

**Verankerung von Rhodium-Hydrierkatalysatoren
an Alkylthiolat-beschichtete Goldkolloide**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Thomas Belser
aus Kienberg / Schweiz

Basel 2004

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag von:

Prof. Dr. Andreas Pfaltz

Prof. Dr. Wolf-Dietrich Woggon

Basel, den 06.07.2004

Prof. Dr. Marcel Tanner
Dekan

Für meine Eltern

*Der Mensch hat dreierlei Wege klug zu handeln:
Erstens durch Nachdenken, das ist der edelste,
zweitens durch Nachahmen, das ist der leichteste
und drittens durch Erfahrung, das ist der bitterste.*

KONFUZIUS, 551 - 479 v. Chr.

Dank

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ganz herzlich bedanken.

Zuerst möchte ich meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr. Andreas Pfaltz meinen Dank aussprechen, unter dessen Betreuung und hervorragender wissenschaftlicher Anleitung diese Arbeit entstand. Besonders bedanken möchte ich mich dabei für die aktuelle und neu orientierte Themenstellung sowie für die mir gewährten Freiheiten, das entgegengebrachte Vertrauen und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Pfaltz möchte ich meinen Dank für die angenehme, konstruktive Arbeitsatmosphäre und das freundschaftliche Verhältnis aussprechen.

Bei Dr. Sigmund Gunzenhauser, Andres Koller, Maurus Maier und Dr. Heinz Nadig bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit.

Dank gebührt ebenfalls Dr. Meike Stöhr für die sehr gute STM-Zusammenarbeit und Ihre unermüdliche Geduld, Michael Büttner für die XPS- und UPS-Messungen, Tamara Bossert und Vesna Olivieri für die TEM-Messungen, Dr. Frederik Menges und Dr. Clément Mazet für die zahlreichen NMR-Messungen, Dr. Daniel Häussinger für die NMR-Untersuchungen an den Goldkolloiden und Christian Markert und Dr. Sigmund Gunzenhauser für die ESI-Messungen.

Ein grosses Dankeschön geht an Dr. Jörg Blankenstein, Axel Franzke, Laurence Jungo, Kirsten Koch, Michael Langer, Christian Markert, Dr. Clément Mazet, Marco Ratschiller, Remo Stohler, Dr. Meike Stöhr und meinen Vater für ihre wertvolle Unterstützung wie auch für die unzähligen Stunden, die sie in die Korrektur dieser Arbeit investiert haben.

Die vorliegende Arbeit entstand von März 2000 bis Juli 2004 am Departement Chemie der Universität Basel. Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Schweizer Nationalfonds, dem National Center of Competence in Research (NCCR) "Nanoscale Science" und der Universität Basel.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	
1.1 Grundlagen	3
1.2 Katalyse	7
1.2.1 Einleitung	7
1.2.2 Motive für die Anwendung von Katalysatoren	9
1.2.3 Homogene und heterogene Katalyse	10
1.3 Die homogene Katalyse in der Industrie	11
1.4 Die heterogene Katalyse in der Industrie	12
1.5 Immobilisierte Metallkomplexe als heterogene Katalysatoren	13
1.6 Das Konzept der vorliegenden Arbeit: Die Verankerung von Rhodium-Hydrierkatalysatoren an Goldoberflächen	16
1.7 Ziel der Arbeit	19
1.8 Literatur	21
<hr/>	
2. Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Disulfide	
2.1 Einleitung	27
2.2 Herstellung symmetrischer Disulfide	27
2.3 Herstellung unsymmetrischer Disulfide	29
2.4 Literatur	31
<hr/>	
3. Darstellung von Bisphosphin-Rhodium(I)-Katalysatoren	
3.1 Einleitung	35
3.2 Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung	37
3.3 Der Pyrphos-Ligand	39
3.3.1 Einleitung	39
3.3.2 Herstellung und Funktionalisierung des Pyrphos-Liganden	40
3.3.3 Herstellung von TIBAr _F und die Komplexierung der modifizierten Pyrphos-Liganden mit Rhodium	43
3.3.4 Hydrierergebnisse	46

3.4	Chirale Spacer in Kombination mit einem achiralen Metallkomplex	49
3.4.1	Einleitung	49
3.4.2	Herstellung der chiralen Spacer	49
3.4.3	Herstellung und Funktionalisierung des achiralen Bis(phosphinmethyl)-amin-Liganden	51
3.4.4	Komplexierung der modifizierten Bis(phosphinmethyl)-amin-Liganden mit Rhodium	54
3.4.5	Hydrierergebnisse	54
3.5	Zusammenfassung und Ausblick	56
3.6	Literatur	57

4. Thiolat-beschichtete Goldpartikel

4.1	Einleitung	61
4.2	Methoden zur Bestimmung der Beladung von adsorbierten Molekülen auf der Goldoberfläche	63
4.3	Herstellung der Markermoleküle zur Quantifizierung der Oberflächenbeladung	65
4.4	Optimierung der Abspaltungsbedingungen	65
4.5	Bestimmung der Oberflächenbeladung	67
4.6	Untersuchung der Recyclierbarkeit des Systems	69
4.7	Sekundäre Amine als Abspaltungsreagenzien	71
4.8	Immobilisierung des Pyrphos-Liganden auf Goldpartikeln und dessen Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung	72
4.9	Ausblick	74
4.10	Literatur	75

5. Thiolat-beschichtete Goldkolloide

5.1	Einleitung	81
5.2	Herstellung von Thiolat-beschichteten Goldkolloiden	88
5.3	Einführung von funktionalisierten Thiolen	92
5.4	Bestimmung der Oberflächenbeladung	95

5.5	Charakterisierung der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide	96
5.5.1	TEM-Untersuchungen	96
5.5.2	NMR-Untersuchungen der Goldkolloide 95	98
5.5.3	IR-Messungen	103
5.5.4	Elementaranalysen	104
5.5.5	Thermogravimetrische Analysen	107
5.5.6	Stabilität der Thiolat-geschützten Goldkolloide unter Hydrierbedingungen	111
5.5.7	XPS/UPS-Untersuchungen	113
5.6	Asymmetrische Katalyse	116
5.7	Zusammenfassung und Ausblick	121
5.8	Literatur	123

6. STM-Untersuchungen

6.1	Einleitung	129
6.2	Das Konzept des Rastertunnelmikroskopes	129
6.3	Anwendungsgebiete des Rastertunnelmikroskopes	131
6.4	Der Tunneleffekt	132
6.5	Probenpräparation	133
6.6	Warum die vorliegenden Untersuchungen mit einem STM und nicht mit einem AFM durchgeführt wurden	136
6.7	Problemstellung	138
6.8	Darstellung der Liganden für die STM-Studien	141
6.9	Adsorption von <i>n</i> -Octanthiol auf einer (111)-Goldoberfläche	142
6.9.1	Lösungsmittel	142
6.9.2	Rührgeschwindigkeit	143
6.9.3	Konzentration	143
6.9.4	Temperatur	148
6.9.5	Inkubationszeit	150
6.10	Ursprung der "schwarzen Flecken" auf den STM-Bildern	151
6.10.1	Oberflächenrekonstruktion der (111)-Goldoberfläche	151
6.10.2	Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion	152
6.10.3	Mechanismus der Immobilisierung von <i>n</i> -Alkanthiolen	154

6.11	Immobilisierungs- und Austauschversuche mit dem Pyrphos-Liganden 107	156
6.11.1	Adsorption von einem Ligand 107 / <i>n</i> -Octanthiol-Gemisch auf einer (111)-Goldoberfläche	156
6.11.2	Austauschversuche mit dem Pyrphos-Liganden 107 auf einer <i>n</i> -Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche	158
6.12	Immobilisierungs- und Austauschversuche mit dem Pyrphos-Liganden 108	160
6.12.1	Adsorption von einem Ligand 108 / <i>n</i> -Octanthiol-Gemisch auf einer (111)-Goldoberfläche	160
6.12.2	Austauschreaktion mit dem Pyrphos-Liganden 108 auf einer <i>n</i> -Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche	161
6.13	Austauschversuche mit dem Rhodium-Komplex 49	165
6.13.1	Austauschreaktion mit dem Rhodium-Komplex 49 auf einer <i>n</i> -Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche	165
6.14	Zusammenfassung und Ausblick	169
6.15	Literatur	171

7. Zusammenfassung / Synopsis

7.1	Zusammenfassung	179
7.2	Synopsis	181

8. Experimenteller Teil

8.1	Analytische Daten	185
8.2	Arbeitstechniken	187
8.3	Abkürzungen	188
8.4	Synthese der symmetrischen Disulfide	189
8.5	Synthese der unsymmetrischen Disulfide	191
8.5.1	Synthese von 11-Octyldisulfanyl-undecansäure (27)	191
8.6	Synthese der Markermoleküle	194

8.7	Synthese der Spacer für die Goldkolloide	197
8.7.1	Synthese der achiralen Spacer	197
8.7.1.1	Synthese von 6-Adamantan-1-yl-hexan-1-thiol (85)	197
8.7.1.2	Synthese von 11-Aminoundecan-1-thiol Hydrochlorid (87)	203
8.7.2	Synthese der chiralen Spacer	205
8.7.2.1	Synthese von (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-11'-Mercaptoundecansäure-1-phenyl-2-pyrrolidin-1"-yl-propylester (56)	205
8.7.2.2	Synthese von (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-11'-Mercaptoundecansäure-2-morpholin-4"-yl-1-phenyl-propylester (60)	210
8.8	Synthese von TIBAr _F (46)	213
8.9	Darstellung der chiralen <i>P,P</i> -Liganden und deren Rhodiumkomplexe	215
8.9.1	Synthese von (3 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidin (Pyrphos) (40)	215
8.9.2	Synthese der derivatisierten Pyrphos-Liganden	220
8.9.3	Synthese der chiralen Rhodiumkomplexe	224
8.10	Darstellung der achiralen <i>P,P</i> -Liganden und deren Rhodiumkomplexe	230
8.10.1	Synthese der Bis(phosphinmethyl)amin-Liganden	230
8.10.2	Synthese der achiralen Rhodium-Komplexe	240
8.11	Asymmetrische Hydrierung	243
8.11.1	Synthese des Substrates für die Hydrierung	243
8.11.2	Asymmetrische Hydrierung des Substrates	244
8.12	Synthese der Liganden für die STM-Messungen	245
8.13	Immobilisierungsversuche auf Goldpartikeln	250
8.14	Synthese der Goldkolloide	252
8.15	Austauschreaktionen auf Thiolat-geschützten Goldkolloiden	255
8.15.1	Austauschreaktion mit 11-Mercaptoundecansäure-4'-nitrophenylester auf <i>n</i> -Octanthiolat-geschützten Goldkolloiden (89)	255
8.15.2	Darstellung des Rhodium-BAr _F -Komplex 49 und der <i>n</i> -Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 98 und 100	256
8.15.3	Darstellung des Rhodium-BAr _F -Komplex 49 und der 6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-thiolat-geschützten Goldkolloide (99)	257
8.15.4	Darstellung des Rhodium-BAr _F -Komplex 49 und der Amino- oder Hydroxythiolat-geschützten Goldkolloide 101 und 102	258
8.15.5	Darstellung des achiralen Rhodium-BAr _F -Komplex 74 und der chiralen Thiolat-geschützten Goldkolloide 103 und 104	259
8.16	Skizze des Hydriereinsatzes	260
8.17	Literatur	261

1

EINLEITUNG

1.1 Grundlagen

Chiralität (*cheir*, griechisch: Hand oder Händigkeit) ist eine auf unterschiedlichen Ebenen auftretende charakteristische Eigenschaft der Materie (Abb. 1.1), wobei die molekulare Chiralität in der Wissenschaft und Technologie eine entscheidende Rolle spielt. Insbesondere hängt das Leben von der molekularen Chiralität ab, da viele biologische Funktionen unsymmetrischer Natur sind.

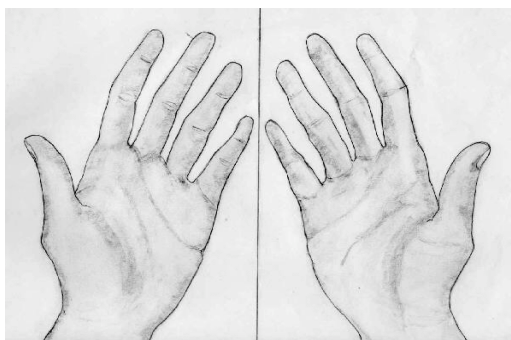


Abb. 1.1: Die beiden Hände sind das bekannteste Beispiel dafür, dass sich Bild und Spiegelbild nicht miteinander zur Deckung bringen lassen und haben dem Bild-Spiegelbild-Phänomen auch den Namen Chiralität gegeben.

Die meisten physiologischen Phänomene beruhen auf hoch präzisen molekularen Wechselwirkungen, bei denen chirale Wirtmoleküle zwei enantiomere (*enantios*, griechisch: entgegengesetzt) Gastmoleküle auf unterschiedliche Weise erkennen. Es gibt zahllose, häufig recht drastische Beispiele für die unterschiedlichen Effekte der beiden Enantiomere einer Verbindung; beispielsweise können Enantiomere unterschiedlich riechen und schmecken. Ein häufig zitiertes Beispiel dafür ist das Limonen, welches sich in ätherischen Ölen befindet. Das nach Orangen riechende (*R*)-(+)-Limonen (**1**) im Kümmelöl und das nach Zitronen riechende (*S*)-(-)-Limonen (**2**) im Fichtennadelöl sind Enantiomere, wohingegen das racemische Gemisch Dipenten (**3**) (beinhaltet 50% (*R*)-(+)-Limonen (**1**) und 50% (*S*)-(-)-Limonen (**2**)) im Terpentinöl vorkommt (Abb. 1.2).

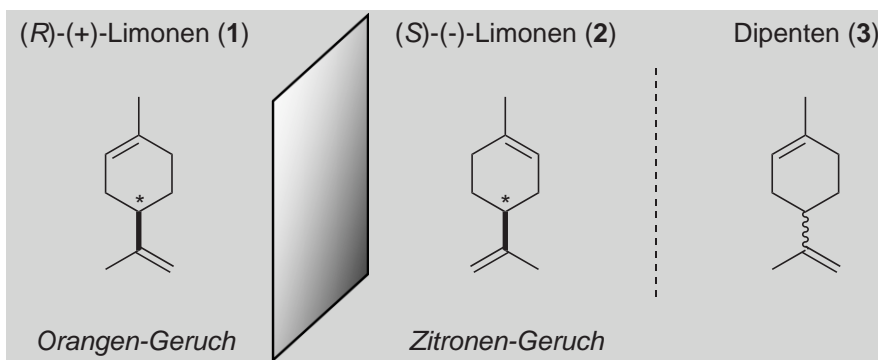


Abb. 1.2: Unterschiedlicher Geruch von Enantiomeren.

Die strukturellen Unterschiede zwischen Enantiomeren können sich beispielsweise in drastischen Aktivitätsunterschieden pharmakologischer Wirkstoffe äussern, denn chirale Rezeptorstellen im menschlichen Körper interagieren nur mit Wirkstoffmolekülen der passenden Konfiguration. Ein Fall mit tragischen Konsequenzen, der den engen Zusammenhang zwischen pharmakologischer Aktivität und molekularer Chiralität gezeigt hat, war die Verabreichung von racemischem *Thalidomid* an schwangere Frauen in den sechziger Jahren: Während (*R*)-Thalidomid (**4**) die erwünschten sedativen Eigenschaften aufweist, ist das (*S*)-Enantiomer **5** teratogen und löst beim Fötus Missbildungen aus (Abb. 1.3).^[1] Das (*R*)-Enantiomer **4** racemisiert jedoch rasch unter physiologischen Bedingungen und kann somit auch in reiner (*R*)-Form nicht als sedatives Medikament verwendet werden.

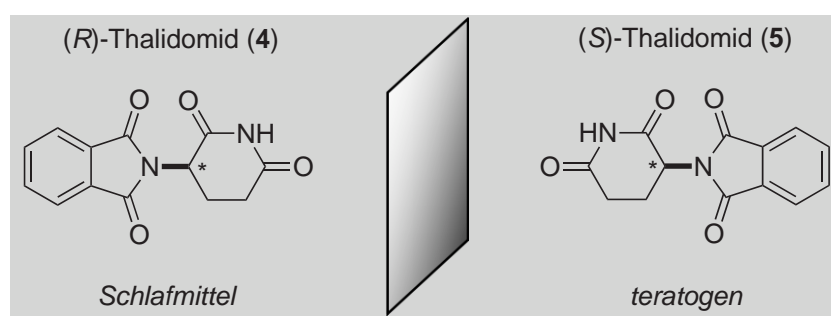


Abb. 1.3: Die beiden Enantiomere von *Thalidomid*.

Der Wirkstoff *Thalidomid* begann jedoch bereits 1964 seine zweite Karriere und ist heute in vielen Ländern zur Behandlung von Leprasympptomen wieder zugelassen. Ausserdem wird es bei Mundgeschwüren im Zusammenhang mit AIDS und in zahlreichen Studien gegen Krebs eingesetzt. Vermutlich ist die wachstumshemmende Wirkung auf Blutgefässe ein Grund für seine Wirksamkeit.

Eine solche "falsche" molekulare Erkennung ist um jeden Preis zu vermeiden. Trotzdem waren noch in den frühen neunziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts etwa 90% aller synthetischen chiralen Wirkstoffe racemisch, d.h. sie bestanden aus äquimolaren Mengen beider Enantiomere, was die praktischen Schwierigkeiten bei der Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen widerspiegelt.^[2] Jüngere Fortschritte in der stereoselektiven organischen Synthese bewirkten einen signifikanten Anstieg des Anteils enantiomerenreiner Wirkstoffe. Im Jahr 2000 erreichte der weltweite Umsatz mit enantiomerenreinen Verbindungen 123 Milliarden US-\$.^[3]

Die Entwicklung effizienter Methoden zur Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen ist eines der wichtigsten Interessengebiete für Chemiker. Früher wurden enantiomerenreine Verbindungen durch die klassische Racemattrennung oder durch Umwandlung einfach zugänglicher, natürlich chiraler Verbindungen wie Milchsäure, Aminosäuren und Alkaloiden erhalten. Wenngleich die stereoselektive Umwandlung

einer prochiralen Verbindung in einer asymmetrischen Reaktion einen sehr attraktiven Zugang zu reinen Enantiomeren darstellt, werden diese jedoch immer noch meist auf biochemischem oder biologischem Weg hergestellt. Der Anwendungsbereich solcher Methoden, welche die Verwendung von Enzymen, Zellkulturen oder ganzen Mikroorganismen umfasst, ist aufgrund der "einhändigen" Schlüssel-Schloss-Spezifikation stark eingeschränkt, wohingegen ein chemischer Ansatz die flexible Synthese einer breiten Palette von enantiomerenreinen Stoffen aus achiralen Vorstufen ermöglicht. Eine asymmetrische Synthese ist allerdings nur dann praktikabel, wenn sie eine hohe Stereoselektivität, Atomökonomie, Kosteneffizienz, einfache Durchführbarkeit und Umweltfreundlichkeit, hohe Umsatzfrequenz (TOF, *turnover frequency*) und hohe Umsatzzahl (TON, *turnover number*) vorweisen kann. Traditionelle asymmetrische Synthesen, welche stöchiometrische Mengen einer chiralen Verbindung erfordern, sind nur dann sinnvoll, wenn das teure Auxiliar leicht wiedergewonnen werden kann.

Unter den vielen Möglichkeiten, Verbindungen enantioselektiv herzustellen, stellt die Verwendung chiraler, meist organometallischer Katalysatoren eine leistungsfähige Strategie dar. Die asymmetrische Katalyse ist ein ganzheitlicher chemischer Ansatz, bei dem ein Maximum an chiraler Effizienz nur durch Kombination von geeignetem molekularem Design und passenden Reaktionsbedingungen erreicht wird. Die verwendeten chiralen Liganden, welche die von Natur aus achiralen Metallatome koordinieren, müssen eine geeignete dreidimensionale Struktur und Funktionalität aufweisen, um eine ausreichende Reaktivität und die gewünschte Stereoselektivität zu erzeugen. Der chirale Katalysator ermöglicht eine kinetische Unterscheidung von enantiotopen Atomen, Gruppen oder Flächen in prochiralen Molekülen. Zuverlässige chirale Metallkatalysatoren beschleunigen nicht nur wiederholt eine chemische Reaktion, sondern unterscheiden auch diastereomere Übergangszustände.

Chemiker haben für ihre jeweiligen Zwecke unzählige Katalysatoren entwickelt, wohingegen nicht alle effizient und umweltfreundlich sind. Viele liefern neben dem gewünschten Produkt der Stoffumwandlung auch Nebenprodukte, die als Abfall in aufwendigen Verfahren abgetrennt und entsorgt werden müssen. Desweiteren sind die meisten effizienten Katalysatoren nur für eine gewünschte Reaktion brauchbar und zeigen nur dort hohe Selektivitäten. Wünschenswert wären deshalb Katalysatorsysteme, welche bei verschiedenen Reaktionen hohe Selektivitäten und Ausbeuten gewährleisten. Solche Systeme sind auch als *privilegierte Klasse chiraler Katalysatoren* bezeichnet worden (Tab. 1.4).^[4]

Die C_2 -symmetrischen Liganden BINOL (**6**) und BINAP (**7**) wurden wegen ihrer axialen Chiralität hergestellt.^[5-7] Der DuPHOS-Ligand (**8**) gehört zu der grossen Familie der Rhodium(I)-Hydrierliganden, welcher aber auch für andere Reaktionen geeignet ist.^[8,9] Beim TADDOL-Liganden (**9**) stand die Weinsäure als billiges

chirales Ausgangsmaterial im Vordergrund und der BRINTZINGER-Ligand (**10**) wird unter anderem bei der ZIEGLER-NATTA Polymerisation eingesetzt.^[10] Die Grundidee zur Herstellung vom C_2 -symmetrischen Bisoxazolin-Liganden (**11**) stammt vom Vitamin B₁₂ Grundgerüst.^[11-14] Der Phosphinooxazolin-Ligand (**12**) war eine logische Weiterentwicklung des Systems, wobei durch das Fehlen der C_2 -Symmetrie nicht nur die sterischen, sondern auch die elektronischen Einflüsse des Liganden auf die Katalyse untersucht werden konnte.^[15,16] Der Salen-Komplex (**13**) wurde synthetisch hergestellt und erinnert an das tetradendate Koordinationsmuster der natürlichen Porphyrine.^[17-22] Das Cinchona-Alkaloid (**14**) ist eine natürlich vorkommende Verbindung und wegen seines stark basischen Stickstoffs interessant.^[23-28]

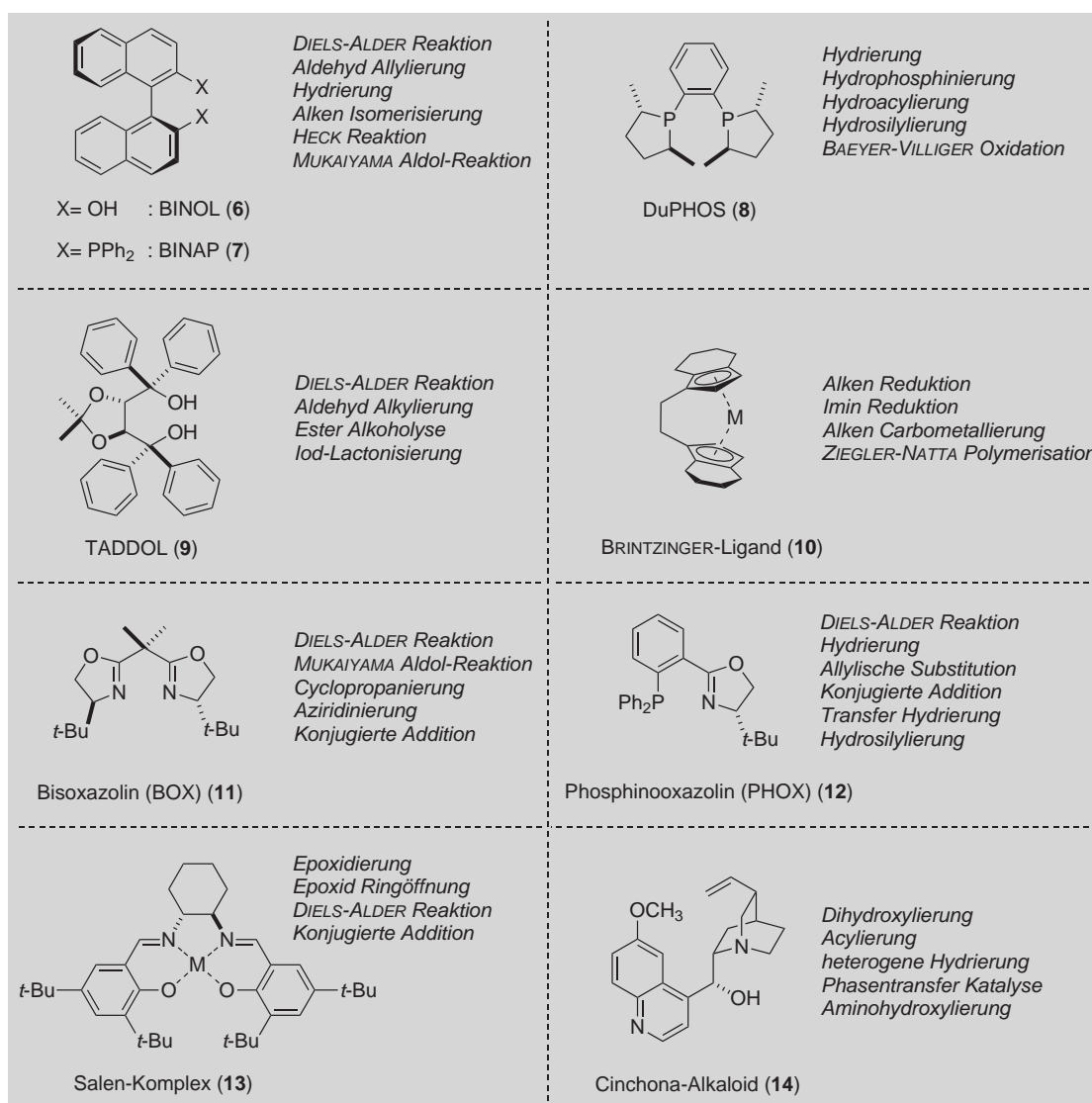


Abb. 1.4: Privilegierte Klasse chiraler Katalysatoren, wobei nicht alle enantio-selektiven Reaktionen aufgelistet sind.

1.2 Katalyse

1.2.1 Einleitung

Die zentrale und überragende Bedeutung der Katalyse zeigt sich darin, dass heute weltweit etwa 85% bis 90% aller Prozesse in den Chemieanlagen mit Hilfe von Katalysatoren betrieben werden. Domänen der Katalyse sind seit jeher die chemische Industrie sowie die Erzeugung von Kraftstoffen und Chemierohstoffen aus den fossilen Rohstoffen Kohle, Erdöl und Erdgas. Die Raffinerietechnik und die chemische Industrie verdanken ihre beeindruckende Innovationskraft und Effizienzsteigerung über das gesamte zwanzigste Jahrhundert hinweg zu einem erheblichen Teil den Fortschritten auf dem Gebiet der Katalyse. Daneben sind in neuerer Zeit zahlreiche Anwendungen der Katalyse in weiteren Industriesparten hinzugekommen. Augenfälligstes Beispiel ist die Automobilindustrie, die um 1975 damit begonnen hat, Kraftfahrzeuge mit Katalysatoren auszurüsten, an denen umweltschädigende Verbindungen im Abgas zu unbedenklichen Stoffen umgewandelt werden. Zunächst wurden dabei nur Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe katalytisch zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. 1981 wurde dann der heute gebräuchliche Dreiwegekatalysator eingeführt, an dem zusätzlich die Stickoxide zu Stickstoff reduziert werden. Die katalytische Reinigung von Autoabgasen steht seither nicht nur symbolhaft für die wichtige Rolle der Katalyse im Umweltschutz, sondern sie hat auch den Begriff "Katalysator" in der Öffentlichkeit populär gemacht.

Die Ursprünge für das wissenschaftliche Konzept der Katalyse reichen bis in die ersten Dekaden des neunzehnten Jahrhunderts zurück.^[29] Naturforscher wie DÖBEREINER, MITSCHERLICH, BERZELIUS und etwas später LIEBIG beobachteten immer wieder, dass manche Stoffe, die sonst reaktionsträge sind, nach Zugabe von (oder im Kontakt mit) bestimmten anderen Substanzen schnelle chemische Reaktionen eingehen. BERZELIUS prägte für diesen Effekt im Jahr 1836 den Begriff "*Katalyse*" (griechisch: Auflösung, Aufhebung, Losbindung). Entsprechend ist seither für diejenigen Stoffe, welche bewirken, dass sich die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöht, der Begriff "*Katalysator*" gebräuchlich.

Um 1900 trug OSTWALD Entscheidendes zum physikalisch-chemischen Verständnis des Wesens der Katalyse bei. Er erkannte, dass Katalysatoren die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöhen, die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts derselben Reaktionen aber nicht verschieben, weshalb die Katalyse ein rein kinetisches Phänomen ist. Ferner erkannte OSTWALD, dass ein Katalysator an der chemischen Reaktion, die er beschleunigt, aktiv teilnimmt, wenn er auch in der stöchiometrischen Bruttoreaktionsgleichung nicht erscheint. OSTWALDs Leistungen auf dem Gebiet der Katalyse wurden 1909 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.

Als Indikator dafür, in welchem Masse die Katalyse daraufhin ein Jahrhundert lang zum Fortschritt in der Chemie und zum Wohl der Menschheit beigetragen hat, sei angeführt, dass bis heute (zuletzt im Jahr 2001) rund 10 weitere Chemie-Nobelpreise für herausragende Leistungen auf dem Gebiet der Katalyse vergeben wurden.

Das gesamte zwanzigste Jahrhundert war geprägt von bahnbrechenden Entdeckungen neuer Katalysatoren, die die Einführung völlig neuartiger Verfahren in der chemischen Technik ermöglichten.^[29] In Tab. 1.1 sind einige bedeutende Stationen der industriellen Katalyse aufgeführt. Die Innovationen und Erfolge in der Katalyse – heute in besonderem Masse auch der Biokatalyse – halten an, so dass auch für die kommenden Jahrzehnte mit neuen katalytischen Verfahren zu rechnen ist.

<i>Jahr</i>	<i>Verfahren oder Entwicklung</i>
1913	Synthese von NH ₃ (HABER-BOSCH-Verfahren)
1915	Oxidation von NH ₃ zu NO (OSTWALD-Verfahren)
1923	Methanol-Synthese aus CO und H ₂ (Synthesegas)
1931	Flüssige Kraftstoffe durch Hydrierung von Kohle (BERGIUS-Verfahren)
1936	Katalytisches Cracken von schweren Erdölfraktionen zu Benzin
1938	Flüssige Kraftstoffe aus CO und H ₂ (FISCHER-TROPSCH-Synthese)
1939	Hydroformylierung von Alkenen, CO und H ₂ zu Aldehyden
1942	Alkylatbenzin aus Isobutan und Alkenen
1955	Hochkloppfestes Reformatbenzin durch Reformieren von Schwerbenzin
1955	ZIEGLER-NATTA Polymerisation
1955	Metathese von Alkenen
1958	Cyclododecatrien durch Trimerisieren von Butadien
1960	Acetaldehyd durch Oxidation von Ethylen (WACKER-Verfahren)
1962	Synthesegas durch Steamreforming von Erdgas oder Leichtbenzin
1962	Nutzung von Zeolith-Katalysatoren beim katalytischen Cracken
1970	Niederdruck-Methanol-Synthese
1975	Katalytische Reinigung von Autoabgasen
1977	Höhere Alkene für Detergenzien nach dem SHELL-Higher-Olefin-Prozess
1979	Hydroformylierung von Alkenen durch Zweiphasen-Katalyse
1988	Entfernung von Stickoxiden aus Kraftwerksabgasen durch Reduktion mit NH ₃ und organischer Komponenten aus Abgasen durch katalytische Verbrennung

Tab. 1.1: *Einführung von bedeutenden katalytischen Verfahren in die chemische Technik und für die industrielle Katalyse wichtige Entdeckungen.*

Als Katalysatoren können die unterschiedlichsten chemischen Stoffe wirken. Die weitaus grösste Bedeutung in der chemischen Technik kommt dabei Feststoffen zu (heterogene Katalyse), gefolgt von molekular in Lösungsmitteln gelösten metallorganischen Verbindungen (homogene Katalyse) und Enzymen (Biokatalyse). Heute bedient man sich in rund 80% aller katalytischen Verfahren der heterogenen Katalyse, in ca. 15% der homogenen Katalyse und in etwa 5% der Biokatalyse. Katalysatoren stellen selbst wichtige Chemieprodukte dar, wobei sich der weltweite Markt für Feststoff-Katalysatoren, die von industriellen Produzenten an Katalysatoranwender geliefert wurden, im Jahr 2002 auf 8 Milliarden US-\$ belief (hinzu kommen feste Katalysatoren mit einem geschätzten Wert von einer Milliarde US-\$, die nicht verkauft, sondern unmittelbar für den eigenen Bedarf hergestellt wurden). Die Wertschöpfung, die mit diesen Katalysatoren erzielt wurde, belief sich mindestens auf das Hundertfache ihres Marktwertes, also auf etwa 800 Milliarden US-\$.

Die Katalysatoren wurden zu ungefähr gleichen Teilen in den Bereichen Umweltschutz (29%), Polymerisation (25%), Raffinerietechnik (24%) und Chemie inklusive Petrochemie (22%) verwendet.

1.2.2 Motive für die Anwendung von Katalysatoren

Nach OSTWALD sind Katalysatoren Hilfsstoffe, welche die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöhen, wobei die Motive der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit sehr vielfältig sind.

In den weitaus meisten Anwendungen wird das Prinzip der selektiven Reaktionslenkung benutzt. Das System ist dabei im Allgemeinen weitab vom Gleichgewicht und der Katalysator beschleunigt selektiv nur eine (oder einige wenige) von vielen thermodynamisch erlaubten Reaktionen. Dieser Fall liegt bei nahezu allen katalytischen Umsetzungen der organischen Chemie vor.

1.2.3 Homogene und heterogene Katalyse

Die homogene Katalyse zeichnet sich dadurch aus, dass die Reaktanden, die Produkte und der Katalysator unter Reaktionsbedingungen im Sinne der GIBBS'schen Phasenregel in einer einzigen Phase vorliegen, wobei es sich bei dieser Phase um ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein überkritisches Fluid handeln kann. Die mit Abstand bedeutendsten Katalysatoren in der homogenen Katalyse sind in einer flüssigen Phase molekular gelöste metallorganische Verbindungen.^[30]

In der heterogenen Katalyse liegen dagegen unter Reaktionsbedingungen mindestens zwei Phasen vor, der Katalysator befindet sich im allgemeinen in der einen und die Reaktanden bzw. Produkte in der anderen Phase. Meist wird der Begriff speziell für den Fall verwendet, dass der Katalysator als Feststoff vorliegt, der von einem Gemisch aus Reaktanden und Produkten als gasförmiges, flüssiges und/oder überkritisches Fluid umströmt wird. Der heterogenen Katalyse in diesem engeren Wortsinn kommt in der chemischen Technik die grösste Bedeutung zu.

Die Vor- und Nachteile der homogenen Katalyse an gelösten metallorganischen Verbindungen gegenüber der heterogenen Katalyse an Feststoffen sind in der Fachliteratur oft diskutiert worden.^[30]

Aus der Sicht der chemischen Technik liegt der wichtigste Vorteil der heterogenen Katalyse darin, dass keine technisch aufwendigen und kostenintensiven Verfahren für die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsprodukt erforderlich sind – beide liegen bereits in unterschiedlichen Phasen vor. Aus diesem Grund ist es nicht erstaunlich, dass – insbesondere in Forschungslaboratorien der Industrie – immer wieder grosse Anstrengungen unternommen werden, um neue heterogen katalysierte Systeme für bislang homogen katalysierte Verfahren aufzufinden.

Zu den grossen Vorzügen der homogenen Katalyse an metallorganischen Verbindungen zählen umgekehrt die bei vielen Reaktionen, vor allem aus dem Bereich der organischen Feinchemie, erzielbaren hohen Selektivitäten und ein oftmals wesentlich detaillierteres Verständnis des Katalysemechanismus. Letzteres ist der im Vergleich zu Feststoffoberflächen viel leichteren spektroskopischen Beobachtbarkeit homogener Reaktionsmedien zu verdanken.

1.3 Die homogene Katalyse in der Industrie

Die Chemieunternehmen integrieren die homogene Katalyse zunehmend in der Forschung und Produktion. Ein oft zitiertes Beispiel ist dabei die Herstellung von (*S*)-Metolachlor (**16**), ein Mais-Herbizid zur Bekämpfung verschiedenster Gräser und von breitblättrigem Unkraut. Dies ist der erste industrielle Prozess, in dem ein chiraler Ferrocenylphosphan-Ligand (**17**) in der asymmetrischen Hydrierung eines Imins **15** zur Anwendung kommt, welcher von CIBA-GEIGY entwickelt wurde und von SYNGENTA in einer Grössenordnung von jährlich 20'000 Tonnen vertrieben wird. Hierbei ist weniger der Enantiomerenüberschuss von rund 80%, als vielmehr die extrem hohe Aktivität des Katalysators bemerkenswert, der eine Umsatzfrequenz von 200'000/h und eine Umsatzzahl von 10^6 erreicht (Abb. 1.5).

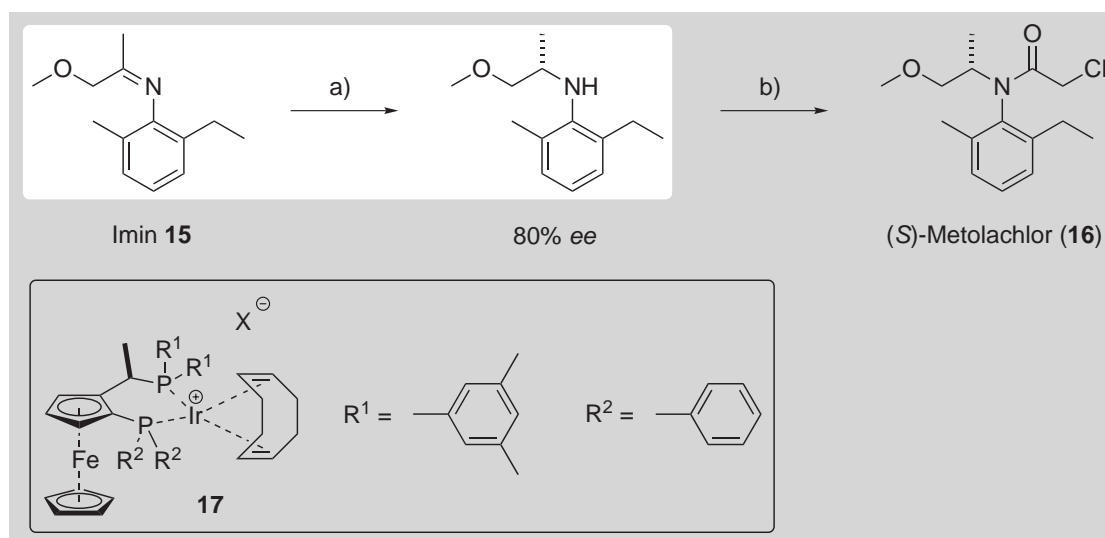


Abb. 1.5: (*S*)-Metolachlor-Prozess von SYNGENTA.

Bedingungen und Reagenzien: a) Iridium(I)-Komplex **17**, H_2 . b) Chloroacetylchlorid.

1.4 Die heterogene Katalyse in der Industrie

Die ersten Ammoniak-Reaktoren lieferten 1913 etwa 13 Tonnen Ammoniak pro Tag, was für damalige Verhältnisse beachtliche Mengen darstellte. Die Synthese war allerdings sehr aufwendig, da es sich bei der Reaktion von Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak um eine stark endotherme Reaktion handelte und zusätzlich eine Aktivierungsenergie von +400 kJ/mol überwunden werden musste. HABER bemühte sich daher, die Ammoniak-Synthese produktiver zu gestalten und entwickelte zusammen mit BOSCH einen neuen Reaktortyp nach dem HABER-BOSCH-Verfahren. Bei diesem Verfahren gelangten neue Katalysatoren zum Einsatz, wobei α -Eisen die Rolle des Katalysators übernimmt, das beim Reaktionsstart aus Fe_3O_4 gebildet wird. Zur Aktivitätserhöhung und Verlängerung der Lebensdauer im Reaktor werden zusätzlich Aluminium-, Calcium-, Magnesium- oder Kaliumoxide zugesetzt. Der Einsatz dieses heterogenen Katalysatorsystems reduziert die ursprüngliche Aktivierungsenergie auf rund $\frac{1}{6}$, also etwa 65 - 68 kJ/mol, weshalb die Ammoniak-Synthese grosstechnisch bereits bei einer Temperatur von 250 - 400 °C und etwa 200 bar Druck durchgeführt werden kann.

Auch beim Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Rohöl) zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Benzin) spielen Katalysatoren eine wichtige Rolle. Unter Normalbedingungen wären Reaktionstemperaturen von 500 - 700 °C bei 20 - 100 bar Druck notwendig, damit die Reaktion ablaufen kann. Um dennoch wirtschaftlich produzieren zu können, werden Katalysatoren, sogenannte Stangenpresslinge aus Aluminiumoxid und Siliciumdioxid, verwendet, die bei diesem Reaktionstyp ihre katalytische Wirkung entfalten. Beim sogenannten Fließbettverfahren werden langkettige Kohlenwasserstoffe durch eine Katalysatorschicht geleitet, wobei kurzkettige Kohlenwasserstoffe bereits bei Temperaturen von 350 - 400 °C unter Normaldruck entstehen.

ZIEGLER entdeckte 1953 ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen, bei dem bereits geringe Drücke ausreichen. Möglich machten dies Katalysatoren, die aus Diethylaluminiumchlorid und Titan-tetrachlorid gebildet werden. Mit Hilfe dieser sogenannten ZIEGLER-NATTA Katalysatoren kann zum Beispiel Polyethylen bereits bei Zimmertemperatur und Normaldruck hergestellt werden.

1.5 Immobilisierte Metallkomplexe als heterogene Katalysatoren

Eine eigene Klasse der chiralen heterogenen Katalysatoren stellen immobilisierte Metallkomplexe dar, die durch Anbindung bekannter chiraler Liganden wie zum Beispiel DIOP (**31**) auf verschiedenen Trägermaterialien erhalten werden.^[31-34] Das katalytisch aktive Zentrum bleibt damit ein wohldefinierter Komplex, dessen mechanistisches Verhalten auch nach seiner Anbindung an einen Träger weiterhin dem homogenen Analogon entsprechen sollte. Mit Hilfe dieser Hybrid-Katalysatoren gelingt es, die guten Eigenschaften von homogener und heterogener Katalyse miteinander zu kombinieren.

Die Hauptprobleme der immobilisierten Metallkomplexe sind die hohen Kosten, die häufig verschlechterten katalytischen Eigenschaften des Immobilisates gegenüber des homogenen Komplexes und das sogenannte *Katalysator-leaching*. Während letzteres ein Problem der Stabilität der Komplexe selber ist und meist nicht von der Heterogenisierungsform abhängt, wird die Reaktivität und die Selektivität von der Wahl des Trägermaterials und der Art der Immobilisierung beeinflusst. Die Interpretation der Ergebnisse der Katalysen wird durch mögliche Wechselwirkungen erschwert.^[35,36]

Als Trägermaterialien zur Immobilisierung homogener Katalysatoren sind organische Polymere, anorganische Oxide und kristalline Festkörper verwendet worden.^[37] Alle drei Materialien besitzen jedoch Eigenschaften, welche der späteren Anwendungen Grenzen setzen. So ist die Oberfläche kristalliner Festkörper häufig zur effizienten Verankerung der Komplexe oder Liganden nicht ausgedehnt genug, weshalb grosse Mengen an Material zur Katalyse benötigt werden. Anorganische Oxide (Silica-Gel, Aluminium-Oxide, Ton oder Zeolite) besitzen meistens genügend grosse Oberflächen, allerdings sind die mechanische Stabilität und die Porengrösse zur Vermeidung von Transportproblemen limitierend. Zudem zeigen diese Materialien oft saure oder basische Eigenschaften, welche sowohl mit den Komplexen als auch mit den Substraten interagieren können.^[38] Organische Polymere werden in quellender, gering vernetzter Form oder als nicht-quellende, stark vernetzte Träger eingesetzt. Bei Verwendung der quellbaren polymeren Träger sind der Wahl der Lösungsmittel enge Grenzen gesetzt. Unabhängig vom Vernetzungsgrad des Trägermaterials können die immobilisierten Metallkomplexe unerwünschte Reaktionen eingehen.^[26,39]

Die rasante Entwicklung der asymmetrischen Katalyse und die damit verbundene Vielfalt der synthetisierten Liganden haben auch zu einer breiteren Anwendung des Immobilisierungskonzeptes geführt. Die Mehrheit der relevanten selektiven Metallkomplexe sind nach ihrer homogenen Verwendung auch als Immobilisat eingesetzt worden.^[36] Die Hydrierung von Acetaminosäure-Derivaten stand dabei lange Zeit im Vordergrund, wobei eine ganze Reihe verschiedener Bisphosphin-Rhodium(I)-

Komplexe erfolgreich immobilisiert werden konnte und bei einmaliger Verwendung Selektivitäten zeigte, welche mit dem homogenen Analogon vergleichbar waren. Im Verlauf der Recyclingung wurde jedoch meistens ein starker Selektivitäts- und Aktivitätsverlust beobachtet.^[40,41]

Die wahrscheinlich umfangreichsten Immobilisierungsstudien auf verschiedenen Silicaträgern bezüglich Selektivität und Reaktivität wurden von PUGIN und seinen Mitarbeitern durchgeführt. Über ein modulares Linkerkonzept immobilisierten sie verschiedene Bisphosphin-Liganden **L** auf Silica-Gel, wobei alle Systeme vergleichbare Selektivitäten und Aktivitäten zeigten und wiederverwendet werden konnten (Abb. 1.6).^[42]

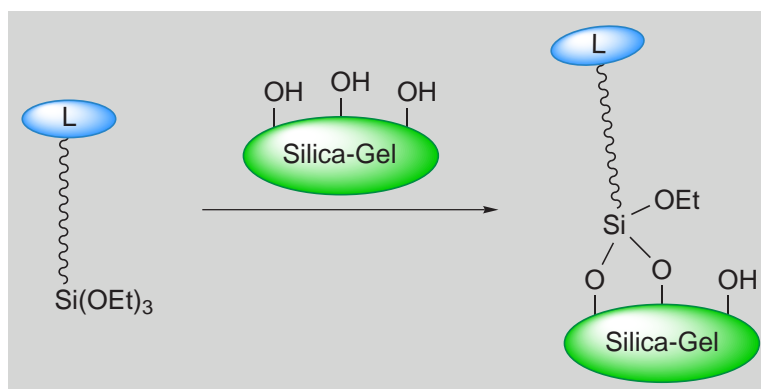


Abb. 1.6: Immobilisierung von Bisphosphin-Liganden **L** auf Silica-Gel.

