

- Butler, M. J. Gait, J. Karn, *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 90; d) F. Hamy, U. Assline, J. Grasby, S. Iwai, C. Pritchard, G. Slim, P. J. G. Butler, J. Karn, M. J. Gait, *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 111; e) F. Aboul-ela, J. Karn, G. Varani, *J. Mol. Biol.* **1995**, *253*, 313; f) M. A. Farrow, F. Aboul-ela, D. Owen, A. Karpeisky, L. Beigelman, M. J. Gait, *Biochemistry* **1998**, *37*, 3096.
- [3] P. A. Sharp, R. A. Marciniak, *Cell* **1989**, *59*, 229.
- [4] a) K. M. Weeks, C. Ampe, S. C. Schultz, T. A. Steitz, D. M. Crothers, *Science* **1990**, *249*, 1281; b) A. D. Frankel, *Protein Sci.* **1992**, *1*, 1539.
- [5] Zur Synthese von **1**: E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3068. Synthese von **2**: Das Boc-geschützte Cyclen **1** (950 mg, 1.7 mmol) und  $K_2CO_3$  (300 mg, 2.15 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) gelöst. Bromessigsäuremethylester (0.20 mL, 2.15 mmol) wurde über 4 h bei Raumtemperatur (RT) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage gerührt, filtriert und das Filtrat eingeengt. Das Rohprodukt wurde in Methanol/Wasser (12 mL, 3:1) gelöst, und  $LiOH$  (90 mg, 2.15 mmol) wurde dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei RT gerührt, mit  $NH_4Cl$  neutralisiert und mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, eingeengt und durch Flash-Chromatographie ( $MeOH$ -Essigester, 5:1) gereinigt. **2** kristallisierte als Feststoff aus (0.6 g, 66%).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.35–3.62 (m, 14 H), 2.8–3.0 (m, 4 H), 1.47 (s, 9 H), 1.45 (s, 18 H);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 175.7, 173.6, 156.15, 155.43, 80.0, 79.6, 54.21, 52.1, 49.87, 47.55, 28.59, 28.39. Synthese von **3**: Das Nonapeptid wurde nach der Fmoc-Technik synthetisiert. Jeder Kupplungsschritt wurde mit dem Kaiser-Test auf Vollständigkeit hin überprüft. Die Kupplung des Nonapeptids mit der Cycleneinheit **2** wurde in  $CH_2Cl_2$  mit DCC, HOBT und DMAP als Kupplungsreagentien durchgeführt (DCC = *N,N*'-Dicyclohexylcarbodiimid, HOBT = 1-Hydroxy-1*H*-benzotriazol, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin). Das Peptid-Cyclen-Konjugat wurde mit TFA vom Träger abgespalten. Unter diesen Bedingungen wurden auch die Boc-Schutzgruppen an der Cycleneinheit vollständig abgespalten. Verbindung **3** wurde durch halbpräparative RP-HPLC gereinigt und durch MALDI-TOF-MS analysiert.<sup>[6]</sup>
- [6] Spektrometer: Kompakt Maldi 3 von Kratos. Die Experimente wurden im positiven Linear-high-Modus mit  $\alpha$ -Cyanimtsäure als Matrix durchgeführt. Die Matrix wurde mit einer Mischung aus  $MeCN/0.1\text{proz. w}\ddot{a}\text{Br. TFA}$  (2:1) gesättigt. Die berechnete Masse für **6** ist 1552, die beobachtete Masse war 1552 und entspricht  $[M^+]$  von **6**.
- [7] K. C. Chang, E. Grunwald, L. R. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3794; Cyclen:  $pK_1 < 1$ ,  $pK_2 < 2$ ,  $pK_3 = 9.6$ ,  $pK_4 = 10.53$ .
- [8] J. Hall, D. Hüskens, U. Pieles, H. E. Moser, R. Häner, *Chem. Biol.* **1994**, *1*, 185.
- [9] a) S. Matsuda, A. Ishikubo, A. Kuzuya, M. Yashiro, M. Komiyama, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3284; M. Yashiro, A. Ishikubo, M. Komiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1793.
- [10] Hydrolyseexperimente mit nicht angebundenem Cyclen ergaben keine RNA-Spaltung unter den hier beschriebenen Bedingungen über einen Zeitraum von 4 Stunden. Das Hexamer **6** zeigte auch keine unspezifische Spaltung über einen Zeitraum von 6 Stunden.
- [11] a) M. Komiyama, T. Inokawa, K. Yoshinari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 77; b) M. Endo, K. Hirata, T. Ihara, S. Sueda, M. Takagi, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5478; c) M. Komiyama, K. Yoshinari, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2155; d) aktueller Übersichtsartikel zur Spaltung von RNA durch Basenkatalyse: M. Oivanen, S. Kuusela, H. Loennberg, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 961; aktueller Übersichtsartikel zu Modellsystemen für basische RNase: K. Kurz, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 94.
- [12] K. Kurz, M. W. Göbel, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1967.

