenüber 22.2(7)° in **4**²⁺). Die zentrale Ru^{III}-4,4'-Biphenyldiyl-Ru^{III}-Einheit von **2**⁴⁺ (Ru-C 1.901(8) Å gegenüber 1.96(2) Å in **4**²⁺) kann formal als ein diamagnetisches konjugiertes System aus Ru^{II}, Ru^{IV} und einem Polyen betrachtet werden (vgl. ¹H-NMR-Spektrum und den Doppelbindungscharakter von C4–C4'), wie in Schema 2 dar-



Schema 2. Grenzformeln für das Ru^{III}-4,4'-Biphenyldiyl-Ru^{III}-System von **2**⁴⁺.

gestellt. In **4**²⁺ beträgt die Länge von C4–C4' 1.51(1) Å, und die C-C-Abstände in den Ringen entsprechen normalen aromatischen Bindungen. Das bedeutet, daß durch den Austausch der chelatisierenden CH₂NMe₂-Gruppen in **2**³⁺ gegen 2-Pyridyl-Einheiten wie in **4**³⁺ die elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren reduziert wird ($K_C = 600$, NIR-Bande bei 1620 nm, $\epsilon = 26000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Rutheniumzentren durch Variation der Elektronendonor-Eigenschaften des Brückenliganden verändert werden kann. Der Verdrillungsgrad zwischen den beiden Phenylgruppen der 4,4'-Biphenyldiyi-Brücke sollte ebenfalls das Ausmaß der Kopplung beeinflussen können. Weitere Untersuchungen sollen zu Systemen mit größeren und steuerbaren Torsionswinkeln führen, die eine Dosierung des Elektronentransfers durch das Molekül ermöglichen würden. Solche Systeme könnten als Bausteine für neue molekulare Schalter dienen.

Experimentelles

Eine Suspension des Komplexes **1**-Cl (0.20 g, 0.35 mmol) und CuCl₂ (0.13 g, 1.0 mmol) in MeOH (6 mL) wurde bei Raumtemperatur 17 h gerührt, wobei sich ein kupferfarbener Niederschlag und eine tiefrote Lösung bildeten. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in MeCN gelöst. Die so erhaltene grüne Lösung wurde unter N₂-Druck über eine Säule mit Siliciumdioxid chromatographiert. Elution mit einer Mischung aus MeCN/H₂O/gesättigter KNO₃ (Volumenverhältnis 6/3/1) lieferte eine violettblaue Fraktion, gefolgt von einer roten. Anschließend wurde die Säule mit einer 5/5/1-Mischung derselben Lösungsmittel eluiert, was zur grünen Hauptfraktion führte. Folgende Aufarbeitung wurde für alle drei Fraktionen durchgeführt: Die Lösungen wurden im Vakuum auf 1/3 eingeengt, eine NH₄PF₆-Lösung in H₂O wurde im Überschuß zugegeben, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit H₂O und Et₂O gewaschen. Die rote Fraktion lieferte einen tiefroten Festkörper, der als 3-PF₆ (0.04 g) identifiziert wurde, und die grüne Fraktion einen bronzefarbenen Festkörper. Letzterer wurde in MeCN (2–3 mL) gelöst und diese Lösung zu CH₂Cl₂ (5 mL) und Toluol (5–8 mL) gegeben, wodurch der Komplex **2**⁴⁺ mit PF₆[−] als Gegenion als mikrokristallines rotes Pulver erhalten wurde (170 mg, 60%).

Elementaranalyse ber. für 2·4PF₆ + CH₂Cl₂: C 38.54, H 3.53, N 8.17%; gef.: C 38.88, H 3.76, N 7.98%. ¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN + N₂H₄ · H₂O) N_H, OH, 25 °C, TMS): δ(2²⁺) = 8.64 (d, ³J(H, H) = 8.0, 4 H), 8.49 (d, ³J(H, H) = 7.8, 4 H), 8.30 (d, ³J(H, H) = 4.9, 4 H), 7.98 (m, 6 H), 7.68 (s, 4 H), 7.50 (m, 4 H), 3.75 (s, 8 H; CH₂), 1.25 (s, 12 H; NMe₂); δ(3-PF₆) = 8.60 (d, ³J(H, H) = 8.0, 2 H), 8.45, 8.19 (2 m, 4 H), 7.98 (t, ³J(H, H) = 8.0, 1 H), 7.91, 7.43 (2 m, 4 H), 7.24 (s, 2 H), 3.60 (s, 4 H; CH₂), 1.18 (s, 12 H; NMe₂). FAB-MS (Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* (2²⁺): 1195.0 (1195 für (2²⁺); *m/z* (3²⁺): 705.0 (705.0 für (3-PF₆)⁺).

Eingegangen am 28. Dezember 1993 [Z 6589]