Nachdem durch das Immobilisierungskonzept von PUGIN und seinen Mitarbeitern eine einfache und zuverlässige Methode zur Heterogenisierung von Bisphosphin-Liganden auf Silica-Gel beschrieben war, wurden in unserer Gruppe mehrere Versuche unternommen, dieses Konzept auch auf die PHOX-Liganden (**12**) zu übertragen. Die exzellenten Ergebnisse in den homogenen Palladium-katalysierten allylischen Alkylierungen,^[15,16] in den HECK-Reaktionen^[43] sowie die vielversprechenden Resultate der PHOX-Iridium(I)-Komplexe in der Hydrierung von disfunktionalisierten Olefinen^[44,45] waren Ausgangspunkt dieser Überlegungen. Die Frage nach einer generellen Immobilisierbarkeit der PHOX-Liganden wurde dabei auch von mechanistischen Überlegungen begleitet. Insbesondere für die Iridium(I)-Komplexe mit PF_6^- als Gegenion war in den Hydrierungen eine Deaktivierung über hydridverbrückte Oligomere postuliert worden, wohingegen die Oligomerbildung im heterogenen Fall ausgeschlossen werden kann und somit eine höhere Aktivität erreicht werden sollte.

Die durchgeführten Studien zeigten jedoch, dass die immobilisierten PHOX-Iridium(I)-Komplexe in der heterogenen Hydrierung von disfunktionalisierten Olefinen nicht mehr aktiv waren und auch durch Variation des Lösungsmittels keine signifikante Aktivitätssteigerung erreicht werden konnte.

In der Hydrierung von Iminen zeigten die Immobilisate im Vergleich zum homogenen System ähnliche Resultate. Bei der Wiederverwendung der Katalysatoren konnten zwar die Selektivitäten über zwei Zyklen erhalten werden, die Aktivität verminderte sich allerdings drastisch.^[46]

Der PHOX-Ligand wurde weiterhin auf Merrifield-Polymer fixiert, zeigte aber in der HECK-Reaktion keine Aktivität.^[47]

Damit stellt sich die Frage, ob mit anderen Trägermaterialien das System verbessert werden könnte. Neben der chemischen Stabilität beziehungsweise dem inerten Verhalten des Trägers gegenüber allen in den Reaktionen verwendeten Substanzen muss auch eine mechanische Stabilität unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wie Rühren und Druck gewährleistet sein. Das Material sollte ausserdem in reproduzierbarer Qualität zugänglich, mit einer grossen Bandbreite an Lösungsmitteln kompatibel und die Abtrennung des Katalysators einfach und idealerweise das Recyclen möglich sein.^[36]

Gold-Partikel erfüllen alle oben erwähnten Anforderungen, denn durch ihre inerte Oberfläche weisen sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auf, weshalb störende Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Metallkomplexen oder den Substraten mit der Oberfläche ausgeschlossen werden können. Ausserdem ist eine grosse Kompatibilität mit verschiedensten Lösungsmitteln gewährleistet und hohe Druckverhältnisse wie auch mechanisches Rühren beeinträchtigen in keiner Weise die Anwendbarkeit des Systems. Des weiteren sind die Gold-Nanopartikel in einer wohldefinierten Grösse von 1 μm - 1 mm mit einer Reinheit von 99.99% kommerziell erhältlich und zudem ermöglicht Gold als Trägermaterial elektrochemische wie auch 2D-Untersuchungen (STM, AFM, etc.). Die Katalysatorsysteme werden dabei über eine *n*-Alkylthiolkette auf der Goldoberfläche immobilisiert. Die Verankerung der Thiole sollte auch in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen selektiv ablaufen, da Gold eine grosse Affinität gegenüber Thiolen aufweist.

1.6 Das Konzept der vorliegenden Arbeit: Die Verankerung von Rhodium-Hydrierkatalysatoren an Goldoberflächen

Die chemische Industrie bedient sich neben der Bio- und homogenen Katalyse in rund 80% aller katalytischen Verfahren der heterogenen Katalyse (Abb. 1.7), wobei oftmals ein detailliertes Verständnis des Reaktionsmechanismus fehlt, was wiederum die Entwicklung neuer Katalysatoren mit massgeschneiderten Eigenschaften (z. B. die Fähigkeit, verschiedene Moleküle anhand ihrer Grösse oder Funktionalität zu unterscheiden) erschwert. Bei der homogenen Katalyse liegt ein wesentlich detaillierteres Verständnis des katalytischen Zyklus vor, was hauptsächlich auf der viel leichteren spektroskopischen Beobachtbarkeit einer homogen gelösten Spezies beruht.

Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, welche in den letzten dreissig Jahren enorme Fortschritte in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen erzielt hat und somit imstande war, neue hochselektive Katalysatoren zu entwickeln, "tappt" die heterogene Katalyse bezüglich der Aufklärung der Reaktionsmechanismen immer noch weitgehend "im Dunkeln".^[29,48]

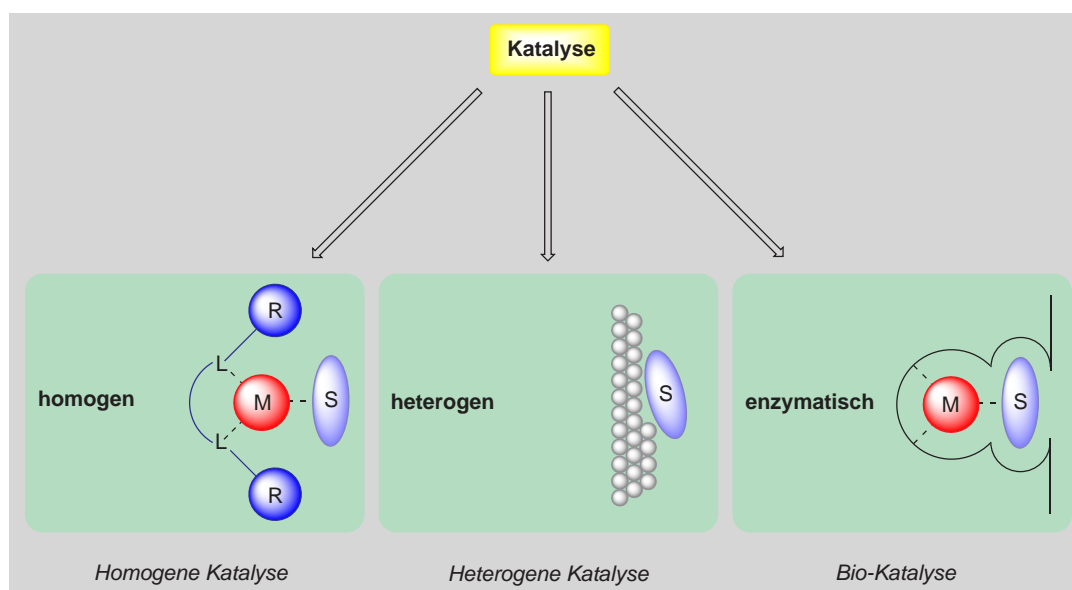


Abb. 1.7: Verschiedene Katalyse-Systeme.

In der homogenen Katalyse wird durch den koordinierten chiralen Liganden ein gewisser Bereich der Koordinationssphäre des Metalles abgeschirmt, weshalb sich die Substrate für die gewünschte Reaktion idealerweise nur von einer Richtung her ans Metallzentrum annähern können, woraus eine mehr oder weniger ausgeprägte Selektivität der Reaktion resultiert. Die Variation der Liganden (elektronisch wie auch sterisch) ermöglicht die Beeinflussung der Selektivität der entsprechenden Reaktion.

In der heterogenen Katalyse liegt das Metall in Form einer Oberfläche vor. Die Selektivität wird durch die Geometrie der Metalloberfläche kontrolliert und kann nur bedingt mit einem adsorbierten Liganden beeinflusst werden.

In der Biokatalyse befindet sich das aktive Zentrum in einer Enzymtasche, welche die Selektivität der gewünschten Reaktion steuert und kontrolliert. In diesem Fall stellt die Enzymtasche einen idealen Liganden der homogenen Katalyse dar.

Die selbst-organisierenden Monoschichten (SAM, *self-assembled monolayer*) können als Kombination aller drei Katalyse-Arten betrachtet werden. Das aktive Zentrum (\Rightarrow homogene Katalyse), wird über einen *n*-Alkylthiol-Linker auf eine *n*-Alkylthiolat-geschützte Goldoberfläche (\Rightarrow heterogene Katalyse) adsorbiert. Durch die vorhandenen Nachbargruppen werden die Metallkomplexe in die Monoschicht eingebettet und dadurch auch beeinflusst (\Rightarrow Biokatalyse). Die vorhandenen Nachbargruppen sollten es ermöglichen, die Reaktivität und Selektivität der Reaktion zu beeinflussen.

Die Adsorption schwefelhaltiger Verbindungen (Thiole, Disulfide, Sulfide, etc.) auf Goldoberflächen ist schon sehr lange bekannt und wurde intensiv untersucht.^[49] Basierend auf diesen Untersuchungen können je nach verwendetem Thiol SAMs mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden. Dennoch wurden bis heute nur wenige Beispiele veröffentlicht, in welchen modifizierte SAMs in katalytischen Reaktionen eingesetzt wurden.^[50]

Das Konzept der vorliegenden Arbeit ist in Abb. 1.8 illustriert.

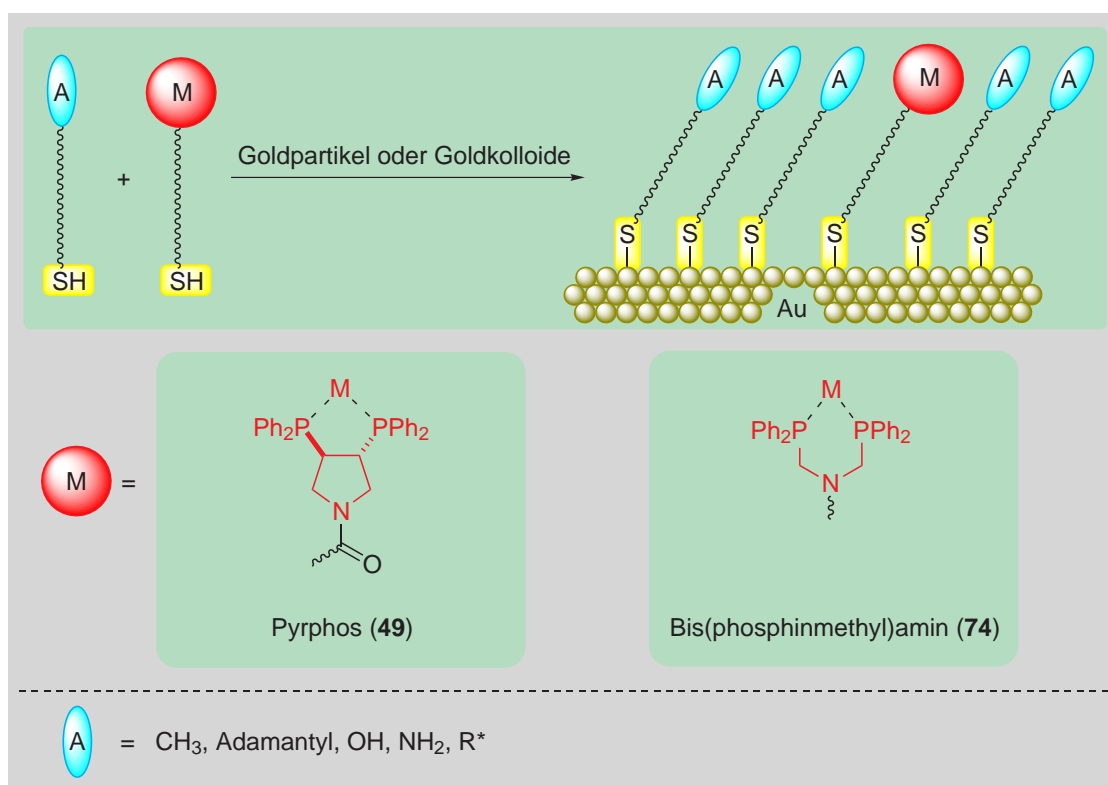


Abb. 1.8: Immobilisierung von Spacern **A** und Katalysatoren **M** auf einer Goldoberfläche, wobei die aktiven Zentren **M** in eine Spacer-Umgebung **A** eingebettet und somit voneinander isoliert werden.

Katalytisch aktive *Metallkomplexe* M , welche mit einem Thiollinker modifiziert sind, werden zusammen mit *Spacer* A auf einer Goldoberfläche immobilisiert. Die *Spacer* A sollten, sofern eine Wechselwirkung zu den koordinierten *Substraten* S aufgebaut wird, die Reaktivität und Selektivität der Reaktion beeinflussen (Abb. 1.9). Zusätzlich werden die *Metallkomplexe* M voneinander isoliert, was eine mögliche Aggregation (zum Beispiel Bildung von Oligomeren) und darauffolgende Deaktivierung der *Metallkomplexe* M ausschliesst. Im weiteren kann durch eine Änderung der *Spacer* A die Eigenschaften des Katalyse-Systems beeinflusst werden. Polare Endgruppen ($A = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CO}_2\text{H}$) der *Spacer* sollten die Annäherung und Koordination von polaren *Substraten* S an den *Metallkomplex* M durch dipolare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbildung erleichtern, wohingegen hydrophobe Endgruppen ($A = \text{Alkyl}$) die Reaktivität gegenüber apolaren *Substraten* S erhöhen sollten.

Zwei verschiedene Typen von Katalysator-Systemen, ein konvexes respektive ein konkaves, kommen dabei in Frage (Abb. 1.9).

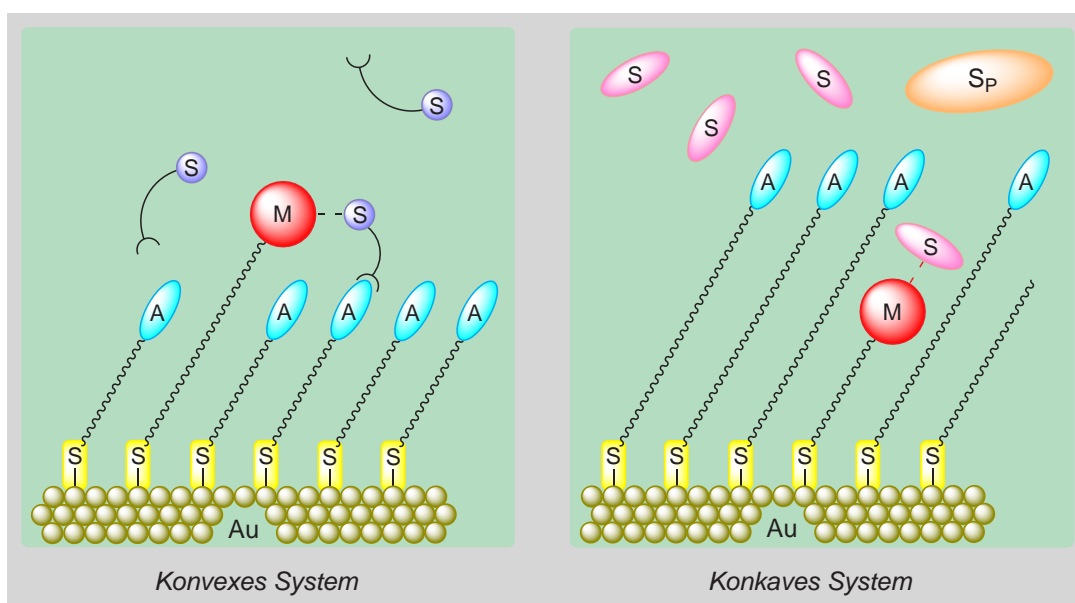


Abb. 1.9: Das konvexe und konkave System.

Beim *konvexen System* sind die Linkerketten der *Metallkomplexe* M länger als diejenigen der *Spacer* A , was für die heterogene Katalyse charakteristisch ist (Abb. 1.7). Liegen die *Spacer* disfunktionalisiert vor ($A = \text{Alkyl}$), so können keine Wechselwirkungen zwischen den koordinierten *Substraten* S und den *Spacer* A ausgebildet werden. Somit wird die heterogene Version des homogenen *Katalysators* M mit seiner chiralen Information erhalten. Sind die *Spacer* hingegen mit zusätzlichen polaren endständigen Gruppen modifiziert ($A = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CO}_2\text{H}$), so können die *Substrate* S , welche für die gewünschte Reaktion mit dem adsorbierten

Komplex M koordiniert sind, zusätzliche Wechselwirkungen (dipolare Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbildung) mit den umliegenden *Spacer A* eingehen.

Beim *konkaven System* sind die Linkerketten der *Metallkomplexe M* kürzer als diejenigen der *Spacer A* (Abb. 1.7), in dem die *n*-Alkanketten der *Spacer* mit den polaren Endgruppen *A* eine Art "apolare Enzymtasche" bilden. Liegen zwei verschiedene *Substrate S* und *S_P* vor, welche sich bezüglich ihrer Polarität unterscheiden, so sollte selektiv das apolare *Substrat S* mit dem *aktiven Zentrum M* in der "Enzymtasche" koordinieren und mit dem Katalysator reagieren (Abb. 1.9).

1.7 Ziel der Arbeit

Die enantioselektive Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) mit homogenen Rhodium(I)-Katalysatoren ist seit langem bekannt und konnte laufend verbessert und weiterentwickelt werden. Detaillierte Studien führten dazu, dass der Mechanismus heute weitgehend aufgeklärt und verstanden ist, weshalb diese Reaktion für die vorliegende Arbeit als Testsystem gewählt wurde. Die verwendeten chiralen Liganden und die daraus resultierende Enantioselektivität der Reaktion wurde als zusätzliches Kriterium herangezogen, um zu zeigen, dass die Reaktion tatsächlich durch den am Gold gebundenen Metallkomplex und nicht durch andere in der Lösung vorhandene Spezies katalysiert wird.

Liganden müssen, um sich an Goldpartikel binden zu können, zunächst durch Einführung einer Linkergruppe geeignet modifiziert werden. Den meisten Bisphosphin-Liganden ist die Eigenschaft gemeinsam, dass sie *per se* keine direkte Möglichkeit zur Modifizierung bieten.

Das in dieser Arbeit verwendete Pyrrolidin-Derivat Pyrphos (**40**), welches von NAGEL und seinen Mitarbeitern erstmals Mitte der achtziger Jahre vorgestellt wurde, besitzt dagegen mit dem Stickstoffatom einen potentiellen Anknüpfungspunkt.^[51,52] Als Testreaktion wurde die asymmetrische Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) gewählt (Abb. 1.10). In diesem Fall trägt der Pyrphos-Ligand die chirale Information, während als *Spacer* achirale Thiole eingesetzt werden.

Umgekehrt kann auch ein achiraler Ligand in Kombination mit chiralen *Spacer*-Molekülen verwendet werden. Dabei lassen sich aus der beobachteten Enantioselektivität Informationen über die Wechselwirkung des Substrats mit den chiralen *Spacer*-Molekülen gewinnen.

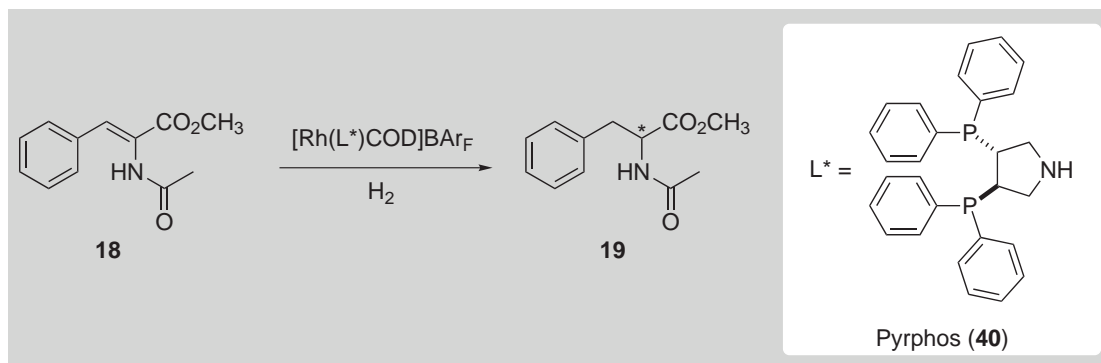


Abb. 1.10: Katalytische enantioselektive Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminocimtsäuremethylester (**18**).

- ⇒ Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin herauszufinden, ob *n*-Alkylthiolatgeschützte Goldpartikel mit modifizierten Bisphosphin-Rhodium(I)-Komplexen funktionalisiert und als Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt werden können.
- ⇒ Die Oberflächenstruktur der Thiolat-Monoschichten soll mittels Rastertunnelmikroskop (STM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und NMR detailliert untersucht werden.
- ⇒ Im weiteren soll der Einfluss von *Spacer*-Molekülen, die das katalytisch aktive Metallzentrum umgeben, auf die Reaktivität und Selektivität untersucht werden.

1.8 Literatur

- [1] G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Köhler, *Arzneim.-Forsch.* **1979**, *29*, 1640.
- [2] S. Borman, *Chem. Eng. News* **1990**, *68*, 9.
- [3] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **2001**, *79*, 45.
- [4] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691.
- [5] H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629.
- [6] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
- [7] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
- [8] M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518.
- [9] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron Asym.* **1991**, *2*, 569.
- [10] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143.
- [11] S. Masamune, A. Abiko, R. E. Lowenthal, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005.
- [12] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726.
- [13] E. J. Corey, N. Imai, H. Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728.
- [14] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232.
- [15] A. Pfaltz, G. Helmchen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336.
- [16] A. Pfaltz, *Synlett* **1999**, 835.
- [17] T. Katsuki, *Synlett* **2003**, 281.
- [18] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063.
- [19] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421.
- [20] J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374.
- [21] J. K. Myers, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8959.
- [22] R. T. Ruck, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2882.
- [23] U. H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 446.

-
- [24] K. Kacprzak, J. Gawronski, *Synthesis* **2001**, 961.
- [25] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [26] H.-U. Blaser, *Tetrahedron Asym.* **1991**, *2*, 843.
- [27] H. Wynberg, E. G. J. Staring, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 166.
- [28] M. A. Calter, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8006.
- [29] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**.
- [30] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [31] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2467.
- [32] T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 323.
- [33] E. Yashima, C. Yamamoto, Y. Okamoto, *Synlett* **1998**, 344.
- [34] R. V. Parish, D. Habibi, V. Mohammadi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 17.
- [35] B. Pugin, *J. Mol. Catal.* **1996**, *107*, 273.
- [36] H.-U. Blaser, M. Studer, *Comprehensive Asymmetric Catalysis III, Vol. 3*, Springer, **1999**.
- [37] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, **1997**.
- [38] S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3108.
- [39] D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 109.
- [40] H. Kagan, *Bull. Soc. Chim. France* **1988**, 846.
- [41] H. Eisen, J. Blum, H. Schumann, B. Gorella, *J. Mol. Catal.* **1989**, *56*, 329.
- [42] B. Pugin, M. Müller, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier, **1993**.
- [43] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218.
- [44] A. P. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3897.
- [45] A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33.

- [46] J. Blankenstein, *Neue chirale Phosphinooxazolin-Liganden für die enantioselektive Hydrierung*, Dissertation, Verlag Mainz, **2001**.
- [47] K. Zhang, *Iridium with P,N-ligands catalysed asymmetric hydrogenation of alkenes*, Postdoctoral Report, Universität Basel, **2001**.
- [48] H.-U. Blaser, B. Pugin, *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*, Plenum, **1995**.
- [49] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [50] H. Li, Y.-Y. Luk, M. Mrksich, *Langmuir* **1999**, *15*, 4957.
- [51] U. Nagel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 425.
- [52] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.

2

DARSTELLUNG SYMMETRISCHER UND UNSYMMETRISCHER DISULFIDE

2.1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurden die katalytisch aktiven *Metallkomplexe* **M** mit einem Linker modifiziert, welcher ein endständiges Thiol trägt (Abb. 2.1).

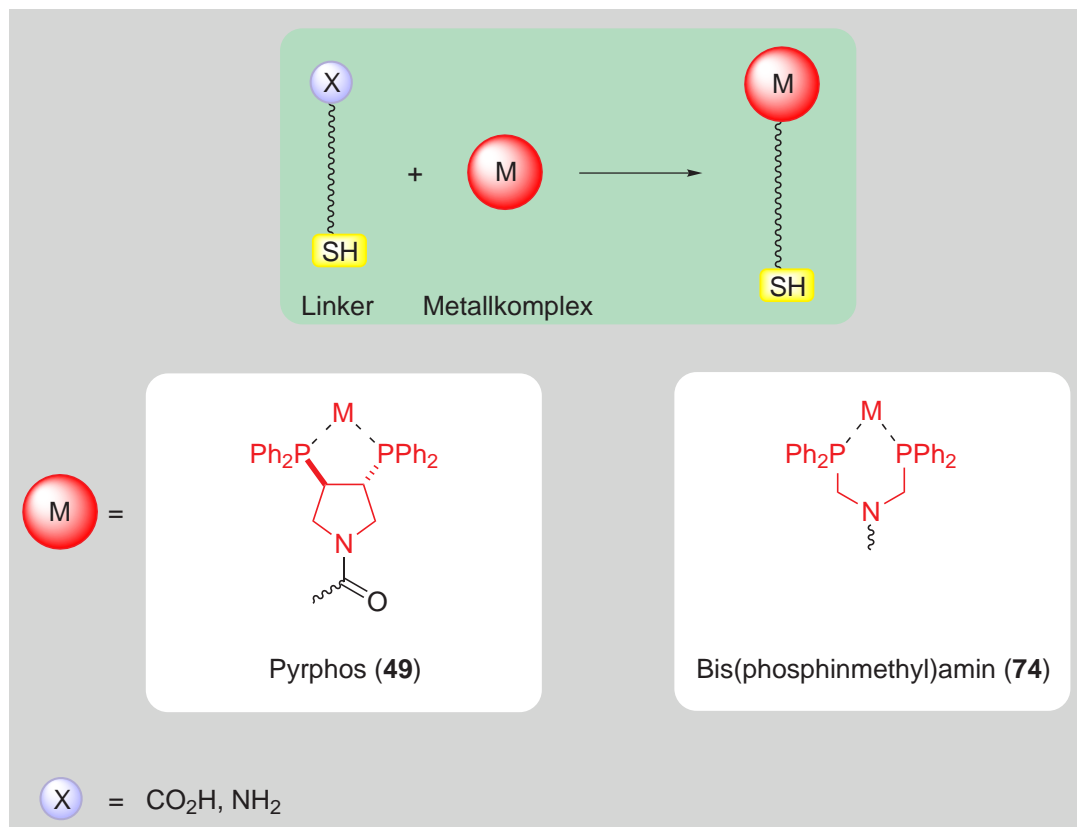


Abb. 2.1: Die Kopplung des Spacers mit den Metallkomplexen.

Die ersten Immobilisierungsuntersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden an Goldpartikeln durchgeführt (Kap. 4.5, 4.6 und 4.8), wobei die Kinetik der spontanen Chemisorption von Thiolen oder Disulfiden in beiden Fällen identisch ist.^[1] Aufgrund synthetischer Probleme bei der Herstellung endständiger Mercaptane und derer Oxidations-, Säure- und Basenempfindlichkeit im Vergleich zu Disulfiden wurden symmetrische (Abb. 2.2) wie auch unsymmetrische Disulfide (Abb. 2.5) hergestellt, welche anschliessend modifiziert und für die Immobilisierung auf ungeschützten Goldoberflächen eingesetzt wurden.

2.2 Herstellung symmetrischer Disulfide

Die symmetrischen Disulfide **20** und **21** wurden in einem basischen Milieu unter Anwendung eines Oxidationsmittels (Iod) in guten Ausbeuten erhalten (Abb. 2.2). Das symmetrische Disulfid **20** wurde anschliessend mit dem Pyrphos-Liganden (**40**) modifiziert und in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung (Kap. 4.8) oder mit

p-Nitrophenol gekoppelt und der so erhaltene aktivierte Ester **77** zur Bestimmung der Oberflächenbeladung (Kap. 4.5) eingesetzt.

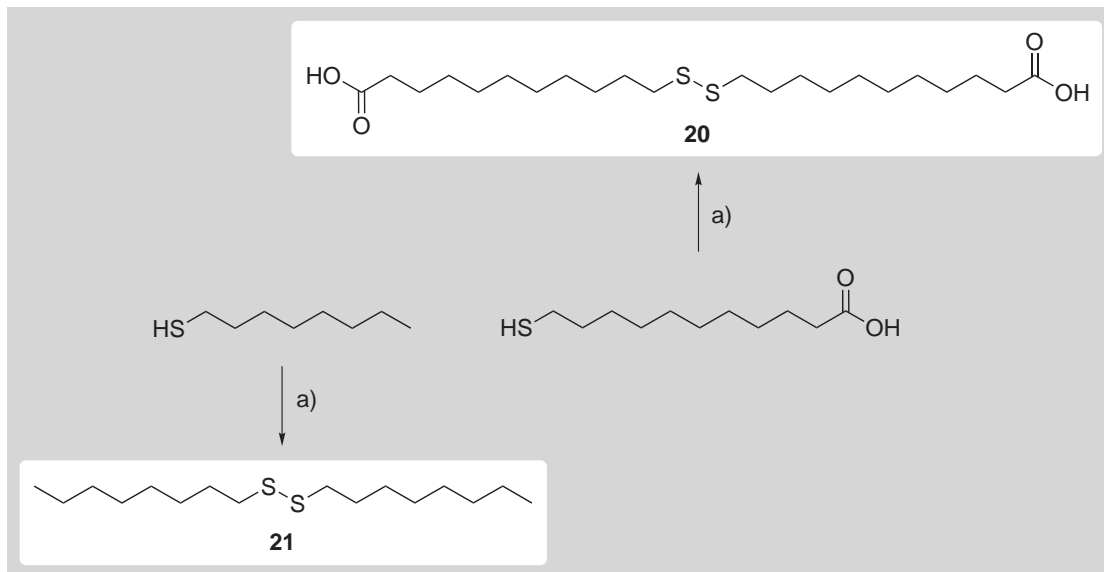


Abb. 2.2: Herstellung symmetrischer Disulfide **20** und **21**.

Bedingungen und Reagenzien: a) NaOH, KI, I₂, MeOH, 63% - 76%.

Das Ziel der Arbeit bestand darin herauszufinden, ob die adsorbierten *Spacer* **A** einen Einfluss auf die aktiven *Metallkomplexe* **M** ausüben. Werden die *Metallkomplexe* **M** mit einem symmetrischen Disulfid modifiziert, so stehen nach der Immobilisierung mindestens zwei *Metallkomplexe* **M** nebeneinander (Abb. 2.3).

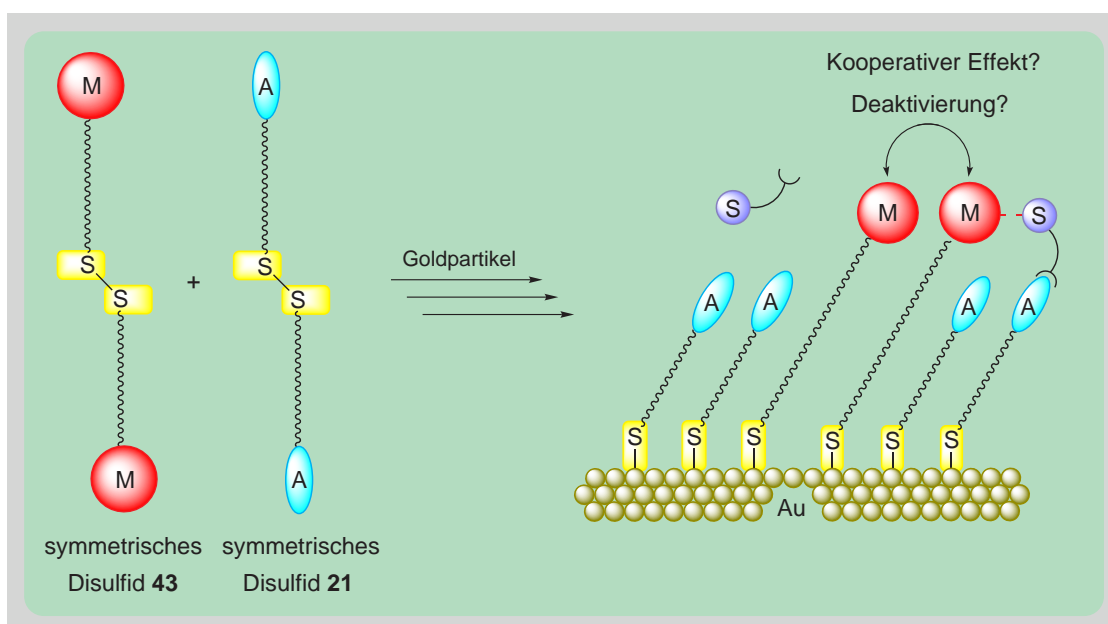


Abb. 2.3: Die symmetrischen Disulfide **43** ergeben nicht die erwünschten SAMs.

Da jedoch der mögliche Einfluss der *Spacer A* auf die aktiven *Metallkomplexe M* untersucht werden soll, müssen entweder Thiole oder unsymmetrische Disulfide eingesetzt werden, um homogen gemischte SAMs zu erhalten (Abb. 2.4).

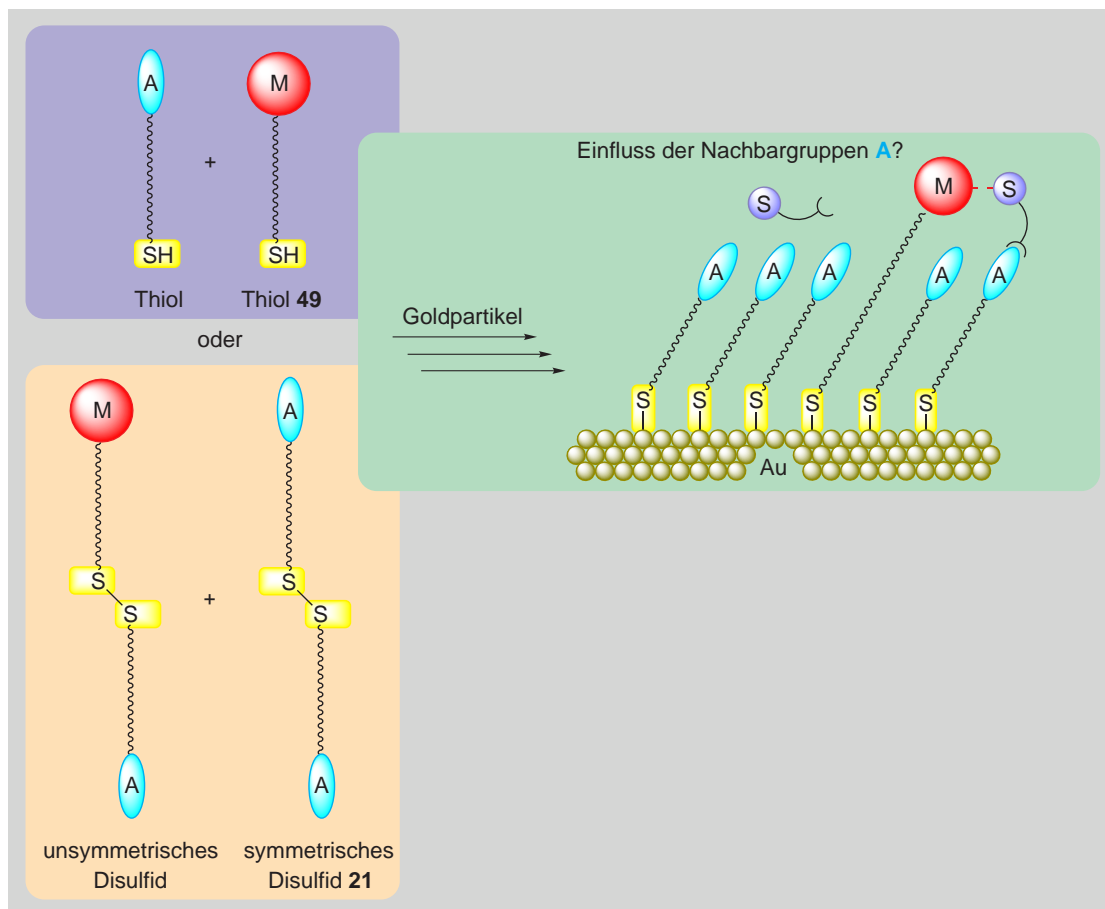


Abb. 2.4: Die unsymmetrischen Disulfide oder Thiole ergeben die erwünschten SAMs.

2.3 Herstellung unsymmetrischer Disulfide

Auf der Suche nach neuen effizienten Radikalstartern haben BARTON und seine Mitarbeiter die Klasse der derivatisierten *N*-Hydroxy-2-thiopyridone (**22**) untersucht und festgestellt, dass sich der BARTON-Ester **23** in Methanol unter UV-Bestrahlung in 2,2'-Dithiodipyridin-1,1'-dioxid (**25**) zersetzt und nicht wie erwünscht unter CO₂-Abspaltung einen Radikalstarter initiiert (Abb. 2.5).^[2-4] Dieses "unerwünschte Produkt" erwies sich in weiteren Untersuchungen als sehr effizientes Sulfonylierungsmittel zur Herstellung von unsymmetrischen Disulfiden, da die Pyridinoxid-Reste der labilen Disulfid-Bindung leicht durch andere Thiole substituiert werden können.^[5]

Das 2,2'-Dithiodipyridin-1,1'-dioxid oder Omadine Disulfid[®] (**25**) kann, ausgehend von 2-Mercaptopyridin-1-oxid (**24**) oxidativ mit H₂O₂ hergestellt werden.

Unter Zugabe eines Alkanthiols (in diesem Fall *n*-Octanthiol) wird der erste der beiden Pyridinoxid-Reste substituiert. Anschliessend wird durch Vorlegen eines zweiten Alkanthiols (in diesem Fall 11-Mercaptoundecansäure) die andere Pyridinoxid-Gruppe des Disulfides **26** ersetzt.

Das unsymmetrische Disulfid **27** wurde anschliessend mit *p*-Nitrophenol gekoppelt und in den in Kapitel 4.5 beschriebenen Versuchen zur Bestimmung der Oberflächenbeladung eingesetzt.

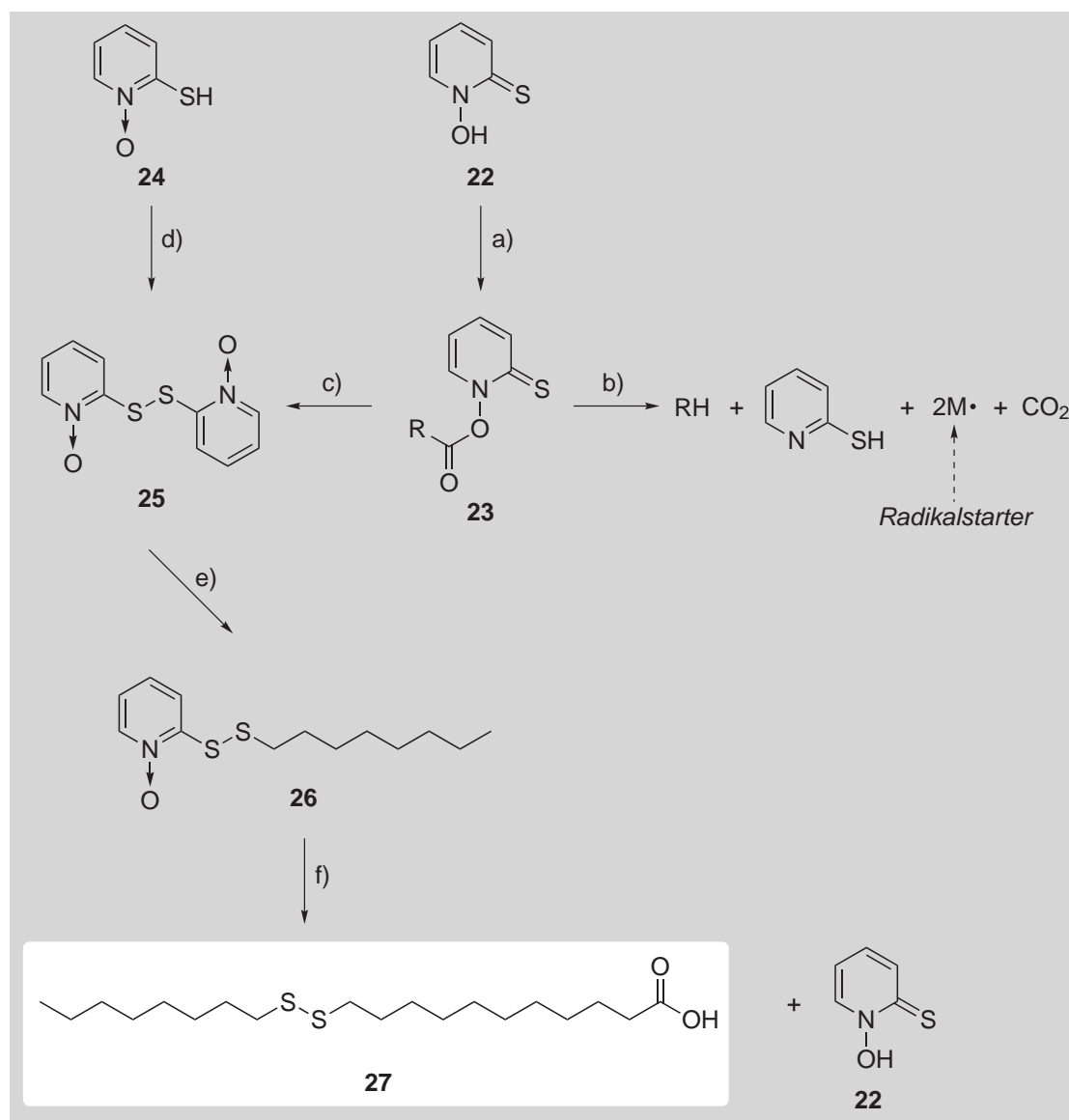


Abb. 2.5: Herstellung des unsymmetrischen Disulfides **27**.

Bedingungen und Reagenzien: a) RCOCl , Base. b) MH (Bu_3SnH oder $t\text{-BuSH}$), Rückfluss, Benzol. c) UV-Bestrahlung, MeOH. d) H_2O_2 , H_2O , 45 °C, 66%. e) *n*-Octanthiol, Essigsäure, DCM, 24 h, 79%. f) DMAP, 11-Mercaptoundecansäure, CHCl_3 , 3 d, 63%.

2.4 Literatur

- [1] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825.
- [2] D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3.
- [3] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 939.
- [4] D. H. R. Barton, S. Zard, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 675.
- [5] D. H. R. Barton, C. Chen, G. M. Wall, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6127.

3

DARSTELLUNG VON BISPHOSPHIN- RHODIUM(I)-KATALYSATOREN

3.1 Einleitung

Den Auftakt zur Entwicklung von Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung bildete 1968 die Idee von KNOWLES und seinen Mitarbeitern, den Triphenylphosphin-Liganden (**28**) des WILKINSON-Katalysators^[1] durch einen chiralen Liganden zu ersetzen (Abb. 3.2).^[2,3] Mit dem neuen Katalysator sollten prochirale Olefine enantioselektiv hydriert werden. Als Testreaktion für die katalytische enantioselektive Hydrierung wurde ein derivatisiertes Phenylalanin-Intermediat, nämlich der (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) eingesetzt, welches noch heutzutage als Referenzreaktion verwendet wird (Abb. 3.1).

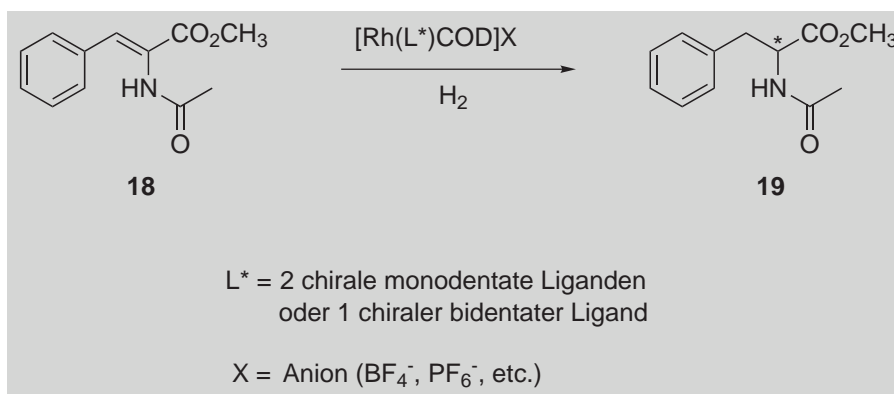


Abb. 3.1: Testreaktion für die Untersuchung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen.

Zunächst wurden verschiedene chirale monodentate Phosphin-Liganden hergestellt, wobei in erster Linie der sterische Anspruch der Substituenten variiert wurde. Dabei zeigte der CAMP-Ligand (**30**) die bis dahin besten Resultate (88% *ee*). Mit Hilfe dieses einfachen Moleküls wurde eines der schwierigsten Syntheseprobleme gelöst, denn in den vorangegangenen hundert Jahren hatte unter Chemikern als fast unumstößliche Tatsache gegolten, dass ausschliesslich natürlich vorkommende Enzyme diese Arbeit, nämlich die Herstellung chiraler Moleküle, vollbringen können.

