

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'-Biphenyldiyl-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 CuCl_2 (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 N_2 -Druck über eine Säule mit Siliciumdioxid chromatographiert. Elution mit einer Mischung aus $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}/\text{gesättigter KNO}_3$ (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 NH_4PF_6 -Lösung in H_2O wurde im Überschuß zugegeben, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit H_2O und Et_2O gewaschen. Die rote Fraktion lieferte einen tiefroten Festkörper, der als 3- PF_6 (0.04 g) identifiziert wurde, und die grüne Fraktion einen bronzefarbenen Festkörper. Letzterer wurde in MeCN (2–3 mL) gelöst und diese Lösung zu CH_2Cl_2 (5 mL) und Toluol (5–8 mL) gegeben, wodurch der Komplex 2^{2+} mit PF_6^- als Gegenion als mikrokristallines rotes Pulver erhalten wurde (170 mg, 60%).

Elementaranalyse ber. für $2\text{-}4\text{PF}_6 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 38.54, H 3.53, N 8.17%; gef.: C 38.88, H 3.76, N 7.98%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{CN} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$, 25 °C, TMS): $\delta(\text{2}^{2+}) = 8.64$ (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0, 4\text{ H}$), 8.49 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.8, 4\text{ H}$), 8.30 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 4.9, 4\text{ H}$), 7.98 (m, 6 H), 7.68 (s, 4 H), 7.50 (m, 4 H), 3.75 (s, 8 H; CH_2), 1.25 (s, 12 H; NMe_2); $\delta(3\text{-PF}_6) = 8.60$ (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0, 2\text{ H}$), 8.45, 8.19 (2 m, 4 H), 7.98 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0, 1\text{ H}$), 7.91, 7.43 (2 m, 4 H), 7.24 (s, 2 H), 3.60 (s, 4 H; CH_2), 1.18 (s, 12 H; NMe_2). FAB-MS (Nitrobenzylalkohol-Matrix): $m/z(2^{2+})$: 1195.0 (1195 für (2^{2+})); $m/z(3^{2+})$: 705.0 (705.0 für (3-PF_6)).

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] $2\text{-}4\text{CuCl}_2$ wurde ohne chromatographische Reinigung kristallisiert (siehe Experimentelles). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ durch Überschichten mit Et_2O erhalten. Kristallographische Angaben für $(2\text{-}4\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$: $M = 867.65$, dunkle Kristalle ($0.20 \times 0.20 \times 0.25$ mm 3), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 12.1907(19)$, $b = 18.115(3)$, $c = 18.9597(17)$ Å, $\beta = 125.01(1)$ °, $V = 3429.3(10)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.680$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1752$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.1$ cm $^{-1}$, 17010 Reflexe gemessen davon 7877 als unabhängig klassifiziert ($1.7 < \theta < 27.5$ °, $\omega/20$ -Scan, $\Delta\omega = (1.28 + 0.35 \tan \theta)$ °, $T = 150$ K, $\text{MoK}\alpha$ -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 (DIRDIF-92). Die Struktur wurde auf der Basis von F mit der Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-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 $I > 2.5\sigma(I)$. 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 Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[5] Br_2 wurde langsam zur Lösung gegeben, während die NIR-Bande beobachtet wurde. Das Intensitätsmaximum wurde bei einem $\text{Br}_2:\text{Ru}_2$ -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 Filmebene 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 ultradünnner 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.