## Trägerfixierte Metallodendrimere: isolierte Moleküle im Nanomaßstab\*\*

Bart-Hendrik Huisman, Holger Schönherr, Wilhelm T. S. Huck, Arianna Friggeri, Henk-Jan van Manen, Edoardo Menozzi, G. Julius Vancso, Frank C. J. M. van Veggel\* und David N. Reinhoudt\*

Unter Verwendung moderner Technologien können heute Oberflächen im Submikrometerbereich strukturiert werden. Es zeichnet sich aber gegenwärtig ein Trend ab, die Dimensionen dieser Strukturen bis in den Nanometerbereich zu reduzieren.<sup>[1]</sup> Die Nanotechnologie ermöglicht das Design und die Fertigung von Funktionseinheiten im Nanometerbereich,<sup>[2]</sup> deren Komponenten letztendlich aus einzelnen Molekülen bestehen können. Zwei minimale Forderungen müssen hierfür erfüllt werden: zum einen die einfache Synthese funktionaler Verbindungen im Nanomaßstab und zum anderen eine definierte Positionierung dieser Moleküle. Dendrimere sind eine Klasse von Polymeren im Nanomaßstab, die mit einer begrenzten Zahl von Syntheseschritten hergestellt werden können. Sie weisen eine wohldefinierte, baumartig verzweigte Struktur auf. Die Synthese einer ganzen Reihe von Dendrimeren mit verschiedenen Kernen, Monomereinheiten und funktionellen Gruppen ist beschrieben worden.<sup>[3, 4]</sup> Die spontane Selbstorganisation, insbesondere die spontane Aggregation von schwefelorganischen Verbindungen auf Goldoberflächen, ist ein vielseitig einsetzbares Verfahren, um geordnete zweidimensionale Schichten an Grenzflächen zu bilden.<sup>[5, 6]</sup> Rastertunnelmikroskopie(STM)-Untersuchungen haben gezeigt, daß Thiole durch Insertion in Dodecanthiolmonoschichten auf Goldsubstraten definiert isoliert werden können.<sup>[7]</sup> Analog dazu sollte es möglich sein, durch Modifizierung einer Goldoberfläche mit Dendrimermonoschichten definierte Strukturen im Nanometerbereich zu gestalten. Bislang gibt es nur wenige Untersuchungen von durch Düsen-Gußformen hergestellten Dendrimerfilmen.<sup>[8]</sup> Von Crooks et al. wurde die spontane Oberflächenaggregation zur Anlagerung von Dendrimeren an Goldoberflächen über die Endgruppen der Dendrimere genutzt.<sup>[9, 10]</sup>

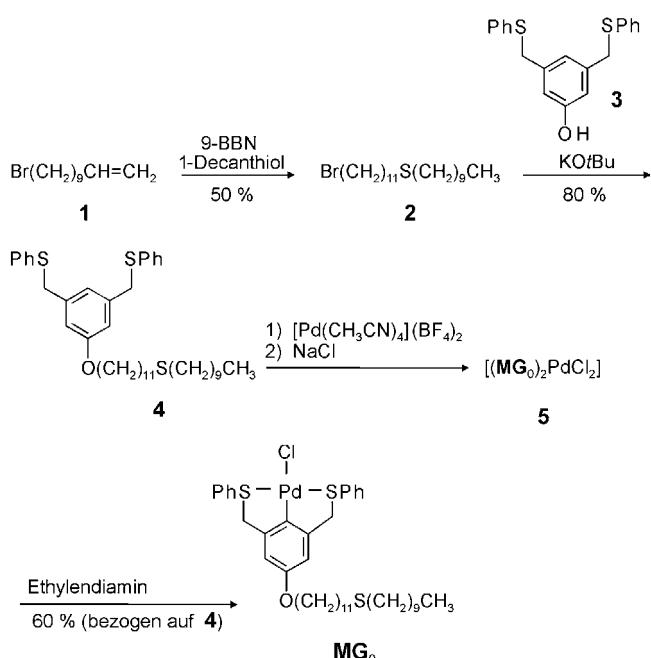
[\*] Dr. Ir. F. C. J. M. van Veggel, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. B.-H. Huisman, Dr. W. T. S. Huck, Dr. A. Friggeri, Ir. H.-J. van Manen, E. Menozzi  
Supramolecular Chemistry and Technology und  
MESA Research Institute, University of Twente  
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)  
Fax: (+31) 53-4894645  
E-mail: smct@ct.utwente.nl

Dipl.-Chem. H. Schönherr, Prof. Dr. G. J. Vancso  
Polymer Materials Science and Technology, University of Twente  
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)

[\*\*] Wir danken L. J. Prins für die Unterstützung bei Synthesearbeiten, K. G. C. van Leerdam, F. A. J. Geurts und E. M. E. F. Biemond (AKZO Nobel) für die Durchführung der XPS- und SIMS-Messungen sowie Prof. N. M. M. Nibbering und R. H. Fokkens (Institut für Massenspektrometrie, Universität Amsterdam) für MALDI-MS-Messungen. Diese Arbeit wurde vom Rat der Chemischen Wissenschaften der Niederlande, Organisation für Wissenschaftsforschung, (CW-NWO) im Schwerpunktprogramm Materialien (PPM) gefördert.