- [1] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681; *ibid* **1990**, *62*, 1155.
[2] J. P. Sutter, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
[3] Einige repräsentative Literaturstellen für gernischvalente Dirutheniumkomplexe der Klasse II sind: R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1064–1073; C. A. Stein, N. A. Lewis, G. Seitz, *ibid.* **1982**, *104*, 2596–2599; D. E. Richardson, H. Taube, *ibid.* **1983**, *105*, 40–51; M.A.S. Aquino, F. L. Lee, E. J. Gabe, C. Bensimon, J. E. Greedan, R. J. Crutchley, *ibid.* **1992**, *114*, 5130–5140; D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129; S. Woitellier, J. P. Launay, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 758–762; Y. Kim, C. M. Lieber, *ibid.* **1989**, *28*, 3990–3992; J. R. Reimers, N. S. Hush, *ibid.* **1990**, *29*, 3686–3697; J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434–435.
[4] 2·4CuCl₂ wurde ohne chromatographische Reinigung kristallisiert (siehe Experimentelles). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus MeOH/CH₂Cl₂ durch Überschichten mit Et₂O erhalten. Kristallographische Angaben für (2·4CuCl₂) · 2Et₂O: *M* = 867.65, dunkle Kristalle (0.20 × 0.20 × 0.25 mm³), monoklin, Raumgruppe *P*2₁/c mit *a* = 12.1907(19), *b* = 18.115(3), *c* = 18.9597(17) Å, *β* = 125.01(1)^o, *V* = 3429.3(10) Å³, *Z* = 2, *ρ*_{ber.} = 1.680 g cm^{−3}, *F*(000) = 1752, $\mu(\text{Mo}_\alpha)$ = 20.1 cm^{−1}, 17010 Reflexe gemessen davon 7877 als unabhängig klassifiziert ($1.7 < \theta < 27.5^\circ$, $\omega/20$ -Scan, $\Delta\omega = (1.28 + 0.35 \tan \theta)^\circ$, *T* = 150 K, Mo_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). Enraf-Nonius-CAD4T-Diffraktometer mit rotierender Anode. Eine Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte sowie für einen linearen Intensitätsabfall von 3% wurde einbezogen, ebenso eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS, Korrekturbereich 0.819–1.277). Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode und nachfolgender Fourier-Analyse berechnet (DIRDFI-92). Die Struktur wurde auf der Basis von *F* mit der Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Technik verfeinert (SHELX76); *R* = 0.0588, *R*_w = 0.0559, *w* = 1/[*s*²(*F*) + 0.000114 *F*²], *S* = 1.537 für 399 Parameter und 4379 Reflexe mit *I* > 2.5σ(*I*). Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen (Reitemodell, C–H = 0.98 Å) in die Verfeinerung einbezogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die Wasserstoffatome wurden mit gebräuchlichen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In die abschließenden Verfeinerungsschleifen wurden Gewichtungen einbezogen. Eine abschließende Differenz-Fourier-Karte zeigte keine Restelektronen-

dichte größer als –0.83 und 0.85 e Å^{−3} (nahe an den Rutheniumzentren). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] Br₂ wurde langsam zur Lösung gegeben, während die NIR-Bande beobachtet wurde. Das Intensitätsmaximum wurde bei einem Br₂:Ru₂-Verhältnis von 1:1 erreicht. Beim 1:1-Verhältnis war die Bande vollständig verschwunden.
[6] M. Beley, J. P. Collin, R. Louis, B. Metz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521–8522; M. Beley, J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1993**, *21*, 4539–4543.

Laterale Mikrostrukturierung organischer Thiolatschichten durch Selbstorganisation **

Claus Duschl*, Martha Liley und Horst Vogel

Zur Herstellung von ultradünnen Filmen aus schwefelhaltigen Verbindungen bieten spontane Selbstanlagerungs-Techniken (self-assembly) ein weites Anwendungsspektrum zur Modifizierung von Oberflächen^[1–2]. Solche Filme sind in hohem Maße frei von Defekten und stabil und somit vielversprechend für technische Anwendungen. Die chemischen Eigenschaften und die Dicke dieser Filme können sehr genau gesteuert werden, während die laterale Struktur, z.B. die molekulare Verteilung mehrkomponentiger Systeme, viel schwieriger zu kontrollieren ist^[3–6]. Mit der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik lassen sich dagegen ultradünnen Filme mit einem hohen Maß an lateraler Strukturierung herstellen^[7–10]; der Phasenzustand und die Moleküldichte können eingestellt sowie zweidimensionale Domänenstrukturen in der Filmoberfläche induziert werden, entweder durch Phasentrennung oder in Monoschichten aus zwei Komponenten durch Entmischung. LB-Filme sind jedoch in der Regel weniger widerstandsfähig und weisen eine höhere Defektdichte als mit Selbstanlagerungs-Methoden hergestellte Schichten auf. Mit amphiphilen Disulfiden, die als Langmuir-Monoschicht auf der Wasseroberfläche gespreitet werden und zugleich kovalent an Goldträger binden können, ist die Herstellung ultradünner Filme möglich, die die Vorteile beider Techniken vereinigen. Die so hergestellten Filme sind kovalent an der Oberfläche gebunden, deshalb stabil, und zweidimensionale Strukturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften können in ihnen induziert werden. Die minimale Größe der so erzeugten lateralen Strukturen unterliegt, anders als bei lithographischen Methoden, keiner theoretischen Untergrenze.

Die Herstellung von lateral strukturierten Thiolatschichten ist in Abbildung 1 links schematisch dargestellt. Eine Mischung aus Palmitinsäure und einem schwefelhaltigen Lipid (Thiolipid) wird an der Wasser/Luft-Grenzfläche einer Langmuir-Filmwaage gespreitet. Bei der Kompression entmischt sich die Zweikomponenten-Monoschicht, wobei sich regelmäßig verteilte Domänen bilden, die nahezu ausschließlich Fettsäure enthalten. Die Größe und die Form dieser Domänen hängen nur von den die

[*] Dr. C. Duschl, Dr. H. Vogel
Institut de Chimie Physique II
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. + 21/693-4111

Dr. M. Liley
Institut de Microtechnique, Université de Neuchâtel
CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (SPP Biotechnologie) gefördert. Wir danken S. M. Zakeeruddin für die Synthese der *ω*-Mercaptoundecansäure.