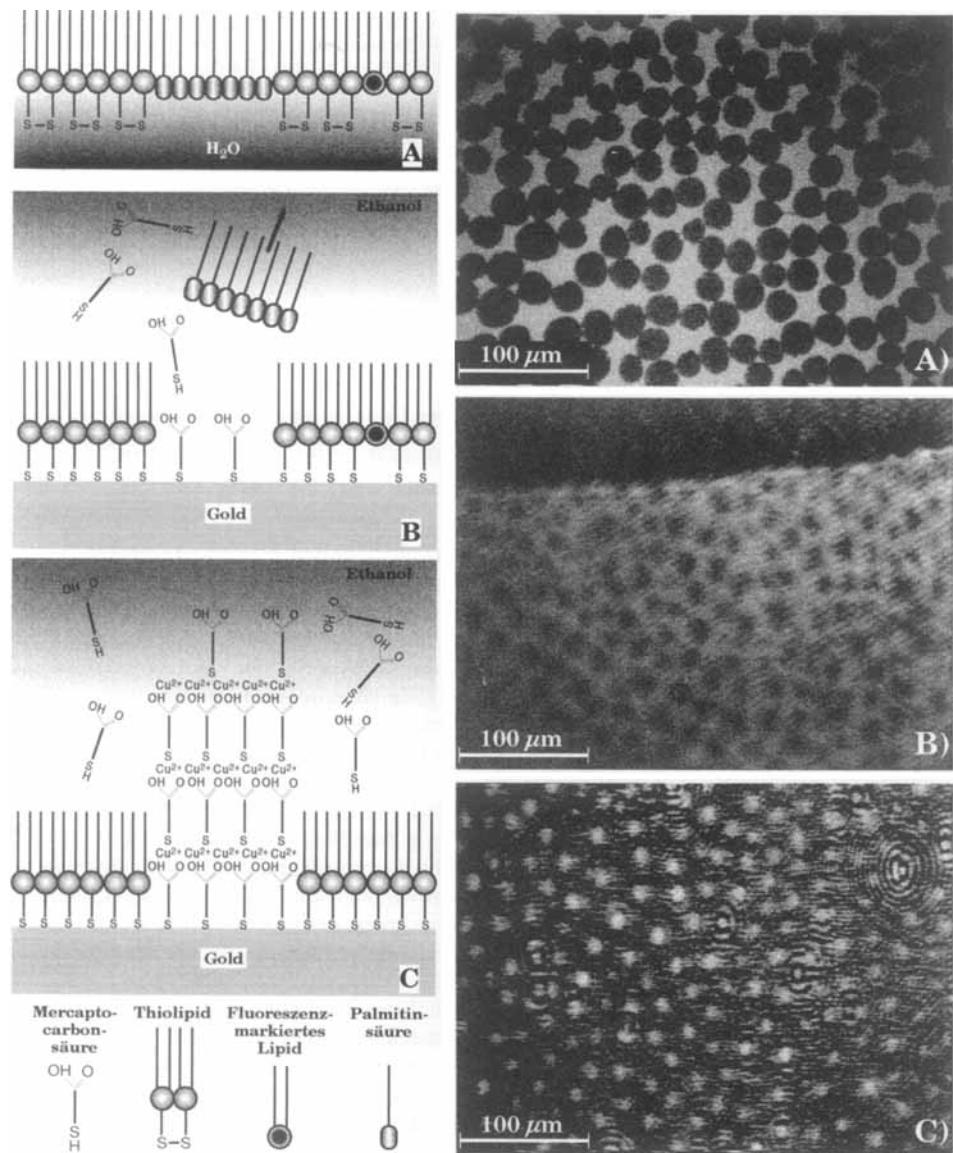


Abb. 1. Links: Herstellung von lateral strukturierten Thiolatschichten. Abb. 1 A links zeigt eine Langmuir-Monoschicht aus einer Mischung aus Palmitinsäure und Thiolipid an der Wasser-Luft-Grenzfläche. In Abb. 1 B links ist die Monoschicht mit LB-Technik [1] auf einen Goldträger übertragen worden. Nach dem LB-Transfer wird die Goldoberfläche in einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen, wobei die physisorbierte Palmitinsäure von der Oberfläche entfernt wird, während das Thiolipid gebunden bleibt. In der Lösung vorhandene organische Thiole chemisorbieren an die freigewaschenen Bereiche blanken Goldes und bilden eine Monoschicht durch einen Selbstanlagerungsprozeß. Abb. 1 C links zeigt die Bildung der Multischichten aus Mercaptocarbonsäure-Kupfer-Komplexen. Multischichten werden nur in den Regionen gebildet, die anfangs mit Palmitinsäuredomänen beschichtet waren. Rechts: Experimentelle Ergebnisse, die den in Abb. 1 links dargestellten Schritten entsprechen. Abb. 1 A rechts: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Langmuir-Monoschicht, die aus Palmitinsäure und Thiolipid (Molverhältnis 4:1) sowie 1 Mol-% NBD-PE besteht. Das fluoreszierende NBD-PE ist aus den kondensierten Domänen in die fluide Phase hinausgedrängt, die deshalb hell erscheint. Abb. 1 B rechts: Oberflächenplasmonenauflaufnahme einer strukturierten Thiolipidmonoschicht (Palmitinsäure/Thiolipid-Verhältnis der Langmuir-Schicht = 3:1), die auf die Goldoberfläche übertragen und dann mit Ethanol und Hexan gewaschen wurde. Die nahezu horizontale Linie im Bild entspricht der Grenzlinie, bis zu der der LB-Transfer durchgeführt wurde; die dunkle Fläche darüber ist blankes Gold, auf der Fläche darunter befindet sich die LB-Schicht. Der Einfallswinkel ($\theta = 31.95^\circ$) des Laserstrahls wurde so eingestellt, daß blankes Gold in der Aufnahme dunkel abgebildet wird, während die adsorbierte Schicht als helle Fläche erscheint. Die dunklen Domänen in der unteren Hälfte entsprechen blankem Gold. Abb. 1 C rechts: Oberflächenplasmonenauflaufnahme eines strukturierten Films auf Gold, (Palmitinsäure/Thiolipid-Verhältnis der Langmuir-Schicht = 3:1) aufgenommen unter einem Einfallswinkel von $\theta = 32.45^\circ$. Nach dem Waschen wurden in den Domänen Multischichten aus ω -Mercaptoundecansäure-Kupfer-Komplexen gebildet, die durch ihre erhöhte Dicke hell erscheinen.