Die hier vorgestellte Strategie zur Erzeugung von Strukturen im Nanometerbereich beruht auf der Selbstorganisation gezielt entworfener dendritischer Keilmoleküle, die leicht synthetisiert und funktionalisiert werden können. Nach der Fixierung auf einer Oberfläche können sie chemisch modifiziert werden. Die dendritischen Keilmoleküle werden unter ausschließlicher Knüpfung nichtkovalerter Bindungen synthetisiert, analog zur kontrollierten Aggregation von Metallocendrimeren, die zuvor von uns entwickelt wurde [11].

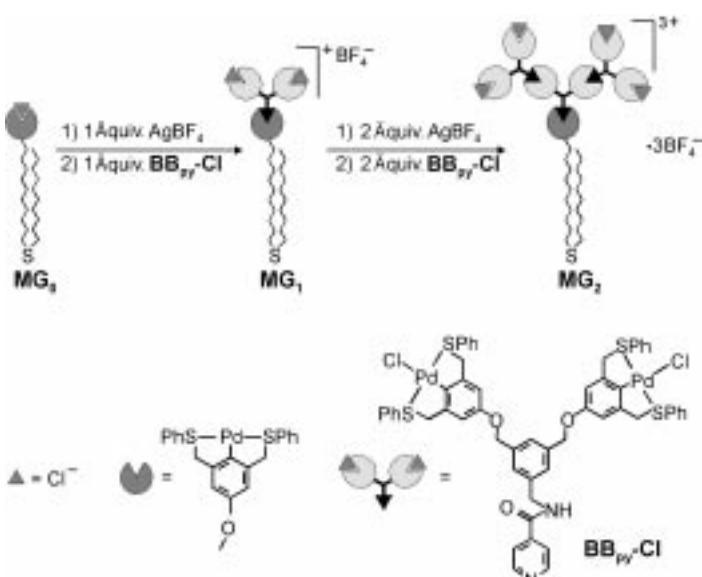
Zur Anknüpfung von Metalloendrimeren an Gold werden dendritische Keilmoleküle aus einem Sulfidkern aufgebaut ( $\rightarrow \text{MG}_0$ ). Das Sulfid **2** wurde durch Reaktion von 11-Brom-1-undecen **1**<sup>[12]</sup> mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) und 1-Decanthiol hergestellt (Schema 1). Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -



Schema 1 Synthese des Dendrimerkerns

Spektrums von **2** konnte der vollständige Umsatz der ungesättigten Verbindung nachgewiesen werden. Der „Pinzetten“-Ligand wird durch Reaktion von **2** mit **3**<sup>[13]</sup> in Anwesenheit einer Base eingeführt. Der Ligand **4** wurde anschließend mit zwei Äquivalenten  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  umgesetzt und unter Röhren in einer wässrigen Kochsalzlösung in einen insgesamt ungeladenen Pd-Cl-Komplex überführt. Weil die Sulfidgruppe in der langen Alkylkette von **4** auch einen Pd<sup>II</sup>-Komplex bildet, benötigt man für eine vollständige Cyclopalladierung einen Überschuß an  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ . Zunächst entstand der dreikernige Komplex **5**, der isoliert und durch Addition von Ethylen diamin in die Verbindung **MG**<sub>0</sub> überführt wurde. Durch Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrometrie wurde die Bildung von **MG**<sub>0</sub> anhand eines intensiven Signals bei *m/z* 769.2 ( $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , ber.: 769.3) nachgewiesen.

Höhere Generationen metallodendritischer Keilmoleküle mit einer Sulfidkette wurden durch kontrollierte Aggregation synthetisiert. Der Kern **MG<sub>0</sub>** wurde durch Reaktion mit einem Äquivalent  $\text{AgBF}_4$  aktiviert und anschließend ein Äquivalent **BB<sub>py</sub>-Cl**<sup>[14]</sup> zugegeben (Schema 2). Dieser Kom-



### Schema 2 Kontrollierter Aufbau der Dendrimere

plex koordiniert an das Pd-Zentralatom über den Pyridin-anker. Die Moleküle der ersten Generation, **MG**<sub>1</sub>, wurden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Um das Dendrimer **MG**<sub>2</sub>, die zweite Generation, herzustellen, wurde dieses Verfahren mit **MG**<sub>1</sub> und je zwei Äquivalenten AgBF<sub>4</sub> und **BB<sub>py</sub>-Cl** wiederholt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowohl von **MG**<sub>1</sub> als auch von **MG**<sub>2</sub> ist anhand der Signalverschiebung der  $\alpha$ -Pyridinprotonen von  $\delta = 8.54$  nach  $\delta = 8.30$  die Koordination des Pyridinliganden nachweisbar, ähnlich wie bei kürzlich publizierten Metalldendrimersynthesen.<sup>[14]</sup> Die erfolgreiche Bildung der dendritischen Aggregate wurde weiterhin anhand der Peaks für die Molekülionen (abzüglich der Masse eines BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenions) bei  $m/z$  1962.0 (ber.: 1961.3) für **MG**<sub>1</sub> und bei  $m/z$  4461.3 (ber.: 4458.2) für **MG**<sub>2</sub> im Matrix-assistierten-Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-Massenspektrum bestätigt.<sup>[15]</sup>