KAGAN und seine Mitarbeiter entwickelten daraufhin den ersten aus Weinsäure zugänglichen Bisphosphin-Liganden, den DIOP (**31**), der die chirale Information am Kohlenstoffgerüst trug und in der asymmetrischen Hydrierung im Vergleich zum CAMP-Liganden (**30**) vergleichbare Resultate zeigte. Kurz darauf präsentierten KNOWLES und seine Mitarbeiter den Bisphosphin-Liganden DIPAMP (**32**), welcher deutlich besser als PAMP (**29**) oder CAMP (**30**) war. KAGANS Entdeckung gab den Anstoss für die Entwicklung einer ganzen Serie von Bisphosphinliganden mit chiraalem Gerüst (Abb. 3.2).^[4]

3. DARSTELLUNG VON BISPHOSPHIN-RHODIUM(I)-KATALYSATOREN

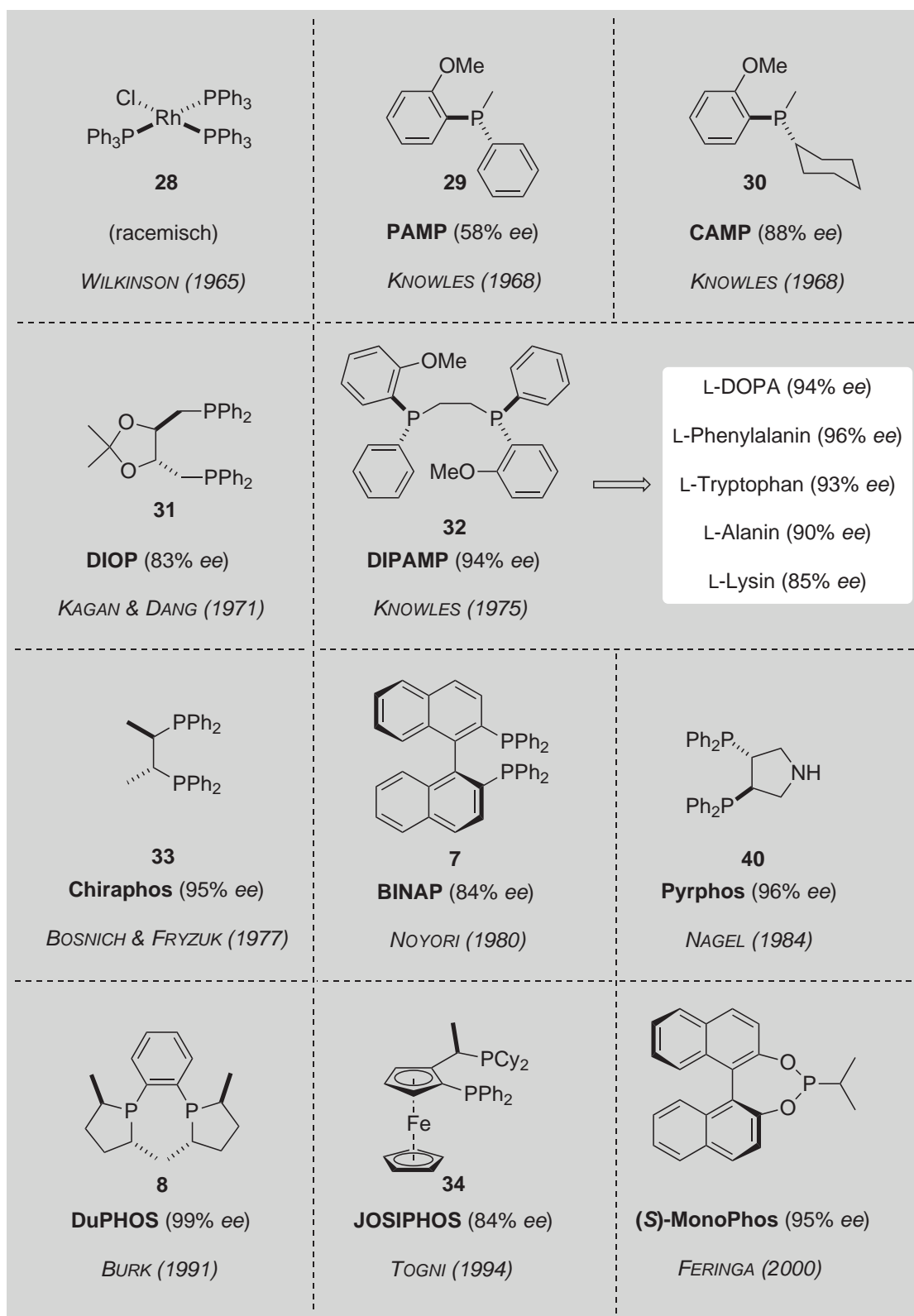


Abb. 3.2: Mono- und Bisphosphin-Liganden, welche bei der asymmetrischen katalytischen Hydrierung des (Z)- α -Acetaminosäuremethylesters (**18**) eingesetzt wurden.

3.2 Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung

Der Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung mit Rhodium-Katalysatoren konnte von HALPERN und seinen Mitarbeitern detailliert am Beispiel des (*R,R*)-[Rh(I)DIPAMP(**32**)]-Katalysators aufgeklärt werden.^[5] Verschiedene Intermediate wurden isoliert und NMR-spektroskopisch oder auch kristallographisch untersucht. Darüber hinaus konnten die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilschritte bestimmt werden.

Geht man von einem solvatisierten C_2 -symmetrischen Rhodiumkomplex **A** aus, so kann dieser an die *Re*- bzw. *Si*-Seite des zu hydrierenden (*Z*)- α -Acetaminozimtsäuremethylesters (**18**) koordinieren, wodurch die beiden stereoisomeren Komplexe **B** und **B'** gebildet werden. Bei Temperaturen zwischen 25 - 50 °C und einem Druck von 1 - 3 bar ist dieser Schritt reversibel. Das stabilere Diastereomer **B'** liegt dabei zu über 95% vor, das instabilere Diastereomer **B** hingegen nur zu kleiner als 5%.

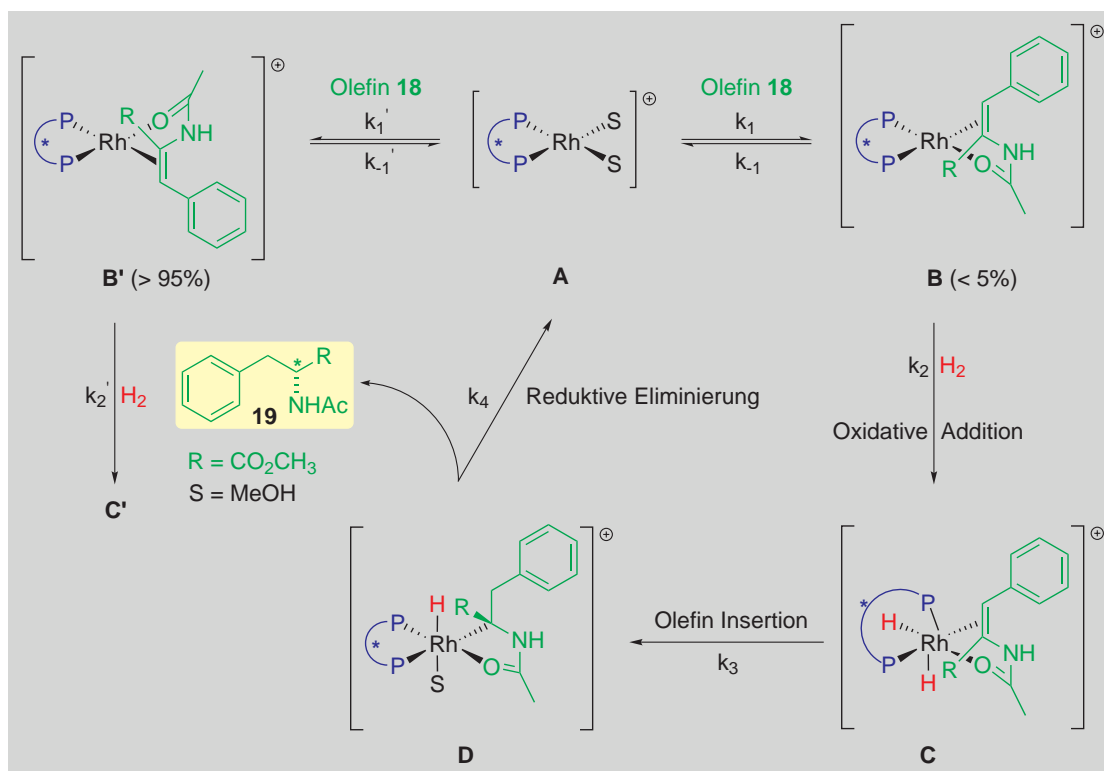


Abb. 3.3: Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) mit (*R,R*)-[Rh(I)DIPAMP(**32**)] nach HALPERN und seinen Mitarbeitern.^[5,6]

Die darauffolgende oxidative Addition des Wasserstoffs ist irreversibel und gleichzeitig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Demnach wird die Enantioselektivität des Produktes **19** von der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeit der beiden Diastereomere **C** und **C'** bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass

nicht der stabilere Komplex **B'** zum Hauptenantiomer führt, sondern der Reaktionsweg über den instabileren Komplex **B** verlaufen muss. Messungen ergaben, dass die Geschwindigkeitskonstante k_2 , welche zur Bildung des Intermediats **C** führt, rund 573 mal grösser ist als die Geschwindigkeitskonstante k_2' , welche zur Bildung des Intermediats **C'** führen würde. Dadurch wird das (*R*)-Produkt **19** mit einem Enantiomerenüberschuss von 95% bevorzugt gebildet (Abb. 3.3 und 3.4).

Die gemessenen kinetischen Daten ermöglichen es zudem, die Verschlechterung des Enantiomerenüberschusses mit steigendem Druck, bzw. sinkender Temperatur zu erklären. Mit steigender Wasserstoffkonzentration nimmt die Geschwindigkeit der oxidativen Addition (**B** → **C**) relativ zur Geschwindigkeit der übrigen Teilschritte zu. Bei niedrigen Temperaturen wird die Rückreaktion (**B** → **A**) relativ zur oxidativen Addition langsamer. Beides hat zur Folge, dass die oxidative Addition des Wasserstoffs ihre Rolle als geschwindigkeitsbestimmender Schritt verliert (Abb. 3.3 und 3.4).

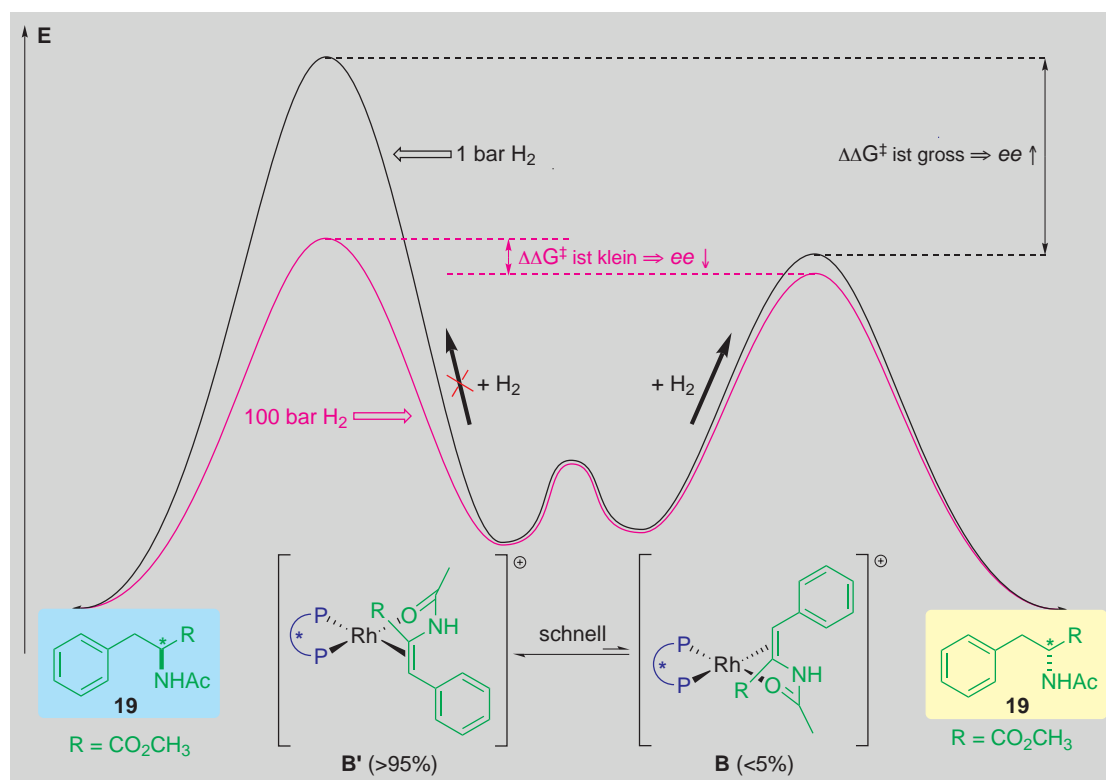


Abb. 3.4: Energiediagramm.

Das Verhältnis vom (*S*)- zum (*R*)-Produkt hängt von der Differenz der relativen energetischen Lagen der Übergangszustände $\Delta\Delta G^\ddagger$ ($\Delta\Delta G^\ddagger = -RT \times \ln([R]/[S])$) ab. Ein Anstieg von 30% *ee* auf 70% *ee* ist hinsichtlich der *ee*-Werte beachtlich, stellt aber, energetisch gesehen, eine ebenso grosse Energiedifferenz dar wie eine Zunahme von 97% *ee* auf 99% *ee* [$\Delta(\Delta\Delta G^\ddagger) = 2.7 \text{ kJ/mol}$].

3.3 Der Pyrphos-Ligand

3.3.1 Einleitung

Chirale Bisphosphine gehören zu den wichtigsten Klassen von Liganden, die in katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexen zur Anwendung kommen. Besondere Bedeutung haben sie in der asymmetrischen Hydrierung von C=C- und C=O-Doppelbindungen, aber auch in der Hydroformulierung und Hydrosilylierung erlangt.

Den meisten ihrer Vertreter, wie zum Beispiel DIOP (**31**),^[7,8] DIPAMP (**32**),^[9] Chiraphos (**33**),^[10] JOSIPHOS (**34**)^[11] oder BINAP (**7**)^[12-14] ist die Eigenschaft gemeinsam, dass sie *per se* keine direkte Möglichkeit zur Modifizierung bieten, sich auf einfache Weise an einen Linker zu binden.

Das von NAGEL und seinen Mitarbeitern erstmals Mitte der achtziger Jahre vorgestellte Pyrrolidin-Derivat Pyrphos (**40**) besitzt mit dem Stickstoffatom einen potentiellen Anknüpfungspunkt.^[15,16] An diesen sollte sich in wenigen Reaktionsschritten eine Linkereinheit befestigen lassen (Abb. 3.5).

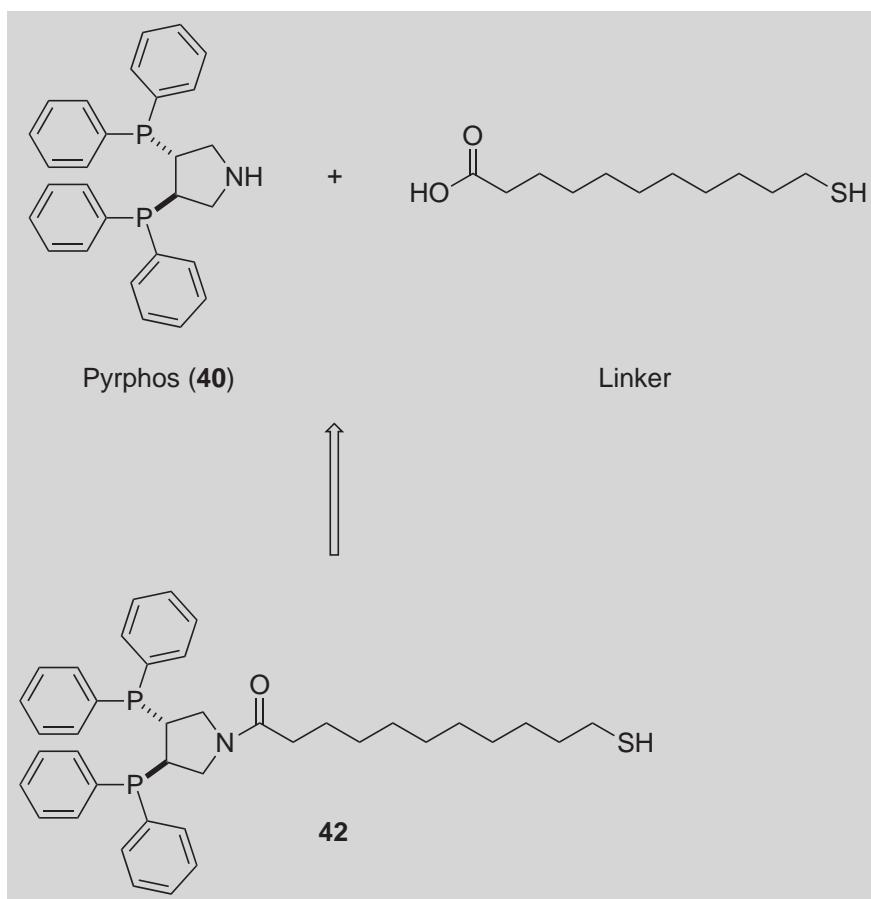


Abb. 3.5: Der Pyrphos-Ligand (**40**) lässt sich durch das vorhandene sekundäre Amin leicht funktionalisieren.

3.3.2 Herstellung und Funktionalisierung des Pyrphos-Liganden

Der Pyrphos-Ligand (**40**) ist kommerziell nicht erhältlich, weshalb er in einer sechsstufigen Syntheseroute nach der publizierten Vorschrift von NAGEL und seinen Mitarbeitern ausgehend von enantiomerenreiner (*R,R*)-Weinsäure (**35**) dargestellt wurde (Abb. 3.6).^[16]

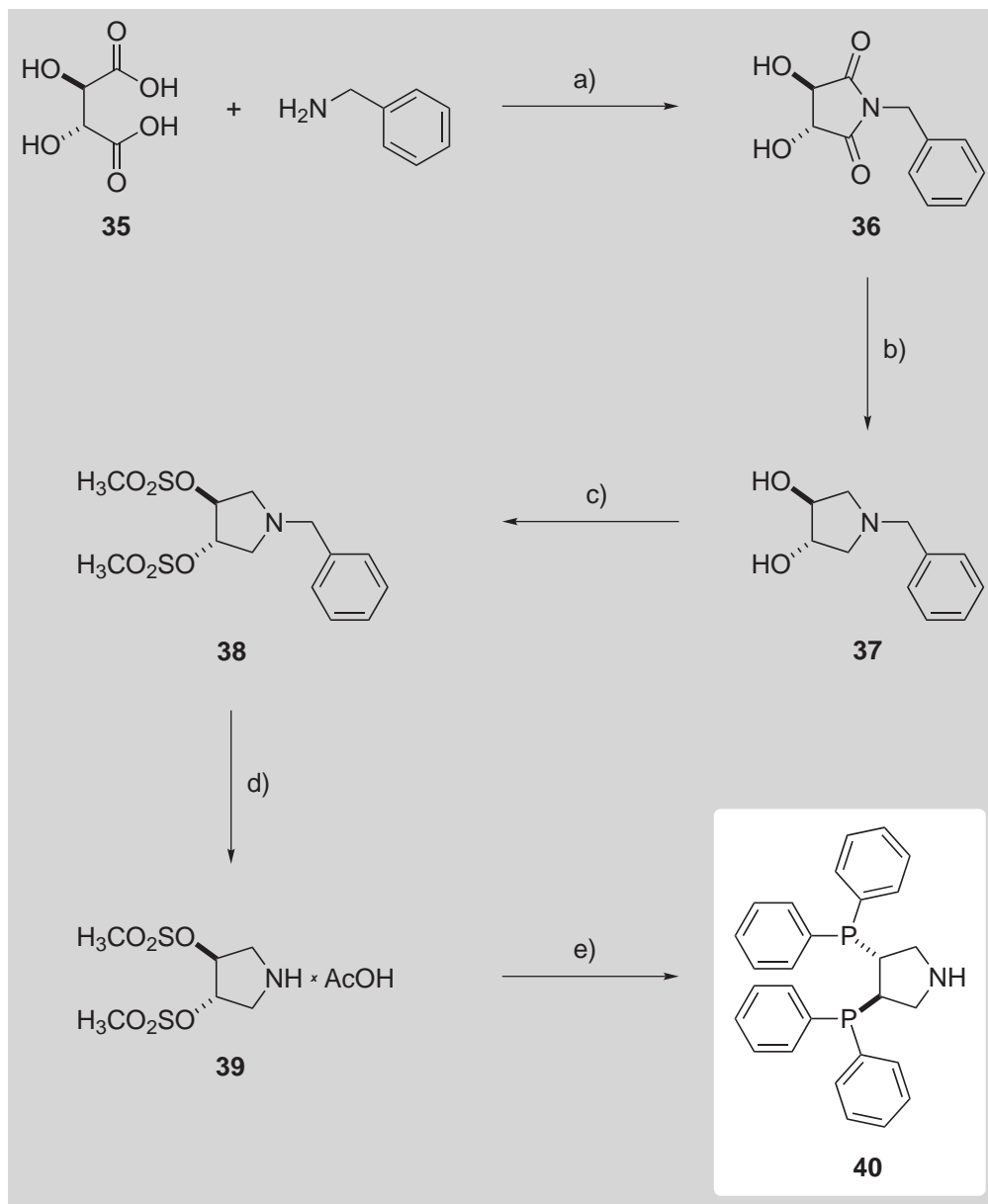


Abb. 3.6: Syntheseweg von Pyrphos (**40**).^[16]

Bedingungen und Reagenzien: a) Toluol, Rückfluss, 4 h, 75%. b) NaBH₄, BF₃-Et₂O, NaF, Diglycol-dimethylether, 0 → 100 °C, 82%. c) CH₃SO₂Cl, NEt₃, DCM, 84%. d) [PdOH/C], H₂, MeOH, AcOH, 91%. e) Ph₂PH, Na, Dioxan; DMF, -40 °C → RT; HCl; KOH/Et₂O, 77%.

Es wurden bereits verschiedene *N*-funktionalisierte Derivate des Pyrphos (**40**) dargestellt. So wurden kationische COD-Rhodium(I)-Komplexe dieser Derivate, darunter auch der des industriell genutzten *N*-Benzylderivates "Deguphos", zur asymmetrischen Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäure-Derivaten eingesetzt. Die erreichten Stereoselektivitäten lagen dabei bei bis zu >99% *ee*.^[16,17]

Weiterhin wurden die Liganden bereits auf unterschiedliche heterogene Träger gebracht. Zu erwähnen sind hier die Fixierung auf Merrifield-Polymer, Silicagel und "Tentagel"-Polymer.^[15,18,19] Die dabei in der asymmetrischen Hydrierung erreichten Enantioselektivitäten sind in diesen Fällen gegenüber dem homogenen System nur wenig verändert, allerdings nimmt die Reaktivität in der Regel deutlich ab. In der neueren Literatur wird über Fixierungen auf weiteren makromolekularen Trägern berichtet, wobei es sich stets um polymere Materialien handelt.^[20]

Zur Hydrierung von Itaconsäure wurde der Pyrphos-Ligand (**40**) ebenfalls in der Kavität eines Proteins verwendet.^[21] Die dabei durch den chiralen Liganden induzierte Enantioselektivität wurde durch die asymmetrische Umgebung im Inneren des Proteins in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen signifikant verändert.

Es existieren mehrere Abwandlungen des Pyrphos (**40**), die zusätzliche stereogene Zentren am Phosphoratom enthalten, so dass DIPAMP(**32**)-Pyrphos(**40**)-Hybridliganden^[22-27] entstehen, welche auch für mechanistische Untersuchungen verwendet wurden.^[28]

Rhodium(I)-Hydrierkatalysatoren mit Derivaten des C₂-chiralen Bisphosphins Pyrphos (**40**) als Liganden wurden bereits als homogene und heterogene Systeme eingesetzt und untersucht. Vor diesem Hintergrund sollte ein Vergleich mit einem System interessant sein, in dem die Pyrphosliganden auf Goldkolloiden adsorbiert sind, denn Thiolat-geschützte Goldkolloide besitzen im Gegensatz zu Polymeren oder Silica eine regelmässige wohldefinierte Oberfläche, sind gegenüber Lösungsmittel-einflüssen inert und vereinen die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse. Zusätzlich können die adsorbierten Thiolat-Spacer auf den Goldkolloiden chemisch modifiziert werden, was wiederum einen Einfluss auf die adsorbierten Hydrierkatalysatoren betreffend Selektivität und Hydriergeschwindigkeit zur Folge haben sollte. Deshalb war es von hohem Interesse, derartige Spezies darzustellen und vergleichend zu untersuchen.

Liganden müssen, um sie an Goldkolloide adsorbieren zu können, in der Regel zunächst durch Einführung einer Linkergruppe geeignet modifiziert werden. Das Linkermolekül enthält einerseits ein endständiges Thiol, entweder in freier oder geschützter Form, und andererseits eine endständige Carbonsäure. Auf diese Weise kann der Ligand, in diesem Fall Pyrphos (**40**), über eine stabile Amidbindung angeknüpft werden (Abb. 3.5).

Zuerst wurden die modifizierten Liganden **41** - **43** dargestellt (Abb. 3.7).

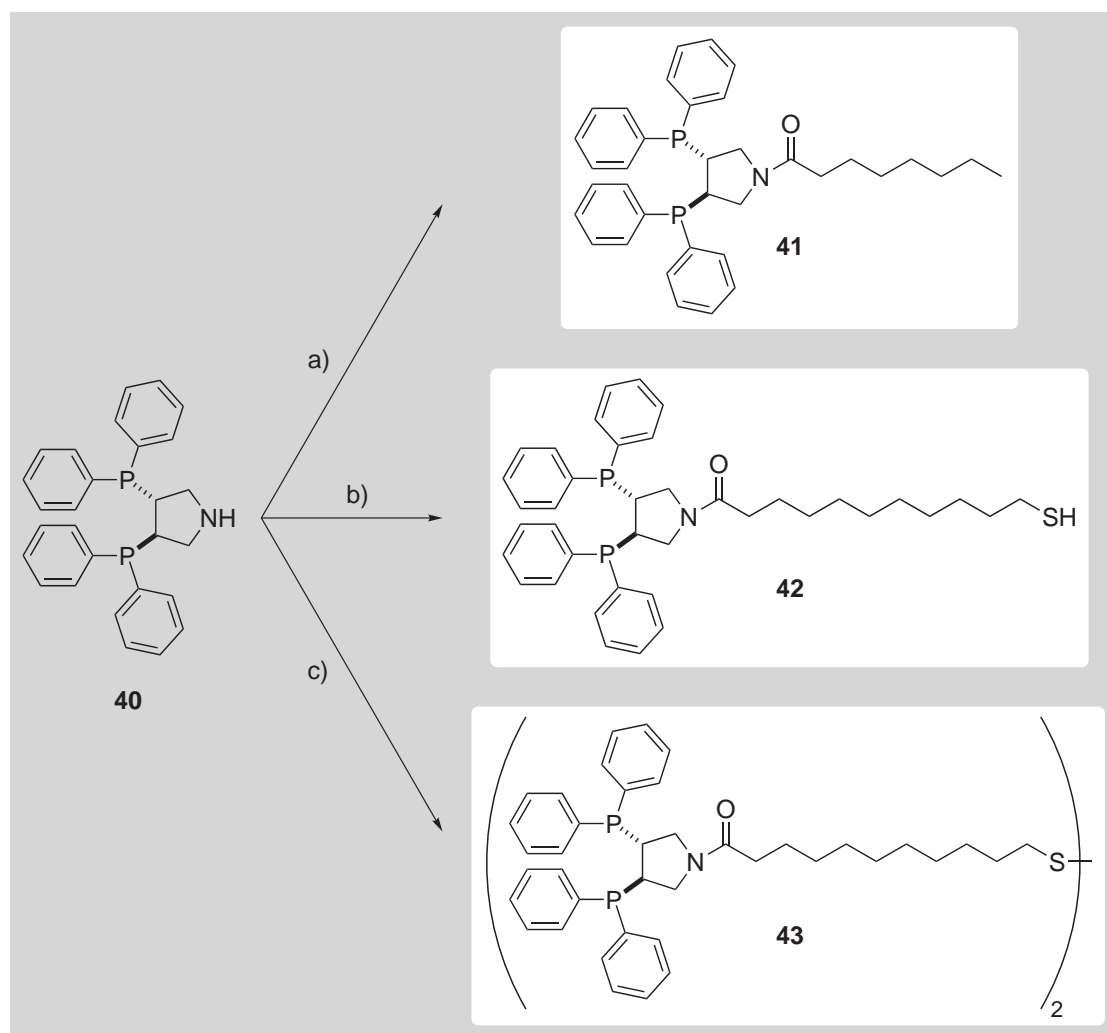


Abb. 3.7: Syntheseweg der modifizierten Liganden **41** - **43**.

Bedingungen und Reagenzien: a) Caprylsäurechlorid, DCM, NEt_3 , 4 h, 84%. b) 11-Mercaptoundecansäure, EDC, HOBt, NEt_3 , DCM, 0 °C, 6 h, 86%. c) Disulfid **20**, Oxalylchlorid, DCM, 12 h; NEt_3 , DCM, 12 h, 72%.

Die Darstellung des Liganden **42** konnte unter Verwendung der Peptidkopplungsreagenzien EDC und HOBt aus der entsprechenden Mercaptocarbonsäure erhalten werden; die Liganden **41** und **43** wurden über die entsprechenden Säurechloride dargestellt, wobei Triethylamin als Base diente.

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale eines AB-Systems vor, denn die Resonanzen bei -12.5 und -12.3 ppm werden in Form von Dubletts beobachtet. Die Inäquivalenz der Phosphorkerne wird in diesem Fall durch eine gehinderte Rotation des Moleküls um die Amidbindung hervorgerufen.

3.3.3 Herstellung von TIBAr_F und die Komplexierung der modifizierten Pyrphos-Liganden mit Rhodium

Die Komplexierung des Liganden **42** mit $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ oder $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und anschließender Anionenaustausch mit NaBAR_F führte nicht zum gewünschten Komplex **49**. Der Ligand **41** konnte nur in moderaten Ausbeuten zu den gewünschten Komplexen **47** und **48** umgesetzt werden. Aus diesem Grund wurde TIBAr_F (**46**) hergestellt (Abb. 3.8).

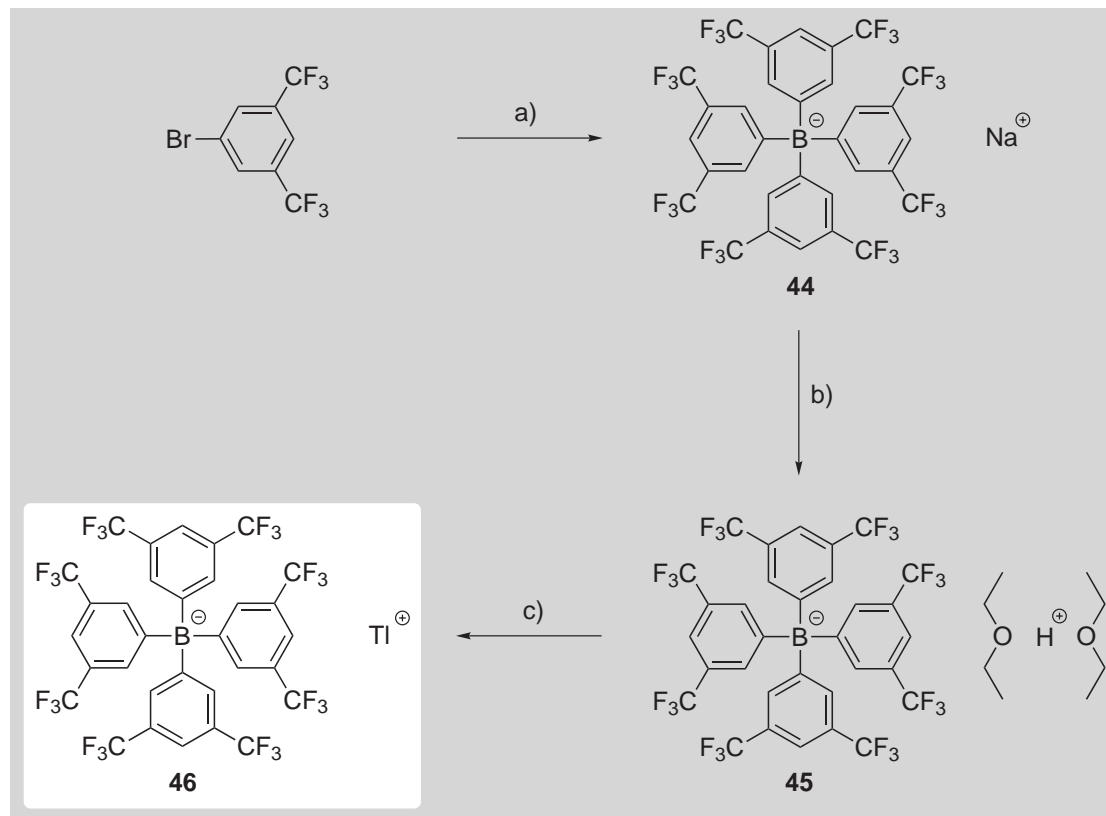


Abb. 3.8: Herstellung von TIBAr_F (**46**).

Bedingungen und Reagenzien: a) Mg , Et_2O ; NaBF_4 , 68%. b) 2 M HCl in Et_2O , 94%. c) TIOEt , Et_2O , 92%.

Ausgehend von 1,3-Bis(trifluormethyl)-5-brombenzol wurde zuerst die Grignard-Lösung hergestellt und anschliessend mit trockenem NaBF_4 versetzt. Nach der Aufarbeitung konnte das NaBAR_F (**44**) in guten Ausbeuten als farbloser Feststoff isoliert werden. Anschliessend wurde das NaBAR_F (**44**) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer 2 M HCl -Lösung in Diethylether versetzt, das ausgefallene NaCl abfiltriert und die BAR_F -Säure (**45**) mit Hexan vollständig ausgefällt. In einem letzten Schritt wurde die BAR_F -Säure (**45**) mit TIOEt neutralisiert, wobei das nicht hydroskopische, licht- und luftstabile TIBAr_F (**46**) in sehr guten Ausbeuten erhalten wurde.

Vor der Komplexierung wurde das in DCM gelöste $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ oder $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit TIBAr_F (**46**) versetzt und solange gerührt, bis das TlCl vollständig als farbloses, unlösliches Salz ausgefallen war. Anschließend wurde das TlCl unter Argon abfiltriert, der so erhaltene $[\text{Rh}(\text{NBD})]\text{BAr}_\text{F}$ - oder $[\text{Rh}(\text{COD})]\text{BAr}_\text{F}$ -Komplex auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und zur Umsetzung zu den entsprechenden Komplexen **47** - **49** tropfenweise mit den modifizierten Liganden **41** und **42** versetzt (Abb. 3.9).

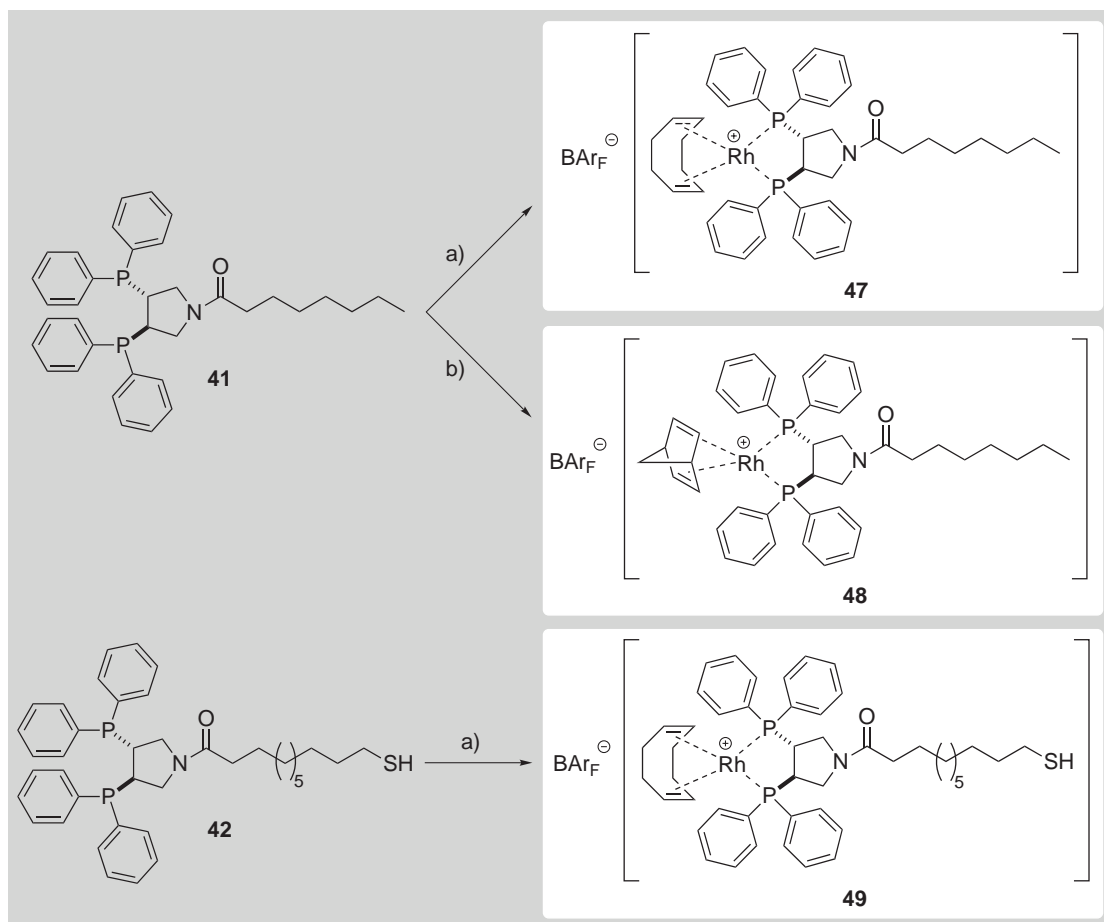


Abb. 3.9: Syntheseweg zur Darstellung der Komplexe **47** - **49**.

Bedingungen und Reagenzien: a) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, TIBAr_F (**46**), DCM, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 52 - 64%. b) $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$, TIBAr_F (**46**), DCM, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 72%.

Die erfolgreiche Komplexierungsreaktion war von verschiedenen Parametern abhängig:

⇒ Die Ligandlösung musste tropfenweise bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zur Rhodium(I)-Lösung zugegeben werden, da sonst ein Überschuss an Ligand vorliegt und sich der $[\text{Rh}(\text{L}^*)_2]\text{BAr}_\text{F}$ -Komplex bildet, welcher nicht hydrieraktiv ist.

- ⇒ Auch die Komplexierung von Ligand **42** mit $[\text{Rh}(\text{NBD})]\text{BAR}_\text{F}$ wurde versucht. Anhand der ESI-MS- und ^1H -NMR-Spektren war ersichtlich, dass sich das endständige Thiol an eine Doppelbindung des koordinierten NBD-Moleküls addiert hatte. Da freies Thiol und NBD in Lösung nicht miteinander reagieren, muss der Rhodium(I)-Komplex das koordinierte NBD-Molekül für Additionsreaktionen aktiviert haben.
- ⇒ Wird der Ligand **42** zuerst mit $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ oder $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ versetzt und danach der Anionenaustausch mit NaBAR_F vorgenommen, so konnte nie der gewünschte Komplex isoliert werden.
- ⇒ Die erhaltenen orangefarbenen Komplexe konnten mittels Flashchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Diethylether) gereinigt werden, wobei die Ausbeute nach dem Reinigungsschritt höher war, wenn das Kieselgel deaktiviert wurde (Neutralwaschen mit $\text{NEt}_3/\text{Hexan}$).

Wie sich herausstellte, war die erfolgreiche Herstellung des Rh(I)-Komplexes **49** (Abb. 3.10) nur unter den oben erwähnten Bedingungen möglich (Abb. 3.9). Der erhaltene Komplex **49** wurde immer sofort für die Austauschreaktion auf Thiolatgeschützten Goldkolloiden oder für STM-Untersuchungen eingesetzt, da er auch gekühlt nur beschränkt lagerfähig ist.

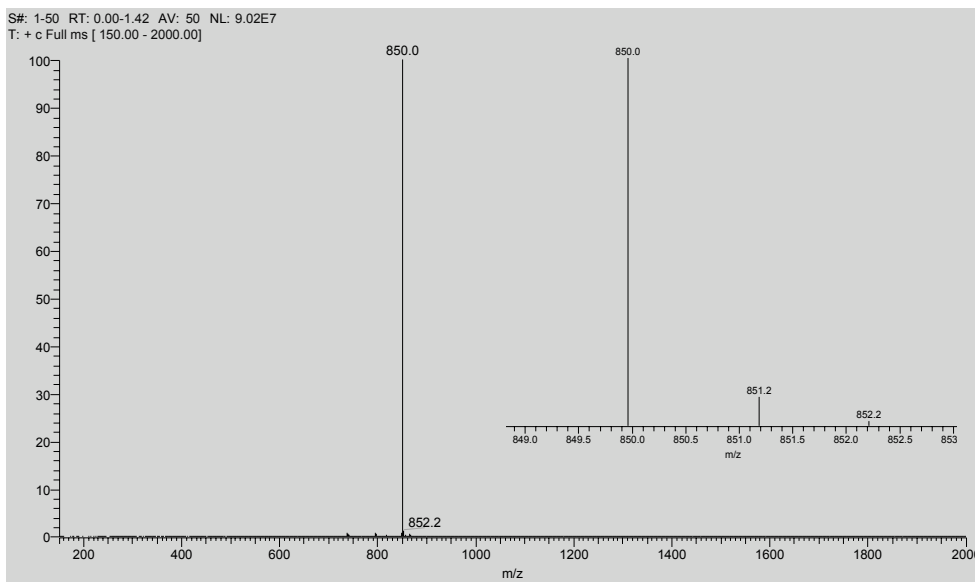


Abb. 3.10: Das ESI-Spektrum des Komplexes **49**.

3.3.4 Hydrierergebnisse

Die Komplexe **47** - **49** wurden in der homogenen asymmetrischen Hydrierung von (Z)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) eingesetzt, um mögliche Einflüsse hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittel, des vorhandenen Thiols an der Linkergruppe und der schwach koordinierenden Diene (NBD oder COD) zu untersuchen.

Die erzielten Hydrierergebnisse waren mit den Arbeiten von NAGEL und seinen Mitarbeitern vergleichbar (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 1 \leftrightarrow Nr. 7).^[16]

Die Hydrierung lässt sich mit Wasserstoff unter 1 bar Druck durchführen, wobei lange Induktionszeiten auftreten (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 4 \leftrightarrow Nr. 8, Nr. 5 \leftrightarrow Nr. 9 sowie Abb. 3.11).

Wird weniger als 1 mol% Katalysator eingesetzt, so springt die Reaktion sehr langsam an (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 8 \leftrightarrow Nr. 16 sowie Nr. 9 \leftrightarrow Nr. 17). Wird der Wasserstoffdruck erhöht, so verschwindet die Induktionsperiode (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 4 \leftrightarrow Nr. 8) und die einsetzbare Substratmenge kann vergrößert werden. Wie bereits von ähnlichen Systemen bekannt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit linear zum H_2 -Druck, da die Wasserstoffaktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Abb. 3.11).^[29]

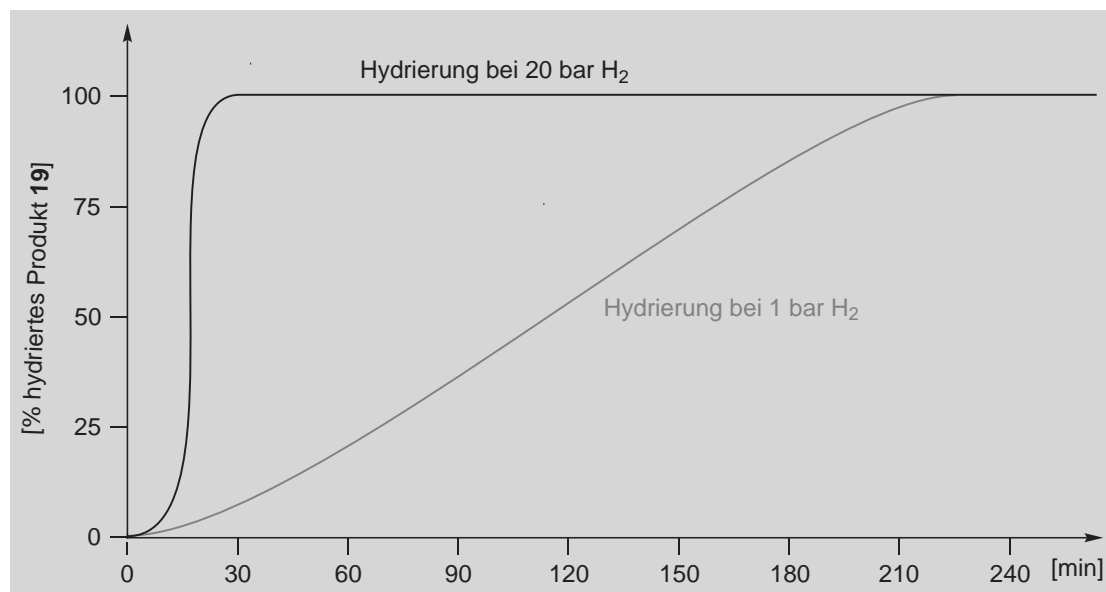


Abb. 3.11: Druckabhängigkeit bei der Hydrierung von (Z)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) mit Komplex **48** in Dichlormethan, wobei die Induktionszeit 5 - 10 Minuten betrug. Die Untersuchungen wurden bei Argonaut Technologies Inc. in Muttenz durchgeführt.

3. DARSTELLUNG VON BISPHOSPHIN-RHODIUM(I)-KATALYSATOREN

Im Unterschied zu den Rh(I)-Komplexen mit DIPAMP (**32**),^[9] Chiraphos (**33**)^[10] und anderen Systemen^[29] ist beim Katalysator **48** die Enantioselektivität des hydrierten Substrates **19** vom Wasserstoffdruck bis 90 bar unabhängig (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 9 ↔ Nr. 10 ↔ Nr. 11), wie dies auch für andere Pyrphos-Derivate gezeigt worden ist.^[15,16]

Bei Verringerung der Katalysatormenge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich ab (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 8 ↔ Nr. 16 sowie Nr. 9 ↔ Nr. 17).