Selbstorganisation bestimmenden Eigenschaften der Monoschicht und deren externer Manipulation auf der Filmwaage ab.

Der Film wird auf einen Goldträger übertragen, wobei das Thiolipid kovalent an die Goldoberfläche bindet. Die physisorbierte Fettsäure wird weggewaschen, so daß Domänen mit blan-

ker Goldoberfläche freigelegt werden. In einem darauffolgenden Selbstanlagerungs-Schritt bildet sich in diesen Regionen eine Thiolatmonoschicht, die andere Oberflächeneigenschaften als die mit Thiolipiden beschichteten Flächen aufweist. Hier stellen wir ein Beispiel vor, das die Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Technik illustriert. Multischichten aus Mercaptocarbonsäure-Kupfer-Komplexen werden entsprechend dem von Evans et al.^[11] beschriebenen Verfahren in den von Thiolipiden umgebenen Domänen gebildet (Abb. 1 C links). Auf diese Weise erzeugt man kleine „Plateaus“ auf molekularer Ebene. Die Strukturbildung wird durch optische Techniken charakterisiert. Die laterale Entmischung der Monoschicht auf der Wasseroberfläche wird mit Fluoreszenzmikroskopie untersucht^[12-14]. Durch die Zugabe von geringen Mengen eines fluorophormarkierten Lipids, dessen Löslichkeiten in verschiedenen Zustandsphasen unterschiedlich sind, ergibt sich der optische Kontrast. Diese Technik ermöglicht die Optimierung der Größe und der Verteilung des Domänenmusters. Oberflächenplasmonenspektroskopie^[15] und -mikroskopie^[16] eignen sich besonders zur Charakterisierung von dünnen dielektrischen Filmen auf Goldträgern. Mit diesen Methoden können sowohl die optische Dicke der Filme als auch die Abbildung von lateralen Variationen der optischen Dicke bestimmt werden. Oberflächenplasmonen führen ein exponentiell abklingendes elektromagnetisches Feld mit sich, dessen Phasengeschwindigkeit durch die optischen Eigenschaften in unmittelbarer Nähe der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche verändert wird. Die ausgeprägte Resonanz, die in einer winkelabhängigen Reflexionskurve beobachtet wird, dient als kontrasterzeugender Mechanismus für die Oberflächenplasmonenmikroskopie.