[D<sub>21</sub>]Decanthiolomonoschichten auf Gold-Substraten [Au(111)] wurden durch Eintauchen der Substrate in eine 1 mm ethanolische Lösung des Thiols über 5 Stunden hergestellt. Anschließend wurden die Proben mit diesen Monoschichten in eine Nitromethan/Dichlormethan-Lösung (ca. 2:1) der Dendrimere **MG<sub>1</sub>** oder **MG<sub>2</sub>** eingetaucht. Die Adsorptionszeit wurde zwischen 30 min und 20 h variiert. Alle Schichten wurden durch Messungen des Kontaktwinkels, Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Kraftmikroskopie (AFM) charakterisiert.<sup>[16]</sup> Durch Einbau der Dendrimere in die Alkanthiolmonoschichten wurden die Kontaktwinkel (fortschreitender und rückziehender Modus) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit deutlich erniedrigt. Die Erniedrigung des Kontaktwinkels im fortschreitenden Modus weist auf eine hydrophilere Oberfläche hin, was mit dem Einbau polarer Verbindungen im Einklang ist. Der verringerte Kontaktwinkel im rückziehenden Modus zeigt erwartungsgemäß eine rauhere Oberfläche an. Eine Verringerung der Kontaktwinkel von 105°/95° auf 70°/18°<sup>[17]</sup> findet über einen Zeitraum von fünf Stunden statt, was zeigt, daß die Adsorption ein langsamer Prozeß ist. Mit SIMS-Experimenten wurde die Anwesenheit der Dendrimeradsorbate bestätigt.

tigt. Ein charakteristisches Fragmentierungsmuster des Palladium-„Pinzetten“-Liganden tritt bei  $m/z$  442–447 ( $[C_{20}H_{16}OS_2Pd]^+$ ; ber.: 442.9) auf. Die gleichen Fragmente findet man im MALDI-TOF-Massenspektrum von **MG<sub>2</sub>**.

Die Proben mit den Decanthiolmonoschichten, in die die adsorbierten Dendrimere eingebaut sind, wurden weiterhin durch AFM-Untersuchungen in Wasser und Ethanol (Kontaktmodus) und an Luft (Tapping-Modus) charakterisiert. Abbildung 1a zeigt eine AFM-Aufnahme (Tapping-Modus)

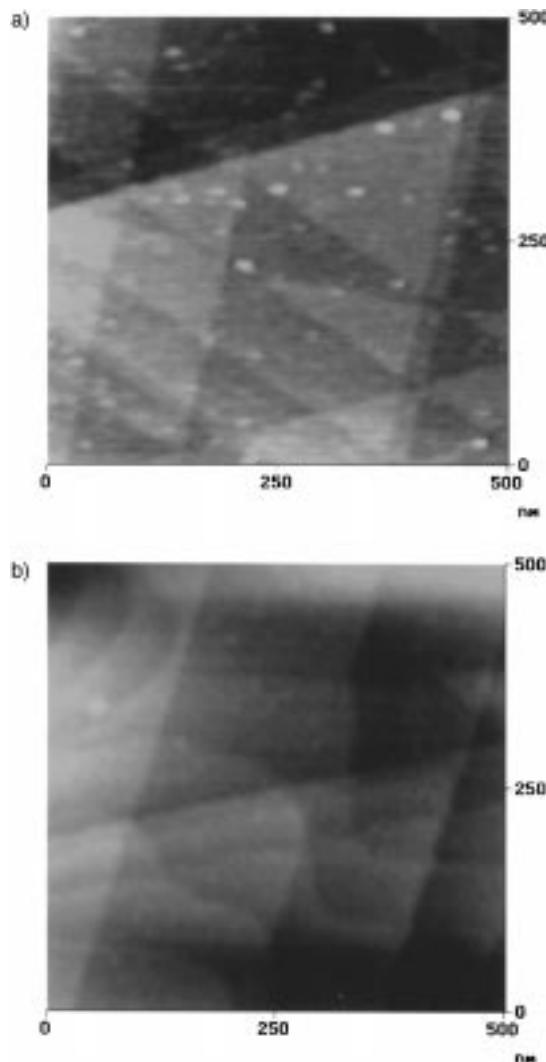


Abbildung 1. AFM-Höhenaufnahme (Tapping-Modus) der  $[D_{21}]$ Decanthiolmonoschicht auf Au(111) nach Behandlung mit einer Lösung von Metallodendrimer **MG<sub>2</sub>** (a) und der Referenzverbindung **G<sub>2py</sub>** (b). (Graustufenkala von schwarz nach weiß:  $Z = 10 \text{ nm}$ ).

einer Alkanthiolmonoschicht nach einer Inkubationszeit von 2.5 h in einer Lösung des Dendrimers **MG<sub>2</sub>** ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  in  $\text{CH}_3\text{NO}_2:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). Die Aufnahme zeigt charakteristische Strukturen im Nanometerbereich, deren Position sowohl im Tapping-Modus als auch im Kontaktmodus die gleiche war. Die Größe der Dendrimere wurde unter Verwendung verschiedener Proben mit derselben AFM-Spitze vermessen (**MG<sub>1</sub>**: Höhe  $0.6 \pm 0.2 \text{ nm}$ , Breite  $20 \pm 4 \text{ nm}$ ; **MG<sub>2</sub>**: Höhe  $0.9 \pm 0.2 \text{ nm}$ , Breite  $23 \pm 9 \text{ nm}$ ). Durchschnittlich sind die Strukturen der **MG<sub>1</sub>**-Adsorbate kleiner als die der **MG<sub>2</sub>**-