Nr.	Kat.	mol% Kat.	LSM	p [bar]	Dauer	Umsatz ^[a]	ee ^[b]
1	40 ^[16]	1.0 mol%	MeOH	60 bar	3 h	>99%	91% (S)
2	47	1.0 mol%	MeOH	1 bar	3 h	2%	91% (S)
3	48	1.0 mol%	MeOH	1 bar	3 h	64%	91% (S)
4	47	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	1 bar	3 h	5%	96% (S)
5	48	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	1 bar	3 h	69%	96% (S)
6	47	1.0 mol%	MeOH	60 bar	3 h	45%	89% (S)
7	48	1.0 mol%	MeOH	60 bar	3 h	>99%	89% (S)
8	47	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	3 h	>99%	93% (S)
9	48	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	3 h	>99%	93% (S)
10	48	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	30 bar	3 h	>99%	93% (S)
11	48	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	90 bar	3 h	>99%	93% (S)
12	47	1.0 mol%	EtOH	60 bar	3 h	61%	88% (S)
13	48	1.0 mol%	EtOH	60 bar	3 h	>99%	88% (S)
14	47	1.0 mol%	THF	60 bar	3 h	>99%	91% (S)
15	48	1.0 mol%	THF	60 bar	3 h	>99%	91% (S)
16	47	0.2 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	3 h	92%	93% (S)
17	48	0.2 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	3 h	89%	93% (S)
18	47	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂ ^[c]	60 bar	3 h	>99%	93% (S)
19	48	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂ ^[c]	60 bar	3 h	>99%	93% (S)
20	49	1.0 mol%	EtOH	60 bar	3 h	94%	89% (S)
21	49	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	3 h	>99%	93% (S)

Hydrierbedingungen: 110 mg Substrat **18**, RT, 600 Upm.

^[a] GC-Analyse: *Restek Rtx-1701*.

^[b] HPLC-Analyse: *Daicel Chiralcel OD-H* (210 und 220 nm).

^[c] zusätzlich 50 mol% *n*-Octanthiol.

Tab. 3.1: Hydrierergebnisse der Rhodium-Komplexe **47 - 49**.

Die Reinheit des Substrates beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die nötige Katalysatormenge. Eine langsame Hydrierung lässt sich oft durch Zusatz von $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ oder AgBF_4 beschleunigen, da die Ni^{2+} - und Ag^+ -Ionen vorhandene Spuren an Katalysatorgiften komplexieren, wobei ihre Komplexe mit dem Pyrphos-Liganden katalytisch inaktiv sind.^[16] Auch in unserer Gruppe auf diesem Gebiet durchgeführte Arbeiten haben diese Beobachtung bestätigt.^[30] Um den Zusatz an Ni^{2+} - und Ag^+ -Ionen zu vermeiden, wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Hydrierungen die umkristallisierte (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) verwendet. Dadurch konnten auch ohne Additive in der homogenen asymmetrischen Katalyse bei 60 bar H_2 immer vollständige Umsätze erreicht werden.

Ein signifikanter Unterschied wurde betreffend der verschiedenen schwach koordinierenden Dienen (NBD oder COD) hinsichtlich der erhaltenen Ausbeute beobachtet (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 2 \leftrightarrow Nr. 3 sowie Nr. 4 \leftrightarrow Nr. 5). Gemäss dieser Ergebnisse ist das koordinierte NBD, verglichen mit COD, reaktiver und somit auch leichter hydrierbar, was durch den gespannten Bicycloring erklärt werden kann.^[31-33]

Bezüglich der Lösungsmitteln erwies sich Dichlormethan hinsichtlich der erzielten Ausbeuten und Enantioselektivitäten als die beste Wahl, obwohl die anderen Lösungsmittel (MeOH, EtOH und THF) zu ähnlich guten Resultaten führten. Die Löslichkeit des polaren Substrates ist in Dichlormethan am höchsten, in den verwendeten Alkoholen hingegen mittelmässig (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 6 \leftrightarrow Nr. 8 sowie Nr. 12 \leftrightarrow Nr. 13). Zudem unterscheiden sie sich betreffend ihrer koordinativen und dipolaren Eigenschaften.

Thiole bilden bevorzugt Komplexe mit weichen Metallen (B-Metallionen, d^{10} -Ionen (Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+}) wie auch Übergangsmetalle in tiefen Oxidationszuständen wie z.B. Au^+ , Rh^+ und Ir^+). Geht das Metall eine koordinative Bindung mit dem Mercaptan ein, so verliert der Katalysator oft seine gewünschte Aktivität, weshalb schwefelhaltige Verbindungen häufig als Katalysatorgift bezeichnet werden. Für die vorliegende Arbeit war es deshalb wichtig herauszufinden, ob Thiole den Rhodium(I)-Katalysator während der Hydrierung beeinflussen. Weder Komplex **47**, **48** noch **49** wurden vom Thiol beeinflusst und zeigten nach drei Stunden Hydrierzeit vollständigen Umsatz. Anhand der erhaltenen Resultate konnte eine intermolekulare (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 8 \leftrightarrow Nr. 18) wie auch eine intramolekulare Reaktion (Tab. 3.1: Vgl. Nr. 8 \leftrightarrow Nr. 21) zwischen dem Rhodium und Thiol ausgeschlossen werden. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigten weder eine Beeinflussung des Rhodiums in Gegenwart von Thiolen noch eine mögliche Reaktion zwischen dem koordinierten NBD/COD und dem Mercaptan.

3.4 Chirale Spacer in Kombination mit einem achiralen Metallkomplex

3.4.1 Einleitung

Die grundlegende Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin herauszufinden, inwieweit die adsorbierten *Spacer* **A** auf der Goldoberfläche eine Wechselwirkung mit den an den *Metallkomplex* **M** koordinierten *Substraten* **S** aufbauen und dadurch die Reaktion beeinflussen können (Abb. 3.12).

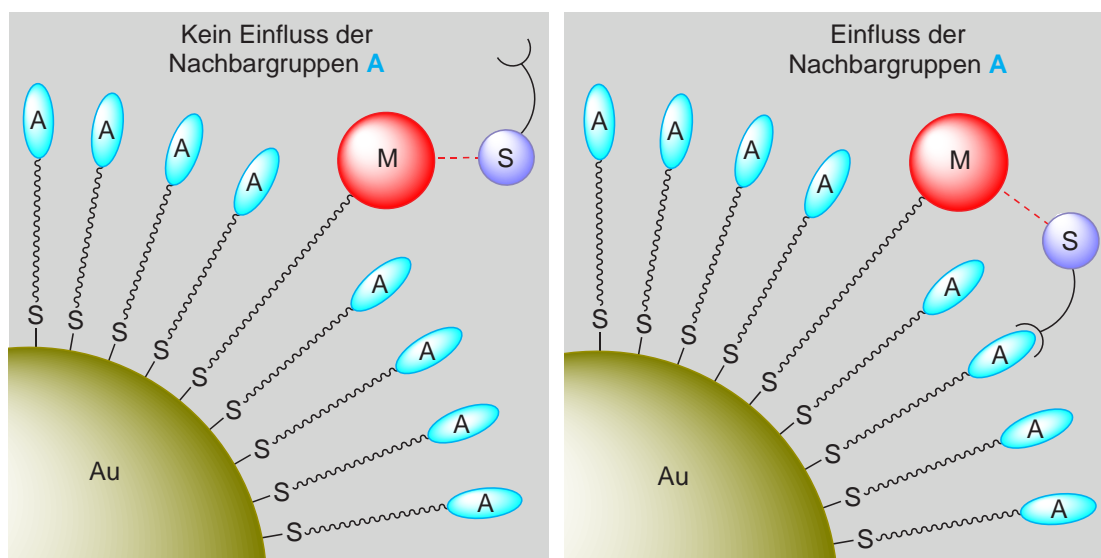


Abb. 3.12: Schematische Skizze der vorliegenden Arbeit.

Bei den im Kapitel 5.6 beschriebenen Untersuchungen mit dem Komplex **49** trug dieser die chirale Information, während als Spacer achirale Thiole gewählt wurden.

Im Prinzip kann eine enantioselektive Reaktion auch durch einen achiralen *Metallkomplex* **M** induziert werden, der von chiralen *Nachbargruppen* **A** umgeben ist. Aus diesem Grund wurde ein achiraler Bisphosphin-Ligand hergestellt, welche einerseits leicht und in wenigen Reaktionsschritten die Befestigung einer Linker-Einheit zulässt und andererseits auch für die Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) tauglich ist.

3.4.2 Herstellung der chiralen Spacer

Beim *konvexen System* (Abb. 1.9) können die koordinierten *Substrate* **S** am *Metallkomplex* **M** zusätzlich von den *Spacern* **A** beeinflusst werden, zum Beispiel über dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbildung oder π - π -stacking. Aus diesem Grund wurden die chiralen *Spacer* **A** so hergestellt, dass sie möglichst viele verschiedene Wechselwirkungen mit dem Substrat **18** eingehen können.

3. DARSTELLUNG VON BISPHOSPHIN-RHODIUM(I)-KATALYSATOREN

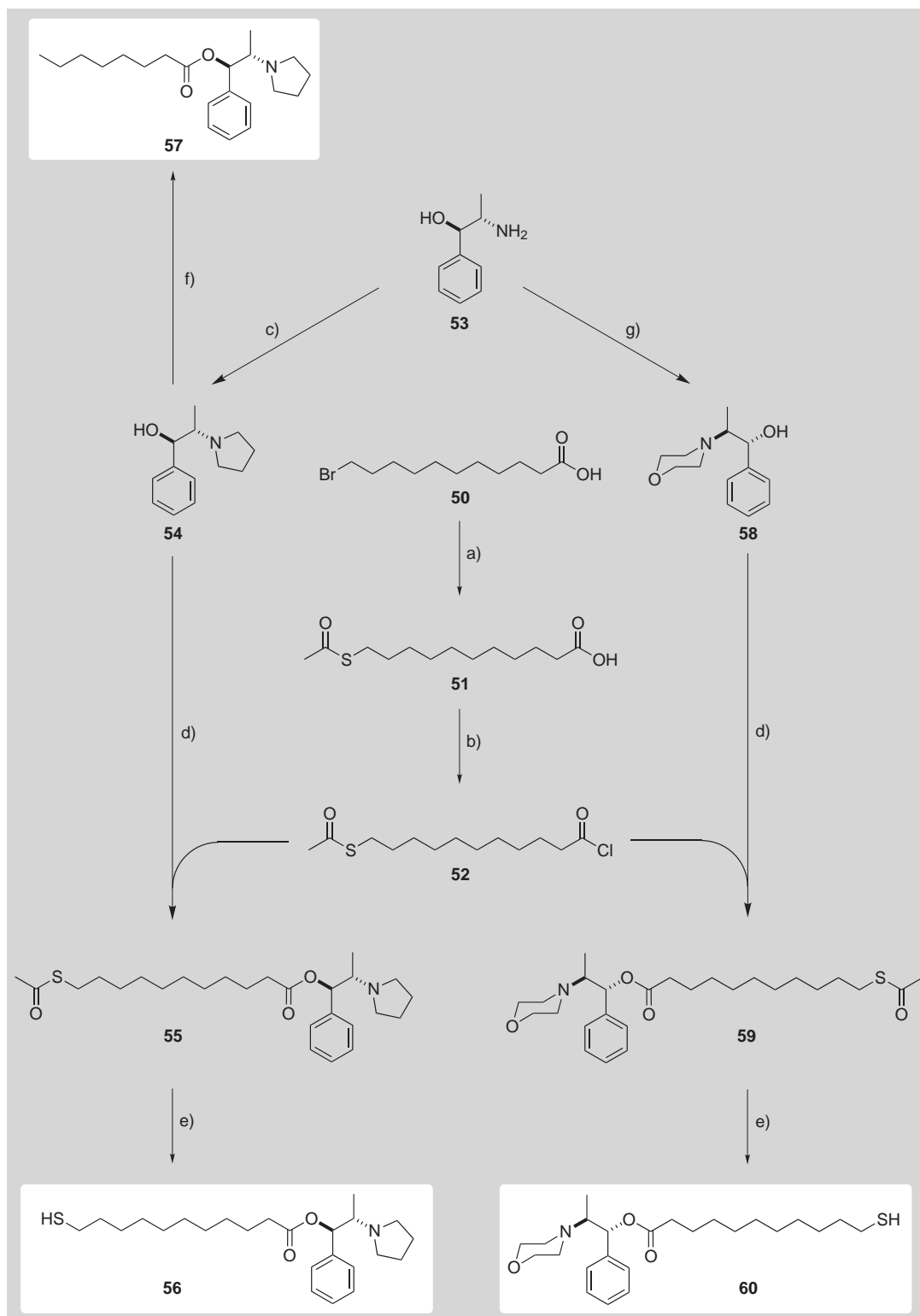


Abb. 3.13: Herstellung der Liganden **56**, **57** und **60**.

Bedingungen und Reagenzien: a) Kaliumthioacetat, DMF, 71%. b) DCM, Oxalylchlorid. c) 1,4-Dibrombutan, NaHCO₃, Toluol, 84%. d) NEt₃, DCM, 65 - 80%. e) 1 M Hydrazin-Lösung in THF, DCM, 91 - 94%. f) n-Octansäurechlorid, NEt₃, DCM, 79%. g) Bis(2-bromomethyl)ether, NaHCO₃, Toluol, 78%.

Einen flexiblen Baustein hierfür stellt das Norephedrin-Grundgerüst **53** dar, welches beliebig modifiziert werden kann. Ausgehend vom primären Amin **53** wurden durch eine doppelte Substitutionsreaktion die beiden tertiären Amine **54** und **58** in guten Ausbeuten erhalten, welche nach erfolgter Reaktion mit dem Säurechlorid **52** oder Octansäurechlorid die entsprechenden Ester **55**, **57** und **59** lieferten. Die Acetatgeschützten Thiole **55** und **59** liessen sich anschliessend mit einer Hydrazin-Lösung zu den endständigen Thiolen **56** und **60** entschützen, wobei eine sorgsame Reaktionskontrolle nötig war, um die langsamere verlaufende Esterspaltung zu vermeiden.

3.4.3 Herstellung und Funktionalisierung des achiralen Bis(phosphinmethyl)amin-Liganden

KEMMITT und seine Mitarbeiter publizierten die Herstellung von Bis(phosphinmethyl)aminen, welche in der vorliegenden Arbeit als achirale Liganden verwendet wurden (Abb. 3.12).^[34]

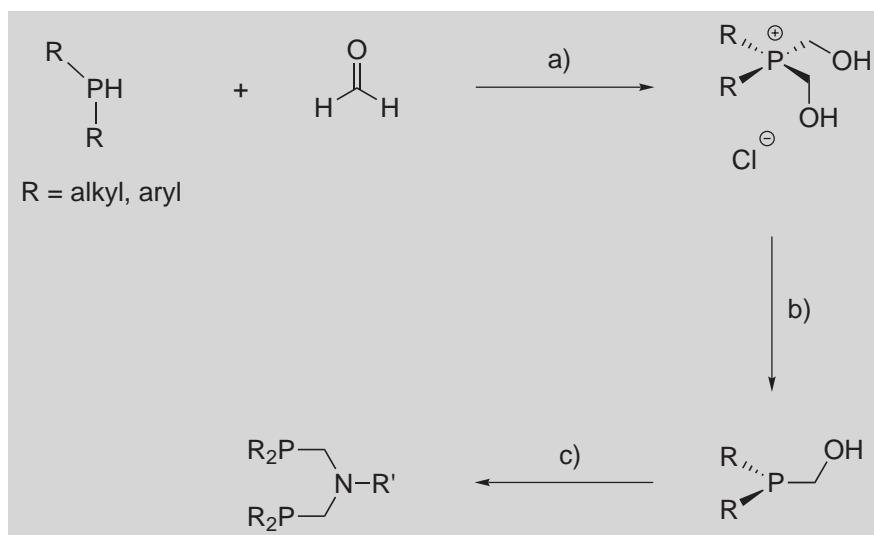


Abb. 3.14: Syntheseweg vom Bis(phosphinmethyl)amin-Liganden.^[34]

Bedingungen und Reagenzien: a) HCl. b) MeOH/H₂O, NEt₃. c) R'NH₂, MeOH/H₂O=1:1, Rückfluss.

In einem ersten Schritt wurden verschiedene primäre Amine für den *Syntheseschritt c)* (Abb. 3.14) dargestellt. Thioessigsäure-S-(11-amino-undecyl)ester Hydrochlorid (**66**) wurde über eine fünfstufige Syntheseroute ausgehend von 11-Amino-undecansäure (**61**) dargestellt (Abb. 3.15). Die Syntheseschritte *a)*, *b)*, *c)* und *d)* verliefen mit mässiger bis guter Ausbeute (Abb. 3.15). Die erzielten Ausbeuten der Abspaltung der BOC-Schutzgruppe vom Thioacetat **65** mit Standard-Reagenzien

(Trifluoressigsäure, etc.) fielen sehr gering aus. Erst unter Verwendung einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan konnte ein vollständiger Umsatz erhalten werden.

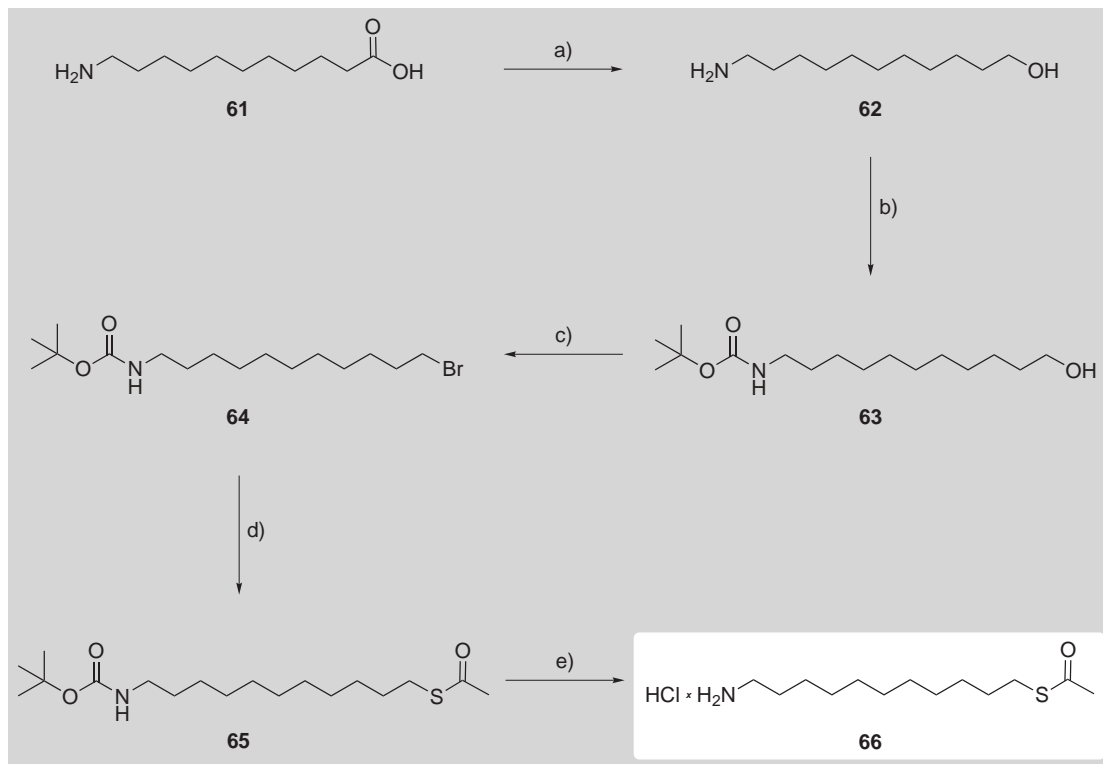


Abb. 3.15: Herstellung des Amin Hydrochlorids **66**.

Bedingungen und Reagenzien: a) LiAlH_4 , THF, Rückfluss, 53%. b) NEt_3 , $(\text{BOC})_2\text{O}$, DCM, 89%. c) NBS, PPh_3 , Benzol, 74%. d) Thioessigsäure, NEt_3 , DCM, 79%. e) 4 M HCl-Lösung in Dioxan, 99%.

Ethanolamin und Benzylamin sind kommerziell erhältlich und wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt.

Die Herstellung der Liganden **68**, **69**, **71** und **72** gelang mit guten Ausbeuten und die Syntheseschritte *a*) - *d*) verliefen ohne nennenswerte Probleme (Abb. 3.16). Der Ligand **68** weist durch die terminale Hydroxidgruppe einen potentiellen Anknüpfungspunkt auf, um in wenigen Reaktionsschritten eine Linkereinheit befestigen zu lassen. Die Entfernung der Benzyl-Schutzgruppe vom tertiären Amin **69** bereitete hingegen grössere Schwierigkeiten. Das gewünschte Produkt **70** konnte auch nach Variation der Reaktionsparameter nicht erhalten werden.

3. DARSTELLUNG VON BISPHOSPHIN-RHODIUM(I)-KATALYSATOREN

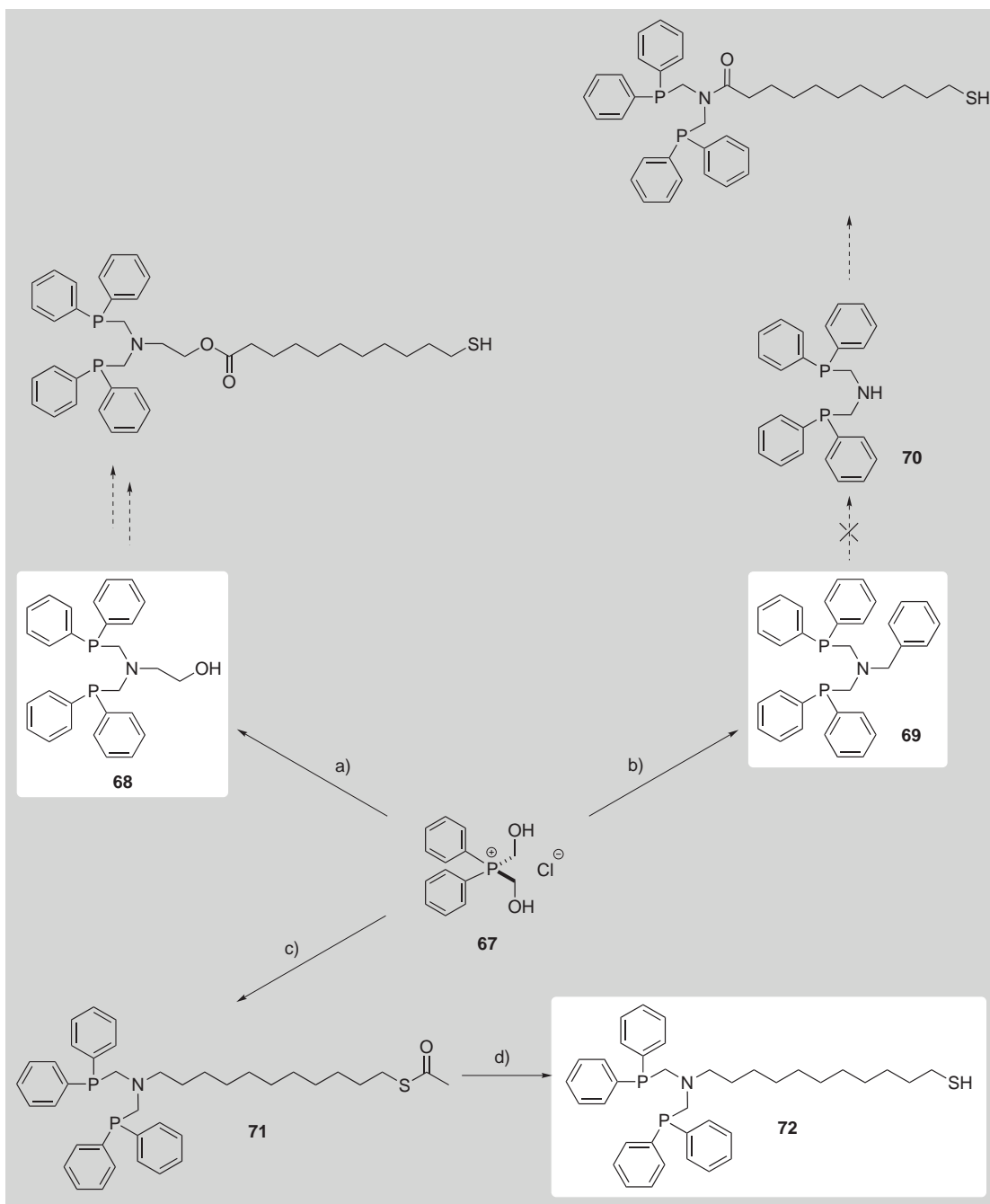


Abb. 3.16: Herstellung der Liganden **68**, **69** und **72**.

Bedingungen und Reagenzien: a) Ethanolamin, MeOH/H₂O=1:1, NEt₃, Rückfluss, 1 h, 95%. b) Benzylamin, NEt₃, MeOH/H₂O=1:1, Rückfluss, 1 h, 95%. c) Amin Hydrochlorid **66**, NEt₃, MeOH/H₂O=1:1, Rückfluss, 1 h, 90%. d) 1 M Hydrazin-Lösung in THF, DCM, 1 h, 72%.

3.4.4 Komplexierung der modifizierten Bis(phosphinmethyl)amin-Liganden mit Rhodium

Die Liganden **68** und **72** wurden mit Rhodium(I) zu den entsprechenden Komplexen **73** und **74** umgesetzt (Abb. 3.17).

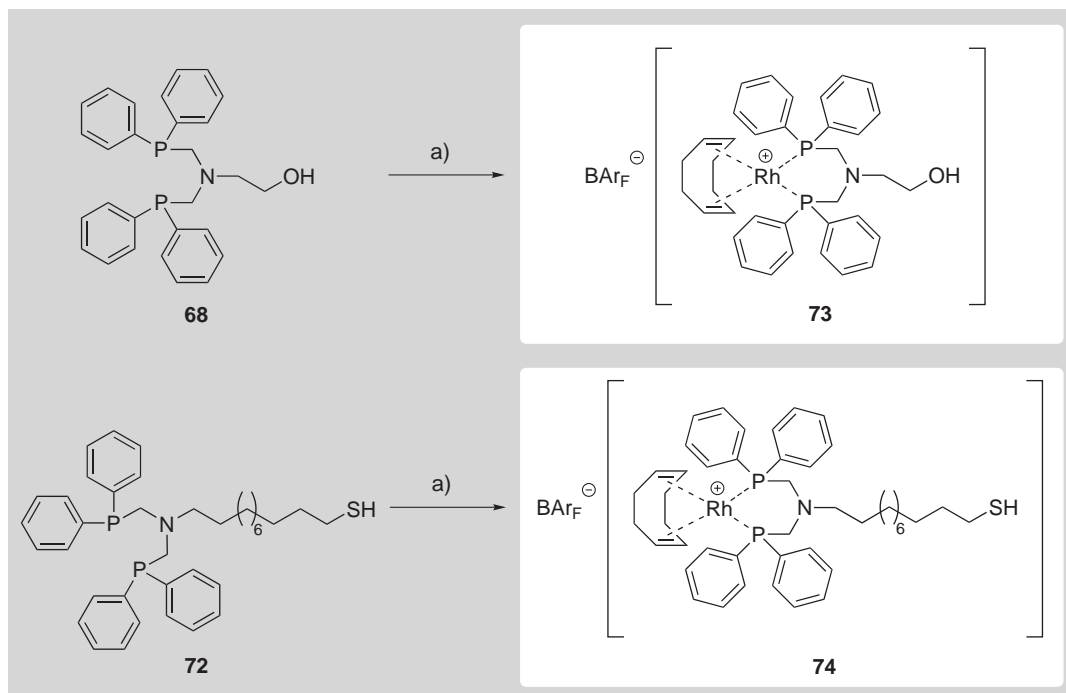


Abb. 3.17: Syntheseweg zur Darstellung der Rhodium(I)-Komplexe **73** und **74**.

Bedingungen und Reagenzien: a) $[Rh(COD)Cl]_2$, $TIBAr_F$, DCM, 0 °C, 1 h, 45 - 62%.

Die Komplexe **73** und **74** wurden in der homogenen Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) getestet, um mögliche Einflüsse betreffend der verwendeten Lösungsmittel und der vorhandenen Norephedrin-Derivate **54** und **57** zu untersuchen.

3.4.5 Hydrierergebnisse

Von den Lösungsmitteln her erwiesen sich Dichlormethan und Ethanol hinsichtlich der erzielten Ausbeuten als ebenbürtig und es konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden (Tab. 3.2: Vgl. Nr. 1 \leftrightarrow Nr. 2).

Die Hydrierung kann bei 1 bar H_2 -Druck durchgeführt werden, wobei längere Induktionszeiten auftreten (Tab. 3.2: Vgl. Nr. 3). Wird der Wasserstoffdruck erhöht, so verschwindet die Induktionsperiode (Tab. 3.2: Vgl. Nr. 2 \leftrightarrow Nr. 3). Aus ähnlichen Systemen ist bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit dem H_2 -Druck

steigt, was bedeutet, dass auch hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Wasserstoffaktivierung ist.^[29]

Nr.	Kat.	mol% Kat.	LSM	p [bar]	Zusatz	Ausbeute ^[d]	<i>ee</i> ^[e]
1	73	1.0 mol%	EtOH	60 bar	-	>99%	<i>racemisch</i>
2	73	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	-	>99%	<i>racemisch</i>
3	73	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	1 bar	-	94%	<i>racemisch</i>
4	73	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	54 ^[a]	41%	4 - 8% (<i>S</i>)
5	73	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	57 ^[a]	>99%	4 - 8% (<i>S</i>)
6	73	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	- ^[b]	>99%	<i>racemisch</i>
7	73	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	57 ^[c]	>99%	4 - 8% (<i>S</i>)
8	74	1.0 mol%	CH ₂ Cl ₂	60 bar	-	>99%	<i>racemisch</i>

Hydrierbedingungen: 110 mg Substrat **18**, RT, 600 Upm.

^[a] Es wurden 15 mol% Zusatz eingesetzt.

^[b] Es wurden 15 mol% *n*-Octanthiol eingesetzt.

^[c] Es wurden 15 mol% Zusatz und 15 mol% *n*-Octanthiol eingesetzt.

^[d] GC-Analyse: *Restek Rtx-1701*.

^[e] HPLC-Analyse: *Daicel Chiralcel OD-H* (210 und 220 nm).

Tab. 3.2: Hydrierergebnisse der Rhodium-Komplexe **73** und **74**.

Wird die Hydrierlösung zusätzlich mit dem chiralen Pyrrolidin-Derivat **54** oder **57** versetzt, so kann das Produkt nach erfolgter Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäuremethyl-ester (**18**) mit einem Enantiomerenüberschuss von 4 - 8% erhalten werden (Tab. 3.2: Vgl. Nr. 4 und Nr. 5). Der chirale Spacer **54** stellt möglicherweise auch einen bidentaten *N,O*-Liganden dar, welcher in der Hydrierung mit dem Bisphosphin-Liganden **68** oder mit dem Substrat **18** in Konkurrenz treten kann und somit den unvollständigen Umsatz der Hydrierung teilweise erklärt.

Eine asymmetrische Induktion eines Enantiomerenüberschusses unter Verwendung von homogenen achiralen Komplexen mit chiralen Molekülen in Reaktionen ist in der Literatur bekannt. SEEBACH und seine Mitarbeiter untersuchten die 1,2- und 1,4-Addition an Carbonylverbindungen, wobei sie als Nucleophile Lithiumderivate, Cuprate und Zinkate einsetzten, deren Lösungen in DDB-haltigem Medium (DDB = (*S,S*)-1,4-Dimethylamino-2,3-dimethoxybutan; DDB/Nucleophil = 10:1) hergestellt wurden. Das chirale Cosolvens DDB beeinflusst enantioselektiv (maximal 43% *ee*) die 1,2- und 1,4-Addition an Carbonylverbindungen.^[35,36]

Die Zugabe von Thiol beeinflusste die Reaktivität der Komplexe **73** und **74** nicht, denn nach drei Stunden Hydrierzeit konnte ein vollständiger Umsatz erhalten werden. Anhand dieser Resultate konnte sowohl eine intermolekulare (Tab. 3.2: Vgl. Nr. 2 ↔ Nr. 6 sowie Nr. 2 ↔ Nr. 7) als auch eine intramolekulare Reaktion (Tab. 3.2: Vgl. Nr. 2 ↔ Nr. 8) zwischen dem Thiol und Rhodium(I) ausgeschlossen werden.

3.5 Zusammenfassung und Ausblick

In einem ersten Schritt wurde der Pyrphos-Ligand (**40**) mit verschiedenen Linker-Einheiten modifiziert, mit Rhodium(I) komplexiert und anschliessend in der asymmetrischen Hydrierung von (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) getestet. Ein signifikanter Unterschied wurde zwischen den verschiedenen koordinierenden Dienen (NBD oder COD) hinsichtlich der erzielten Ausbeuten beobachtet, wohingegen die verwendeten Lösungsmittel ähnliche Resultate lieferten.

In einem zweiten Schritt wurden achirale Bisphosphin-Komplexe und chirale Spacer hergestellt. Die Rhodium-Komplexe waren in der Hydrierung von (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) aktiv und zeigten nach 3 h Hydrierzeit vollen Umsatz. Wurde die Hydrierlösung zusätzlich mit den chiralen Spacern **54** oder **57** versetzt, so konnte das Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von 4 - 8% erhalten werden.

In einem dritten Schritt werden nun die erhaltenen Bisphosphin-Rhodium(I)-Komplexe auf der Goldoberfläche immobilisiert, in der heterogenen katalytischen Hydrierung von (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) eingesetzt und mit dem homogenen Fall verglichen (Kap. 4.8 und 5.6).

3.6 Literatur

- [1] J. F. Young, J. A. Osborne, F. A. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1965**, 131.
- [2] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [3] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096.
- [4] I. V. Komarov, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1237.
- [5] J. Halpern, *Asymmetric Synthesis, Vol. 5*, Academic Press, Orlando, **1985**.
- [6] C. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746.
- [7] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [8] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- [9] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
- [10] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.
- [11] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
- [12] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
- [13] H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629.
- [14] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
- [15] U. Nagel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 425.
- [16] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.
- [17] U. Nagel, E. Kinzel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1731.
- [18] U. Nagel, E. Kinzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1098.
- [19] U. Nagel, J. Leipold, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 815.
- [20] O. Burkhardt, J. Wöltinger, A. Bommarius, J. Almena, H. Henniges, K. Drauz, A. Karau, J.-L. Philippe, H.-P. Krimmer, G. Oehme, **2001**, EP 1 120 160 A1 (Degussa AG).
- [21] C.-C. Lin, C.-W. Lin, C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1887.
- [22] K. Inoguchi, K. Achiwa, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 818.

- [23] U. Nagel, T. Trink, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 309.
- [24] U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123.
- [25] U. Nagel, B. Rieger, A. Bublewitz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223.
- [26] U. Nagel, T. Trink, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1091.
- [27] U. Nagel, T. Trink, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1099.
- [28] U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 1534.
- [29] H. B. Kagan, *Asymmetric Synthesis, Vol. V, S. 1-39*, Academic Press Inc. London, **1985**.
- [30] T. Sturm, *Immobilisierung chiraler Katalysatoren in Sol-Gel-Materialien*, Dissertation, Universität Basel, **2000**.
- [31] H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 89.
- [32] D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 85.
- [33] D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebigs Ann.* **1995**, 575.
- [34] J. Fawcett, P. A. T. Hoye, R. D. W. Kemmitt, D. J. Law, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2563.
- [35] W. Langer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1710.
- [36] W. Langer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1701.

4

THIOLAT-BESCHICHTETE GOLDPARTIKEL

4.1 Einleitung

Selbst-organisierende Monoschichten (abgekürzt SAM von Englisch *Self-Assembled Monolayer*) können durch die Adsorption von Disulfiden^[1-3] oder Thiolen^[4-6] auf Goldoberflächen erhalten werden.^[7] In seltenen Fällen wurden aber auch für die Immobilisierung Sulfide,^[8,9] Thiophenole,^[10,11] Mercaptopyridine,^[11] Mercaptoaniline,^[12] Thiophene,^[13] Cysteine,^[14,15] Xanthate,^[16] Thiocarbamate,^[17] Thiocarbamate,^[18] Thioharnstoffe,^[19] Thioacetate^[20,21] und Mercaptoimidazole^[22-24] eingesetzt.

Die Kinetik der Chemisorption und SAM-Bildung von Thiolen oder Disulfiden ist in beiden Fällen identisch.^[2] Die Adsorption der Disulfide kann mechanistisch als oxidative Addition der Disulfidbindung an die Goldoberfläche, bei den Thiolen formal als oxidative Addition der Thiolbindung an die Goldoberfläche und anschließende reduktive Eliminierung vom Wasserstoff und Bildung von H₂ beschrieben werden. Betrachtet man die Chemisorption als Ganzes, so stellt die Bildung von H₂ auf der Metalloberfläche ein wichtiger exothermer Teilschritt der Gesamtreaktion dar. Wie bei den Thiolen als auch bei den Disulfiden wurde das Thiolat-Molekül (RS⁻) mittels verschiedenen Methoden (XPS, FT-IR, etc.)^[25-32] als die absorbierende Spezies auf der Goldoberfläche nachgewiesen. Die homolytische Bindungsstärke zwischen dem Thiolat und der Goldoberfläche beträgt ungefähr 167 kJ/mol und weist demnach rund die Hälfte einer kovalenten C-C-Bindung auf.^[33] Demnach handelt es sich bei der Chemisorption von Thiolen oder Disulfiden auf einer Goldoberfläche nicht um eine schwache Wechselwirkung, sondern um eine relativ starke Bindung.

Bei der Berechnung der endo- oder exothermen Adsorptionsenergie des Thiols auf einer Goldoberfläche, basierend auf den Bindungsenergien vom Thiol *RSH* (368 kJ/mol), Wasserstoff *H₂* (436 kJ/mol) und der Thiolat-Gold-Bindung *RS-Au* (ca. 167 kJ/mol) wird ein Bruttobetrag von ca. -17 kJ/mol erhalten.^[7,34] Die Adsorption ist demnach exothermisch.

Basierend auf der gleichen Berechnung wird für die Adsorption von einem Disulfid auf einer Goldoberfläche ein Bruttobetrag von ca. -100 kJ/mol oder ca. -50 kJ/mol pro Thiolat erhalten. Die Adsorption ist auch in diesem Fall exotherm und begünstigt. Der Unterschied zwischen der exothermen Adsorptionsenergie von Thiolen und Disulfiden auf einer Goldoberfläche besteht hauptsächlich bei der reduktiven Eliminierung vom Wasserstoff bei den Thiolen.

Detaillierte Untersuchungen im Gebiet der Nanoelektronik unterstützen die Aussage, dass es sich bei der Au-S-Bindung nicht um eine schwache Wechselwirkung, sondern um eine relativ starke Bindung handelt.

MAYOR und seine Mitarbeiter untersuchten die Anwendung von einzelnen Molekülen in elektronischen Schaltkreisen,^[20,21,35] was seit vielen Jahren eine wissenschaftliche Herausforderung ist. Die Forschung auf diesem Gebiet wurde von der technologischen Vision gespeist, einzelne Moleküle als funktionelle Bausteine einer zukünftigen Nanoelektronik zu verwenden.

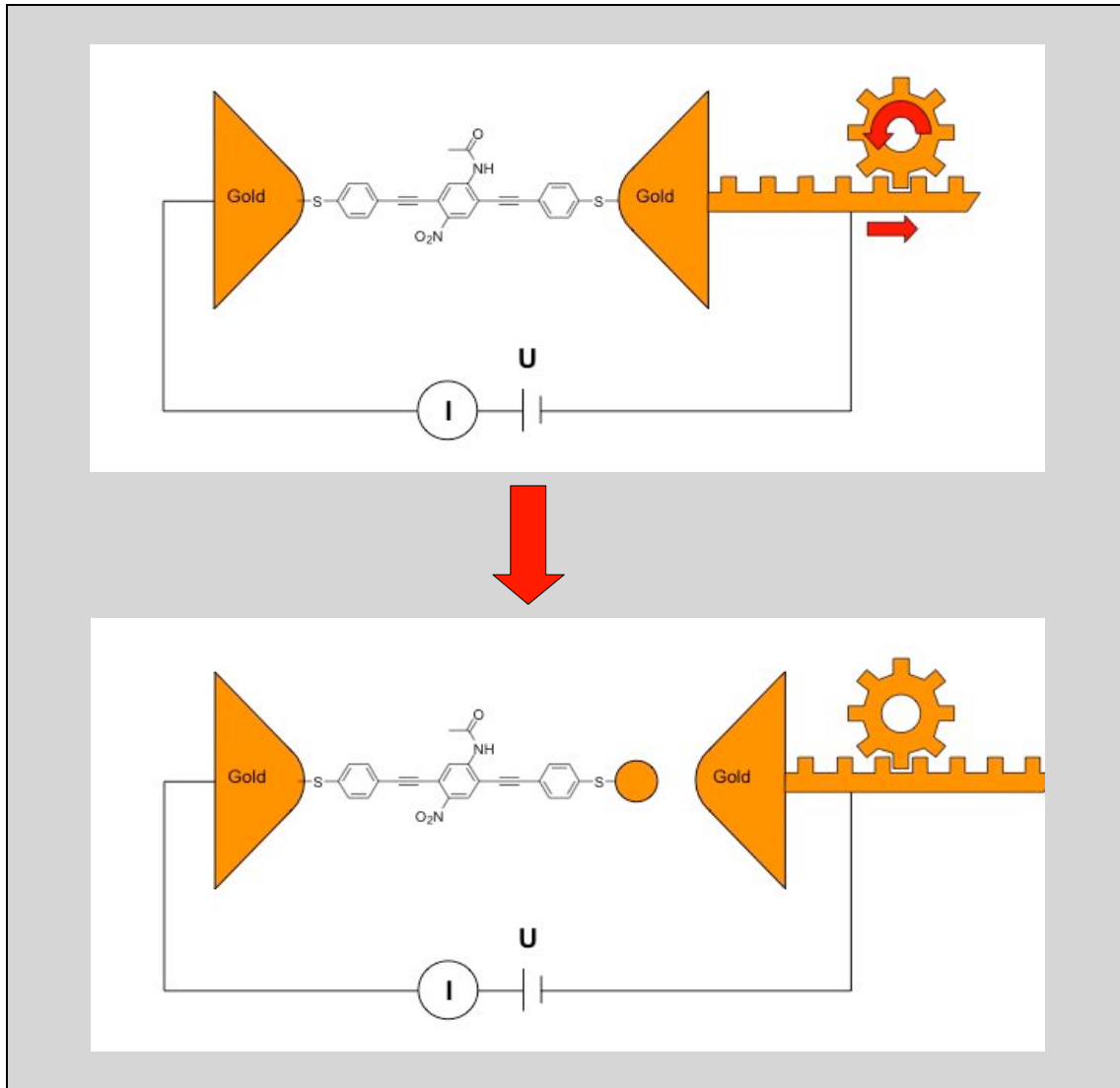


Abb. 4.1: Schematische Versuchsanordnung.

Der Elektronentransport durch Einzelmoleküle wurde unter Anwendung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte untersucht, wobei die Acetyl-geschützten molekularen Stäbe (stäbchenförmiges π -System) zwischen zwei Goldelektroden immobilisiert wurden. Wird nun eine äussere mechanische Kraft angelegt, um die zwei Gold-elektroden voneinander zu trennen, so kann festgestellt werden, dass nicht die Au-S-, sondern die Au-Au-Bindung aufgebrochen wird (Abb. 4.1). Detaillierte Studien ergaben, dass nicht nur ein, sondern drei Goldatome als Cluster von der Elektroden-oberfläche dissoziieren.

4.2 Methoden zur Bestimmung der Beladung von adsorbierten Molekülen auf der Goldoberfläche

Thiolat-beschichtete Goldpartikel können mit den Standard-Charakterisierungstechniken wie Flüssigkeits-NMR nicht analysiert werden. Aus diesem Grund wurde eine geeignete Methode zur Quantifizierung der Oberflächenbeladung ausgearbeitet. Folgend werden verschiedene Methoden beschrieben und die Vor- und Nachteile aufgezeigt:

Anwendung des LEFF-Modelles (Kap. 5.5.4)

Von LEFF und seinen Mitarbeitern wurde ein Modell entwickelt, welches aus der Elementaranalyse und der TEM-Messung die Elementarzusammensetzung von Thiolat-geschützten Goldkolloiden errechnet.^[36] Es setzt voraus, dass das Verhältnis Au/S von den geschützten Goldkolloiden (bestimmbar durch die Elementaranalyse (Kap. 5.5.4) und der Durchmesser der Kolloide (bestimmbar durch TEM-Messungen (Kap. 5.5.1)) bekannt ist. Im weiteren beruht das Modell auf vielen Annahmen (zum Beispiel wird davon ausgegangen, dass die Kolloide ideal kugelförmig sind und keine Oberflächendefekte aufweisen, was nicht der Realität entspricht). Deshalb sollten die erhaltenen Werte nur als Näherung verwendet werden.

Thermische Desorption (Thermogravimetrische Analyse (Kap. 5.5.5))

Die Beladung der Goldoberfläche kann durch eine thermogravimetrische Analyse (Kap. 5.5.5) bestimmt werden. Die adsorbierte Monolage an Thiolen verändert ab 100 °C ihre strukturelle Konformation^[37] und desorbiert ab 300 °C. Wird die Analyse im Hochvakuum durchgeführt, so kann auf die Menge an adsorbierten Thiolen zurückgeschlossen werden.^[38] Grundvoraussetzung für diese Methode ist eine ausreichend grosse Flüchtigkeit der adsorbierten Thiole. An Luft hingegen oxidieren die desorbierten Thiole sehr leicht zu Sulfinaten/Sulfonaten.^[39-41] Darüber hinaus wurden nach der Erwärmung kohlenstoffhaltige Monolagen auf der Goldoberfläche gefunden, welche bei der Zersetzung der adsorbierten Moleküle entstanden sein müssen.^[42-44] Auch wenn in diesem Fall zwar ein grosser Anteil der immobilisierten Moleküle desorbiert, zersetzt sich doch ein nicht zu vernachlässigender Anteil auf der Goldoberfläche, so dass unter aeroben Bedingungen nicht direkt auf die Beladung der Oberfläche zurückgeschlossen werden kann.

Chemische Desorption

Die Beladung der Goldoberfläche kann auch durch Einwirken von I₂ und die daraus resultierende Desorption der Thiolate und anschließende Disulfid-Bildung bestimmt werden. Dabei werden die Thiolat-geschützten Goldkolloide in DCM gelöst und mit elementarem Iod versetzt.^[45,46] Der entstandene braune Feststoff wird abfiltriert und die desorbierten oxidierten Thiolate, welche nun in Lösung als Disulfide vorliegen, mittels ¹H-NMR und internem Standard analysiert.