Die Fettsäure-Thiolipid-Mischung wird aus Chloroform auf die Wasseroberfläche gespreitet. Das Thiolipid Bis[8-(1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoryl)-3,6-dioxaoctyl]disulfid^[17] besteht aus zwei Phospholipiden, deren Kopfgruppen an jeweils einen hydrophilen Spacer gebunden sind. Die beiden Spacers sind ihrerseits an den ω -Positionen über eine Disulfidbrücke miteinander verbunden. Mit diesem Thiolipid können nicht nur

stabile, durch Selbstanlagerung erzeugte Monoschichten, sondern auch – aufgrund seiner amphiphilen Natur – stabile Langmuir-Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche hergestellt werden. Nachdem Chloroform verdampft ist, wird der Film bis zu einem Lateraldruck komprimiert, der einige mN m^{-1} über dem des Phasenübergangs des Systems liegt. Abbildung 1 A rechts ist eine Fluoreszenzaufnahme einer Zweikomponenten-Monoschicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Dieser Film besteht aus einer Mischung aus Palmitinsäure, Thiolipid und 1 Mol-% des Fluoreszenzmarkers *N*-(7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)-1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamin (NBD-PE). Die Größe und Form der kondensierten Domänen des Films sind identisch mit denen reiner Palmitinsäuremonoschichten (nicht gezeigt), und die Flächenanteile der Domänen entsprechen (bei gegebenem Oberflächendruck) dem relativen Anteil der Palmitinsäure in der Mischung. Daraus schließen wir, daß diese Domänen überwiegend Palmitinsäure enthalten. Die Durchschnittsgröße und die Anzahl der Domänen pro Einheitsfläche werden durch das Mischungsverhältnis, den Oberflächendruck, die Temperatur der Subphase und deren Ionenstärke bestimmt. Durch Variation dieser Parameter läßt sich die Strukturbildung in hohem Maße kontrollieren.

Ein durch Aufdampfen frisch präparierter und somit hydrophiler Goldträger wird schnell durch die Langmuir-Monoschicht in die Subphase getaucht und danach langsam herausgezogen (Übertragungsgeschwindigkeit $1 \mu\text{m s}^{-1}$). Während des Herausziehens des Trägers durch den Film kommen die hydrophilen Kopfgruppen der Monoschicht mit der Goldoberfläche in Kontakt und adsorbieren. Nach dem LB-Transfer wird die Goldoberfläche mit Ethanol und Hexan gespült, wobei die physisorbierte Palmitinsäure von der Oberfläche entfernt wird, während das Thiolipid kovalent an dem Goldträger gebunden bleibt^[18].

Kontrollexperimente an reinen LB-Thiolipidmonoschichten mithilfe der Oberflächenplasmonenspektroskopie zeigen, daß ein geringer Anteil des Thiolipids bei dem Spülvorgang weggeschwemmt wird^[19]. Die Analyse der Oberflächenplasmonenmikrographie (Abb. 1 B rechts) einer gemischten, durch LB-Technik auf einen Goldträger übertragenen und anschließend mit organischen Lösungsmitteln gewaschenen Monoschicht bestätigt, daß während der Kompression des Films auf der Wasseroberfläche eine Entmischung stattgefunden hat. Die Auswertung der lokalen Oberflächenplasmonenresonanzen durch die Bestimmung der Grauwerte einer, bei verschiedenen Winkeln aufgenommenen Sequenz von Mikrographien^[20] zeigt, daß die dunklen Domänen in der unteren Hälfte von Abbildung 1 B rechts Bereiche mit blanker Goldoberfläche sind. Ihre Größe und Verteilung entsprechen den Domänen der Monoschicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Die Stabilität der Strukturen wurde an Luft, in Wasser und in Ethanol geprüft. Innerhalb von drei Tagen konnten keine Veränderungen festgestellt werden, weder in bezug auf die laterale Struktur noch auf die Dicke der Filme.