Adsorbate. Die Höhe der adsorbierten Dendrimere auf den im Tapping-Modus aufgenommenen Bildern entspricht der anhand eines Kalottenmodells berechneten. Trotzdem können die Absolutwerte der Höhe von diesen Werten abweichen, wenn die Wechselwirkung zwischen der AFM-Spitze und dem Dendrimer signifikant von der Wechselwirkung der Spitze mit der umliegenden Alkanthiolmonoschicht abweicht.<sup>[18]</sup> Durch die Verwendung sehr schonender Scanverfahren bei unseren Untersuchungen sind die gemessenen Werte jedoch repräsentativ für die Höhen der Strukturen.<sup>[19]</sup> Die ermittelte Höhdifferenz zwischen **MG<sub>1</sub>** und **MG<sub>2</sub>** stimmt mit dem erwarteten Anstieg der Molekülgroße überein, wenn man davon ausgeht, daß der Dendrimer Teil als flache Scheibe auf der Oberfläche liegt. Die Breite dieser Strukturen ist abhängig vom Radius der AFM-Spitze.<sup>[20]</sup> Mit Sicherheit läßt sich unter Berücksichtigung der gemessenen Höhen festhalten, daß die Partikelbreiten kleiner sind als der charakteristische Radius der Spitze.

Die Konzentration dieser Dendrimeradsorbate auf der Oberfläche wurde durch Auszählen der Partikel in einer Fläche von  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  auf einer flachen Terrasse auf der AFM-Aufnahme bestimmt. Die Zahl der Dendrimere auf der Oberfläche stieg in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zunächst linear an, danach flachte die Kurve ab (Abbildung 2). Nach 20 Stunden beträgt die Oberflächenkonzentration ca. 55 Dendrimere pro  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ , was einer Oberflächenbeladung von ungefähr 1 % entspricht.

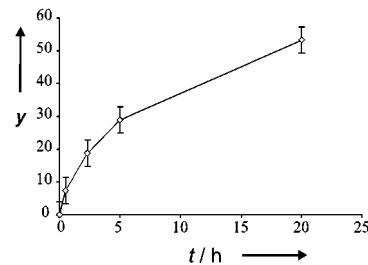


Abbildung 2. Zahl der Metallodendrimere auf einer Decanthiolmonoschicht als Funktion der Eintauchzeit  $t$  in eine **MG<sub>2</sub>**-Lösung, nachgewiesen mit AFM (Tapping-Modus).  $y$  = Zahl der Dendrimere auf einer Fläche von  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ .

Um die Spezifität der Bindung der Dendrimere zu beschreiben, wurden zwei Kontrollexperimente mit leicht modifizierten Verbindungen, d.h. Dendrimeren der zweiten Generation ohne Sulfidketten (**G<sub>2,py</sub>**)<sup>[14]</sup> und Dendrimeren, deren Sulfidketten durch Alkyketten ersetzt wurden (**MG<sub>2,C22</sub>**), durchgeführt. Diese Moleküle binden nicht an das Substrat (Abbildung 1b), was ein starker Hinweis darauf ist, daß der Sulfidanker essentiell für die Bindung von **MG<sub>1</sub>** und **MG<sub>2</sub>** an die Goldoberfläche ist (Abbildung 3).

In bezug auf den Mechanismus der Bindung der Dendrimere an das Substrat ist die Tatsache wichtig, daß sowohl aus AFM-Untersuchungen als auch aus den Kontaktwinkelbestimmungen hervorgeht, daß der Adsorptionsprozeß langsam ist. Deshalb kann die Bindung der Dendrimere nicht einfach als Physisorption an der Monoschicht oder am Substrat beschrieben werden.<sup>[21]</sup> Da die Referenzdendrimere (ohne Sulfidanker) nicht in die Monoschicht eingebaut werden, muß die Bindung über die Dialkylsulfidkette erfolgen. Defekte in