Nitrophenolester als Markermoleküle zur Quantifizierung der Oberflächenbeladung

Die *p*-Nitrophenol-Gruppe spielt in der Bioorganischen Chemie eine wichtige Rolle, da sie oft als aktivierter Ester für Peptid-Hydrolyse-Studien in Zusammenhang mit Enzymen (Proteasen) eingesetzt wird.^[47-53] Im weiteren wurde die *p*-Nitrophenol-Gruppe häufig in Kinetik-Studien eingesetzt. Der Vorteil der *p*-Nitrophenol-Gruppe liegt im wesentlichen darin, dass sie einerseits den Ester aktiviert und andererseits das abgespaltene *p*-Nitrophenolat im basischen Milieu eine intensiv gelbe Farbe aufweist, die mittels UV/Vis-Messung quantifiziert werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde alternativ auch die 2,4-Dinitrophenol-Gruppe getestet, die sich allerdings als zu aktiv gegenüber Basen erwies. Aus diesem Grund entschied man sich für alle weiteren Versuche, die *p*-Nitrophenol-Gruppe für die Bestimmung der Oberflächenbeladung einzusetzen.

4.3 Herstellung der Markermoleküle zur Quantifizierung der Oberflächenbeladung

Die Markermoleküle **75** und **76** konnten unter Verwendung der Peptidkopplungsreagenzien EDC und HOBt aus den entsprechenden Carbonsäuren erhalten werden, während das Molekül **77** über das entsprechende Säurechlorid dargestellt wurde. Als Base wurde Pyridin eingesetzt (Abb. 4.2).

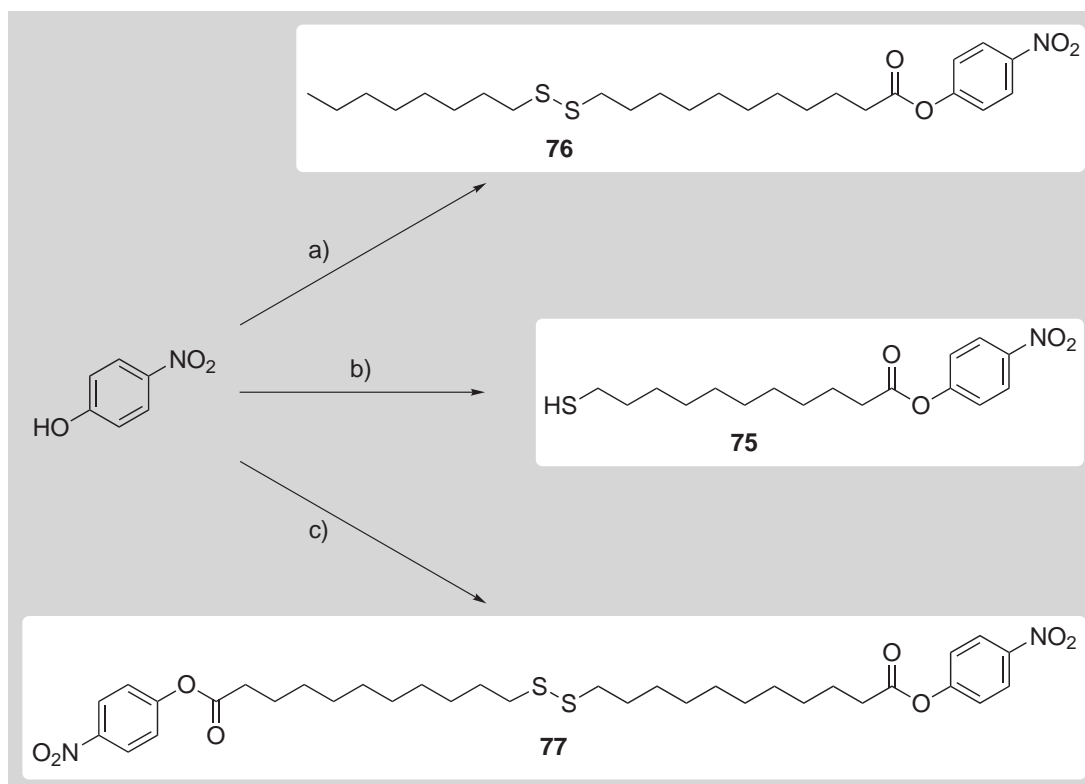


Abb. 4.2: Darstellung der Markermoleküle **75** - **77**.

Bedingungen und Reagenzien: a) Unsymmetrisches Disulfid **27**, EDC, HOBt, DCM, Pyridin, 60%. b) 11-Mercaptoundecansäure, EDC, HOBt, Pyridin, DCM, 63%. c) Symmetrisches Disulfid **20**, Oxalylchlorid, DCM; Pyridin, 85%.

4.4 Optimierung der Abspaltungsbedingungen

Die Abspaltungsreaktion verlief im basischen Milieu in quantitativer Ausbeute. Nach mehreren Vorversuchen, in denen die Base und die Konzentration der Lösung variiert wurden, kam eine 1 M NaOH-Lösung zum Einsatz. Die Markermoleküle **75** - **77** waren jedoch im wässrigen Milieu nicht löslich, weshalb eine zweite organische Komponente zum basischen Milieu hinzugefügt werden musste. Unter den getesteten organischen Lösungsmitteln erwies sich eine 1:1-Mischung bestehend aus einer 1 M NaOH-Lösung und Dioxan als optimal.

In der daraus resultierenden Standardprozedur wurde zuerst das organische Molekül in Dioxan gelöst, anschliessend mit der gleichen Volumenmenge einer 1 M NaOH-Lösung versetzt und eine halbe Stunde bei RT gerührt, worauf die Konzentration der abgespaltenen Nitrophenolat-Moleküle mittels UV/Vis-Messung bestimmt wurde. Es zeigte sich dabei, dass in sämtlichen Abspaltungsversuchen, verglichen mit der Einwaage des Nitrophenolesters, das Nitrophenolat zu über 99% in Lösung vorlag (Abb. 4.3).

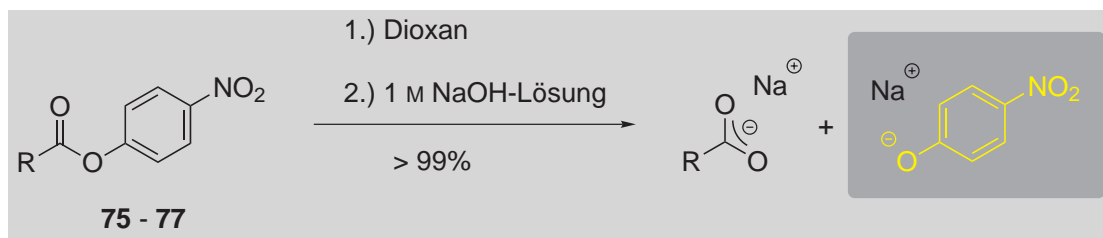


Abb. 4.3: Abspaltungsreaktion.

Die abgespaltene Nitrophenolat-Lösung weist ein Absorptionsmaximum bei 405 nm im UV/Vis-Spektrum auf (Abb. 4.4). Ist der molare Extinktionskoeffizient ϵ von Nitrophenol/Nitrophenolat im 1 M NaOH/Dioxan-Gemisch bekannt, so kann unter Anwendung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes die Konzentration an Nitrophenolat berechnet werden. Dazu wurde in einem ersten Schritt der Extinktionskoeffizient ϵ durch eine Eichgerade bestimmt. Bei der Kalibrierung der Nitrophenolat-Absorption konnte der Extinktionskoeffizient zu $\epsilon = 24651 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ bestimmt werden.

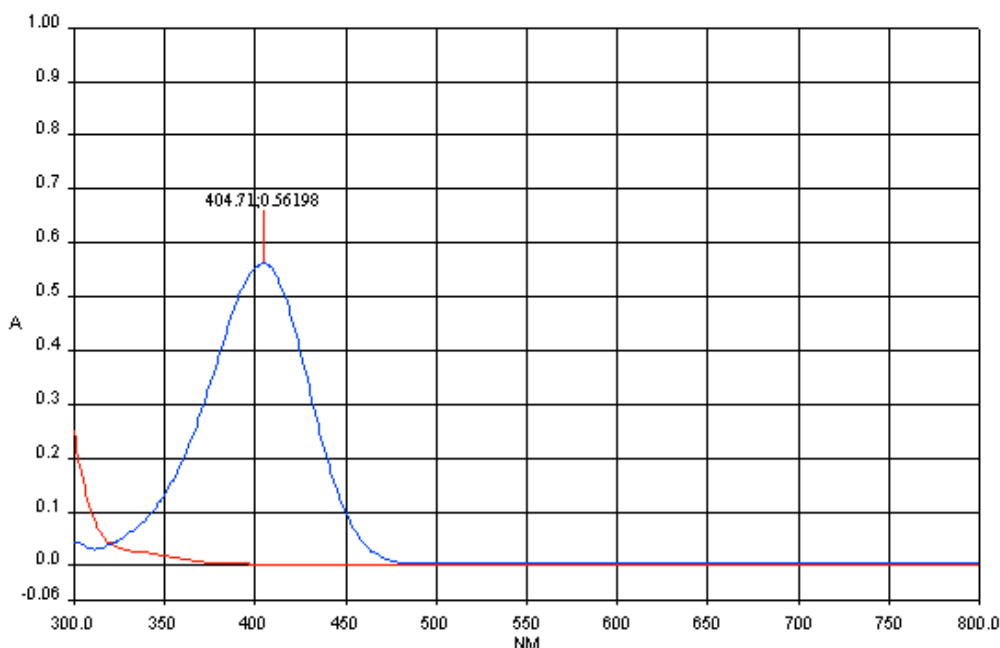


Abb. 4.4: UV/Vis-Absorption von Nitrophenol und Nitrophenolat.

4.5 Bestimmung der Oberflächenbeladung

Zuerst wurde der Einfluss der Konzentration der Markermoleküle **75 - 77**, der Inkubationszeit und des Lösungsmittels auf die Immobilisierung untersucht. Die Konzentration ($0.5 - 5 \times 10^{-2}$ M) der eingesetzten Markermoleküle **75 - 77** wie auch die Inkubationszeit (8 - 48 h) und die verschiedenen Lösungsmittel (Dichlormethan, Ethanol und Aceton) übten keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorption der Moleküle **75 - 77** aus. Aus diesem Grund wurde als Standardbedingung eine Markermolekül-Konzentration von 5×10^{-2} M, eine Inkubationszeit von 24 h und Dichlormethan als Lösungsmittel festgelegt.

Abspaltungsversuche mit Markermolekül 75 - 77 geschützten Goldpartikeln

Die Goldpartikel wurden von CHEMPUR bezogen und wiesen einen Durchmesser von 0.3 - 3 μm und eine Reinheit von 99.99% auf. Die Partikeloberfläche wurde mit einer Piranha-Lösung, Millipore-deionisiertem Wasser und zuletzt mit abs. Dichlormethan gewaschen und 12 h bei 40 °C am HV getrocknet. Daraufhin wurden die Goldpartikel in eine gasdichte SGE-Spritze mit Luer-Lock Push-Button Ventil und integriertem Filter transferiert und für 24 h in einer Lösung der Liganden **75, 76** oder **77** in abs. Dichlormethan unter Argon bei RT gerührt. Die funktionalisierten Goldpartikel wurden in der Spritze unter Argon filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und am HV getrocknet.

Für die Abspaltungsreaktion wurden je 100 mg der mit Markermolekül **75 - 77** modifizierten Goldpartikel in einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch (1:1, 10 mL) eingesetzt. Nach der Reaktion wurde die Absorption bei 405 nm gemessen (Tab. 4.1), wobei folgende Werte erhalten wurden:

\Rightarrow *Thiol 75:*

$$c = \frac{A(405 \text{ nm})}{\epsilon} = \frac{0.84 \times 0.01}{24'651} = 3.41 \times 10^{-7} \text{ mol Nitrophenolat/100 mg Goldpartikel}$$

\Rightarrow *unsymmetrisches Disulfid 76:*

$$c = \frac{A(405 \text{ nm})}{\epsilon} = \frac{0.25 \times 0.01}{24'651} = 1.01 \times 10^{-7} \text{ mol Nitrophenolat/100 mg Goldpartikel}$$

\Rightarrow *symmetrisches Disulfid 77:*

$$c = \frac{A(405 \text{ nm})}{\epsilon} = \frac{0.46 \times 0.01}{24'651} = 1.87 \times 10^{-7} \text{ mol Nitrophenolat/100 mg Goldpartikel}$$

Markermolekül	75	76	77
Eingesetzte Menge an Goldp.	100 mg	100 mg	100 mg
LSM	10 mL	10 mL	10 mL
# NP/Molekül	1	1	2
A(405 nm)	0.84	0.25	0.46
c [mol NP/100 mg Goldp.]	3.41×10^{-7}	1.01×10^{-7}	1.87×10^{-7}

NP: Nitrophenolat; Goldp.: funktionalisierte Goldpartikel ($d = 0.3 - 3 \mu\text{m}$)

Tab. 4.1: *Resultate der Abspaltungsreaktionen.*

Werden die erhaltenen Resultate der Abspaltungsreaktion des unsymmetrischen Disulfids **76** mit denjenigen des symmetrischen Disulfids **77** verglichen, so lässt sich daraus schliessen, dass bei der Adsorption des Disulfides und nach Bruch der kovalenten Disulfid-Bindung beide Alkanreste auf der Goldoberfläche immobilisiert werden, da sonst die gemessene Konzentration von Markermolekül **76** deutlich kleiner oder grösser als die Hälfte von Markermolekül **77** ausgefallen wäre.

Wird hingegen Thiol **75** immobilisiert, so ist die Konzentration an abgespaltenem Nitrophenolat, verglichen mit dem Disulfid **77**, grösser. Wahrscheinlich ist die Oberflächenordnung und die Beladung grösser, da sich das Thiol **75**, unabhängig von der schon vorherrschenden Oberflächenbedeckung, an die Goldoberfläche annähern kann und eine stehende Anordnung mit einem Winkel von 30° zur Gold-Oberflächennormalen einnimmt. Dagegen muss sich das Disulfid **77** zuerst parallel zur Goldoberfläche anordnen, um eine Wechselwirkung zwischen den Schwefel- und den Goldatomen aufzubauen. Nach Bruch der Disulfid-Bindung und der Bildung der Gold-Schwefel-Bindung müssen sich die Alkanketten neu ausrichten. Sobald eine gewisse Menge Disulfid **77** adsorbiert ist, haben die nicht-adsorbierten Disulfide aufgrund sterischer Gründe Probleme, eine Wechselwirkung mit der Goldoberfläche aufzubauen. Aus diesem Grund fällt die Beladung der Goldoberfläche mit den Disulfiden **76** und **77**, verglichen mit dem Thiol **75**, geringer aus.

4.6 Untersuchung der Recyclierbarkeit des Systems

Nach der Abspaltung des aktivierten Esters **77** wurden die Goldpartikel zuerst mit einer Salzsäure-Lösung, Wasser und Dichlormethan gewaschen, um die Carbonsäure zu protonieren. Anschliessend wurden die Goldpartikel mit Oxalylchlorid in Dichlormethan versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Die Goldpartikel wurden erneut mit Dichlormethan gewaschen, mit Nitrophenol und Pyridin in Dichlormethan versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Anschliessend wurden die Goldpartikel filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und am HV getrocknet. Für die erneute Abspaltungsreaktion wurden 100 mg Goldpartikel in einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch (1:1, 10 mL) eingesetzt, wobei die gelbe Lösung nach der Reaktion eine Absorption von 0.45 bei 405 nm aufwies.

$$c = \frac{A(405 \text{ nm})}{\epsilon} = \frac{0.45 \times 0.01}{24'651} = 1.83 \times 10^{-7} \text{ mol Nitrophenolat/100 mg Goldpartikel}$$

Die Differenz von der ersten zur zweiten Abspaltung beträgt 2% und liegt damit im Rahmen der Messgenauigkeit (Abb. 4.5). Demnach können also nach der Abspaltung der Nitrophenol-Gruppe die endständigen Carbonsäuren erneut mit Nitrophenol zum gewünschten Ester umgesetzt werden. Dies bestätigt im Einklang mit der Literatur, dass Reaktionen an modifizierten Goldoberflächen möglich sind und dass die Thiolatmonoschichten unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.^[45,46]

Ferner wurde versucht, ein Gemisch aus Disulfiden (Spacer **21** [8.7 mg, 0.03 mmol] und Markermolekül **76** [15 mg, 0.03 mmol]) für die Immobilisierung vorzulegen. Für die Abspaltungsreaktion wurden 100 mg der mit Molekül **21/76** modifizierten Goldpartikel in einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch (1:1, 10 mL) eingesetzt. Nach der Reaktion wies die hellgelbe Lösung bei 405 nm eine Absorption von 0.14 auf.

$$c = \frac{A(405 \text{ nm})}{\epsilon} = \frac{0.14 \times 0.01}{24'651} = 5.68 \times 10^{-8} \text{ mol Nitrophenolat/100 mg Goldpartikel}$$

4. THIOLAT-BESCHICHTETE GOLDPARTIKEL

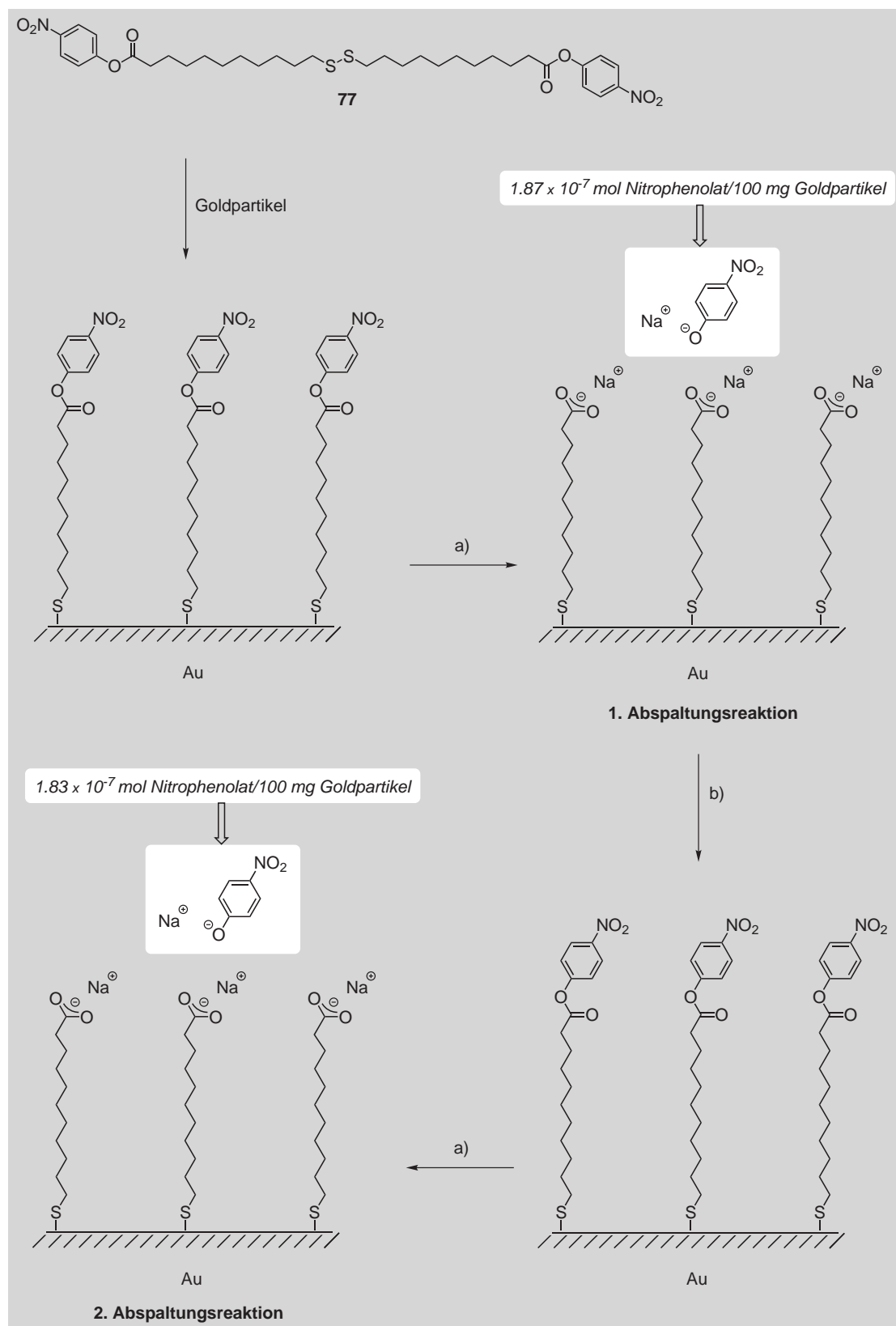


Abb. 4.5: *Recyclierbarkeit des Systems.*

Bedingungen und Reagenzien: a) 1 M NaOH-Lösung/Dioxan=1:1. b) HCl; Oxalylchlorid; p-Nitrophenol, Pyridin.

4.7 Sekundäre Amine als Abspaltungsreagenzien

Ausser Hydroxid-Ionen kommen auch andere Nukleophile als Abspaltungsreagenzien in Frage. So können auch sekundäre Amine wie der Pyrphos-Ligand (**40**) die aktivierten Ester **76** - **77** spalten. Aus diesem Grund erschien es sehr wichtig zu wissen, ob die Abspaltungsreaktion mit Aminen ebenfalls quantitativ abläuft.

Dazu wurde das symmetrische Disulfid **77** mit einem Überschuss an Pyrphos-Ligand (**40**) in DMF versetzt und anschliessend die Konzentration an Nitrophenolat mittels UV/Vis-Messung bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass auch in diesem Fall die Abspaltungsreaktion quantitativ verläuft und somit das Amid **43** erhalten werden konnte (Abb. 4.6).

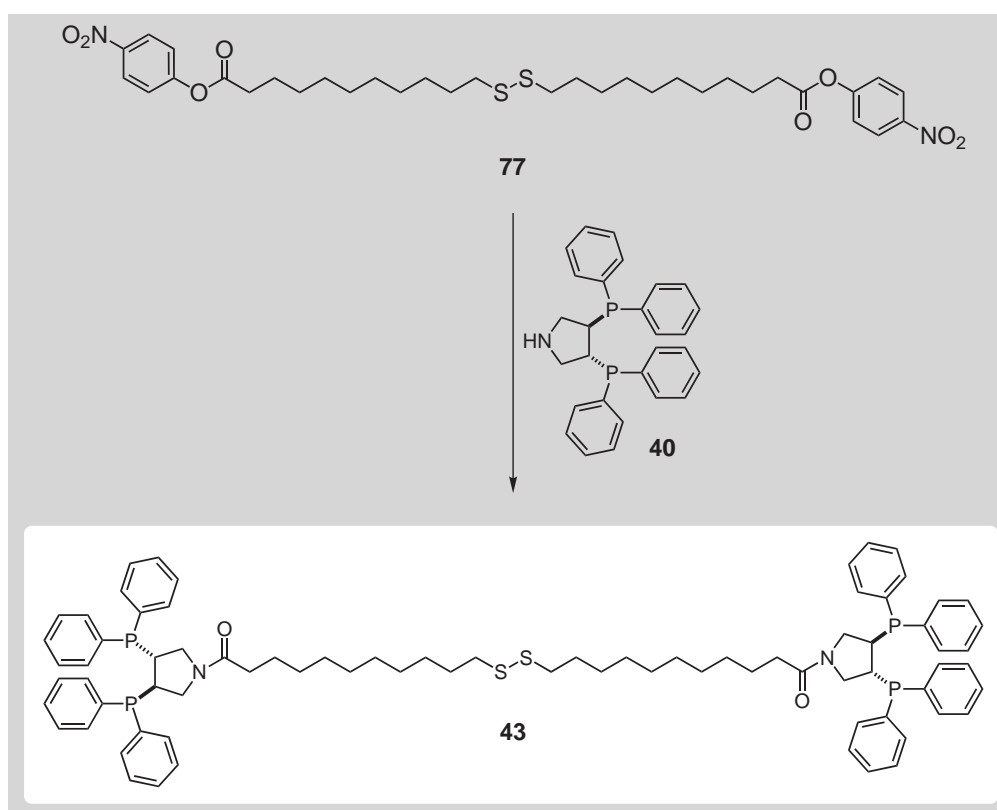


Abb. 4.6: Auch Amine kommen als Abspaltungsreagenzien in Frage.

In einem zweiten Schritt wurde das symmetrische Disulfid **77** zuerst auf Goldpartikeln immobilisiert und anschliessend mit einem Überschuss an Pyrphos (**40**) in DMF versetzt. Die Bestimmung der Konzentration an Nitrophenolat in der Lösung mittels UV/Vis-Messung zeigte, dass sich die erhaltenen Ergebnisse (1.46×10^{-7} mol Nitrophenol/100 mg Goldpartikel) von den vorherigen Resultaten (1.87×10^{-7} mol Nitrophenol/100 mg Goldpartikel) in Tab. 4.1 nicht signifikant unterscheiden. Der grössere sterische Anspruch des Pyrphos-Liganden (**40**), verglichen mit dem Nitrophenol, resultiert in einer etwas geringeren Oberflächenbeladung der Goldpartikel.

Anschliessend wurde versucht, den Pyrphos(**40**)-Rhodium(I)-BAr_F-Komplex oder Alkohole als Nukleophile für die Abspaltungsreaktion einzusetzen, aber in beiden Fällen verfärbte sich die Lösung nicht gelb, sondern blieb auch nach mehreren Stunden farblos. Alkohole sind demnach zu schwache Nukleophile, um den aktivierten Ester **77** zu spalten. Die Triebkraft der Reaktion ist zu klein, da in diesem Fall erneut ein Ester gebildet wird. Im zweiten Fall ist bekannt, dass das komplexierte Rhodium(I) beim Pyrphos-Liganden (**40**) nicht nur die beiden Phosphoratome, sondern partiell auch das Stickstoffatom koordiniert, weshalb das sekundäre Amin nicht mehr in der Lage ist, den aktivierten Ester **77** zu spalten.

4.8 Immobilisierung des Pyrphos-Liganden auf Goldpartikeln und dessen Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung

Ein häufiges Problem bei immobilisierten Katalysatoren ist das sogenannte *leaching*. Um dies zu untersuchen, wurden die mit Disulfid **77**-geschützten Goldpartikel vier Stunden den Hydrierbedingungen von 60 bar H₂ ausgesetzt. Die filtrierte Lösung wurde mit einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch (1:1) versetzt und mittels UV/Vis-Messung analysiert. Das UV/Vis-Spektrum wies bei 405 nm keine Absorption auf, was darauf hindeutet, dass die Gold-Schwefel-Bindung unter den Hydrierbedingungen stabil ist.

In einem zweiten Schritt wurden die symmetrischen Disulfide **43** auf Goldpartikeln immobilisiert. Vor der Komplexierung wurde das [Rh(COD)Cl]₂ in DCM gelöst, mit TlBAr_F (**46**) versetzt und solange gerührt, bis das TlCl vollständig als farbloses unlösliches Salz ausgefallen war. Anschliessend wurde das TlCl abfiltriert, der erhaltene [Rh(COD)]BAr_F-Komplex auf 0 °C gekühlt und zu den modifizierten Goldpartikeln getropft. Die luftstabilen Pyrphos-Rhodium(I) funktionalisierten Goldpartikel **78** wurden anschliessend in der heterogenen katalytischen asymmetrischen Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) eingesetzt (Abb. 1.11).

Für die heterogene Hydrierung wurden 5.40 g modifizierte Goldpartikel **78** (entspricht 1 - 2 mol% immobilisierter Katalysator), 110 mg Substrat **18** sowie 4 mL Dichlormethan bei 60 bar H₂ während 4 h eingesetzt. Wie sich herausstellte, waren die modifizierten Goldpartikel **78** aktiv und konnten mehrmals wiederverwendet werden, wobei die Umsätze nach dem 2. Zyklus drastisch abnahmen, während die Selektivitäten bei jedem durchgeführten Zyklus mit dem homogenen System vergleichbar waren (Abb. 4.7). Eine Desorption der Katalysatoren von der Goldoberfläche konnte ausgeschlossen werden, da nach der Hydrierung in der filtrierten Substrat-Lösung keine ³¹P- oder ¹H-NMR-Signale des Pyrphos-Rhodium-Komplexes

beobachtet werden konnten und, wie bereits zuvor erwähnt, die Hydrierstabilität erfolgreich getestet worden war.

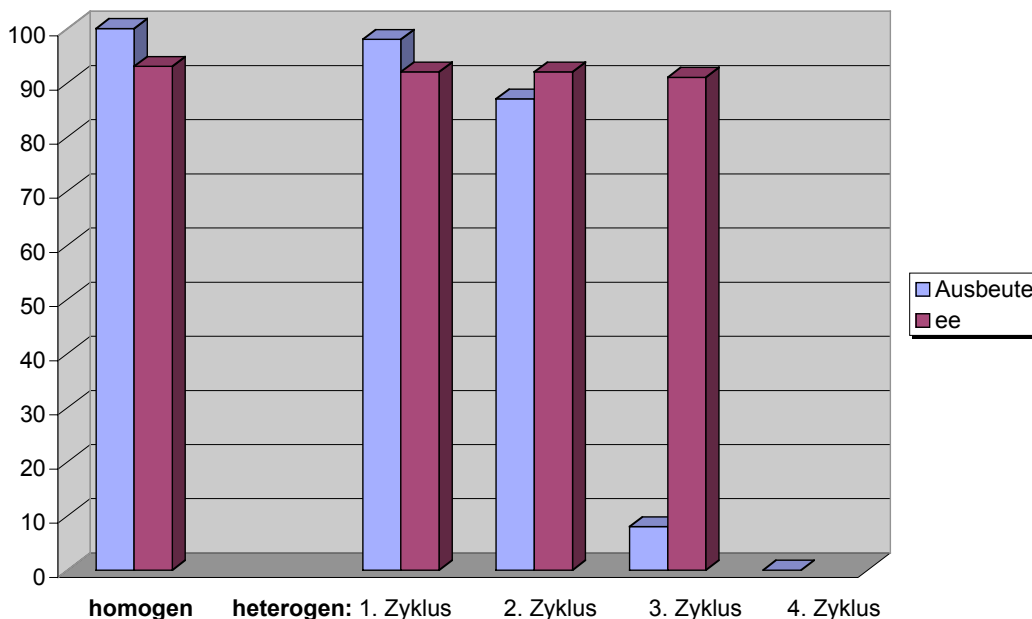


Abb. 4.7: Hydrierergebnisse mit den modifizierten Goldpartikeln **78**.

Im weiteren wurde versucht, gemischte Disulfide (Kap. 2.2 und 2.3) auf der Goldoberfläche zu immobilisieren, um die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Spacern auf der Goldoberfläche und den koordinierten Substraten zu untersuchen (Abb. 1.9 und 2.4). Dies kann einerseits durch Immobilisierung des unsymmetrischen Disulfides **76** auf der Goldoberfläche und anschließende Spaltung des aktivierten Esters mit dem Pyrphos-Ligand (**40**) (Kap. 4.7) oder andererseits durch Adsorption eines Gemisches aus den symmetrischen Disulfiden **21** und **43** erreicht werden, wobei die Problematik der symmetrischen Disulfide bereits besprochen wurde (Kap. 2.2).

Vor der Komplexierung wurde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit TIBA_{rF} (**46**) in Dichlormethan versetzt, das ausgefallene TiCl_4 abfiltriert, der erhaltene $[\text{Rh}(\text{COD})]\text{BA}_{\text{rF}}$ -Komplex auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und zu den modifizierten Goldpartikeln getropft. Die so erhaltenen luftstabilen Pyrphos-Rhodium(I) funktionalisierten Goldpartikel **79** wurden anschliessend in der heterogenen katalytischen asymmetrischen Hydrierung von (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) eingesetzt.

Für die heterogene Hydrierung wurden 9.90 g modifizierte Goldpartikel **79** (entspricht 1 - 2 mol% immobilisierter Katalysator), 110 mg Substrat **18** sowie 8 mL Dichlormethan bei 60 bar H_2 während 4 h eingesetzt. Nach der Reaktion wurden die Goldpartikel abfiltriert und das hydrierte Substrat in 3% Ausbeute und 92% ee erhalten. Die Goldpartikel **79** wurden in drei weiteren Zyklen eingesetzt, zeigten aber immer den gleichen niedrigen Umsatz.

4.9 Ausblick

Für eine homogene Hydrierung unter Standard-Bedingungen (0.5 mmol Substrat) werden typischerweise 5 μmol des Katalysators (1 mol%) in 2 mL Lösungsmittel benötigt, was beim Pyrophos-Rhodium(I)-Komplex (**47**) rund 8.1 mg entspricht. Werden die modifizierten Goldpartikel **78** mit einem ähnlichen Ansatz wie im homogenen Fall eingesetzt, also 1 - 2 mol% adsorbierter Katalysator auf der Goldoberfläche, so sind 5.4 g modifizierte Goldpartikel nötig, wobei sich auf der Goldoberfläche keine Spacer (z.B. *n*-Octanthiol), sondern nur Katalysatoren befinden.

Die grundlegende Idee der vorliegenden Arbeit besteht darin herauszufinden, in wieweit die adsorbierten *Spacer* auf der Goldoberfläche eine Wechselwirkung mit den koordinierten *Substraten* aufbauen und dadurch die Reaktion beeinflussen können. Aus diesem Grund müssen auch *Spacer* auf den Goldpartikeln adsorbiert sein, um die gewünschte Wechselwirkung zu ermöglichen. Wird von einem Verhältnis von *Spacer* (zum Beispiel *n*-Octanthiol) zu *Katalysator* von 3:1 ausgegangen, so sind für eine erfolgreiche Hydrierung rund 20 g modifizierte Goldpartikel notwendig.

Praktisch gesehen ist es unmöglich, rund 20 g modifizierte Goldpartikel in 2 mL Lösungsmittel in einem Borosilikat-Glasbecher für die Hydrierung zu suspendieren, ganz abgesehen davon wären die anfallenden Kosten viel zu hoch.

Das Problem kann umgangen werden, indem entweder mehr Lösungsmittel oder weniger modifizierte Goldpartikel für die asymmetrische Hydrierung eingesetzt werden. Im ersten Fall wird durch die Verdünnung die Substrat-Konzentration, im zweiten Fall die Katalysatormenge erniedrigt, was sich insgesamt negativ auf die Reaktionszeit und Gesamtausbeute auswirkt (Kap. 4.8).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Goldpartikel-Durchmesser zu verkleinern, was in einer grösseren Oberfläche pro Volumen resultiert. Goldkolloide bieten sich dafür geradezu an, denn sie lassen sich in nahezu beliebiger Grösse herstellen. Für eine heterogene Hydrierung im gleichen Massstab wie oben beschrieben wären somit nur noch rund 66 mg modifizierte Goldkolloide mit einem Durchmesser von 2 - 3 nm notwendig, wobei sich auf der Goldoberfläche *Spacer* (*n*-Octanthiol) und *Katalysatoren* im Verhältnis von 4.4:1 befinden.

4.10 Literatur

- [1] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- [2] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825.
- [3] H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1993**, *9*, 1766.
- [4] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9022.
- [5] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- [6] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [7] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [8] E. B. Troughton, C. D. Bain, D. L. Allara, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1988**, *4*, 365.
- [9] E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 357.
- [10] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir* **1993**, *9*, 2974.
- [11] M. A. Bryant, S. L. Joa, J. E. Pemberton, *Langmuir* **1992**, *9*, 753.
- [12] W. Hill, B. Wehling, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9451.
- [13] T. T.-T. Li, H. Y. Liu, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1233.
- [14] J. M. Cooper, K. R. Greenough, C. J. McNeil, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 267.
- [15] K. Uvdal, P. Bodö, B. Liedberg, *J. Colloid Interf. Sci.* **1992**, *149*, 162.
- [16] A. Ihs, K. Uvdal, B. Liedberg, *Langmuir* **1993**, *9*, 733.
- [17] T. Arndt, H. Schupp, W. Schepp, *Thin Solid Films* **1989**, *178*, 319.
- [18] J. A. Mielczarski, R. H. Yoon, *Langmuir* **1991**, *7*, 101.
- [19] T. R. G. Edwards, V. J. Cunnane, R. Parsons, D. Gani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1041.
- [20] M. Mayor, C. Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1228.
- [21] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6014.

- [22] A. J. Arduengo, J. R. Moran, J. Rodriguez-Paradu, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6153.
- [23] G. Xue, X.-Y. Huang, J. Dong, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 139.
- [24] S. Bharathi, V. Yegnaraman, G. P. Rao, *Langmuir* **1993**, *9*, 1614.
- [25] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
- [26] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358.
- [27] C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 723.
- [28] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733.
- [29] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558.
- [30] Y. Li, J. Huang, R. T. M. Jr., J. C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2428.
- [31] C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 335.
- [32] M. A. Bryant, J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3630.
- [33] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Ann. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
- [34] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528.
- [35] M. Mayor, H. B. Weber, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2.
- [36] D. V. Leff, C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036.
- [37] P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447.
- [38] N. C. III., P. Eisenberger, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 11031.
- [39] M. J. Tarlov, J. G. Newman, *Langmuir* **1992**, *8*, 1398.
- [40] R. L. Garrell, J. E. Chadwick, D. L. Severance, N. A. McDonald, D. C. Myles, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11563.
- [41] J. Huang, J. C. Hemminger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3342.
- [42] E. Delamarche, B. Michel, H. Kang, C. Gerber, *Langmuir* **1994**, *10*, 4103.
- [43] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719.
- [44] E. Delamarche, B. Michel, *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 54.

- [45] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845.
- [46] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.
- [47] B. S. Hartley, B. A. Kilby, *Biochem. J.* **1954**, *56*, 288.
- [48] M. L. Bender, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2391.
- [49] M. L. Bender, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2550.
- [50] B. Zerner, R. P. M. Bond, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3674.
- [51] W. W. Cleland, *Biochemistry* **1990**, *29*, 3194.
- [52] R. M. Epand, I. B. Wilson, *J. Biol. Chem.* **1963**, *238*, 1718.
- [53] B. R. Anderson, E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Biol. Chem.* **1961**, *236*, 455.

5

THIOLAT-BESCHICHTETE GOLDKOLLOIDE

Ich weiss keinen Zweig der heutigen Naturwissenschaften, der derartig viele und verschiedenartige Interessenkreise berührt, wie die Kolloidchemie. Gewiss, auch Atomtheorie und Radioaktivität interessieren heute jeden intellektuell wachen Menschen. Aber dies sind geistige Delikatessen verglichen mit der Kolloidchemie, die für viele theoretische und praktische Gebiete nötig ist heute wie das liebe Brot.

WOLFGANG OSTWALD^[1]

5.1 Einleitung

Seit nunmehr über 150 Jahren beschäftigen sich Chemiker mit dem kolloidalen Zustand der Materie, von OSTWALD als "Welt der vernachlässigten Dimensionen" bezeichnet.^[1] PARACELUS^[2] erwähnte zum ersten Mal die Herstellung von "oleum auri", welches durch Reduktion von Goldsäure mit einem Alkoholextrakt gewonnen und zur Verlängerung der Lebenserwartung und Heilung von Seuchen verwendet wurde.^[3]

[...] Von dem separiren der elementen auß den metallen ist ein proceß, zu dem du dich mit guttem werckzeug versehen solt, uund mit geflissener arbeyt, und mit wolerfahrner kunst der handübung und wercken. – Am ersten so mach ein aquafort also [...]

Nach dieser beschehung, rec. den metallen gelaminiret, und solvir ihn do zu wasser: so das beschehen ist, so separir es darvon in balneo maris, wieder darüber zuschütten, also lang biß da am boden ein oel erfunden wirdt: vom gold fast braun [...]

So nuhn also die metallen zu öl in ein liquidam substantiam gereducirt seind, [...]

Warumb sollt uns das nicht frewen, das quinta essentia auri den gantzen aussetzigen umbwendt, uund außwescht, wie ein gedärm in der metzig, unnd ihm abzeucht sein hault, gibt ihm ein newe, und ihm auffthut organa vocis? Reumbt ihm all sein complexion, als ob er auß seiner ersten mutter schlüff? [...]^[3]

PARACELUS^[2]

Eine noch nicht so ausgereifte Form des kolloidalen Goldes^[4] wurde um das Jahr 1857 vom bekannten englischen Chemiker und Physiker FARADAY^[5] bereitet. Im späten 18. Jahrhundert wurde kolloidales Gold weithin als Basis eines Mittels gegen Alkoholsucht in den USA verwendet.

Der Begriff "Kolloid" (von griechisch κολλᾶ = Leim) wurde 1861 von GRAHAM vorgeschlagen, und zwar in der, wie wir heute wissen, irrigen Annahme, dass bestimmte Eigenschaften der Materie auf der Amorphität oder Leimartigkeit dieser Stoffe im Gegensatz zur Kristallinität anderer Materialien beruhen.^[6] Dieser postulierte die Grösse derartiger Partikel auf einen Bereich zwischen einem Nanometer und einem Mikrometer. Dieser Grössenbereich wird auch heute noch häufig zur Definition von Kolloiden herangezogen.^[7,8]

Die klassische Naturwissenschaft beschäftigt sich vorzugsweise mit relativ kleinen Molekülen mit Molmassen bis 10'000 g/mol. Die technisch so bedeutsame Polymer-Chemie hat diese Grenze um rund drei Grössenordnungen zu grösseren Molekülen hin verschoben. Auf der anderen Seite gibt es die Festkörperchemie, die sich mit den Eigenschaften der kondensierten Materie beschäftigt. Hier reduziert sich die Dimension der feinsten Strukturen und Pulver mittlerweile auf ca. 500 nm.

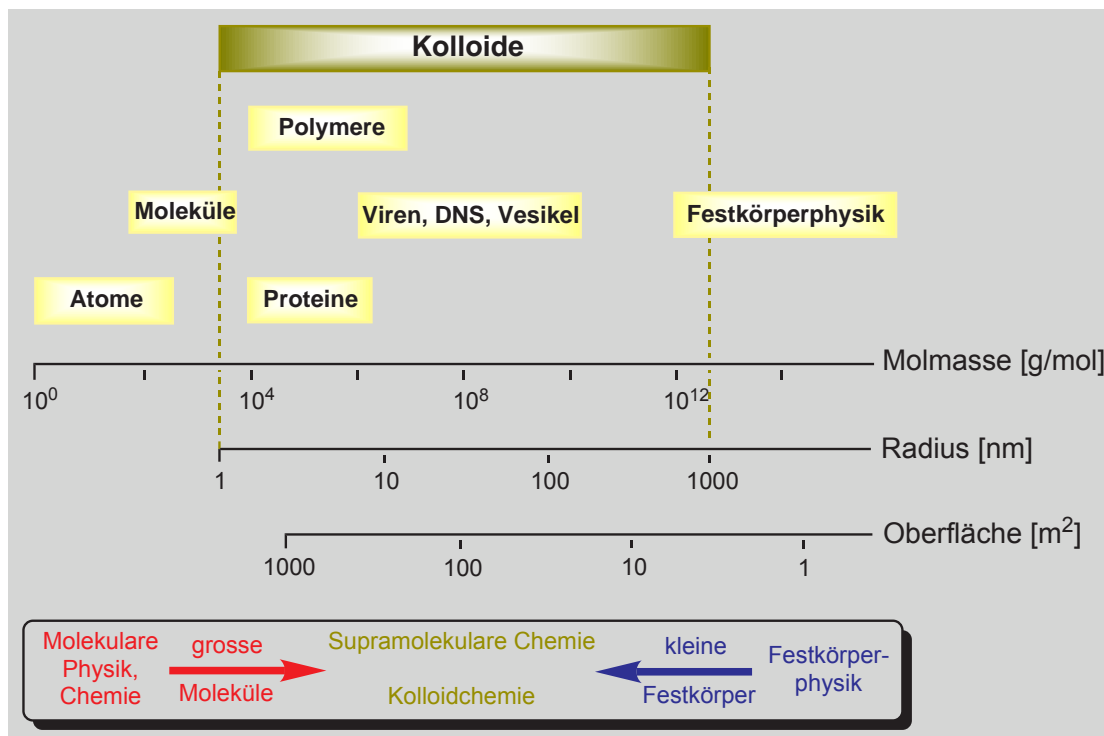


Abb. 5.1: Grössenskala der Kolloide.

Dazwischen liegen die Kolloidsysteme. Abbildung 5.1 veranschaulicht diesen Grössenbereich. Die Kolloidwissenschaften beschreiben damit Partikel, die molekulare und Festkörpereigenschaften in sich vereinen. Die Kolloidforschung schliesst also die Lücke zwischen molekularen Effekten und Festkörpereigenschaften: Fast exklusiv stehen ihr sechs Grössenordnungen des Molekulargewichts oder zwei Dekaden der räumlichen Ausdehnung mit allen damit verbundenen neuen Effekten zur Verfügung. Die besonderen Eigenschaften und Nutzungsmöglichkeiten von Kolloiden beruhen auf ihrer Mittelstellung zwischen sehr grossen Molekülen und sehr kleinen Festkörpern. Verknüpft mit der geringen Grösse der Partikel ist zum Beispiel eine enorme spezifische Oberfläche: Sie erreicht pro Gramm leicht die Fläche eines Fussballfeldes. Kolloide sind also keine Substanzklasse; es geht vielmehr um einen Zustand der Materie, ähnlich wie die Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig. Das Besondere ist, dass sich wesentliche Stoffeigenschaften bei kolloidalen Dimensionen stark verändern.

Die Variation von n , der Anzahl an Atomen, aus denen das Kolloid aufgebaut ist, hat grosse Auswirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften des Partikels.

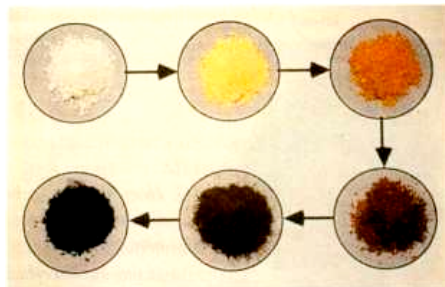


Abb. 5.2: Die Farbe des Cd_3P_2 ist abhängig von der Partikelgrösse.

Abbildung 5.2 zeigt dafür ein Beispiel: Das (makroskopisch) schwarze Material Cadmiumphosphid Cd_3P_2 kann alle Farben bis hin zu weiss annehmen, wenn die Partikelgrösse verringert wird. Auf diese Weise lassen sich spektroskopische Eigenschaften anhand der Teilchengrösse exakt einstellen.