Anschließend wird die Probe für acht Stunden in eine Lösung von ω -Mercaptoundecansäure, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, getaucht. Messungen der lokalen Resonanzminima zeigen deutlich die Bildung einer monomolekularen Schicht nur auf jenen Flächenbereichen, die nicht vom Thiolipid bedeckt sind. Die Dicke der Thiolipidmonoschicht nahm dagegen nicht zu. Um die zweite Mercaptocarbonsäureschicht zu bilden, wird die Probe in eine wässrige Lösung mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ eingetaucht^[21]. Die In-situ-Messung weist eine gerade noch meßbare Verschiebung (ca. 0.02°) des Resonanzwinkels der Oberflächenplasmonen nach, hervorgerufen durch die Adsorption von Kupfer-Ionen an jene Flächen, an denen sich die Carboxygruppen befinden. Anschließendes Eintauchen der Probe in eine $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ -Lösung führt zu einer Zunahme der Schichtdicke von $12-14 \text{ \AA}$. Dies

belegt die Anlagerung einer zweiten Mercaptocarbonsäureschicht, die über die Schwefel-Kupfer-Komplexe mit der ersten verbunden ist^[22]. Abwechselndes Eintauchen der Probe in Lösungen der Kupferverbindung und Mercaptocarbonsäure führt zu Multischichten innerhalb dieser Domänen, in diesem Experiment zu fünf übereinanderliegenden Schichten. Dabei entsteht eine strukturierte Trägeroberfläche, bei der aus einer umgebenen Thiolipidmonoschicht Multischichten aus Mercaptocarbonsäure-Kupfer-Komplexen hervorragen (Abb. 1 C rechts). Die Analyse der lokalen Resonanzwinkel ergibt einen Wert für die Filmdicke der Plateaus von 50 \AA (mit Brechungsindex $n = 1.45$), der etwas kleiner ist als man für fünf Schichten erwarten würde.

Das Prinzip dieser Methode zum Erzeugen von selektiv adressierbaren Strukturen ist allgemein; wir beschrieben hier eine oberflächenchemische Methode. Biochemische Experimente mit Antikörpern, die selektiv an ein Antigen binden, das in Domänen immobilisiert vorliegt, werden gegenwärtig durchgeführt. Die Morphologie der Strukturen kann ebenfalls manipuliert werden, z.B. durch die Methode von Spratte et al.^[23] zur Bildung von Streifenmustern. Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zeigen die Anwendbarkeit dieser Methode für die Strukturierung von Thiolatfilmen. Da die Strukturen durch Selbstorganisation auf der Wasseroberfläche entstehen, gibt es keine Untergrenze, für die Größe der Muster, die hergestellt werden können. Das hier beschriebene Verfahren beschädigt bei keinem Schritt die empfindliche Goldoberfläche – eine Tatsache, die für die Anwendung der neuen oberflächenempfindlichen Methoden wie geführte elektromagnetische Oberflächenmoden^[24] oder der Rasterkraftmikroskopie^[25] sehr wichtig ist. Die genaue Beschaffenheit der Strukturen auf der Goldoberfläche (Schärfe der Domänenbegrenzen, Ausmaß der Entmischung) wird zur Zeit untersucht. Die Rasterkraftmikroskopie wird dazu bereits eingesetzt, und die Nutzung von Raman-Mikroskopie und abbilden der Sekundärionen-Massenspektrometrie ist geplant.