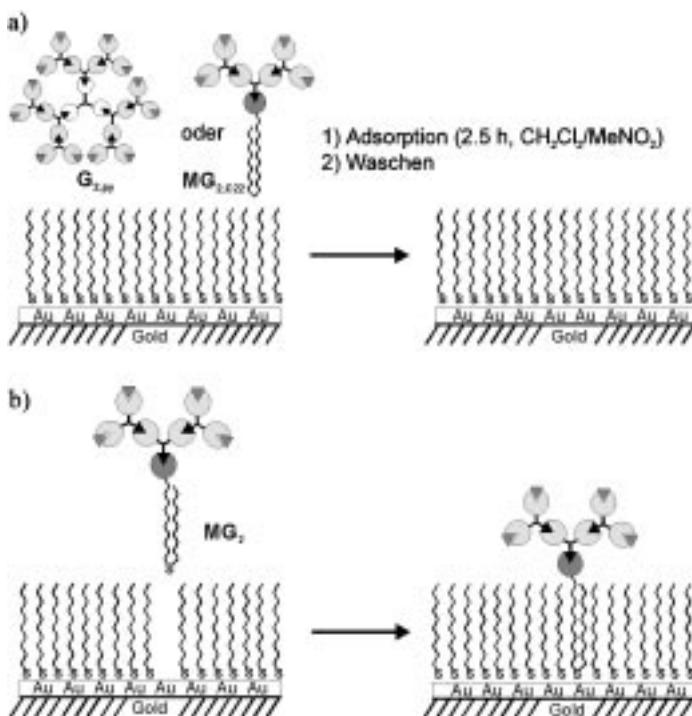


Abbildung 3. Schematische Darstellung des Einbaus der Metalloidendrimere in die Alkanthiolmonoschicht. a) In Kontrollexperimenten mit Referenzverbindungen ohne Sulfidgruppen wird kein Einbau festgestellt. b) Das Metalloidendrimer **MG**<sub>2</sub> bindet über seine Dialkylsulfidgruppe in Defektstellen der Alkanthiolmonoschicht.

der Alkanthiolmonoschicht, die entweder bei der Präparation der Monoschicht oder während der Austauschreaktion entstehen, sind für die Bindung der Sulfide an das Goldsubstrat erforderlich.<sup>[22]</sup> Aus diesem Grund kann die Geschwindigkeit der Adsorptionsprozesse von der Insertion der Dialkylsulfidketten oder durch die Bildung von Defektstellen in der Alkanthiolmonoschicht limitiert werden. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu differenzieren, wird die Geschwindigkeit der Bildung der Defektstellen durch Messen des elektrischen Widerstandes der Monoschicht verfolgt. Der elektrische Widerstand kann exakt gemessen werden und ist direkt abhängig von der Zahl der Defektstellen.<sup>[23]</sup> Der Widerstand der Alkanthiolmonoschicht im Lösungsmittel (Dichlormethan/Nitromethan, 1:1) ohne Dendrimere wurde über 2.5 Stunden verfolgt. Man beobachtet eine deutliche Verringerung des elektrischen Widerstandes. Allerdings wird die Monoschicht nicht nennenswert zerstört, da die Kapazität der Monoschicht sich von 1.5  $\mu\text{F}\text{cm}^{-2}$  auf lediglich 3.6  $\mu\text{F}\text{cm}^{-2}$  erhöhte.<sup>[24]</sup> Für reine Goldoberflächen lassen sich unter gleichen Bedingungen Kapazitäten von 45–50  $\mu\text{F}\text{cm}^{-2}$  messen. Dementsprechend sollte die Oberflächenbeladung ungefähr 96% betragen. Dieser Wert ist etwas kleiner, als aufgrund der Oberflächenkonzentration der Dendrimere erwartet werden kann. Das kann darauf zurückzuführen sein, daß nicht alle Defektstellen der Alkanthiolmonoschicht für Dendrimermoleküle zugänglich sind oder noch nicht von ihnen besetzt wurden. Diese Ergebnisse sind in vollständiger Übereinstimmung mit einer partiellen Monoschichtdesorption und einer anschließenden Adsorption der Dendrimere in Defekt-

stellen. Weil die Zeitspanne für die Bildung der Defekte im Kontrollexperiment ungefähr dem Anstieg der Oberflächenkonzentration der Dendrimere entspricht, kann man vermuten, daß die Bildung von Defektstellen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Austauschreaktion ist. Die ursprüngliche Packungsdichte der Alkanthiolmonoschichten ist ein wichtiger Parameter für den Einbau der Dendrimere. Die Zahl der inkorporierten Dendrimereinheiten verringerte sich mit Verlängerung der Eintauchzeit (4 min, 5–8 h, 16 h) des Goldsubstrats in eine 1 mM ethanolische Lösung des Thiols. Das bedeutet, daß bei Kontakt mit dem Lösungsmittel um so weniger Defekte vorhanden sind oder gebildet werden, je dichter die Packung der Thiolmonoschicht ist.

Wir haben gezeigt, daß Metalloidendrimere mit Sulfidseitenketten als Einzelpartikel in eine Alkanthiolmonoschicht eingelagert werden können und daß die Zahl der isolierten Dendrimere zeitabhängig kontrollierbar ist. Die Alkanthiole desorbieren partiell von der Goldoberfläche, und die Dialkylsulfid-derivatisierten Metalloidendrimere werden in die entstandenen Defektstellen eingebaut. Für eine wirkliche „Nanofabrikation“ muß die Kontrolle der Zahl der Dendrimere auf die Kontrolle der Positionierung der Partikel erweitert werden. Außerdem untersuchen wir die chemische Modifizierung dieser individuellen Aggregate.

### Experimentelles

**4:** Zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) **3** in THF (50 mL) gibt man 1.0 g (9.0 mmol) KOtBu und röhrt die Mischung bei Raumtemperatur 1 h. Anschließend werden 1.2 g (3.0 mmol) des Bromids **2** zugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) aufgenommen und die organische Phase nacheinander mit 1N HCl (50 mL), gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (50 mL) und Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen der Lösung im Vakuum wird der Ligand **4** als farbloses Öl durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) isoliert. Ausbeute 1.6 g (80%). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34–7.16 (m, 10 H; SPH), 6.82 (s, 1 H; ArH), 6.71 (s, 2 H; ArH), 4.03 (s, 4 H; Ar-CH<sub>2</sub>S), 3.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H; CH<sub>2</sub>O), 2.50 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>), 1.80–1.60 (m, 2 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>O), 1.60–1.40 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40–1.20 (m, 28 H; CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3 H; CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol (NBA)): *m/z*: 664.4 [M<sup>+</sup>], ber. für C<sub>41</sub>H<sub>60</sub>OS<sub>3</sub>: 664.4.