Auch Goldkolloide können je nach Partikelgrösse unterschiedliche Farben annehmen.^[9] Ausgehend von Goldsäure wird das gewünschte Produkt durch eine Reduktion hergestellt. Je nach gewähltem Reduktionsmittel erhält man verschieden grosse Kolloide (Abb. 5.3).

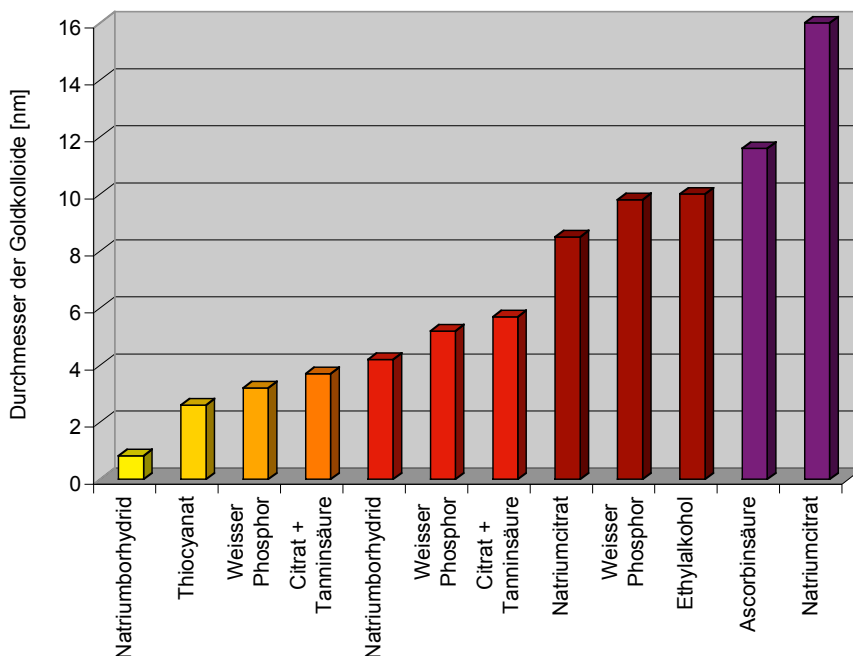


Abb. 5.3: Farbe der Thiolat-geschützten Goldkolloide in Abhängigkeit der Grösse und des Reduktionsmittels.

Die moderne Kolloidforschung trägt nicht nur erheblich zum Verständnis von Vorgängen in der Natur bei; sie besitzt auch vielfältige technische Anwendungen. Eine grosse Zahl von Produkten nutzt bereits heute kolloidale Eigenschaften. Das Spektrum der Anwendungen reicht von Waschmitteln über Lacke, Farben und High-tech-Tinten bis hin zu modernen Pharmazeutika. Anorganische Zuschlagstoffe, organische Pigmente, Polymere – in allen Bereichen der modernen Chemie kommen kolloidale Systeme zum Einsatz und bringen ständig neue Produkte mit verbesserten und häufig genau einstellbaren Eigenschaften hervor. Der Grössenquantisierungseffekt und die sich daraus ergebenden Änderungen der photokatalytischen, photochemischen und nicht linear-optischen Eigenschaften eröffnen zusätzlich eine Vielzahl interessanter Anwendungen.

Kolloide kommen im Körper auch natürlich vor. Die Stoffwechselprozesse aller lebenden Organismen (Menschen, Tiere, Pflanzen und auch Mikroorganismen) laufen auf der Grundlage kolloidaler Lösungen ab. Wichtige Beispiele für kolloidale Flüssigkeiten in der Natur sind Blut, Lympheflüssigkeit und Pflanzensäfte. Störungen der kolloidalen Zustände des Blutes und der Lympheflüssigkeit führen zu Stoffwechselstörungen.

In der Biologie hat kolloidales Gold vor allem eine Anwendung als Label gefunden. Verschiedene Zellprozesse konnten so erfolgreich nachgewiesen werden. FAULK und TAYLOR gelang es, mithilfe von kolloidalem Gold spezifische Oberflächenantigene nachzuweisen, indem sie die Antikörper an der Goldoberfläche immobilisierten. Diese markierten Antikörper konnten mit TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden.^[10]

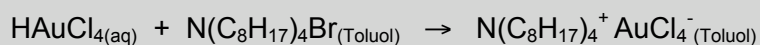
Goldkolloide

Obwohl man Goldkolloide schon seit dem 18. Jahrhundert kennt, existierte sehr lange kein Syntheseweg, um von der Form und Grösse her gleichmässige Partikel herzustellen. FRENS und seine Mitarbeiter publizierten 1973 zum ersten Mal die Herstellung von uniformen Kolloiden durch Reduktion von Goldsäure mit Citrat.^[11] Die Reduktion fand in einem wässrigen Medium statt und die Oberfläche der so erhaltenen negativ geladenen Nanopartikel war durch adsorbierte Citrat-Anionen geschützt. Die negative Ladung konnte durch die Migration der Kolloide in einem elektrischen Feld an die positiv geladene Elektrode nachgewiesen werden. Da die Citrat-Anionen nur auf der Goldoberfläche adsorbiert und nicht gebunden sind, kann man die negativ geladene Schutzhülle durch andere geladene Moleküle austauschen. Um positiv geladene Kolloide zu erhalten, wird die Kolloid-Lösung zuerst mit einer Ionenaustauschersäule behandelt. Anschliessend gibt man zur Lösung *N*-Hexyl-

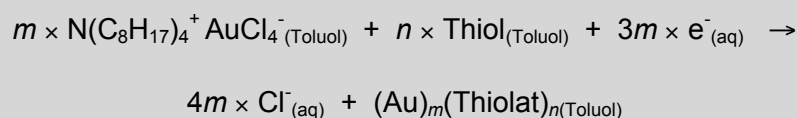
pyridiniumpolyethylenbromid. Das positiv geladene Polymer adsorbiert an der Kolloid-Oberfläche und die schwach gebundenen Bromid-Anionen neutralisieren die Gesamtladung der Nanopartikel.^[12]

Erst BRUST und seine Mitarbeiter publizierten im Jahre 1994 die Synthese *n*-Alkanthiolat-stabilsierter Goldkolloide.^[13,14] Goldsalze können in Toluol in Gegenwart von langkettigen Thiolmolekülen reduziert werden und geben ein Material, das nahezu ideal die Welt der molekularen Chemie mit der makroskopischen Welt ausgedehnter Festkörper verbindet und damit ein spannendes Kapitel in der Chemie der Nanomaterialien eröffnet. Thiolat-beschichtete Goldkolloide mit Durchmessern zwischen 2 und 10 nm weisen ein typisch molekulares Verhalten auf, so dass sie gelöst, ausgefällt, wieder gelöst, sublimiert, kristallisiert etc. werden können. Damit sind Standard-Charakterisierungstechniken wie Flüssigkeits-NMR anwendbar, die gewöhnlich für Untersuchungen von Festkörpern nicht zur Verfügung stehen. Daneben weisen solche Kolloide eine ausgedehnte Festkörperoberfläche auf, die der (111)-Goldoberfläche nicht unähnlich ist.

Die Synthese beruht auf einer Zweiphasen-Reduktion (Wasser und Toluol) von Goldsäure mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel. In einem ersten Schritt wurde die Goldsäure mittels Transferreagens in die organische Phase gebracht:



Im zweiten Schritt wurde die organische Lösung mit einem *n*-Alkanthiol versetzt und das Reduktionsmittel, gelöst in Wasser, dazugegeben:



Die so erhaltenen Thiolat-stabilisierten Goldkolloide wurden aus Ethanol kristallisiert und konnten erneut in Toluol und Dichlormethan vollständig und ohne jede sichtbare Agglomeration gelöst werden. Anhand einer TEM-Analyse wiesen die Nanopartikel einen Durchmesser von 1 - 3 nm auf. Das Zweiphasengemisch zur Herstellung der Goldkolloide ist nicht neu und wurde bereits 1857 von FARADAY verwendet, bis anhin wurde aber die erzeugte Oberfläche der Goldkolloide nicht geschützt, was dazu führte, dass die kolloidale Lösung nicht ohne Agglomeration eingengt werden konnte. Die hergestellten Kolloide waren über mehrere Wochen stabil. Sie verhielten sich wie eine niedermolekulare chemische Substanz und konnten aus Ethanol gefällt und chromatographiert (*Sepharose 6B/Toluol*) werden. Im weiteren konnten mit

funktionalisierten Kolloiden Oberflächenreaktionen durchgeführt werden. Ausserdem konnten sie mit Standard-Techniken analysiert werden (^1H - und ^{13}C -NMR, UV, IR, Elementaranalyse, *etc.*). Die gewünschte Grösse der hergestellten Goldkolloide kann einerseits über das Au/Thiol-Verhältnis oder andererseits über das verwendete Reduktionsmittel kontrolliert werden.

Im ersten Fall konnten unter Verwendung von NaBH_4 als Reduktionsmittel Goldkolloide mit einem Durchmesser von 1.5 - 20 nm hergestellt werden, wobei sich der kleinste Durchmesser mit einem Au/Thiol-Verhältnis von 2:1 und der grösste Durchmesser mit einem Au/Thiol-Verhältnis von 6:1 ergab (Abb. 5.4).

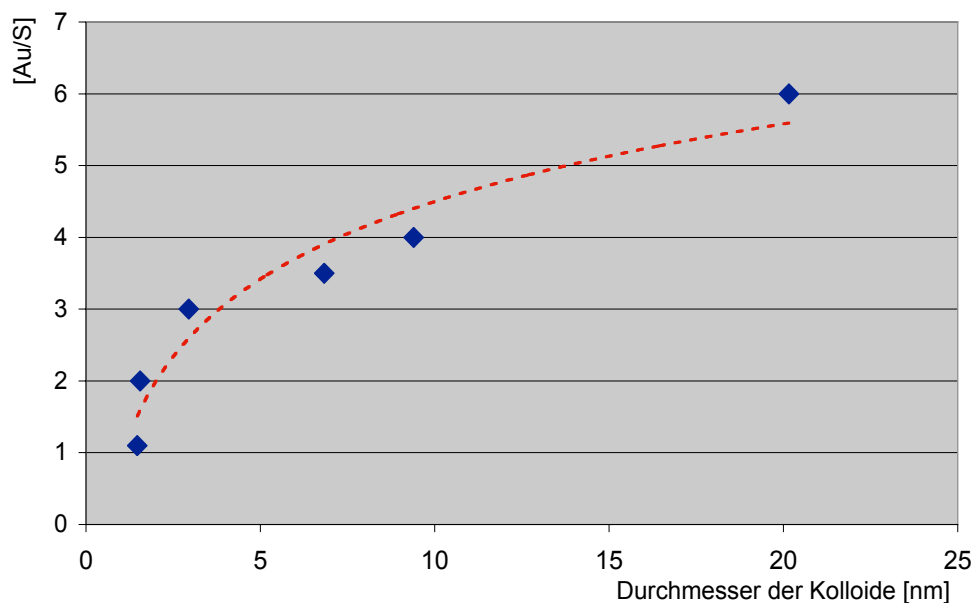


Abb. 5.4: Einfluss des Gold/Thiol-Verhältnisses auf den Durchmesser der hergestellten Kolloide.

Bis heute wurden unzählige verschiedene Reduktionsmittel zur Herstellung von *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloiden verwendet. Während der Reduktion laufen zwei Prozesse simultan ab; einerseits die Reduktion des Au^{III} zu Au^0 und die Bildung von sehr kleinen neuen Goldkernen und andererseits der Wachstum der bereits vorhandenen Goldkerne und anschliessende Schützung der Oberfläche durch *n*-Alkanthiolate. Wird ein starkes Reduktionsmittel (wie zum Beispiel NaBH_4) eingesetzt, so ist der erste Prozess bevorzugt und dementsprechend werden kleine Goldkolloide erhalten. Verwendet man hingegen ein mildes Reduktionsmittel (wie zum Beispiel Natriumcitrat), so verlaufen beide Prozesse ähnlich schnell und es entstehen grössere Kolloide. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Reduktionsmittel ist in Abb. 5.3 dargestellt.^[9]

Durch die spezifische physikalische Eigenschaft als inerte Träger wurden die Kolloide auch im Gebiet der Sensor-Technik,^[15-20] Optoelektronik,^[21] Katalyse^[22] und Nanoelektronik angewendet.

Der chemische Nutzen von kolloidalem Gold ist noch ein relativ unerforschtes und junges Wissenschaftsgebiet. Bis heute sind zwei Publikationen erschienen, welche die Goldkolloide als Träger für Katalysatoren benutzten, um bekannte homogene Katalysatoren durch Immobilisierung in heterogene Systeme zu überführen. Die Möglichkeit der Polyfunktionalisierung^[23] macht aus den Kolloiden eine potentielle Plattform für verschiedenste Katalysatoren, die je nach Bedingungen an unterschiedlichen katalytischen Prozessen teilnehmen können.

MRKSICH und seine Mitarbeiter immobilisierten einen modifizierten SHARPLESS-Liganden^[24,25] auf *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloiden (Abb. 5.5).^[26] Die funktionalisierten Goldkolloide wurden in der asymmetrischen Dihydroxilierung von β -Methyl-Styrol eingesetzt und führten zu leicht schlechteren Resultaten in Ausbeute und Enantioselektivität verglichen mit dem homogenen System. Die Resultate waren aber mit dem heterogenen System, wo der Ligand an einem Polymer gebunden ist, vergleichbar.^[27-30]

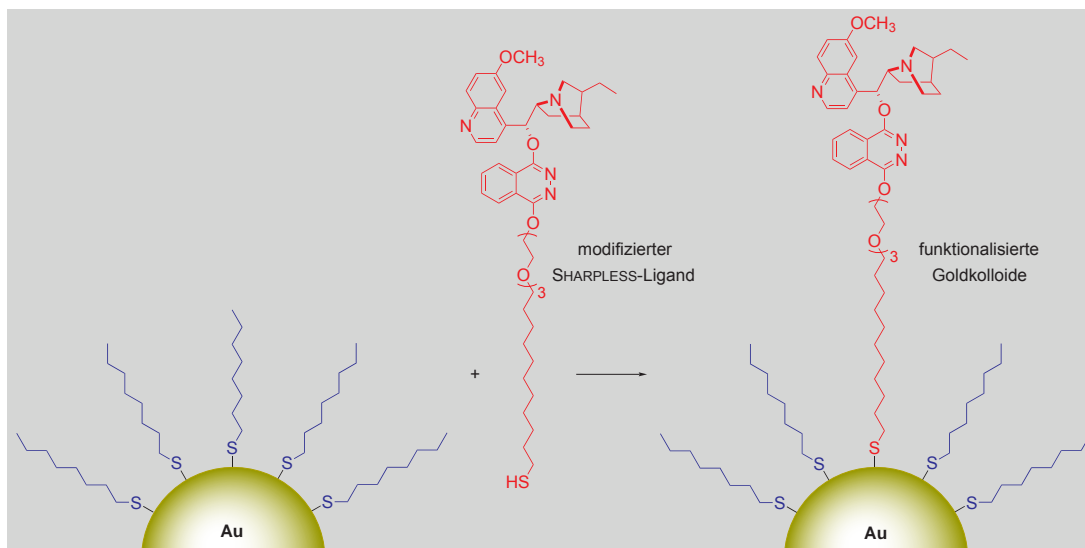


Abb. 5.5: Immobilisierter SHARPLESS-Ligand auf Goldnanopartikeln.

Ausgehend davon, dass Thiolat-funktionalisierte Goldkolloide sich wie Moleküle verhalten (sie sind flüchtig, löslich, chromatographierbar, etc.) und gleichzeitig eine Oberfläche aufweisen, die der (111)-Oberfläche von massivem Gold ähnlich ist, haben TREMEL und seine Mitarbeiter ein Thiol verwendet, um einen Ruthenium-katalysator zur ringöffnenden Metathesepolymerisation auf Goldkolloidoberflächen aufzubauen.^[31] Das kolloidgebundene Rutheniumsystem katalysiert die ringöffnende Polymerisation von Norbornen zu Polynorbornen in Dichlormethan. Gleichzeitig ist es in Aceton gut löslich und kann dadurch leicht wieder zurückgewonnen werden. Ein weiterer interessanter Aspekt des Katalysatorsystems besteht in der weit höheren Umsatzfrequenz des gebundenen Katalysators (TOF $\sim 16'000 \text{ h}^{-1}$) im Vergleich zu der des nichtgebundenen molekularen Katalysators (TOF = 3000 h^{-1}).

5.2 Herstellung von Thiolat-beschichteten Goldkolloiden

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, einen möglichen Einfluss zwischen den koordinierten Substraten an den adsorbierten Metallkomplexen und den immobilisierten Spacern zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Spacer benötigt.

MURRAY und seine Mitarbeiter untersuchten eine mögliche Korrelation zwischen der Stabilität von Goldkolloiden (bezüglich Dissoziation der *n*-Alkanthiolate) und der Struktur.^[23] Dabei fanden sie heraus, dass die Stabilität der Kolloide stark von der Kettenlänge und der endständigen Verzweigung abhängt und ein *sec*-Butanthiolat-geschütztes Kolloid ähnliche Eigenschaften wie ein *n*-Hexanthiolat-stabilisiertes Kolloid aufweist. Wie aus Abb. 5.6 ersichtlich ist, wird die Kolloidoberfläche durch das endständige Adamantyl viel besser abgeschirmt und stabilisiert als durch eine Methyl-Gruppe. Deshalb sollten in dieser Arbeit auch 6-Adamantan-1-yl-hexan-1-thiolat-geschützte Goldkolloide hergestellt und untersucht werden (Abb. 5.7).

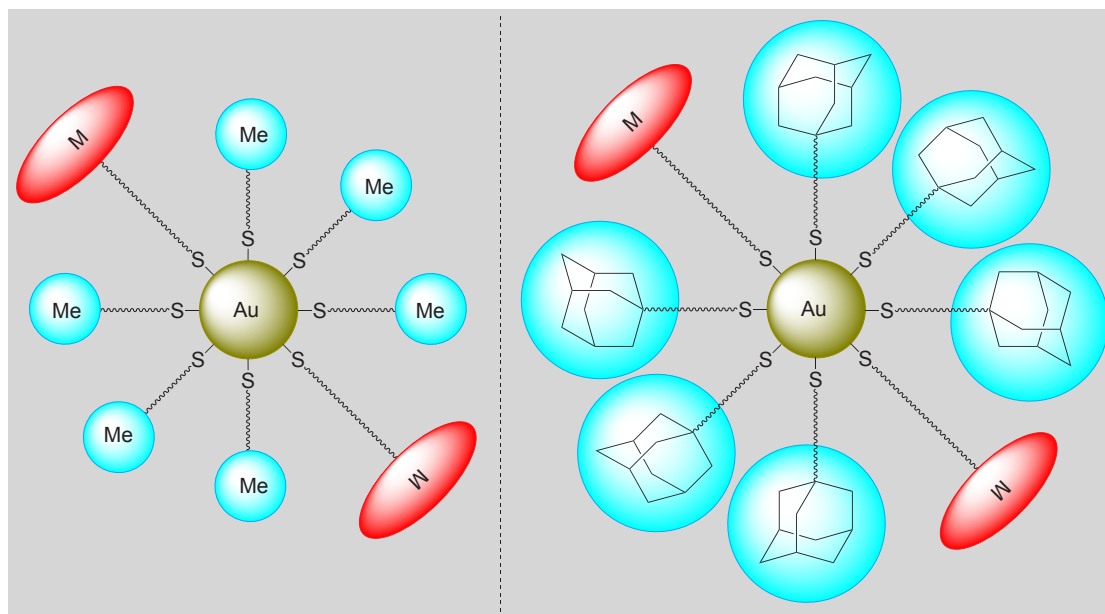


Abb. 5.6: Der sterische Einfluss der Adamantyl-geschützten Goldkolloide.

Ausgehend von 1-Adamantanethanol wurde in einem ersten Schritt das Bromid eingeführt, welches anschliessend mit dem Grignard-Reagens umgesetzt wurde. Die Umsetzung des endständigen Vinyls **81** mit verschiedenen Boranen (Catecholboran und 9-BBN) zum gewünschten primären Alkohol **82** verlief in mässiger Ausbeute. Die Umsetzung zum Bromid **83** und anschliessendem Thioacetat **84** verlief in sehr guten Ausbeuten, wobei sich das Thioacetat **84** auch, ausgehend vom Alken **81**, direkt durch radikalische Addition von Thioessigsäure gewinnen liess. Die Entschützung zum endständigen Thiol **85** verlief ohne grössere Schwierigkeiten in guten Ausbeuten.

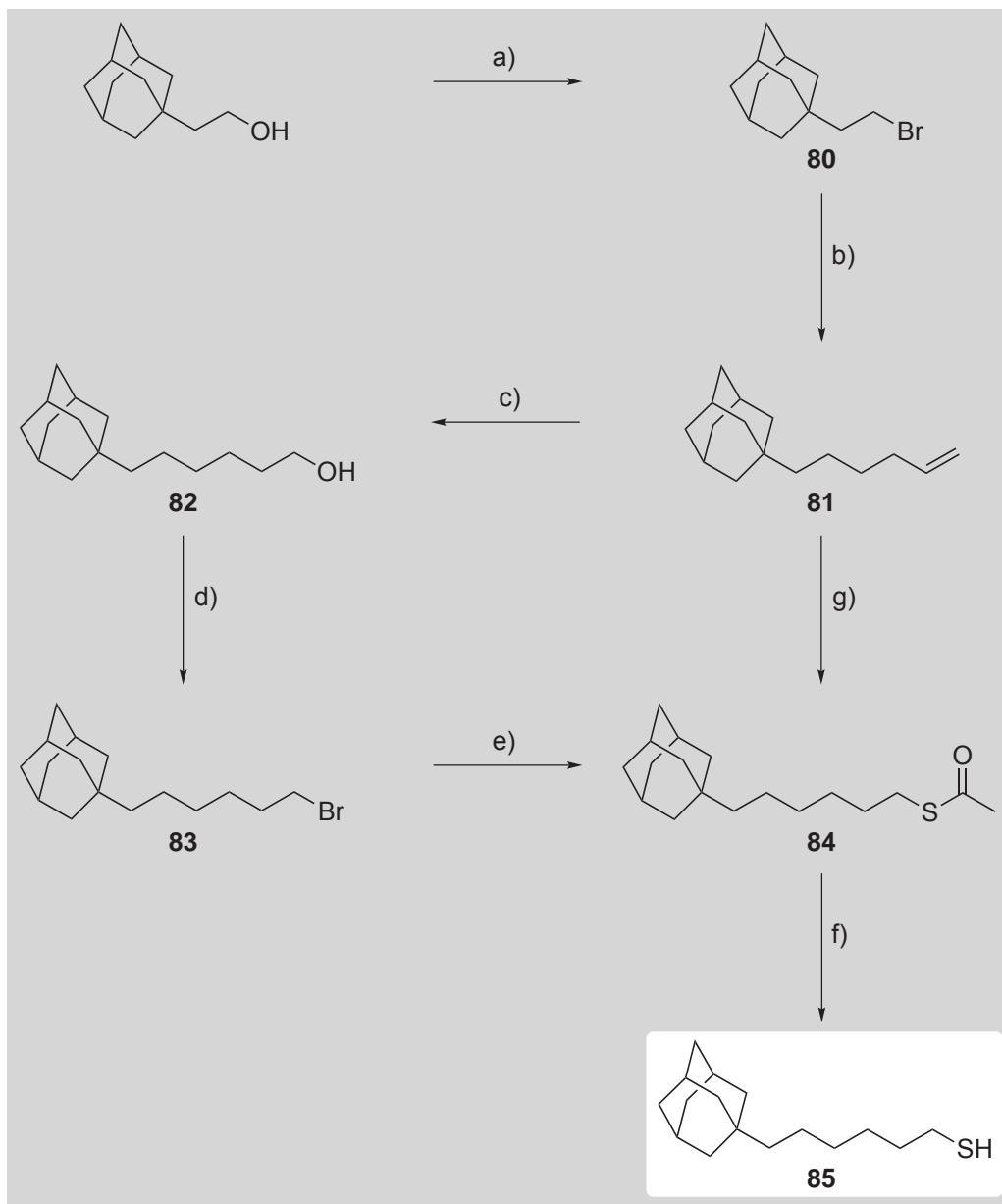


Abb. 5.7: Syntheseweg von 6-Adamantan-1-yl-hexan-1-thiol (**85**).

Bedingungen und Reagenzien: a) NBS, PPh_3 , Benzol, 92%. b) 3-Butenylmagnesiumbromid, Li_2CuCl_4 , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 92%. c) Catecholboran, H_2O_2 , NaOH, 57%. d) NBS, PPh_3 , Benzol, 87%. e) Thioessigsäure, NEt_3 , 98%. f) HCl, MeOH, 86%. g) Thioessigsäure, AIBN, THF, $h\nu$, 82%.

Neben den apolaren sollten auch verschiedene polare Spacer hergestellt werden. 11-Mercapto-1-undecanol war kommerziell erhältlich.

Neben dem endständigen Alkohol sollte auch ein Spacer, welcher ein endständiges Amin beinhaltet, hergestellt werden (Abb. 5.8). Aus einer früheren Synthese (Kap. 3.4.3) konnte die Zwischenstufe **65** verwendet werden, um den gewünschten Spacer **87** herzustellen.

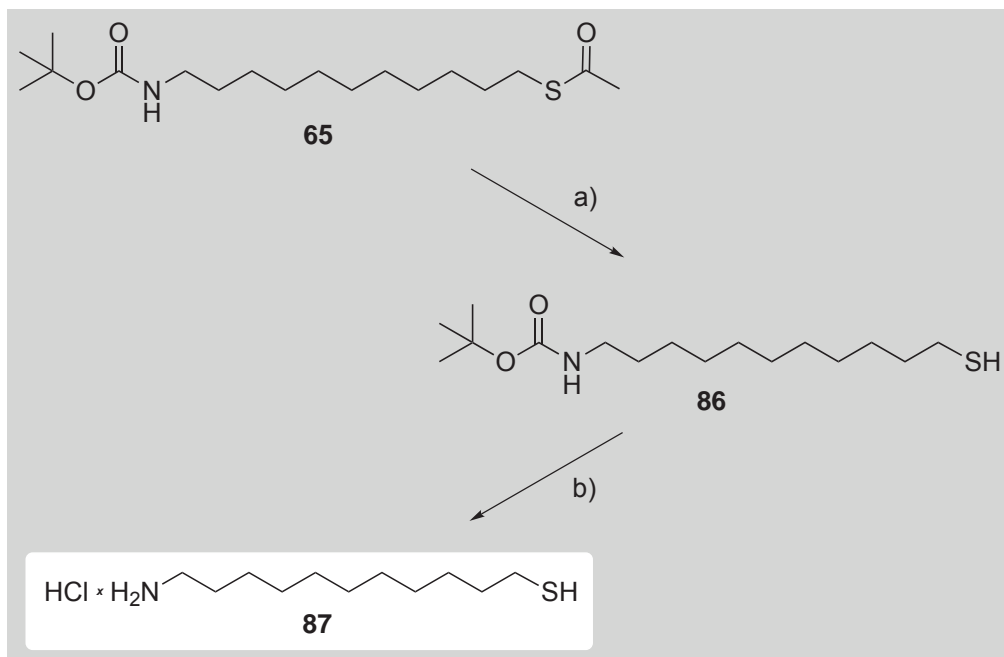


Abb. 5.8: Syntheseweg von 11-Aminoundecan-1-thiol Hydrochlorid (**87**).

Bedingungen und Reagenzien: a) 1 M Hydrazin-Lösung in THF, DCM, 98%. b) 4 M HCl-Lösung in Dioxan, 99%.

In einem ersten Schritt wurde das Acetat-geschützte Thiol **65** mit einer Hydrazin-Lösung gespalten und anschliessend das BOC-geschützte primäre Amin **86** mit einer 4 M HCl-Lösung in Dioxan entschützt. Für den letzten Schritt wurden verschiedene Säuren (Trifluoressigsäure, 1 M HCl-Lösung in Ethylacetat sowie 1 M- und 2 M HCl-Lösung in Diethylether) eingesetzt, es zeigte jedoch nur die 4 M HCl-Lösung in Dioxan nach 4 h Reaktionszeit vollen Umsatz.

Die verwendeten Goldkolloide wurden nach einer modifizierten Vorschrift von BRUST und seinen Mitarbeitern hergestellt,^[13,14] wobei neben der Temperatur die Rührgeschwindigkeit wie auch die Konzentration der Lösung oder die Geschwindigkeit des Zutropfens einen entscheidenden Einfluss auf die Grösse der Goldkolloide ausübte. In der vorliegenden Arbeit wurde während der schnellen Zugabe von NaBH₄ die stark gerührte Lösung auf 0 °C gekühlt. Diese Methode ergab gut reproduzierbare Ergebnisse.

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Thiolat-geschützte Goldkolloide hergestellt (Abb. 5.9).

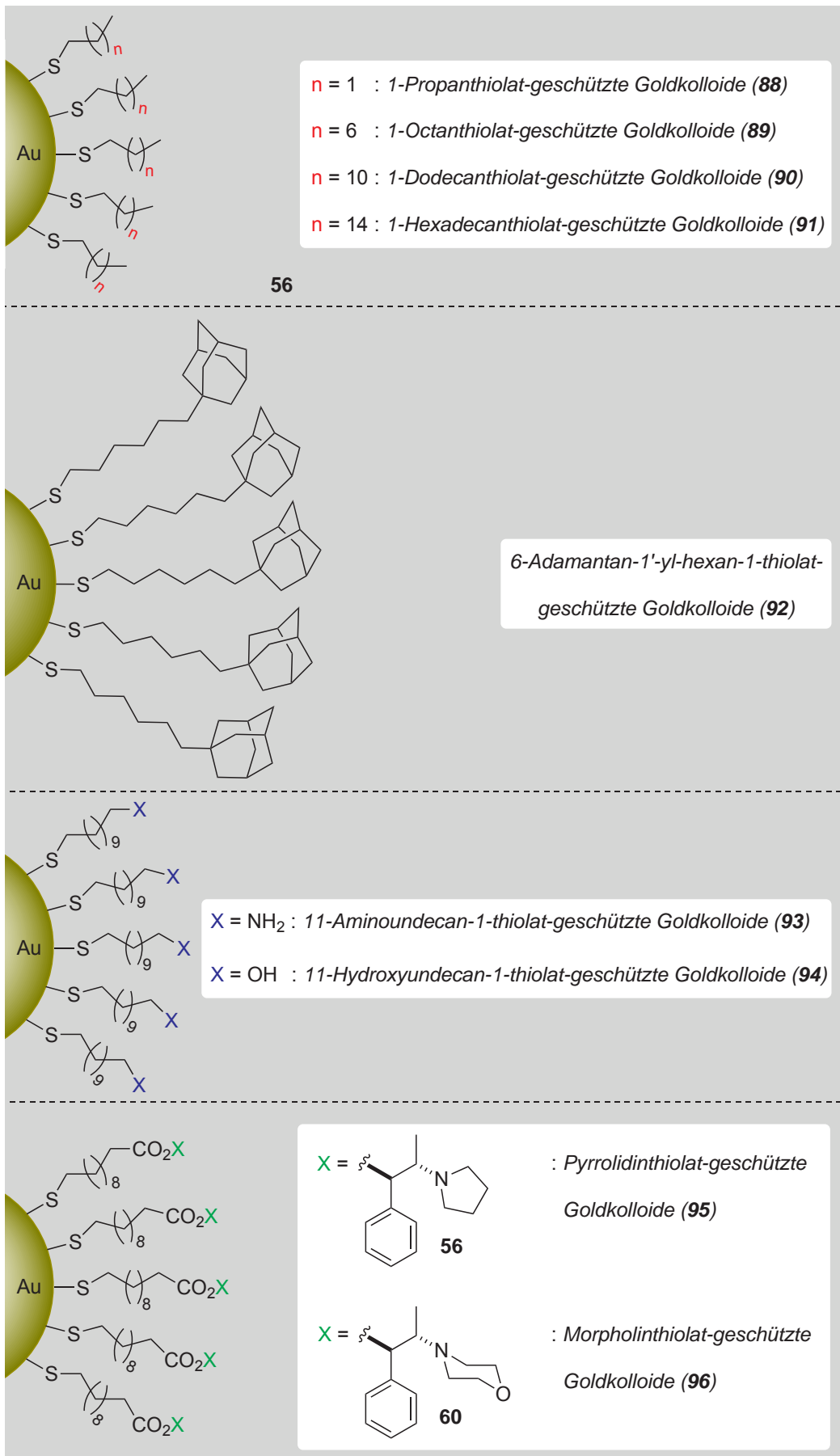


Abb. 5.9: Darstellung der Thiolat-geschützten Goldkolloide.

5.3 Einführung von funktionalisierten Thiolen

MURRAY und seine Mitarbeiter leisteten Pionierarbeit auf dem Gebiet der Funktionalisierung von *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloiden.^[32-35] Die dabei angewendete Austauschreaktion erlaubte es Ihnen, ω -modifizierte Thiole (Cyanid, Bromid, Vinyl, Ferrocenyl) auf der Goldoberfläche zu adsorbieren. Ein Vorteil der Austauschreaktion, im Gegensatz zu anderen Methoden,^[14] besteht darin, dass sich die Grösse der Goldkolloide während der Reaktion nicht ändert, was ansonsten zu einer signifikanten Änderung der Löslichkeit und der Oberflächenkrümmung führen würde. Die Konzentration, der sterische Einfluss der endständigen Gruppe sowie die Kettenlänge der eingesetzten ω -modifizierten Thiolen erwies sich für die Austauschreaktion als relevant: Aus einer niedrigen Konzentration (R'SH/RS-Au = 1:10) an ω -modifizierten Thiolen resultierte ein geringer Austausch (R'S-Au/RS-Au = 1:13) und zeigte keinen Einfluss der verschiedenen eingesetzten ω -Endgruppen. Eine hohe verwendete Konzentration an ω -modifizierten Thiolen (R'SH/RS-Au = 10:1) zeigte eine ω -Endgruppen-Abhängigkeit (R'SH/RS-Au = 1:0.43 - 1:1).

Im weiteren ist die beschriebene Austauschreaktion abhängig vom Durchmesser und der daraus resultierenden Oberflächenkrümmung der Goldkolloide, wobei der Austausch von modifizierten Thiolen an kleineren Goldkolloiden effizienter abläuft. Die durchgeführten Studien zeigten, dass auch kürzerkettige modifizierte Thiole für die Austauschreaktion eingesetzt werden können (HSC₄Ph/C₁₂S-Au = 1:4 \rightarrow Au-SC₄Ph/C₁₂S-Au = 1:7), wohingegen kürzerkettige modifizierte *n*-Alkanthiole mit zusätzlichen sperrigen Endgruppen die Reaktion signifikant hindern (HSC₈Ferrocenyl/C₁₂S-Au = 1:4 \rightarrow Au-SC₈Ferrocenyl/C₁₂S-Au = 1:14). Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden auch Disulfide eingesetzt, die aber keinen Austausch zeigten.

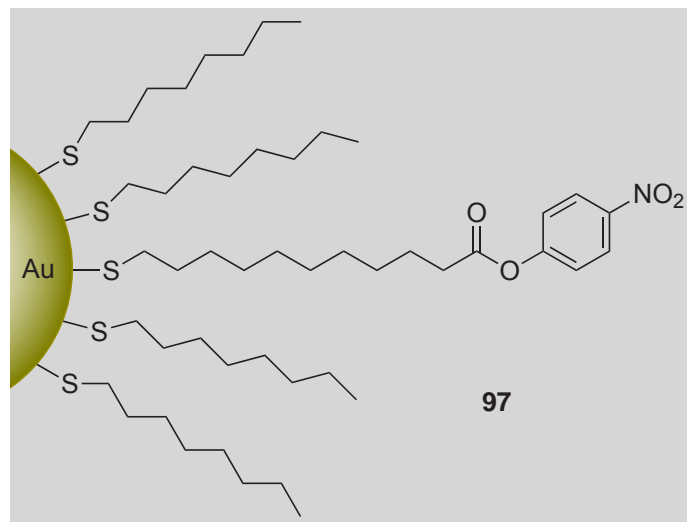
CHECHIK und seine Mitarbeiter zeigten, dass Disulfide nur in Gegenwart von kurzkettigen (\leq Butanthiol) Thiolat-geschützten Goldkolloiden erfolgreich für die Austauschreaktion eingesetzt werden können, ansonsten müssen endständige Thiole verwendet werden.^[36]

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Austauschreaktion nach einem assoziativen Mechanismus abläuft. Das desorbierte Thiolat bindet dabei das Wasserstoffatom des adsorbierten Thiولاتes und liegt anschliessend in Lösung als Thiol vor. Disulfide oder oxidierte Thiole wurden nach der Austauschreaktion nicht detektiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein R'SH/RS-Au-Verhältnis von 1:1 gewählt, was, je nach der Grösse der endständigen Gruppe und *n*-Alkankettenlänge, der Rührgeschwindigkeit (80 - 120 Upm) und der Inkubationszeit (24 - 48 h) nach der Austauschreaktion ein R'SH/RS-Au-Verhältnis von 1:2 - 1:8 ergab. Die durchgeführten TEM-Messungen ergaben, dass sich der Durchmesser der Goldkolloide bei der Austauschreaktion nicht signifikant verändert hat.

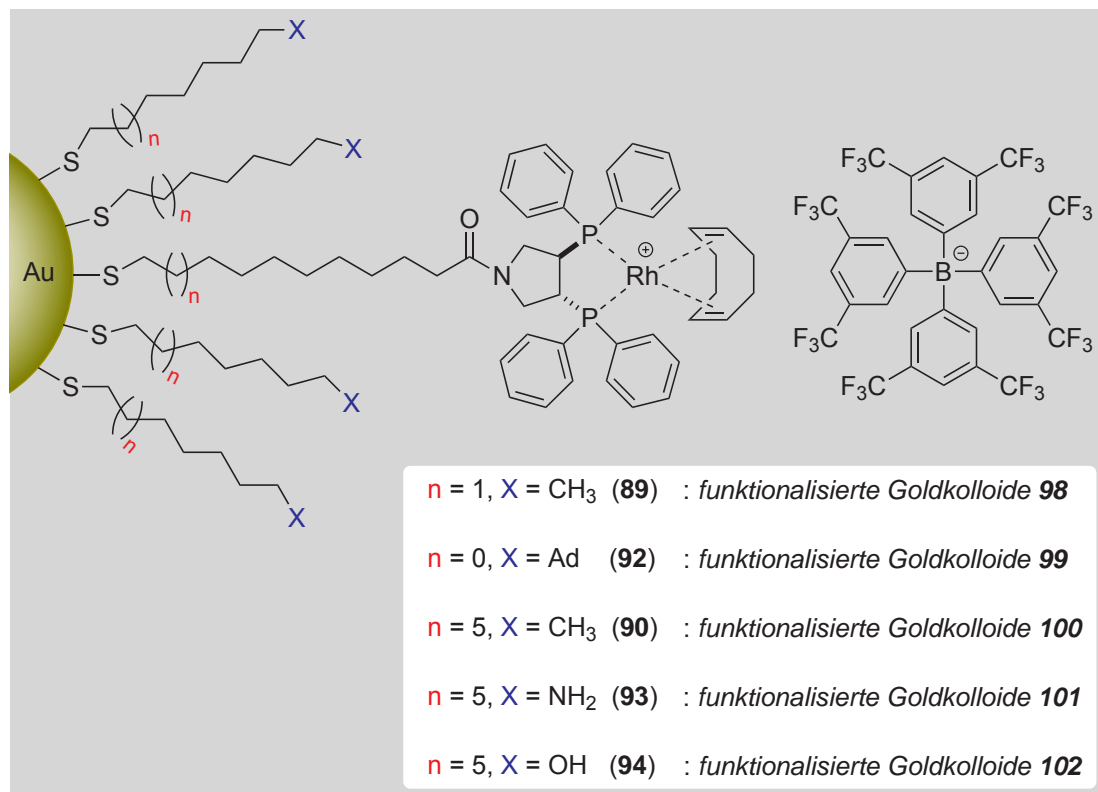
Nachfolgend sind die hergestellten verschieden funktionalisierten Goldkolloide abgebildet:

⇒ Nitrophenolester (**75**) für die Quantifizierung der Oberflächenbeladung (Kap. 5.4)



Die nach 24 h Inkubationszeit erhaltenen funktionalisierten Goldkolloide **97** waren in Diethylether und Dichlormethan sehr gut löslich. Die durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen ergaben ein *n*-Octanthiolat-Au/Nitrophenylester-Au-Verhältnis von 4.4:1.

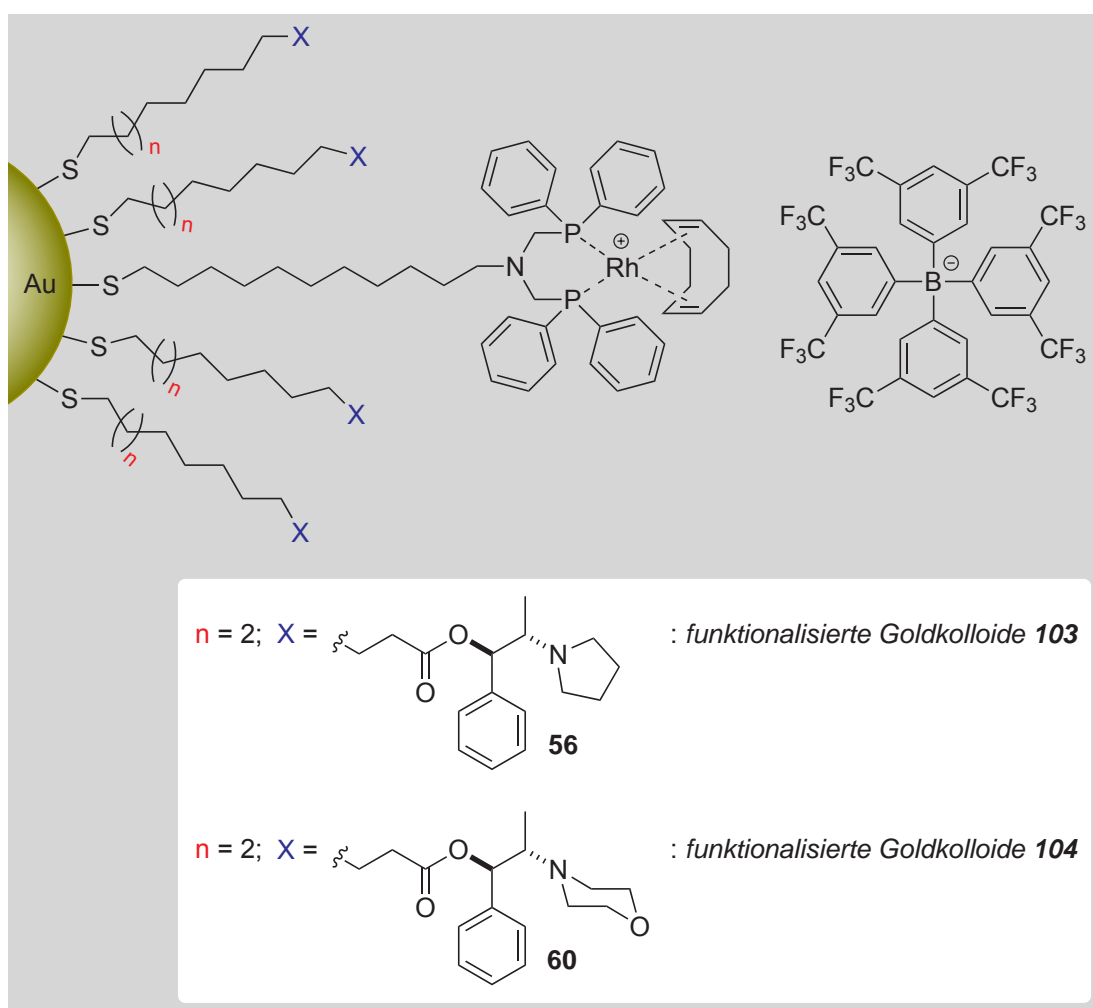
⇒ Pyrrhos-Rhodium(I)-Komplex (**49**) für die Hydrierung (Kap. 5.6)



Im folgenden sind die R'S-Au/RS-Au-Verhältnisse der funktionalisierten Goldkolloide **98** - **102** angegeben:

Funktionalisierte Goldkolloide	Katalysator(49)-Au/Spacer-Au-Verhältnis
98	1:3
99	1:6
100	1:8
101	1:5
102	1:6

⇒ *Bis(phosphinmethyl)amin-Rhodium(I)-Komplex 74 für die Hydrierung (Kap. 5.6)*



Die gemessenen R'S-Au/RS-Au-Verhältnisse betragen für die funktionalisierten Goldkolloide **103** wie auch für die Kolloide **104** nach einer Inkubationszeit von 48 h bei einer Rührgeschwindigkeit von 120 Upm 1:2.

5.4 Bestimmung der Oberflächenbeladung

Die funktionalisierten Goldkolloide **97** wurden mit einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch behandelt. Die Abspaltungsreaktion (1 h) und Filtration dauerte 6 h. Verwendete man für die Filtration eine Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-30), so verkürzte sich die Filtration auf 1 h. Es zeigte sich jedoch, dass sehr kleine Kolloide die Membran durchdringen und durch ihre gelb-braune Eigenfarbe die Messergebnisse verfälschen können.

Für die Abspaltungsreaktion wurden 14 mg der mit Markermolekül **75** modifizierten Goldkolloide in einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch (1:1, 100 mL) eingesetzt. Nach der Reaktion wurde die Lösung mit einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle (max. Probenvolumen: 300 mL, Membrandurchmesser: 76 mm) und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-10) filtriert. Die erhaltene gelbe Lösung wies bei 405 nm eine Absorption von 0.52 auf.

$$c = \frac{A(405 \text{ nm})}{\epsilon} = \frac{0.52 \times 10}{24'651 \times 14} = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol Nitrophenolat/100 mg Goldpartikel}$$

Die Kolloide wurden ausserdem mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht und der Aromaten- und Aliphatenbereich integriert. Nur das Markermolekül **75** weist Aromatenprotonen im $^1\text{H-Spektrum}$ auf, woraus das Verhältnis von *n*-Octanthiolat/Markermolekül **75** auf der Kolloidoberfläche bestimmt werden kann. Bei den untersuchten Kolloiden betrug das Verhältnis von *n*-Octanthiolat/Ligand **75** = 4.4:1. Die gesamte Beladung (Markermolekül **75** und Octanthiolat) der funktionalisierten Goldkolloide beträgt demnach:

$$c_{\text{tot}} = 4.4 \times 1.51 \times 10^{-5} = 6.63 \times 10^{-5} \text{ mol Ligand/100 mg Goldkolloide}$$

Für eine homogene Hydrierung unter Standard-Bedingungen werden 5 μmol des Katalysators in 2 mL Lösungsmittel verwendet. Unter der Annahme, dass sich die Verhältnisse von *n*-Octanthiolat/Ligand **75** und *n*-Octanthiolat/Komplex **49** nicht signifikant unterscheiden, ergibt sich eine benötigte Menge von 66 mg an modifizierten Goldkolloiden **98** für die asymmetrische Hydrierung (Kap. 5.6).