Eingegangen am 19. Januar 1994 [Z 6630]

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [3] N. L. Abbott, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *257*, 1380.
- [4] I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer, J. Sagiv, *Nature* **1988**, *332*, 4426.
- [5] E. W. Wollman, C. D. Frisbie, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1993**, *9*, 1517.
- [6] A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9188.
- [7] L. L. Evert, D. Leckband, J. N. Israelachvili, *Langmuir* **1994**, *10*, 303.
- [8] H. Riegler, H. Möhwald in *Fluorescence Spectroscopy: New Methods and Applications* (Hrsg.: O. S. Wolfbeis), Springer, Berlin, 1993, S. 111.
- [9] C. M. Knobler, *Science* **1990**, *249*, 870.
- [10] H. Möhwald, U. Höhne, P. Quint, *Polym. J. (Tokyo)* **1991**, *23*, 583.
- [11] S. D. Evans, A. Ulman, K. E. Goppert-Berarducci, L. J. Gerenser, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5866.
- [12] H. McConnell, L. K. Tamm, M. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *81*, 3249.
- [13] M. Lösche, E. Sackmann, H. Möhwald, *Ber. BunsenGes. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 848.
- [14] R. Peters, K. Beck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *80*, 7183.
- [15] H. Raether in *Physics of Thin Films*, Vol. 9 (Hrsg.: G. Hass, M. H. Francombe, R. W. Hoffmann) Academic, New York, 1977, S. 145.
- [16] B. Rothenhäusler, W. Knoll, *Nature* **1988**, *332*, 615.
- [17] H. Lang, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir* **1994**, *10*, 197.
- [18] Vorheriges Eintauchen des Goldträgers in die Subphase und anschließendes Spreiten und Komprimieren der Palmitinsäure/Thiolipid-Mischung auf der Wasseroberfläche ist ein alternatives Verfahren beim LB-Transfer. Die so hergestellten Filme sind experimentell nicht von den im Text beschriebenen zu unterscheiden. Jedoch wird bei der im Text beschriebenen Methode der frisch präparierte Goldträger eine kürzere Zeit der Laboratmosphäre und der Subphase ausgesetzt. Die Wahrscheinlichkeit der Kontaminierung der Oberfläche wird somit vermindert.
- [19] An Thiolipidschichten, die durch Selbstanlagerungs-Verfahren hergestellt wurden, konnte keine Abnahme der Dicke beim Waschen beobachtet werden. Dies

kann auf die Kontaminierung der Goldoberfläche in der Laboratmosphäre hinweisen. Während bei der Selbstanlagerung solche Oberflächenverunreinigungen durch die Bildung von Thiolaten verdrängt werden, verbleiben sie beim LB-Transfer wahrscheinlich zum Teil auf der Oberfläche.

[20] W. Hickel, W. Knoll, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *67*, 3572.

[21] Zur Herstellung von Multischichten aus Mercaptocarbonsäure-Kupfer-Komplexen wurde das von Evans et al. [11] beschriebene Verfahren leicht modifiziert. Anstatt Ethanol wurde Millipore-Wasser als Lösungsmittel für $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ eingesetzt. Die Probe verblieb für fünf Minuten in der wäßrigen Kupfer-Ionen-Lösung. Wir erzielten vergleichbare Resultate, wenn wir anstelle von Kupferchlorat Kupferacetat-Monohydrat einsetzen. Bei Acetat-Ionen war der Dickenzuwachs beim Eintauchen der Probe in die Mercaptocarbonsäure jedoch etwas größer. Dies führen wir auf die erhöhte Deprotonierung der Carbonsäure in der stärker basischen Acetatlösung zurück.

[22] C. D. Bain, E. B. Tronghton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.

[23] K. Spratte, H. Riegler in *Organic Thin Films and Surfaces*, Vol. 9 (Hrsg.: A. Ulman), Academic Press, Boston, **1993**, im Druck.

[24] W. Knoll, *MRS Bulletin* **1991**, *16*, 29.

[25] J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1298.

azacyclotetradecan, $\text{X} = \text{Halogen}$), beschrieben, die jedoch nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden^[19].