**MG<sub>0</sub>:** Zu einer Lösung von **4** (0.50 g, 0.75 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (50 mL) gibt man 2 Äquiv. [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.66 g, 1.50 mmol). Eine Farbänderung von Orange nach Gelb zeigt den Fortgang der Cyclopalladiierung an. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in einer Mischung aus CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1, 50 mL) gelöst und nach Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung (50 mL) 24 h intensiv gerührt. Nach der Trennung der Phasen wird die organische Phase mit einer wäßrigen Ethylenamin-Lösung gewaschen. Anschließend wird das organische Lösungsmittel entfernt und der feste Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Man erhält 0.60 g (60%) **MG<sub>0</sub>** als gelben Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.80–7.75 (m, 4 H; SPH), 7.37–7.30 (m, 6 H; SPH), 6.51 (s, 2 H; Ar<sub>Pd</sub>H), 4.48 (br. s, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 3.85 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H; OCH<sub>2</sub>), 2.50 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>), 1.80–1.60 (m, 2 H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60–1.50 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50–1.20 (m, 28 H; CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3 H; CH<sub>3</sub>); EI-MS: *m/z*: 769.2 [M<sup>+</sup> – Cl], ber. für C<sub>41</sub>H<sub>59</sub>ClOPdS<sub>3</sub>: C, 61.10; H, 7.38; Cl, 4.40; S, 11.93; Pd, 13.20; gefunden: C, 60.86; H, 7.23; Cl, 4.38; S, 11.88; Pd, 12.96.

**MG<sub>1</sub>:** Zu einer Lösung von **MG<sub>0</sub>** (16.2 mg, 21  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (5:1, v/v) gibt man 175  $\mu\text{L}$  (21  $\mu\text{mol}$ ) einer frisch präparierten Stammlösung von AgBF<sub>4</sub> in Wasser (120 mM). Die Mischung wird 5 min gerührt, wobei sich die Farbe von hell- zu blaßgelb ändert. Anschließend löst man **BB<sub>Py</sub>-Cl** (24.8 mg, 21  $\mu\text{mol}$ ) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) und gibt diese

Lösung zum Reaktionsgemisch. Die Mischung wird weitere 5 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$  (1:1, v/v) aufgenommen und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Diese Prozedur wird zweimal wiederholt. Schließlich wird der Rückstand unter Erwärmen ( $60^\circ\text{C}$ ) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$  (1:1, v/v) aufgenommen und filtriert, um  $\text{AgCl}$  zu entfernen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man **MG<sub>1</sub>** als gelben Feststoff (28 mg, 75%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.25$  (br.s, 2H; Pyr-H<sub>a</sub>), 7.80 (br.s, 12H; SPh), 7.60 (br.s, 2H; Pyr-H<sub>b</sub>), 7.50–7.33 (m, 21H; SPh+ArH), 6.70 (br.s, 6H; Ar<sub>Pd</sub>-H), 5.00 (br.s, 4H;  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.85–4.40 (m, 14H;  $\text{ArCH}_2\text{S}+\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.90 (br.s, 2H; OCH<sub>2</sub>), 2.40 (br.s, 4H;  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 1.80–1.60 (br.s, 2H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55–1.00 (m, 32H; CH<sub>2</sub>), 0.90 (br.s, 3H; CH<sub>3</sub>); MALDI-TOF-MS (Matrix 1):<sup>[14]</sup>  $m/z$ : 1962.0 [ $M^+-\text{BF}_4^-$ ], ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{105}\text{O}_4\text{S}_7\text{N}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_2$ : 1961.3.

**MG<sub>2</sub>:** Ausgehend von **MG<sub>0</sub>** (4.8 mg, 6  $\mu\text{mol}$ ) wurde **MG<sub>1</sub>** in entsprechenden Mengen synthetisiert. **MG<sub>2</sub>** wurde analog aus **MG<sub>1</sub>** mit  $\text{AgBF}_4$ -Stammlösung (100  $\mu\text{L}$ , 12  $\mu\text{mol}$ ) und **BB<sub>py</sub>-Cl** (14.4 mg, 12  $\mu\text{mol}$ ) hergestellt. Man erhielt **MG<sub>2</sub>** als gelben Feststoff (18 mg, 66%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{NO}_2$  (1:1, v/v)):  $\delta = 8.25$  (br.s, 6H; Pyr-H<sub>a</sub>), 7.80 (br.s, 42H; SPh), 7.60 (br.s, 6H; Pyr-H<sub>b</sub>), 7.50–7.33 (m, 37H; SPh+ArH), 6.70 (br.s, 14H; Ar<sub>Pd</sub>-H), 5.00 (br.s, 12H;  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.85–4.40 (m, 34H;  $\text{CH}_2\text{S}+\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.90 (br.s, 2H; OCH<sub>2</sub>), 2.40 (br.s, 4H;  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 1.70 (br.s, 2H; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55–1.00 (m, 32H; CH<sub>2</sub>), 0.90 (br.s, 3H; CH<sub>3</sub>); MALDI-TOF-MS (Matrix 1):<sup>[14]</sup>  $m/z$ : 4461.3 [ $[M^+-\text{BF}_4^-]$ ], ber. für  $\text{C}_{200}\text{H}_{197}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_1\text{Pd}_3\text{Cl}_2\text{B}_2\text{F}_8$ : 4458.2.