5.5 Charakterisierung der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide

5.5.1 TEM-Untersuchungen

Für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Probe zunächst auf einem dünnen Träger aufgebracht. Bei dem Träger handelt es sich meist um einen wenige Å (typisch 30 Å) dicken Kohlenstofffilm, der auf ein Kupferdrahtnetzchen aufgebracht ist. Durch sogenanntes *Dip-Coating* werden dann in der Proben-
vorbereitung die nanostrukturierten Objekte aus einer flüssigen Dispersion auf den Träger immobilisiert. Träger und Probe werden anschliessend im Elektronen-
mikroskop vom Elektronenstrahl durchstrahlt. Das Ausmass, mit dem die Elektronen am Objekt gestreut werden, hängt von der Schichtdicke des Objektes, dessen Dichte und auch vom Material selbst ab. Elemente mit hoher Ordnungszahl, wie zum Beispiel die Übergangsmetalle, streuen Elektronen wesentlich stärker als die Elemente der ersten beiden Perioden, wie zum Beispiel der Kohlenstoff des Träger-
films. Dies ist zugleich die Ursache dafür, dass man die Metallkolloide auf dem Kohlenstoffträger überhaupt sehen kann. Im Vergleich zum Untergrund erscheinen die Metallpartikel in der TEM-Abbildung aufgrund ihres hohen Streuvermögens schwarz.

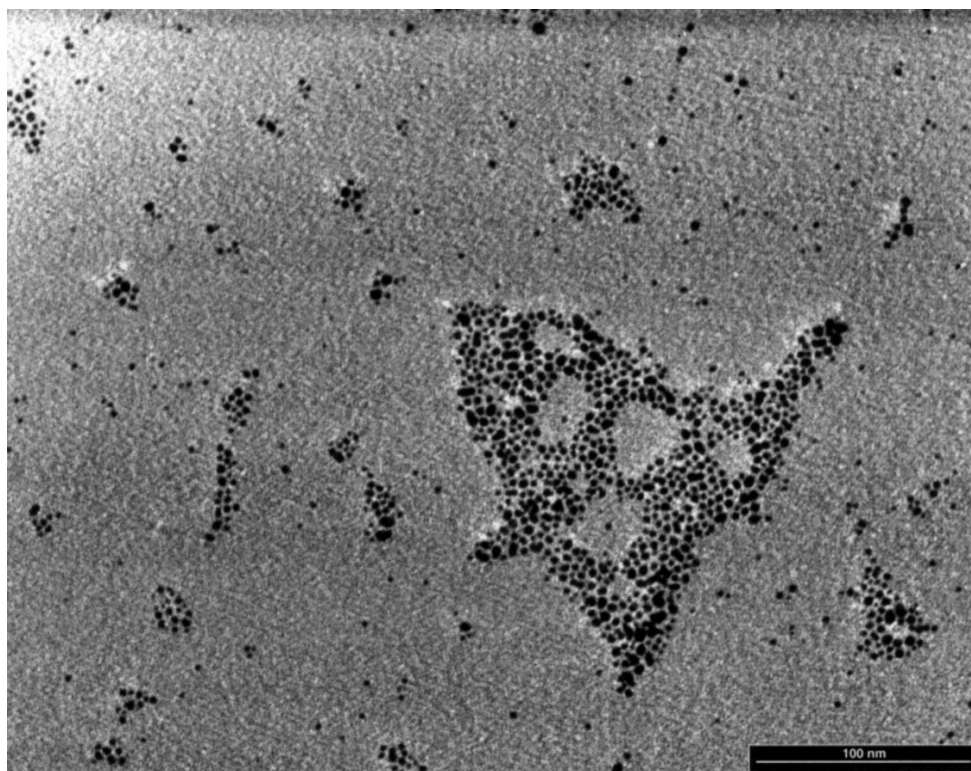


Abb. 5.10: TEM-Messung der *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloide (89).

Anhand einer Kalibrierung des TEM-Gerätes konnte festgestellt werden, dass bei den Messungen der Thiolat-geschützten Goldkolloide (180'000 fache Vergrößerung) ein Messfehler von 18% vorlag und deshalb sämtliche erhaltenen Werte um +18% korrigiert werden mussten (anstatt einer 180'000 fachen Vergrößerung erhielt man nur eine 147'582 fache Vergrößerung). Abbildung 5.10 zeigt die TEM-Messung der *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloide (**89**). Die anderen Thiolat-geschützten Goldkolloide ergaben sehr ähnliche Bilder. Der einzige erkennbare Unterschied bestand zwischen den kurzkettigen (Propanthiol) und den langkettigen (Hexadecanthiol) geschützten Goldkolloiden. Die längerkettigen Thiolat-geschützten Kolloide wiesen auf dem Träger eine gewisse Ordnung auf, wohingegen die kurzkettigen statistisch auf dem Träger verteilt waren. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die längerkettigen Thiolat-geschützten Goldkolloide schwache London-Kräfte aufbauen können, was mit der Literatur übereinstimmt.^[37]

In der Tabelle 5.1 sind sämtliche gemessenen *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide zusammengefasst:

<i>n</i> -Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide	Durchmesser [nm]
<i>n</i> -Propanthiolat-geschützte Goldkolloide (88) ^[T]	3.09 ± 0.74
<i>n</i> -Octanthiolat-geschützte Goldkolloide (89) ^[T]	3.48 ± 0.61
<i>n</i> -Dodecanthiolat-geschützte Goldkolloide (90) ^[T]	3.44 ± 0.59
<i>n</i> -Hexadecanthiolat-geschützte Goldkolloide (91) ^[T]	2.88 ± 0.63
Adamantylthiolat-geschützte Goldkolloide (92) ^[T]	2.32 ± 0.46
Aminoundecanthiolat-geschützte Goldkolloide (93) ^[E]	2.60 ± 0.43
Hydroxyundecanthiolat-geschützte Goldkolloide (94) ^[E]	3.39 ± 0.73
Pyrrolidin-geschützte Goldkolloide (95) ^[T]	2.43 ± 0.56
Morpholin-geschützte Goldkolloide (96) ^[T]	3.72 ± 0.82

^[T] Die Probe wurde in abs. Toluol gelöst.

^[E] Die Probe wurde in abs. EtOH gelöst.

Tab. 5.1: Resultate der TEM-Messung.

5.5.2 NMR-Untersuchungen der Goldkolloide **95**

Die Thiolat-geschützten Kolloide **95** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels COSY-, HMQC- und NOESY-Experimenten. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **95** in Toluol- D_8 wurden zwei, in Dichlormethan- D_2 drei verschiedene Signalsätze beobachtet, wobei das Verhältnis 1:2 resp. 1:3:5 betrug. Die schwächer populierte Spezies wies eine grössere Linienbreite auf, was entweder auf ein grösseres Molekulargewicht (Aggregation in Lösung) oder auf zwei verschiedene Konformationen, welche in der NMR-Zeitskala austauschen und somit ausgemittelt einen breiteren Mittelwert ergeben, hinweist. Eine Aggregation kann ausgeschlossen werden, da die gemessenen T_1 -Zeiten relativ homogen waren und keine signifikanten Abweichungen zeigten. Die höhere populierte Spezies wies eine Linienbreite auf, welche im Einklang mit ihrem Molekulargewicht von 119'485 g/mol steht.

Aufgrund der breiten Signale und der starken Überlagerung konnten nicht alle Signale zweifelsfrei zugeordnet werden. Es gelang jedoch, in beiden verwendeten Lösungsmitteln die Signale für die Hauptspezies plausibel zuzuordnen.

Da es wünschenswert war, mehr Informationen betreffend der inter- und intramolekularen Beweglichkeit der adsorbierten Thiole **56** zu erhalten, wurden ^1H - T_1 - und ^1H - T_2 - sowie ^{13}C - T_1 -Zeiten bestimmt. Die Relaxationszeiten wurden wegen der besseren Spektrenqualität in Toluol- D_8 gemessen.

Die *longitudinale* oder *Spin-Gitter-Relaxationszeit* T_1 für ^1H wurde mit der *Inversion-Recovery*-Methode bestimmt und folgende Pulssequenz benutzt: $180^\circ - \Delta t - 90^\circ$ - Akquisition ($\Delta t = 0.05$ s, 0.1 s, 0.2 s, 0.4 s, 0.8 s, 1.6 s, 3.2 s und 6.4 s). Der *Recycling-Delay* betrug dabei 10 s. Die Intensität der einzelnen Signale wurde mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst und damit die T_1 -Zeit für das jeweilige Proton bestimmt.

Die *transversale* oder *Spin-Spin-Relaxationszeit* T_2 für ^1H wurde mit einer *CPMG-Pulssequenz* (CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL-Sequenz) bestimmt und folgende Pulssequenz benutzt: $90^\circ - [\Delta t - 180^\circ - \Delta t]_n$ - Akquisition ($\Delta t = 2$ ms, $n = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256$). Der *Recycling-Delay* betrug 5 s.

Im Falle der ^{13}C - T_1 -Zeit wurde eine *Saturation-Recovery-Sequenz* verwendet, wobei folgende Pulssequenz benutzt wurde: 90° - Gradientenpuls - Δt - 90° - Akquisition ($\Delta t = 0.4$ s, 2 s und 10 s). Der *Recycling-Delay* betrug 5 s.

Aus Vergleichsgründen wurden zusätzlich die Protonen-Relaxationszeiten von **56** mit denselben Methoden gemessen.

Im folgenden sind sämtliche erhaltenen Daten aufgelistet:

Die ^1H longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 :

	^1H : δ [ppm]	T_1 [s]	$T_1(95)/T_1(56)$
a	2.1	0.53 [2.88]	0.19
b	1.4	0.58 [1.15]	0.50
c	1.7	0.58 [1.15]	0.50
d	2.5	0.65 [1.15]	0.56
e	-	-	-
f	6.3	1.08 [1.58]	0.68
g	2.8	0.86 [1.73]	0.50
h	1.1	0.79 [0.86]	0.92
i	2.6, 2.7	0.72 [0.94]	0.77
j	1.7	0.86 [1.15]	0.75
k	7.0 – 7.6	1.58 [4.03]	0.39

Tab. 5.2: ^1H - T_1 -Relaxationszeiten vom Thiolat-geschützten Kolloid **95**. Die Werte in den eckigen Klammern entsprechen dem freien Thiol **56**.

Die ^1H transversale Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 :

	^1H : δ [ppm]	T_2 [ms]	$T_2(95)/T_2(56)$
a	2.1	<30 [290]	<0.10
b	1.4	70 [370]	0.19
c	1.7	84 [390]	0.22
d	2.5	126 [310]	0.41
e	-	-	-
f	6.3	326 [600]	0.54
g	2.8	118 [410]	0.29
h	1.1	134 [400]	0.34
i	2.6, 2.7	100 [350]	0.29
j	1.7	84 [410]	0.20
k	7.0 - 7.6	342 [2000]	0.17

Tab. 5.3: ^1H - T_2 -Relaxationszeiten vom Thiolat-geschützten Kolloid **95**. Die Werte in den eckigen Klammern entsprechen dem freien Thiol **56**.

Die ^{13}C longitudinale Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 :

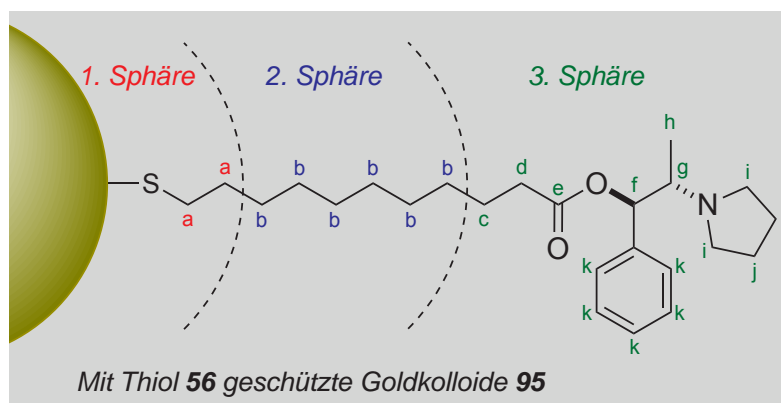
	^{13}C : δ [ppm]	Linienbreite [Hz]	T_1 [s]
a	15 - 45 ^[x]	>3500	-
b	29 - 34	250	4.4
c	26.1	38	4.3
d	35.3	24	4.3
e	171.9 (172.6)	48	1.2
f	74.2 (76.1)	22	3.2 (2.4)
g	61.8 (64.2)	23	4.9 (2.5)
h	12.4	17	2.0
i	51.9	14	3.1
j	24.7	21	2.7
k	126.4, 125.7, 140.4, 140.6	15	3.3

() Zweite beobachtete Spezies.

[x] Breites Signal, das versuchsweise den Kohlenstoffatomen **a** zugeordnet wird.

Tab. 5.4: Die ^{13}C - T_1 -Relaxationszeiten vom Thiolat-geschützten Goldkolloid **95**.

Das adsorbierte Molekül **56** kann grob in drei verschiedene Sphären eingeteilt werden:



Die erste Sphäre enthält das Schwefelatom und die ersten zwei Kohlenstoffatome **a**, welche durch die Bindung an die Goldoberfläche die interne Bewegungsfreiheit verloren haben. Sie rotieren in Lösung mit der gleichen τ_c -Zeit (Rotationskorrelationszeit, welche ungefähr der Zeit für eine "Umorientierung" des Moleküls entspricht) wie das Goldkolloid. Dies lässt sich aus dem Vergleich der T_1 - wie auch der T_2 -Zeiten des Thiols **56** mit demjenigen der Goldkolloide **95** schließen, da ein

signifikanter Unterschied zwischen dem freien und dem adsorbierten Thiol erkennbar ist. Die beiden Kohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C -Spektrum bei 15 - 45 ppm als ein breites Signal mit einer mittleren Linienbreite >3500 Hz. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Literatur.^[38] Die T_2 -Zeit kann im 1D-Experiment nicht eindeutig bestimmt werden, da die Zeiten zu kurz sind und von den längeren T_2 -Zeiten der anderen Atome im Molekül überlagert werden.

Die Bereiche in der zweiten und dritten Sphäre der *n*-Alkankette (beinhaltet die Kohlenstoffatome **b**, **c** und **d**), welche in ihrer Bewegungsfreiheit mässig bis stark eingeschränkt ist, wiesen die gleichen T_1 -Werte auf (Tab. 5.2 und 5.4), was eine Aggregatbildung der Goldkolloide nahezu ausschliesst. Im Gegensatz zu den Homogenitäten der T_1 -Zeiten unterschieden sich die T_2 -Werte in signifikanter Weise, was auf verschiedene Beweglichkeiten und Flexibilitäten der Kerne zurückzuführen ist (Tab. 5.3). Wie zu erwarten war, besitzt die CH_2 -Gruppe **d**, im Gegensatz zu **b**, die grösste Bewegungsfreiheit. Zur gleichen Schlussfolgerung kam man auch bei den ^{13}C - T_1 -Werten (\Rightarrow Linienbreiten, Tab. 5.4). Die sechs Kohlenstoffatome **b** erschienen im ^{13}C -Spektrum bei 29 - 34 ppm als Überlagerung von breiten Signalen mit einer mittleren Linienbreite von 250 Hz. Die Kohlenstoffatome **c** und **d** wiesen gleiche T_1 -Zeiten, hingegen aber leicht unterschiedliche Linienbreiten auf.

Der endständige derivatisierte Norephedrin-Rest der dritten Sphäre sollte, da er sich am weitesten entfernt von der Goldoberfläche befindet, die grösste Bewegungsfreiheit aufweisen. Betrachtet man aber die T_2 -Zeit, so unterscheiden sie sich in markanter Weise und weisen, verglichen zur *n*-Alkankette, ähnliche oder tiefere Werte auf, was auf eine zusätzliche Einschränkung der Bewegungsfreiheit hindeutet. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Norephedrin-Gruppen (π - π - oder CH-Phenyl-Wechselwirkung).

Die oben vermutete Wechselwirkung wurde durch temperaturabhängige ^1H -Spektren näher untersucht. Die durchgeführten Messungen ergaben, dass temperaturabhängige Shifts der ^1H -Signale beobachtet werden konnten, wobei die Linienbreite konstant blieb. Die grösste Verschiebung konnte beim Kern **d** festgestellt werden. Bei erhöhten Temperaturen (333 K) nach mehrerer Stunden Messzeit konnten erste Anzeichen einer langsamen Zersetzung beobachtet werden, wobei man nicht mit Sicherheit weiss, ob dies aufgrund der Desorption oder der Zersetzung des adsorbierten Thioles **56** beruht.

Aufgrund der erhaltenen Daten ist eine Wechselwirkung der Norephedrin-Einheiten untereinander als Ursache für die beobachtete Bewegungseinschränkung plausibel. Die zusätzliche Stabilisierung durch Wechselwirkungen dieser Art ist auch in der thermogravimetrischen Analyse der mit **56** geschützten Goldkolloide **95** erkennbar (Kap. 5.5.5).

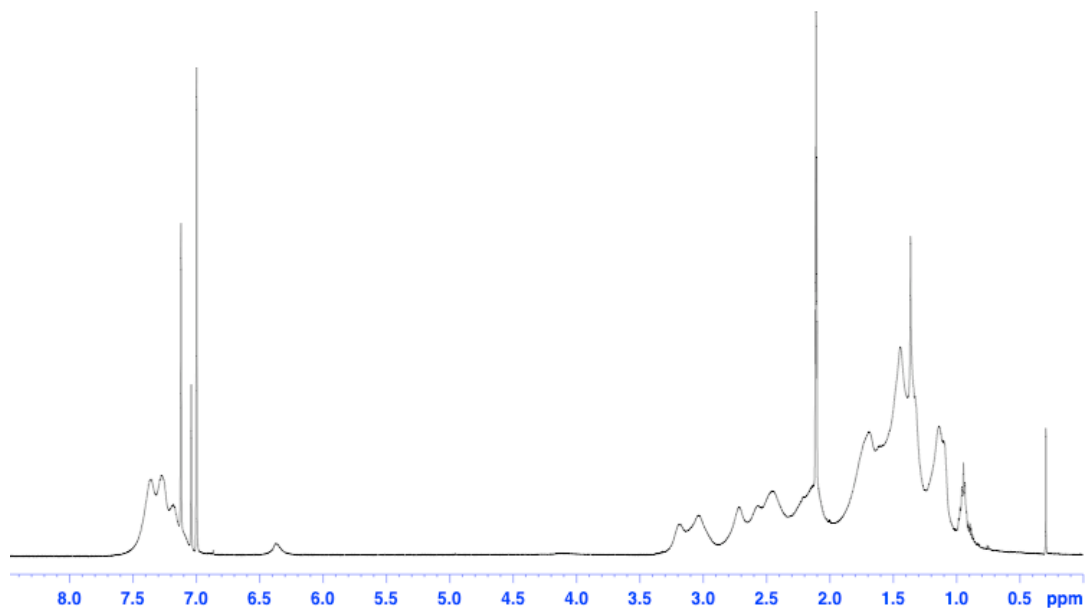


Abb. 5.11: Das ^1H -Spektrum der Goldkolloide **95** wurde bei 600.1 MHz mit einem indirekten Probenkopf gemessen. Das Spektrum wurde bei 293 K in Toluol- D_8 aufgenommen (64 scans, prozessiert mit 0.1 Hz exponential line broadening).

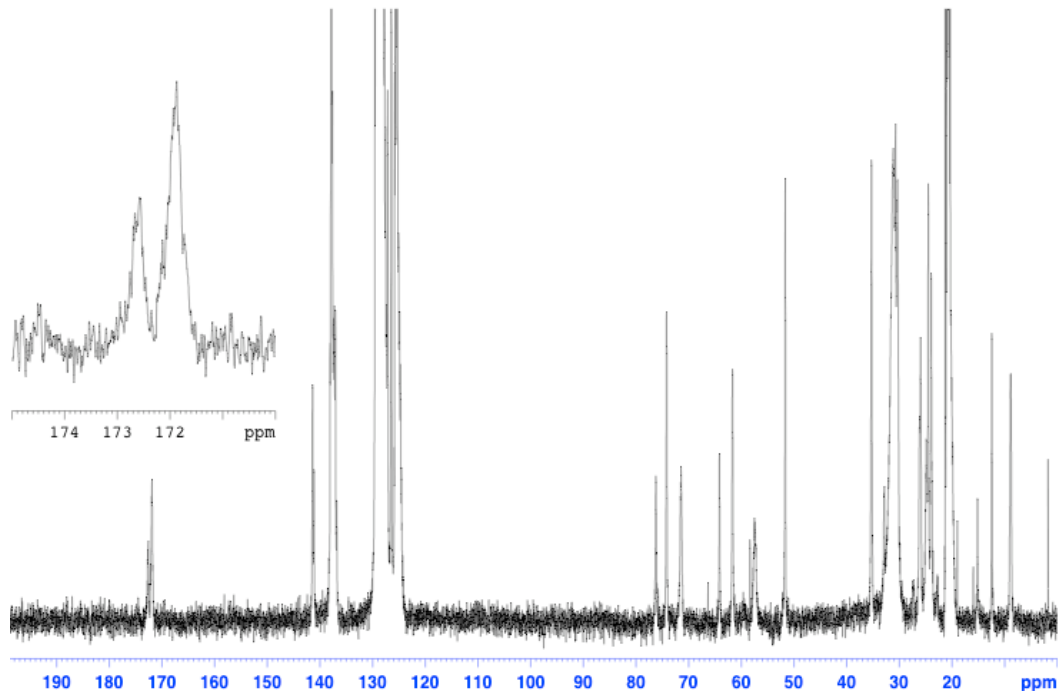


Abb. 5.12: Das ^{13}C -Spektrum der Goldkolloide **95** wurde bei 125.8 MHz mit einem direkten Probenkopf gemessen. Das Spektrum wurde bei 293 K in Toluol- D_8 aufgenommen (12'000 scans, prozessiert mit 2 Hz exponential line broadening).

5.5.3 IR-Messungen

Das IR-Spektrum wurde an der Probe mittels ATR-Technik (*Perkin-Elmer BX II FT-IR Spektrometer* mit Golden Gate Single Reflektor ATR-Zusatz), das Raman-Spektrum mit einem *FT-Raman-Spektrometer* (Bruker RFS 100 mit einer Laser-Wellenlänge von 1024 nm) bei *SOLVIAS AG*, Basel gemessen.

SH-Schwingungen von Mercaptanen und Thiophenolen sind im Bereich von 2540-2590 cm^{-1} zu erwarten, wobei die Banden im IR-Spektrum schwach, im Raman-Spektrum hingegen intensiv erscheinen.^[39] In einem ersten Schritt wurden die freien Thiole und in einem zweiten Schritt die Thiolat-geschützten Goldkolloide **89** und **95** gemessen und der charakteristische Bereich, wo die Thiole absorbieren, untersucht.

IR-Spektren

Zuerst wurde das freie Thiol gemessen. Die Absorptionsbande der *SH*-Streckschwingung sowohl bei *n*-Octanthiol wie auch bei (*1R,2S*)-11-Mercapto-undecansäure-1-phenyl-2-pyrrolidin-1-yl-propylester (**56**) war bei 2576 cm^{-1} mit schwacher Intensität erkennbar. Die Thiolat-geschützten Goldkolloide zeigten in dem Bereich keine Absorptionsbande, was zwei Schlussfolgerungen nahelegt:

- Die Thiolat-geschützten Goldkolloide enthalten kein freies Thiol mehr.
- Der adsorbierte Schwefel auf der Goldoberfläche hat während der Immobilisierung sein Wasserstoffatom abgespalten (Fehlen der Absorptionsbande im IR). Der Schwefel liegt deshalb als Thiolat und nicht als adsorbiertes Thiol vor.

Raman-Spektren

Auf Grund der schwarzen Farbe der Thiolat-geschützten Kolloide, die ein Aufheizen und Verkohlen der Probe durch das Laserlicht befürchten liess, war es fraglich, ob ein aussagekräftiges Raman-Spektrum zu erhalten war. Es wurde mehrmals versucht, die Probe zu messen, indem die Leistung des Lasers weitgehend reduziert wurde. Es konnte aber nie ein Spektrum aufgenommen werden, in dem die Schwingungen der Thiolat-geschützten Goldkolloide sichtbar waren.

5.5.4 Elementaranalysen

Die Messungen wurden bei *SOLVIAS AG*, Basel mit einem *LECO CHNS-932* (CHNS-Detektor), *LECO RO-478* (O-Detektor) und *PERKIN-ELMER Analyst 300* oder einem *Optima 3000DV* (Au-Detektor) durchgeführt.

Die Goldanalyse wurde mittels FAAS (Flammenatomabsorptionsspektroskopie) analysiert. Der Aufschluss der zu analysierenden Goldprobe (ca. 30 mg) wurde in Königswasser ($\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3:1$) bei 250 °C während 6 h vorgenommen und die erhaltene Lösung durch eine Flamme (2300 - 2800 °C; Luft-/Ethin-Gemisch) in atomaren Dampf überführt. Durch die Flamme, in der sich die Atome befinden, wird das Licht der Hohlkathodenlampe geleitet. Die Intensität des Lichtes nach dem Durchgang durch die Probe wird mittels eines Sensors gemessen.

Anhand des erhaltenen Durchmessers aus den TEM-Messungen (Kap. 5.5.1) und der Elementaranalyse kann einerseits die Anzahl Goldatome des Thiolat-geschützten Kolloids und andererseits die Anzahl adsorbierten Thiole auf der Goldoberfläche berechnet werden. LEFF und seine Mitarbeiter entwickelten dafür ein simples Modell zur Berechnung der obengenannten Grössen.^[40] Das vereinfachte Modell geht davon aus, dass die Goldpartikel sphärisch sind, die Kolloide untereinander keine Wechselwirkung eingehen, die Goldatome im Kern als dichteste Kugelpackung vorliegen und die Oberfläche mit Thiolaten gesättigt ist. Viele der Annahmen entsprechen in keiner Weise der Realität, weshalb das Modell nur als Näherung zu betrachten ist.

Ein sphärisches, Thiolat-geschütztes Goldkolloid in Lösung enthält n Goldatome und ist von n_{Thiol} Thiolen stabilisiert. Dieses Partikel besitzt einen Radius R , welcher vom Zentrum des Kolloids bis zum Ende der adsorbierten n -Alkankette definiert ist, wobei die adsorbierte n -Alkankette eine Länge δ aufweist. Der effektive Radius des Goldkernes weist somit einen Radius von $R - \delta$ auf. Diesen Wert erhält man auch direkt aus der TEM-Messung ($\Rightarrow R_{\text{TEM}}$), da das Elektronenmikroskop nur den Goldkern, nicht aber die adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche erfasst. Im weiteren wird das Volumen eines Goldatoms als $V_{\text{Au}} = 17 \text{ \AA}^3$ verwendet.

Die Anzahl Goldatome der Thiolat-geschützten Kolloide berechnet sich dabei folgendermassen:

$$n_{\text{Au}} = 4\pi \frac{(R - \delta)^3}{3 \times V_{\text{Au}}} = 4\pi \frac{(R - \delta)^3}{3 \times 17 \text{ \AA}^3} = \frac{(R - \delta)^3}{4.06 \text{ \AA}^3} = \frac{(R_{\text{TEM}})^3}{4.06 \text{ \AA}^3}$$

Basierend auf der Annahme, dass sich der adsorbierte Schwefel gleich verhält wie auf der (111)-Oberfläche und somit drei Goldatome bindet (*3-fold-hollow-site*) und eine Fläche von 21.4 \AA^2 einnimmt (von Messungen an Langmuirfilmen von Molekülen ist bekannt, dass die *n*-Alkylkette ungefähr 20 \AA^2 an Platz beansprucht), kann die Anzahl adsorbierter Thiole auf der Goldoberfläche folgendermassen berechnet werden:

$$n_{\text{Thiol}} = 4\pi \frac{(R - \delta)^2}{21.4 \text{ \AA}^2}$$

Diese Näherung basiert auf den Daten der untersuchten 2D-SAMs und vernachlässigt die Krümmung der Oberfläche von Kolloiden und die dadurch resultierenden vermehrten Oberflächendefekte. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine andere Formel benutzt, welche auf den erhaltenen Daten der Elementaranalyse beruht und deshalb der Realität viel eher entspricht. Anhand des Au/S-Verhältnisses aus der Elementaranalyse und der Anzahl Goldatome der Thiolat-geschützten Kolloide kann die Anzahl adsorbierter Thiole auf der Goldoberfläche folgendermassen berechnet werden:

$$n_{\text{Thiol}} = \frac{n_{\text{Au}}}{\text{Au/S}} = \frac{n_{\text{Au}}}{(\% \text{Au}/196.97)/(\% \text{S}/32.06)}$$

Anhand der beiden Formeln konnte für die 1-Propanthiolat-geschützten Goldkolloide ihre Elementarzusammensetzung berechnet werden:

- ⇒
- TEM-Messung : $d = 3.09 \pm 0.74 \text{ nm}$.
 - EA-Analyse : C 3.53%, H 0.75%, S 2.83%, Au 94.2%.

$$n_{\text{Au}} = \frac{(15.45 \text{ \AA})^3}{4.06 \text{ \AA}^3} = 909 \text{ Goldatome/Kolloid}$$

$$n_{\text{Thiol}} = \frac{n_{\text{Au}}}{\text{Au/S}} = \frac{909}{(94.2/196.97)/(2.83/32.06)} = 168 \text{ adsorbierte Thiolate/Kolloid}$$

⇒ $\text{Au}_{909}(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_{168}$ (191'593 g/mol)

Unter Anwendung des LEFF-Modelles berechnet sich die Elementarzusammensetzung der Goldkolloide **88** zu $\text{Au}_{909}(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_{140}$. Basierend auf den experimentellen Daten erhält man folglich eine höhere Beladungsdichte an adsorbierten Thiolen. Die Elementarzusammensetzungen sämtlicher hergestellter Thiolat-geschützten Goldkolloide sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

5. THIOLAT-BESCHICHTETE GOLDKOLLOIDE

Goldkolloide	d (TEM) [nm]	Elementaranalyse	Elementarzusammensetzung
88	3.09 ± 0.74 nm	C: 3.53% S: 2.83% Au: 94.2%	Au ₉₀₉ (C ₃ H ₇ S) ₁₆₈ (191'593 g/mol)
89	3.48 ± 0.61 nm	C: 7.15% S: 2.38% Au: 90.1%	Au ₁₂₉₈ (C ₈ H ₁₇ S) ₂₁₁ (286'279 g/mol)
90	3.44 ± 0.59 nm	C: 11.39% S: 2.22% Au: 76.8%	Au ₁₂₅₄ (C ₁₂ H ₂₅ S) ₂₂₃ (291'802 g/mol)
91	2.88 ± 0.63 nm	C: 15.23% S: 2.29% Au: 78.1%	Au ₇₃₆ (C ₁₆ H ₃₃ S) ₁₃₃ (179'048 g/mol)
92	2.32 ± 0.46 nm	C: 16.52% S: 2.29% Au: 79.5%	Au ₃₈₅ (C ₁₆ H ₂₇ S) ₆₈ (92'870 g/mol)
93	2.60 ± 0.43 nm	C: 7.39% N: 0.71% S: 1.40% Au: 81.5%	Au ₅₄₁ (C ₁₁ H ₂₄ NS) ₅₇ (118'190 g/mol)
94	3.39 ± 0.73 nm	C: 8.26% O: 0.83% S: 1.79% Au: 79.3%	Au ₁₂₀₀ (C ₁₁ H ₂₃ OS) ₁₆₆ (270'187 g/mol)
95	2.43 ± 0.56 nm	C: 21.50% N: 1.06% S: 2.04% Au: 69.1%	Au ₄₄₂ (C ₂₄ H ₃₈ NO ₂ S) ₈₀ (119'485 g/mol)
96	3.72 ± 0.82 nm	C: 21.15% N: 1.01% O: 3.18% S: 2.14% Au: 63.5%	Au ₁₅₈₆ (C ₂₄ H ₃₈ NO ₃ S) ₃₂₈ (450'392 g/mol)

Tab. 5.5: Elementarzusammensetzungen der *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide **88 - 96**.

5.5.5 Thermogravimetrische Analysen

Thermogravimetrie:

Die Messungen wurden bei *SOLVIAS AG*, Basel mit einer *PERKIN-ELMER TGS 2 Thermowaage* mit folgenden Messbedingungen durchgeführt:

- Gold-Gefäss, trockenes N₂ als Spülgas, Einwaage ca. 4 mg
- Temperaturprogramm: 10 min isotherm bei 25 °C und anschliessend von 25 °C bis 900 °C aufheizen mit 10 °C/min.

Thermogravimetrie-FT-IR:

Die Messungen wurden bei *SOLVIAS AG*, Basel mit einer *Netzsch Thermowaage*, gekoppelt mit einem *Brucker Gasphasen-IR Spektrometer*, unter N₂-Atmosphäre mit folgenden Messbedingungen durchgeführt:

- Temperaturprogramm: 10 min isotherm bei 25 °C und anschliessend von 25 °C bis 500 °C aufheizen mit 10 °C/min.

Thermogravimetrische Analyse der Goldkolloide 89

In der Thermowaage wurde von 25 °C bis 125 °C unter N₂ eine Massenänderung von 0.1% beobachtet. Bei 150 °C beginnt eine Zersetzungsstufe von 11%, welche ab 200 °C brisant wird (Abb. 5.14, Desorption gelb gekennzeichnet). Von 250 °C bis 900 °C wurde praktisch kein weiterer Gewichtsverlust mehr beobachtet. Eine Gasphasenanalyse mittels gekoppelter Thermogravimetrie ergab, dass das Spektrum der desorbierten organischen Verbindung mit *n*-Octanthiol vergleichbar ist. Es könnte aber auch vom Dioctyldisulfid stammen. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist somit nicht möglich.

Vergleicht man die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (Abb. 5.13, totaler Gewichtsverlust 11%) mit den Ergebnissen der Elementaranalyse (Au₁₂₉₈(C₈H₁₇S)₂₁₁; 12 Gewichtsprozent *n*-Octanthiolat), so stimmen die Daten sehr gut überein.

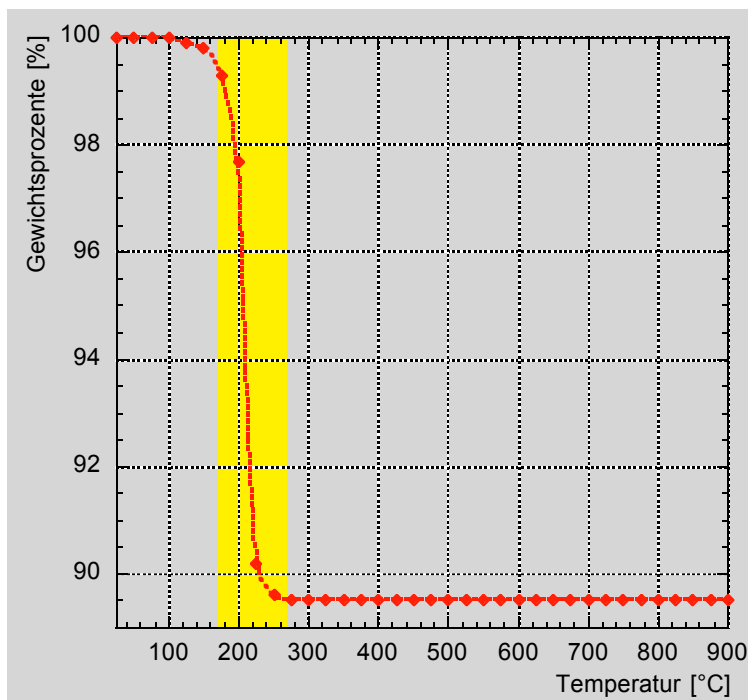


Abb. 5.13: Thermogravimetrische Analyse der *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloide **89**.

Im weiteren wurden die Thiolat-geschützten Goldkolloide **90**, **92**, **93**, **94**, **95** und **96** thermogravimetrisch untersucht, wobei in allen Fällen die erhaltenen thermogravimetrischen Ergebnisse mit denjenigen der Elementaranalyse gut übereinstimmen.

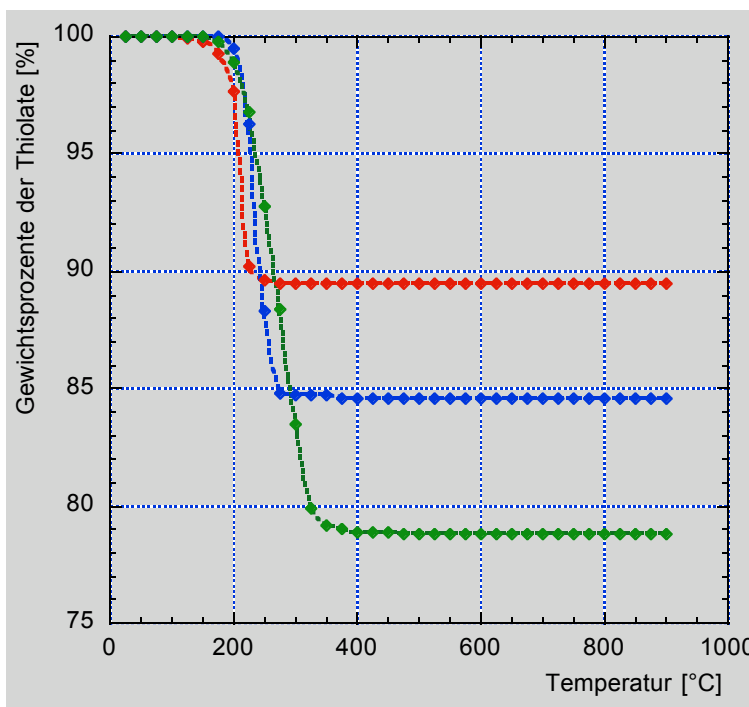


Abb. 5.14: Thermogravimetrische Analyse der Thiolat-geschützten Kolloide **89** (rot), **90** (blau) und **92** (grün).

Bei den *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloiden **89**, **90** und **92** beginnt die Desorption der Thiolate bei 150 - 175 °C und verläuft sehr rasch (Abb. 5.14).

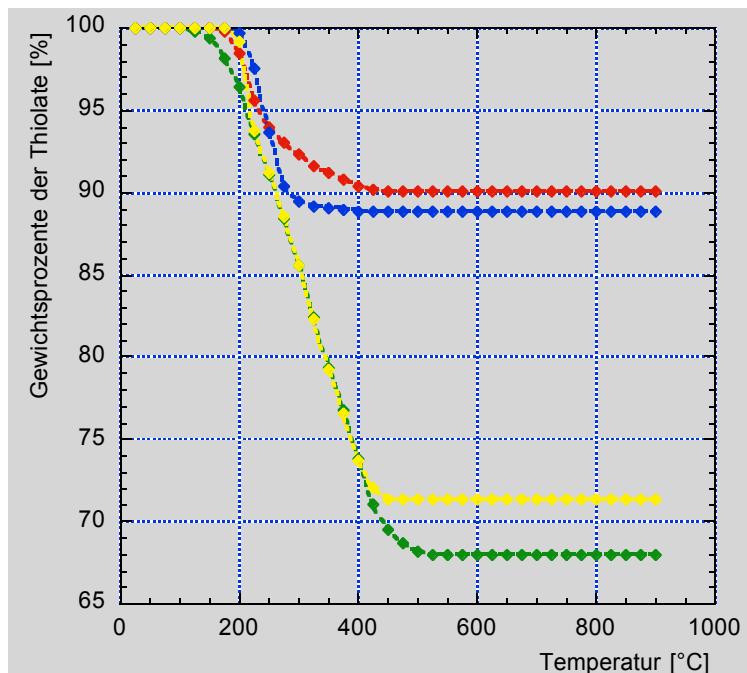


Abb. 5.15: Thermogravimetrische Analyse der modifizierten Thiolat-geschützten Goldkolloide **93** (rot), **94** (blau), **95** (grün) und **96** (gelb).

Bei den modifizierten Thiolat-geschützten Goldkolloiden **93**, **94**, **95** und **96** beginnt die Desorption der Thiolate auch bei 150 - 175 °C, verläuft aber sehr langsam und ist bei 350 - 500 °C beendet (Abb. 5.15).

Der Unterschied zwischen den Goldkolloiden **89**, **90**, **92**, **93**, **94**, **95** und **96** liegt einerseits im steigenden Molekulargewicht und andererseits in den verschiedenen Endgruppen (Methyl, Adamantyl, Amin, Alkohol und Norephedrin).

Die *n*-Octanthiolat-geschützten Kolloide **89** können keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen auf der Oberfläche aufbauen. Ausserdem erleichtert der freie Raum zwischen den Alkanketten die Desorption. Deshalb ist auch eine brisante Desorption bei 200 °C feststellbar.

Im Gegensatz dazu können die Adamantyl-geschützten Kolloide **92** durch den sterisch anspruchsvolleren Kopf schwache London-Kräfte aufbauen und somit die Schutzhülle der Kolloide verstärken (Abb. 5.16). Ausserdem unterscheidet sich *n*-Octanthiol und 6-Adamantan-1-yl-hexan-1-thiol (**85**) im Molekulargewicht um einen Faktor 1.7, was zu einer langsameren Adsorption führen sollte.

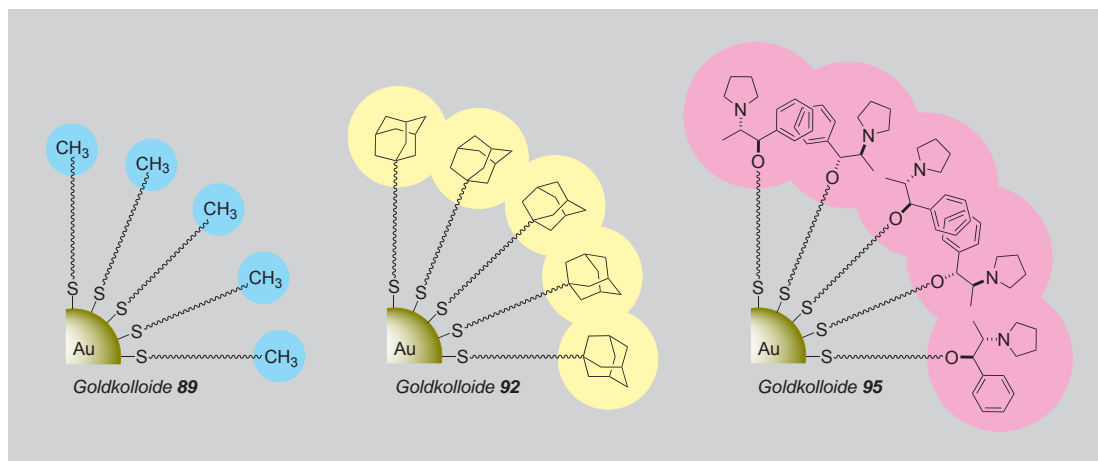


Abb. 5.16: Vergleich der sterischen Interaktionen zwischen den verschiedenen Thiolat-geschützten Goldkolloiden.

Die Elementaranalysen der Kolloide **89**, **90**, **92**, **95** und **96** weisen sehr ähnliche Au/S-Verhältnisse auf, was zur Schlussfolgerung führt, dass sich die adsorbierten Thiole auf der Goldoberfläche sterisch nicht behindern.

Um zu bestätigen, dass der beobachtete Massenverlust während der Erhitzung der realen Desorption der Thiolate entspricht, wurden die *n*-Dodecanthiolat-geschützten Goldkolloide **90** kalorimetrisch untersucht (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). Die Untersuchung ergab eine Desorption der Thiolate bei 178 °C und ein Maximum bei 218 °C, welches mit den erhaltenen thermogravimetrischen Daten (180 °C) sehr gut übereinstimmt.

⇒ Es kann allgemein festgehalten werden, dass die Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide bis 150 °C thermostabil sind und die beobachtete langsame Desorption erst ab 160 °C einsetzt, was mit der Literatur übereinstimmt.^[41-44]

5.5.6 Stabilität der *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide unter Hydrierbedingungen

Vor den Hydrierversuchen (Kap. 5.6) mit den funktionalisierten Goldkolloiden musste die Stabilität der Thiolat-Monoschichten abgeklärt werden, um ausschliessen zu können, dass sich während der Hydrierung Katalysatormoleküle von der Goldoberfläche ablösen.

Für die Untersuchungen musste einerseits die untere Detektionsgrenze des verwendeten GC-Gerätes und andererseits auch die Retentionszeiten von *n*-Octanthiol und 1-Octyldisulfanyl-octan bestimmt werden.

Um die untere Detektionsgrenze des verwendeten Gaschromatographen zu bestimmen, wurde eine *n*-Octanthiol-Eichlösung in Dichlormethan und Ethanol hergestellt und die Eichkurve aufgenommen (Abb. 5.17).

Die Messgrenze für die *n*-Octanthiol-Eichlösung in Dichlormethan beträgt 2×10^{-5} M, die in Ethanol 6×10^{-5} M.