Die asymmetrische Struktureinheit von **1**^[10] (Abb. 1) enthält zwei kristallographisch nur wenig unterschiedliche Kationen,

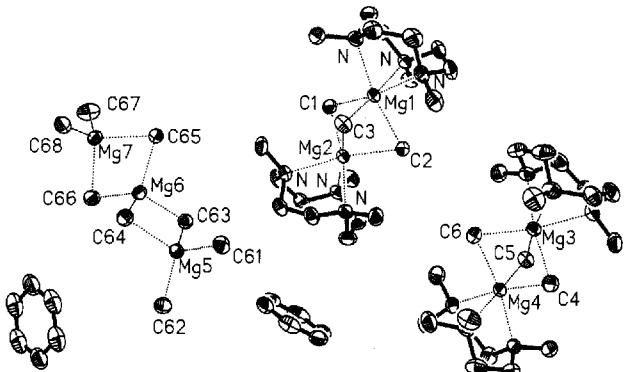


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** [10] (asymmetrische Einheit mit Benzolmolekülen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Anion: Mg5-C61 217.4(2), Mg5-C62 216.0(3), Mg5-C63 235.7(2), Mg5-C64 234.5(3), Mg6-C63 222.6(3), Mg6-C64 224.2(2), Mg6-C65 223.8(3), Mg6-C66 222.9(2), Mg7-C65 236.5(2), Mg7-C66 235.4(3), Mg7-C67 216.1(3), Mg7-C68 215.7(3); C63-Mg6-C64 108.4(1), C63-Mg6-C65 103.5(1), C63-Mg6-C66 112.0(1), C64-Mg6-C65 120.1(1), C64-Mg6-C66 107.2(1), C65-Mg6-C66 105.8(1), C61-Mg5-C62 117.7(1), C67-Mg7-C68 123.4(1).

die sich als Tripeldecker-Komplexe beschreiben lassen: zwei an tacn-Liganden koordinierte Mg-Atome werden durch drei zentrale Methylgruppen verbrückt. Letztere sind auf Lücke zu den N-Atomen der tacn-Liganden angeordnet, wie eine Projektion entlang der Mg-Mg-Achse zeigt (Abb. 2). Dieser Strukturtyp ist

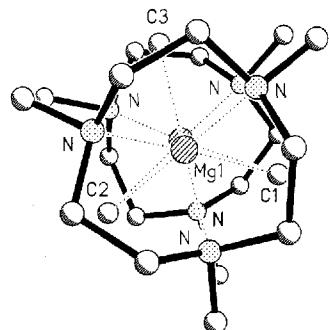


Abb. 2. Tripeldecker-Kation von **1**, Blick entlang Mg1-Mg2 (ähnlich Mg3-Mg4). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mg1-C1 232.3(2), Mg1-C2 237.8(3), Mg1-C3 237.8(2), Mg2-C1 235.7(2), Mg2-C2 232.5(2), Mg2-C3 236.8(2), Mg-N 230.6(2)–231.9(2), Mg-Mg 262.9(1); C-Mg1-C 90.8(1)–92.2(1), C-Mg2-C 91.6(1) 92.4(1), Mg1-C-Mg2 67.3(1)–68.4(1).

folgte gleichfalls unter Disproportionierung und ergab unerwartet das Produkt Bis[tri- μ -methyl-bis(tacn)-dimagnesium]-octamethyltrimagnesat $\cdot 1.5$ Benzol **1** mit der in Abbildung 1 und 2 gezeigten Kristallstruktur (zitiert in^[21]).

Kürzlich wurden ähnliche Disproportionierungsprodukte, nämlich $[\text{MgR}(14\text{N}4)]^+[\text{MgRX}_2]^-$ und $[\text{MgR}(14\text{N}4)]^+\text{X}^-$ ($\text{R} = i\text{Pr}$, $i\text{Bu}$ etc., $14\text{N}4 = 1,4,8,11\text{-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra}$ -)