Kraftmikroskopie: Die AFM-Untersuchungen wurden mit einem NanoScope-III-Multimode-Gerät (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA) durchgeführt. AFM-Aufnahmen (Tapping-Modus) wurden mit Silicium-Cantileverspitzen (Digital Instruments) an Luft aufgenommen (Cantilever-Resonanzfrequenz  $f_0 = 280$ –320 Hz). Das Amplitudendämpfungsverhältnis wurde auf 0.90–0.95 eingestellt.

Eingegangen am 29. Dezember 1998 [Z12846]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2248–2251

**Stichwörter:** Dendrimere • Kraftmikroskopie • Monoschichten • Nanostrukturen • Oberflächenchemie

- [1] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155–1196.
- [2] a) P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley, *Science* **1997**, *278*, 100–103; b) S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, *276*, 384–392; c) S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* **1997**, *386*, 474–477.
- [3] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158.
- [4] a) H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279–293; b) C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 295–309; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Design, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [5] Für Übersichtsartikel zu selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) siehe: a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554; b) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, **1991**. Für verwandte Arbeiten zu Langmuir-Blodgett(LB)-Filmen siehe: „Investigations of Surfaces and Interfaces“: H. Kuhn, D. Möbius in *Encyclopedia on Physical Methods of Chemistry*, Vol. IX B (Hrsg.: B. W. Rossiter, R. C. Bryant), Wiley, New York, **1993**, Kap. 6.
- [6] a) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3523–3524; b) E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597–3598.
- [7] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707.
- [8] Übersichtsartikel: V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 253–257.
- [9] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988–3989.
- [10] A. Hierlemann, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5323–5324, zit. Lit.

- [11] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1213–1215.
- [12] C. S. Marvel, W. E. Garrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4737–4744.
- [13] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1213–1219.
- [14] W. T. S. Huck, L. J. Prins, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6240–6246.
- [15] Hinweise zur experimentellen Durchführung der MALDI-TOF-MS siehe Lit. [14].
- [16] Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und FT-IR (streifender Einfall) waren nicht empfindlich genug, um die geringe Zahl der in der Monoschicht vorhandenen Dendrimere zu charakterisieren.
- [17] Diese Werte sind ähnlich denen für nur aus **MG<sub>2</sub>** bestehende Monoschichten: „Functional Monolayers; Self-Assembly of Sulfide Adsorbates on Gold“: B.-H. Huisman, Dissertation, Universität Twente, **1998**.
- [18] J. van Noort, K. O. van der Werf, B. G. de Groot, N. F. van Hulst, J. Greve, *Ultramicroscopy* **1997**, *69*, 117–127.
- [19] R. Brandsch, G. Bar, M.-H. Whangbo, *Langmuir* **1997**, *13*, 6349–6353.
- [20] Die Verwindung der Proben spitze führt zu einem systematischen Fehler bei der Bestimmung der Größe der Strukturen. Deshalb können lediglich die Höhen solcher Strukturen verglichen werden, die mit derselben Spitze aufgenommen wurden. Wenn die Größe und die Form der Spitze bekannt sind, kann die Aufnahme im Prinzip korrigiert werden.
- [21] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**.
- [22] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.
- [23] H. O. Finkela in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 19 (Hrsg.: A. J. Bard, I. Rubinstein), Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 109–335.
- [24] Die Kapazität von reinem Gold ist abhängig von den Versuchsbedingungen.<sup>[23]</sup>

## Die erste Synthese von organischen Diselenolaten und deren Verwendung für die Synthese von Diorganydiseleniden\*\*

Alain Krief,\* Thierry Van Wemmel, Martine Redon, Willy Dumont und Cathy Delmotte

Professor L. Ghosez zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Laufe der vergangenen zwei Jahrzehnte wuchs das Interesse<sup>[1]</sup> an der Organoselenchemie, doch obwohl einige neue Reaktionen beschrieben wurden, wurde in der Chemie des Selens nur eine recht kleine Zahl neuer funktioneller Gruppen entdeckt. Diselenide, die Selen-Analoga der organischen Peroxide, spielen in der Organoselenchemie eine

[\*] Prof. A. Krief, T. Van Wemmel, Dr. M. Redon, Dr. W. Dumont, Dipl.-Chem. C. Delmotte  
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse  
Département de Chimie,  
Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix  
61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)  
Fax: (+32) 81-724536  
E-mail: alain.krief@fundp.ac.be

[\*\*] T. Van Wemmel, Mémoire de Licence, Facultés Universitaires N.-D. de la Paix, Namur, September 1991.