für Organomagnesiumverbindungen neuartig; ein vergleichbares Kation findet sich nur in dem jüngst von uns beschriebenen $[(\text{pmdta})\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2\text{Mg}(\text{pmdta})]^{2+}(\text{fluorenid})_2^-$ (pmdta = $\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{N}(\text{Me})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NMe}_2$), das allerdings nur zweifach verbrückte und pentakoordinierte Mg-Atome aufweist^[11]. Dagegen sind in **1** die Mg-Atome der Kationen durch drei Methylgruppen verbrückt und oktaedrisch koordiniert (C-Mg-C-Winkel ca. 90°). Die Mg-C-Mg-Winkel sind in den Kationen von **1** sehr klein (ca. 68°), verglichen mit denen in $[\text{MgR}_2]_n$. Der Mg-Mg-Abstand (262.9 pm) ist der bisher geringste in röntgenographisch charakterisierten Organomagnesiumverbindungen^[4, 11–13, 15]. Bei einem Mg-Mg-Abstand von 276.8 pm wurde kürzlich eine Metall-Metall-Wechselwirkung nicht ausgeschlossen^[15].

Das Anion $[\text{Mg}_3\text{Me}_8]^{2-}$ ist das erste Trimagnesat^[22]. Es kann als Ausschnitt der Polymerkette von $[\text{MgMe}_2]_n$ beschrieben werden, doch gibt es im Anion drei unterschiedliche Gruppen von

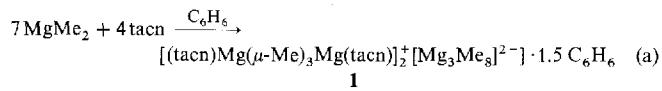
Eine neuartige Organomagnesiumverbindung aus zwei Tripeldecker-Kationen $[\text{LMg}(\mu\text{-Me})_3\text{MgL}]^+$ und dem Octamethyltrimagnesat-Anion $\{[\text{Me}_2\text{Mg}(\mu\text{-Me})_2]_2\text{Mg}\}^{2-} \text{**}$

Heiko Viebrock, Ulrich Behrens und Erwin Weiss*

Professor Hansjörg Sinn zum 65. Geburtstag gewidmet

Die in solvensfreien Diorganomagnesiumverbindungen vorliegenden Polymerketten $[\text{MgR}_2]_n$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et, Ph) werden durch Basen L ($\text{L} = \text{Ether}$, Amine) unter Bildung zumeist mono- oder dimerer Addukte $[\text{MgR}_2\text{L}_n]_m$ ($m = 1, 2$) aufgebrochen^[1–4]. Bei Umsetzungen mit Cryptanden oder Kronenethern können auch Disproportionierungen in Organomagnesium-Kationen und -Anionen (Organomagnesate)^[4] erfolgen, wie einige wenige Beispiele belegen^[5, 6].

Im Rahmen systematischer Studien prüften wir den von K. Wieghardt et al. in die Koordinationschemie eingeführten cyclischen Tripod-Aminliganden *N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan*^[7] (tacn) auf seine Eignung als Solvensbase am Beispiel von Dimethylmagnesium. Die nichtäquimolare Umsetzung^[8] von $[\text{MgMe}_2]_n$ mit tacn (7:4) in Benzol [Gl. (a)] er-



folgte gleichfalls unter Disproportionierung und ergab unerwartet das Produkt Bis[tri- μ -methyl-bis(tacn)-dimagnesium]-octamethyltrimagnesat $\cdot 1.5$ Benzol **1** mit der in Abbildung 1 und 2 gezeigten Kristallstruktur (zitiert in^[21]).

Kürzlich wurden ähnliche Disproportionierungsprodukte, nämlich $[\text{MgR}(14\text{N}4)]^+[\text{MgRX}_2]^-$ und $[\text{MgR}(14\text{N}4)]^+\text{X}^-$ ($\text{R} = i\text{Pr}$, $i\text{Bu}$ etc., $14\text{N}4 = 1,4,8,11\text{-Tetramethyl-1,4,8,11-tetra}$ -)

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. H. Viebrock, Prof. Dr. U. Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/722-2247

[**] Über Metallalkyl- und Arylverbindungen, 52. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. K. Wieghardt, Universität Bochum, danken wir für eine Spende von *N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan L*. – 51. Mitteilung: [1].