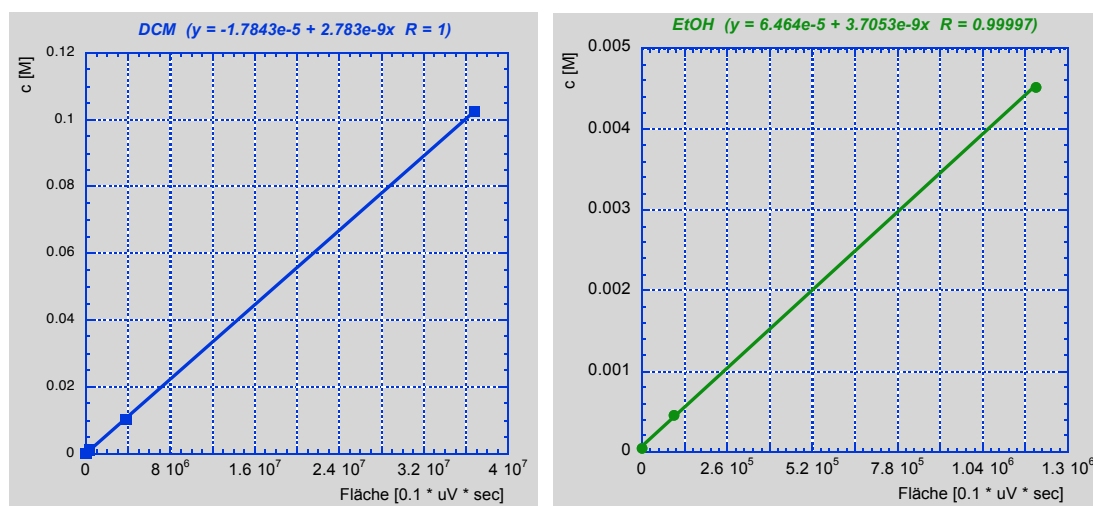


Abb. 5.17: Eichgeraden für *n*-Octanthiol in Dichlormethan und Ethanol.

Die Retentionszeiten für die zu analysierenden Moleküle betragen (Messbedingungen: Restek Rtx-1701, 30 m, 60 kPa He: 80 °C/8 min/7 °C min⁻¹/250 °C/30 min):

- *n*-Octanthiol : 15.3 min
- 1-Octyldisulfanyl-octan : 35.7 min

Für die Untersuchungen wurde eine Hydrierzelle (Abb. 5.18 und Kap. 8.16) gebaut. Die rechte Zelle ist mit der linken Zelle durch eine Millipore UF-Membran YM 30 verbunden, welche nur Moleküle mit einem Molekulargewicht < 30'000 g/mol durchlässt.

Um zu zeigen, dass die Membran unter den Reaktionsbedingungen für die freien Thiole durchlässig ist, wurde die linke Hydrierzelle mit 2 mL einer 0.05 M *n*-Octanthiol-Lösung in Dichlormethan, die rechte Hydrierzelle mit 2 mL Dichlormethan aufgefüllt. Anschliessend wurde ein H₂-Druck von 100 bar angelegt. Nach 24 h bei RT wurde die Lösung der linken und rechten Hydrierzelle mittels GC analysiert. In beiden Zellen fand man gleich viel *n*-Octanthiol (es wurde ein interner Standard zum Integrieren der Peaks verwendet). 1-Octyldisulfanyl-octan wurde nicht detektiert. Ethanol als Lösungsmittel ergab die gleichen Resultate.

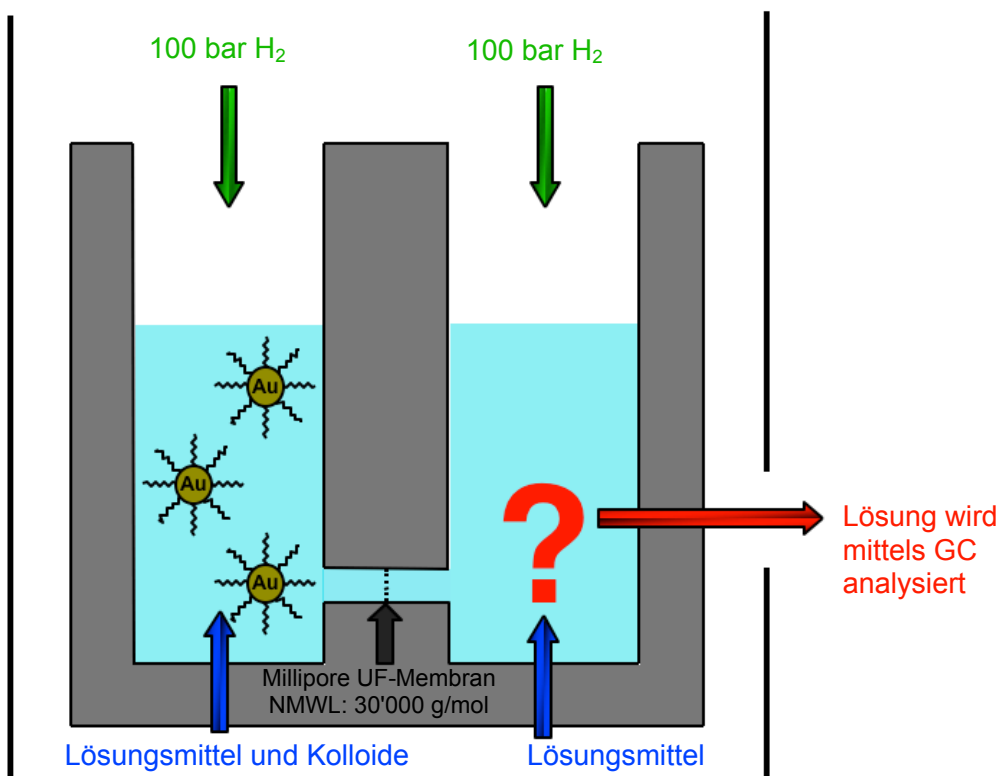


Abb. 5.18: Skizze der Hydrierzelle.

Untersuchungen mit *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloiden

120 mg *n*-Octanthiolat-geschützte Goldkolloide wurden in 2 mL Dichlormethan gelöst (entspricht ca. 2×10^{-5} mol Octanthiolat auf der Goldoberfläche \Rightarrow ca. 10^{-2} M) und in die linke Hydrierzelle aufgefüllt. Die rechte Hydrierzelle wurde mit 2 mL Dichlormethan versetzt. Anschliessend wurde die Hydrierzelle mit einem H₂-Druck von 100 bar versetzt und 24 h bei RT gelassen. Die farblose Lösung der rechten Hydrierzelle wurde mittels GC analysiert. Im Spektrum fand man weder *n*-Octanthiol noch 1-Octyl-disulfanyl-octan. Anhand der erhaltenen Resultate beträgt das *leaching* nach 24 h weniger als 0.2%. Verglichen mit den Standardbedingungen für eine Hydrierung (60 bar H₂ während 4 h) sind die oben gewählten Bedingungen drastischer, weshalb das *leaching* bei der Standard-Hydrierung noch geringer ausfallen sollte.

5.5.7 XPS/UPS-Untersuchungen

Mitte der 50er Jahre wurde ein Zusammenhang zwischen der Energie von Photoelektronen und der chemischen Umgebung der an der Anregung beteiligten Oberflächenatome gefunden. Heutzutage stellt die Photoelektronenspektroskopie eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Struktur von Grenz- und Oberflächen dar. Je nach Anregungsenergie der Lichtquelle $h\nu$ unterscheidet man zwischen UPS ($h\nu = 10 - 100 \text{ eV}$) und XPS ($h\nu = 100 - 1500 \text{ eV}$). Die Eindringtiefe dieser Methode liegt zwischen $5 - 30 \text{ \AA}$, was etwa $2 - 15$ Atomlagen entspricht.

Grundlagen

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung lässt sich im wesentlichen bereits mit dem von BOHR im Jahre 1913 entwickelten Atommodell verstehen. Es beschreibt die Abhängigkeit der Bindungsenergie E_B der Elektronen von der Kernladungszahl Z der Elemente und deren Orbitalen n , in Anlehnung an das Modell des Wasserstoff-Atoms.

$$E_B \approx \frac{-13.6 \text{ eV} \times Z^2}{n^2}$$

Somit kann jedem Elektron eines bestimmten Elementes eine spezifische Bindungsenergie zugeordnet werden, welche mit der Photoelektronenspektroskopie gemessen und so die verschiedenen Elemente unterschieden werden können. Das physikalische Prinzip beruht auf dem äusseren photoelektrischen Effekt. Durch Bestrahlung einer Oberfläche mit elektromagnetischen Wellen, deren Energie grösser ist als die Austrittsarbeit der Probe werden Elektronen aus oberflächennahen Atomen der Probe herausgelöst und energiedispersiv detektiert. Die charakteristischen Bestandteile eines solchen Energiespektrums sind Emissionslinien von Photoelektronen, wobei man zwischen Elektronen, welche aus Rumpf-Niveaus emittiert werden und solchen, die aus dem Valenzband stammen, unterscheidet. Für XPS-Messungen sind vor allem die Positionen der Rumpf-Niveaus-Emissionslinien, bei den UPS-Messungen die Valenz-Niveaus-Emissionslinien von Bedeutung.

Die Oberflächenempfindlichkeit ist eine der bedeutendsten Eigenschaften der Photoelektronenspektroskopie. Entscheidend dafür ist die mittlere freie Weglänge λ der photogenerierten Elektronen im Material. Diese hängt stark von der kinetischen Energie der Elektronen ab und variiert nur wenig zwischen den verschiedenen Materialien. Die mittlere freie Weglänge λ besitzt ein Minimum von ca. 5 \AA bei einer kinetischen Energie der Elektronen von ungefähr $50 - 70 \text{ eV}$. Für kinetische Energien

bis 2000 eV, wie sie bei XPS-Messungen vorkommen, steigt die freie Weglänge ($\lambda \propto \sqrt{E_{\text{Kin}}}$) bis auf Werte von 10 - 20 Å an.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie kann die elektronische Struktur des kernnahen Bereichs der sondierten Atome erfasst werden.^[45,46] Dadurch können verschiedene Oxidationsstufen von Gold anhand der Verschiebung der Rumpf-Niveau-Emissionen gegenüber metallischem Gold nachgewiesen werden. Dabei spricht man von der chemischen Verschiebung einer Emissionslinie. Das zur Durchführung der elektronenspektroskopischen Experimente verwendete Licht besitzt eine Primärenergie von 1253.6 eV (Mg K_{α}).

Sämtliche XPS- und UPS-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit MICHAEL BÜTTNER durchgeführt. Zur Bestimmung der Desorption wurden die Au 4f und S 2p Rumpfelektronen von verschiedenen *n*-Alkanthiolat-geschützten Kolloiden bei Raum- und bei erhöhten Temperaturen im UHV untersucht. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Au 4f-Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben wurde (Au 4f_{7/2}: 84.1 - 84.2 eV), was auf eine Coulomb-Aufladung des Goldclusters durch den Photoemissionsprozess und nicht auf Vorliegen einer Au¹-Spezies (Au 4f_{7/2} ~ 86 eV) zurückzuführen ist. Im weiteren konnte bei erhöhten Temperaturen eine Verschiebung der Bindungsenergie zu geringeren Werten in Richtung der Goldreferenz (Au 4f_{7/2}: 84.0 eV) festgestellt werden.

kürzerkettige (C₃₋₅) n-Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Thiolat-Schutzschicht ab 110 °C von der Goldoberfläche desorbiert wird.

längerkettige (C₆₋₈ sowie 16) n-Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide

In diesem Fall desorbierte die Thiolat-Schutzschicht erst ab 180 °C von der Goldoberfläche, was in Einklang mit der thermogravimetrischen Messung von *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloiden (Kap. 5.5.5) steht.

Die Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Für die UV-Photoelektronenspektroskopie gelten die gleichen physikalischen Grundlagen zur Beschreibung der Photoemission an Festkörpern wie für die XPS.^[47] Die Energie des eingestrahlten Lichts liegt bei 21.2 eV (He I) und ist daher für eine Untersuchung der Valenzelektronen geeignet. Die aus den Messungen gewonnenen Informationen sind nicht elementspezifisch, sondern geben Auskunft über die Valenzelektronendichte. In der Regel wird bei konstanter Photonenenergie die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen gemessen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die typische Linienform der Au 5d Valenzelektronen in den gemessenen Spektren nicht sichtbar war, was zusammen mit der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen darauf schliessen lässt, dass die Goldkolloide auf dem Träger nicht als Monolage, sondern übereinander geschichtet sind. Da die UPS-Messung nicht elementspezifisch ist, konnte keine Aussage über die Art der Hülle gemacht werden, ausser dass sie den Goldcluster vollständig abschirmt. Deshalb wurden auch nur an wenigen *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloiden UPS-Messungen durchgeführt.

5.6 Asymmetrische Katalyse

Die funktionalisierten Goldkolloide **98** - **104** wurden in der asymmetrischen Hydrierung von (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) eingesetzt (Abb. 1.10). Als Erstes wurden die Hydrierbedingungen für die funktionalisierten Goldkolloide **98** untersucht. Nachfolgend sind die erhaltenen Resultate zusammengefasst:

p [bar]	Upm	t [h]	LSM	Ausbeute ^[a]	ee ^[b]
60	600	4	2 mL DCM	71%	91%
60	900	4	2 mL DCM	52%	92%
60	1200	4	2 mL DCM	55%	91%
60	600	4	1 mL DCM	>99%	93%
60	600	4	2 mL EtOH	64%	87%
90	600	4	2 mL DCM	73%	89%
60	600	24	2 mL DCM	84%	92%
60	600	6	1 mL DCM	19%	92%

Hydrierbedingungen: 110 mg Substrat **18**, RT, 60 bar H₂.

30 mg funktionalisierte Goldkolloide **98** (ca. 1 mol% immobilisierter Katalysator **49**, (Komplex **49**-Au)/(*n*-Octanthiolat-Au)-Verhältnis = 1:3).

^[a] GC-Analyse: Restek Rtx-1701.

^[b] HPLC-Analyse: Daicel Chiralcel OD-H (210 & 220 nm).

Tab. 5.6: Hydrierergebnisse der funktionalisierten Goldkolloide **98**.

Die Rührgeschwindigkeit und der Wasserstoffdruck übten einen mässigen Einfluss aus. Hingegen wurden signifikant unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit von der Lösungsmittelmenge erhalten (Tab. 5.6).

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden deshalb folgende Standardbedingungen gewählt: p = 60 bar H₂, 600 Upm, t = 4 h, 1 mL Lösungsmittel.

Die kolloidale Lösung wurde nach der Hydrierung mit Ethanol (8 mL) verdünnt, mit einer *Centriplus Zentrifugen-Filtereinheit* (YM-50) filtriert und die erhaltene farblose Lösung ohne weitere Aufreinigung für die HPLC- und GC-Analyse eingesetzt.

Bei einer Wiederverwendung der funktionalisierten Goldkolloide wurde die kolloidale Lösung nach der Hydrierung mit zwei Äquivalenten COD versetzt.

Die erhaltenen Resultate der Hydrierung mit den funktionalisierten Goldkolloiden **98 - 102** sind nachfolgend zusammengefasst:

Kolloide	LSM	(Komplex 49 -Au)/ (Spacer-Au)-Verhältnis	Ausbeute ^[a]	<i>ee</i> ^[b]
30 mg 98	1 mL DCM	1:3	>99% [>99%]	93% [93%]
30 mg 98	1 mL EtOH	1:3	84% [94%]	87% [89%]
50 mg 99	1 mL DCM	1:6	>99% [>99%]	93% [93%]
50 mg 99	1 mL EtOH	1:6	91% [94%]	88% [89%]
60 mg 100	1 mL DCM	1:8	>99% [>99%]	92% [93%]
60 mg 100	1 mL EtOH	1:8	81% [94%]	87% [89%]
50 mg 101	1 mL DCM	1:5	94% [>99%]	86% [93%]
50 mg 101	1 mL EtOH	1:5	20% [94%]	82% [89%]
60 mg 102	1 mL DCM	1:6	32% [>99%]	82% [93%]
60 mg 102	1 mL EtOH	1:6	12% [94%]	68% [89%]

Kolloide	LSM	(Komplex 74 -Au)/ (Spacer-Au)-Verhältnis	Ausbeute ^[a]	<i>ee</i> ^[b]
30 mg 103	1 mL DCM	1:2	10% [>99%]	<i>rac.</i> [<i>rac.</i>]
30 mg 103	1 mL EtOH	1:2	3% [94%]	<i>rac.</i> [<i>rac.</i>]
50 mg 104	1 mL DCM	1:2	98% [>99%]	<i>rac.</i> [<i>rac.</i>]
50 mg 104	1 mL EtOH	1:2	82% [94%]	<i>rac.</i> [<i>rac.</i>]

Hydrierbedingungen: 110 mg Substrat **18**, RT, 60 bar H₂, 4 h, 600 Upm.
ca. 1 mol% immobilisierter Katalysator.

Die Werte in den eckigen Klammern entsprechen den Resultaten des Komplexes **49**, respektive **74** nach 3 h Hydrierzeit (Kap. 3.4.5).

^[a] GC-Analyse: *Restek Rtx-1701*.

^[b] HPLC-Analyse: *Daicel Chiralcel OD-H* (210 und 220 nm).

Tab. 5.7: Hydrierergebnisse der funktionalisierten Goldkolloide **98 - 104**.

Die funktionalisierten Goldkolloide **98 - 100** gaben, verglichen mit dem homogenen Fall (Komplex **49**, Kap. 3.3.4), äquivalente Resultate, was mit der Hypothese in Übereinstimmung steht, dass die Spacer mit den endständigen Methylgruppen keine Wechselwirkung mit den koordinierten Substraten eingehen und somit die Hydrierung nicht beeinflussen. Die funktionalisierten Goldkolloide **101** oder **102** ergaben im

Gegensatz dazu deutlich schlechtere Umsätze und Enantioselektivitäten. Weitere Versuche müssen durchgeführt werden, um die Resultate erklären zu können.

Wie in Abb. 5.19 ersichtlich ist, sind alle achiralen Spacer der funktionalisierten Goldkolloide kürzer als der Komplex **49**.

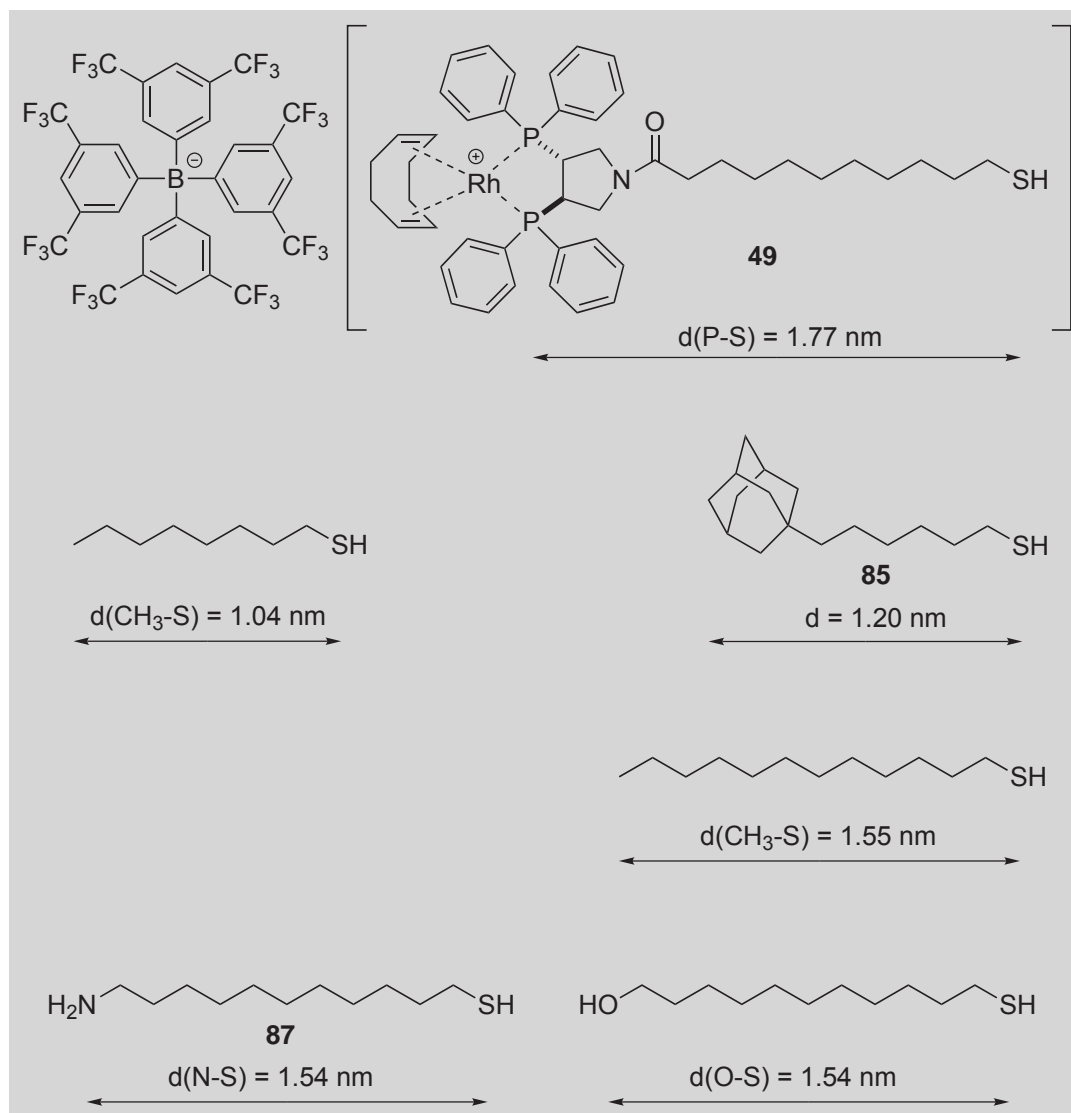


Abb. 5.19: Dimensionen des eingesetzten chiralen Komplexes **49** und der achiralen Spacer.

Ausserdem wurde die Wiederverwendbarkeit der funktionalisierten Goldkolloide **98** untersucht. Die Lösung wurde nach der erfolgten Hydrierung mit zwei Äquivalenten Cyclooctadien versetzt. Die Selektivitäten blieben über drei Recycling-Zyklen praktisch konstant, die Ausbeuten hingegen verminderten sich zunehmend (Abb. 5.20).

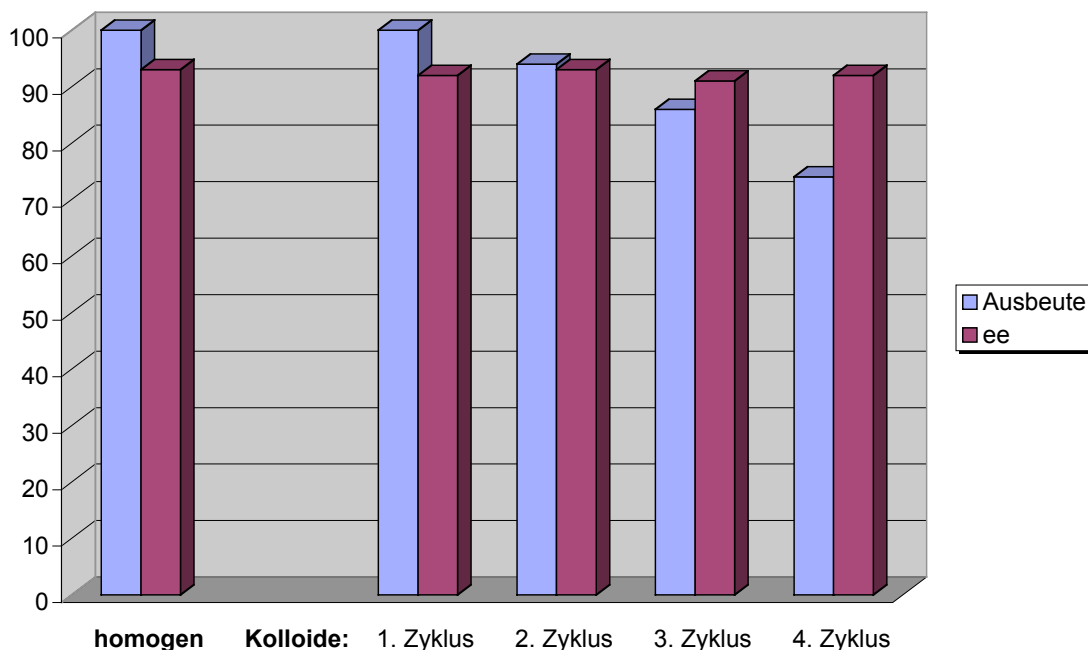


Abb. 5.20: Recycling der funktionalisierten Goldkolloide **98**.

Die funktionalisierten Goldkolloide **103** und **104** ergaben, verglichen mit dem homogenen Fall (Komplex **74**, Kap. 3.4.5), verminderte Ausbeuten und racemisches Produkt. Interessanterweise wurde bei der homogenen Hydrierung mit dem achiralen Rhodium(I)-Komplex **74** unter Zusatz des chiralen Spacers **56** oder **60** ein Enantiomerenüberschuss von 4 - 8% erhalten. Wie in Abb. 5.21 ersichtlich ist, sind die chiralen Spacer **56** und **60** länger als der achirale Rhodium(I)-Komplex **74**.

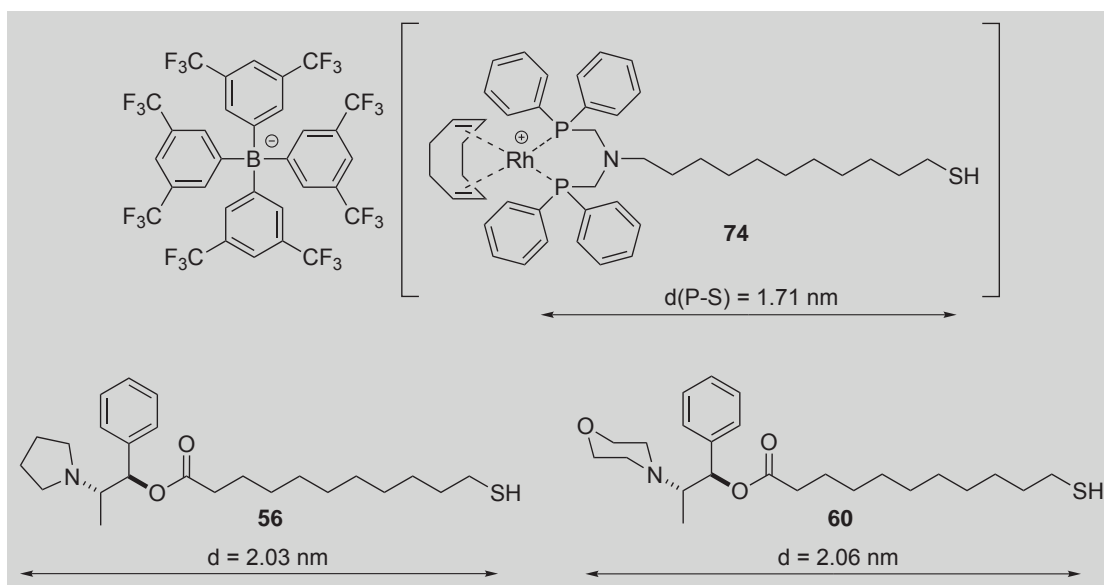


Abb. 5.21: Dimensionen des eingesetzten achiralen Komplexes **74** und der chiralen Spacer **56** und **60**.

Die Voraussetzung für eine Wechselwirkung zwischen den chiralen Spacern und dem koordinierten Substrat, die zu einer chiralen Induktion führen könnte, scheint demnach erfüllt. Weshalb lediglich racemisches Produkt erhalten wurde, kann viele Gründe haben: Möglicherweise ist die Alkylkette der chiralen Spacer zu lang, um mit einem am Rhodium(I)-Atom koordinierten Substrat eine Wechselwirkung zu ermöglichen. Andererseits kann das (Komplex **74**-Au)/(Spacer-Au)-Verhältnis von 1:2 zu hoch sein, um eine wirksame Beeinflussung der koordinierten Substrate mit den Spacern gewährleisten zu können. Eine kürzere Inkubationszeit bei der Austauschreaktion würde dieses Problem lösen. Im weiteren kann aber auch die Struktur der chiralen Endgruppe nicht ideal sein.

In diesem Fall wäre es auch interessant zu untersuchen, ob sich eine bessere Wechselwirkung mit der (*Z*)- α -Acetaminosäure ergibt, die über die freie Säuregruppe mit dem Ephedrinsystem Wasserstoffbrücken ausbilden könnte. Ferner kann versucht werden, durch Verkürzung der Spacer-Thiolatketten eine bessere Wechselwirkung zwischen den koordinierten Substraten und den Spacern zu erreichen.

5.7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Es konnten verschiedene *n*-Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide mit einem mittleren Durchmesser von 2.3 - 3.5 nm hergestellt werden, die sich über Monate hinweg als licht- und luftstabil erwiesen.

Anhand der durchgeführten TEM- und Elementaranalysen-Messungen konnte unter Anwendung des LEFF-Modelles die Elementarzusammensetzung der Kolloide bestimmt werden.^[40] Die thermische Stabilität der Goldkolloide wurde mittels XPS, kalorimetrischen und thermogravimetrischen Messungen untersucht, wobei sich zeigte, dass die *n*-Alkanthiolat-geschützten Nanopartikel bis 150 °C keine Desorption der adsorbierten Thiole zeigten. Auch IR-spektroskopisch konnte kein desorbiertes freies Thiol beobachtet werden. Mittels NMR-Untersuchungen wurde weiterhin die Bewegungsfreiheit der adsorbierten *n*-Alkankette in Abhängigkeit der Distanz zum Goldkern untersucht. Ausserdem wurde die Druck- und Rührbeständigkeit der Goldkolloide untersucht und nach 24 h bei 100 bar Wasserstoffdruck konnte mittels GC-Untersuchungen festgestellt werden, dass das *leaching* < 0.2% beträgt.

Anschliessend wurden die *n*-Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide durch Austauschreaktion mit verschiedenen Liganden funktionalisiert.

Mittels Nitrophenolester-funktionalisierten Goldkolloiden konnte die Oberflächenbeladung mit Thiolen (6.6×10^{-5} mol Thiolat/100 mg Kolloide) bestimmt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Goldkolloide als Träger für die asymmetrische Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäuremethylester eingesetzt und erfolgreich recycelt werden können. Somit wurde die Basis für weitere Untersuchungen mit dem Ziel, die Selektivitäten durch die adsorbierten Spacer gezielt zu beeinflussen, gelegt.

Ausblick

Die erhaltenen Ergebnisse verweisen auf zahlreiche Richtungen für künftige Untersuchungen. Beispielsweise kann das Katalysator-Au/Spacer-Au-Verhältnis wie auch die Kettenlänge der Spacer sowie die Substratstruktur variiert werden, um ein besseres Verständnis für die Wechselwirkungen des koordinierten Substrats mit den adsorbierten Spacern zu erhalten.

In den bisherigen erfolgreichen Experimenten zur asymmetrischen Hydrierung waren die Spacerketten kürzer als die mit Rhodium(I)-Komplexen funktionalisierten Thiolatketten. Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, ob ein in eine Schicht von länger-kettigen Spacern eingebetteter Rhodium(I)-Komplex noch katalytische Aktivität zeigt.

Bislang wurde nur das Norephedrin-Grundgerüst als chiraler Spacer verwendet. Weiterführende Arbeiten sollten deshalb auch auf andere chirale Endgruppen mit verschiedenen funktionellen Gruppen ausgedehnt werden.

5.8 Literatur

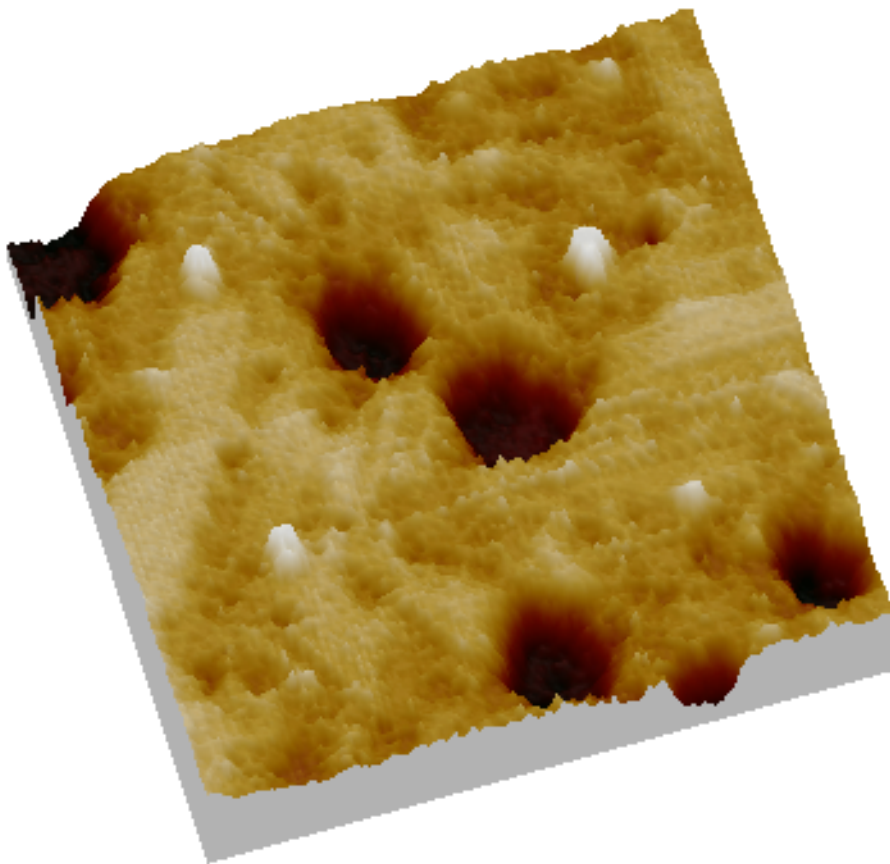
- [1] *Wolfgang Ostwald. Begründer der Kolloidchemie als neuer Wissenschaftszweig, Übernahme der Zeitschrift für Chemie der Kolloide, später Zeitschrift für Kolloidchemie.*
- [2] *Theophrast von Hohenheim, der sich Paracelsus nannte (1493-1541), war zweifelsohne die herausragende Ärztepersönlichkeit zwischen Mittelalter und Neuzeit im mitteleuropäischen Raum. Er war Wegbereiter der pharmazeutischen Chemie, welche in die moderne Arzneimittellehre mündete. Seine wohl bekannteste These, die auch heute noch volle Gültigkeit besitzt, lautet: „Die Menge macht das Gift (Dosis facit venenum)“.*
- [3] *Sein Werk kann unter <http://www.paracelsus.unizh.ch/texte/huser.html> nachgelesen werden.*
- [4] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145.
- [5] *Michael Faraday, (1791-1867), 1825 Direktor der Royal Institution. Faraday entdeckte im Jahre 1821 die elektromagnetische Rotation (Elektromotor), 1824 das Benzol und Butylen, 1831 die elektromagnetische Induktion (Transformator) und die Selbstinduktion, stellte 1845 die Grundgesetze der Elektrolyse (Faradaysche Gesetze und Faraday-Effekt) auf und erforschte den Magnetismus. Nach ihm benannt ist der Faraday-Käfig.*
- [6] T. Graham, *Philos. Transact.* **1861**, 183.
- [7] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions (Cambridge University Press, Cambridge, 1989)*, **1989**.
- [8] D. F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet (VCH Publishers, New York, 1994)*.
- [9] D. A. Handley, *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications (Volume 1)*, Academic Press, **1989**.
- [10] W. P. Faulk, G. M. Taylor, *Immunochemistry* **1971**, 8, 1081.
- [11] G. Frens, *Nature (London) Phys. Sci.* **1973**, 241, 20.
- [12] B. V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3317.
- [13] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [14] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655.

- [15] D. Fitzmaurice, S. N. Rao, J. Preece, J. F. Stoddart, S. Wenger, N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1147.
- [16] S. Sampath, O. Lev, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 410.
- [17] A. K. Boal, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4914.
- [18] A. Niemz, V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 44.
- [19] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, *277*, 1078.
- [20] W. Shenton, D. A. Davis, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *119*, 11132.
- [21] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, *370*, 354.
- [22] A. J. Hoffman, G. Mills, H. Yee, M. R. Hoffman, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5546.
- [23] A. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.
- [24] H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10515.
- [25] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [26] H. Li, Y.-Y. Luk, M. Mrksich, *Langmuir* **1999**, *15*, 4957.
- [27] M. Kim, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3003.
- [28] D. Pini, A. Petri, P. Salvadori, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11321.
- [29] H. Han, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7632.
- [30] C. E. Song, J. W. Yang, H. J. Ha, S.-G. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 645.
- [31] M. Bartz, J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2646.
- [32] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212.
- [33] R. S. Ingram, M. J. Hostetler, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9175.
- [34] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- [35] R. L. Donkers, Y. Song, R. W. Murray, *Langmuir* **2004**, *20*, 4703.
- [36] P. Ionita, A. Caragheorgheopol, B. C. Gilbert, V. Chechik, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9048.

- [37] M. J. Hostetler, R. W. Murray, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, 2, 42.
- [38] B. S. Zelakiewicz, A. C. Dios, Y. Y. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 18.
- [39] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, London, **1990**.
- [40] D. V. Leff, C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7036.
- [41] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 733.
- [42] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12528.
- [43] J. J. Hickman, D. Ofer, C. Zou, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1128.
- [44] D. M. Jaffey, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3012.
- [45] D. Briggs, *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Heyden & Son Ltd., **1977**.
- [46] W. F. Egelhoff, *Surf. Sci. Rep.* 6 **1987**, 253.
- [47] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie Weinheim, **1985**.

6

STM-UNTERSUCHUNGEN



6.1 Einleitung

Ein Meilenstein in der Geschichte der Rastersondenmikroskopie (SPM, *scanning probe microscope*) war die Entwicklung des Rastertunnelmikroskopes (STM, *scanning tunnelling microscope*) durch BINNIG und ROHRER im Jahr 1981.^[1,2] Für diese Leistung und die Entwicklung des Rasterkraftmikroskopes (AFM, *atomic force microscope*) erhielten sie 1986 den Nobelpreis.

Die Idee, mikroskopische Hochauflösung durch Rastern einer spitzen Sonde in sehr geringem Abstand von der Probe, also im Nahfeldbereich, zu erreichen, existierte bereits 1928, aber die vorhandene Technik jener Zeit liess eine experimentelle Umsetzung nicht zu.^[3,4] Ein Gerät, das bereits sehr viele Ähnlichkeiten mit dem späteren STM-Gerät hatte, war der Topografiner, der 1972 entwickelt wurde.^[5] Dieses Instrument ermöglichte es, eine sehr dünne Metallspitze mit Hilfe piezoelektrischer Stellelemente über die Probenoberfläche zu rastern. Beim Aufbau des Topografiners wurde bereits erkannt, dass eine gute Schwingungsisolierung des Gerätes ein Schlüsselfaktor für die hochauflösende Mikroskopie ist. Beim Topografiner war die Auflösung auf etwa 400 nm beschränkt, da der Abstand zwischen Spitze und Probe über das Feldemissionssignal gesteuert wurde. Aber bereits damals wurde in der Publikation ausgeführt, dass die Auflösung deutlich verbessert werden könnte, indem der Abstand zwischen Spitze und Probe verkleinert und der Tunnelstrom zur Abstandssteuerung benutzt wird.^[5] Die Realisierung brauchte aber weitere neun Jahre.

Ursprünglich war das Rastertunnelmikroskop zur Beobachtung der Materie auf atomarer Skala entwickelt worden, doch wird es mittlerweile auch in zunehmendem Masse zur gezielten Manipulation von Atomen und Molekülen verwendet, was SCHRÖDINGER im Jahre 1950 (Nobelpreis in Physik 1933) noch für unmöglich hielt.^[6-14]

6.2 Das Konzept des Rastertunnelmikroskopes

Die grundlegende Idee des Rastertunnelmikroskopes (Abb. 6.1) ist der quantenmechanische Tunneleffekt (Kap. 6.4). BINNIG und ROHRER nutzten diesen Effekt als erste, um eine direkte Abbildung der Probenoberfläche im Ortsraum mit hoher Auflösung zu erhalten.^[1,2] Der auftretende Tunnelstrom zwischen Spitze (Abb. 6.2) und Probe wird als Abstandssensor genutzt (Abb. 6.3). Als Spitze wird meist eine sehr dünne Metallspitze (Pt/Ir oder W) verwendet, welche in einem Abstand von weniger als 1 nm über die Probe gerastert wird. Dabei wird zwischen Spitze und Probe eine Spannung (von einigen hundert Millivolt) angelegt, aufgrund derer ein Tunnelstrom (im Picoampere- bis Nanoampere-Bereich) entsteht. Wegen des exponentiellen

Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand Spitze-Probe ist der Tunnelstrom ein äusserst empfindliches Mass für Abstandsänderungen.

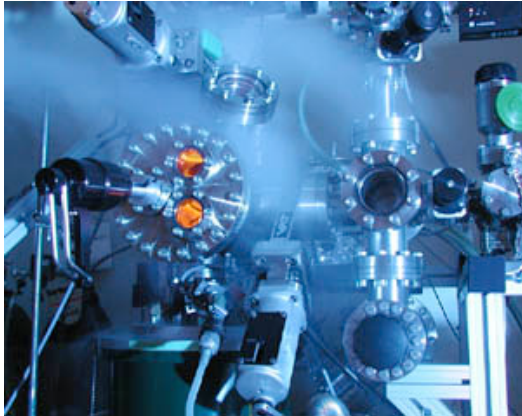


Abb. 6.1: UHV-STM-Apparatur.

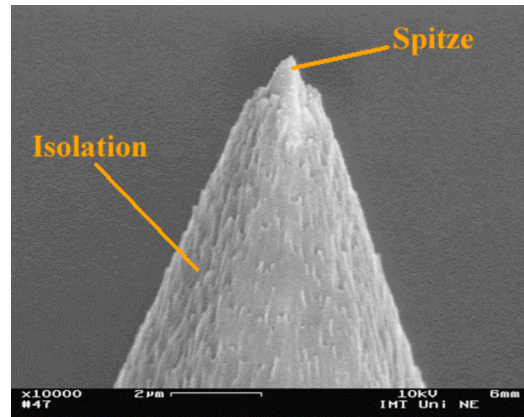


Abb. 6.2: Spitze für Messung in Lösung.

So verändert eine Variation des Abstandes um 0.1 nm den Tunnelstrom bei Metallen etwa um den Faktor 10. Das bedeutet, dass im Prinzip durch Konstanthalten des Tunnelstroms auf wenige Prozent Abstandsänderungen im Bereich von 0.001 nm registriert werden können.

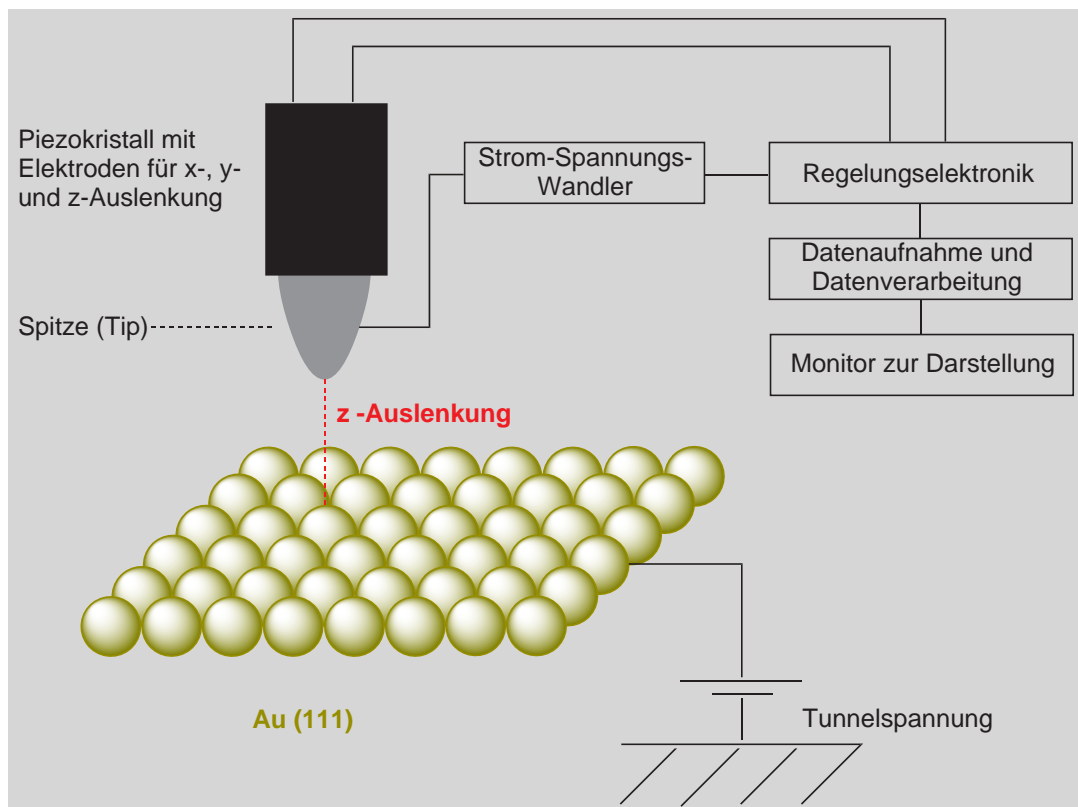


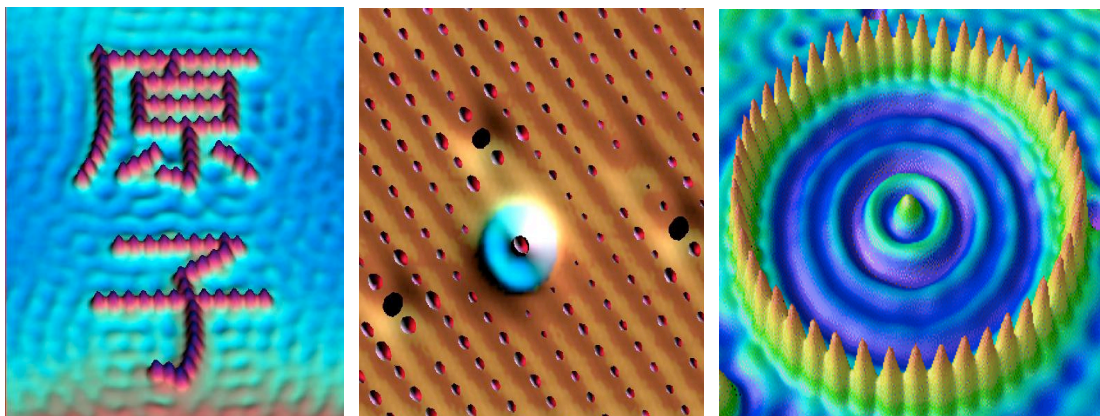
Abb. 6.3: Allgemeines Schema des STM.

Bei Messungen wird die Spitze in x- und y-Richtung über die Probe gerastert, während der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Zur Konstanthaltung des Tunnelstroms wird die Spitze in z-Richtung nachgeführt (mittels Piezokristall). Man erhält folglich das z-Signal der Spitze in Abhängigkeit von x und y. Der Tunnelstrom wird allerdings auch von der elektronischen Struktur der Oberfläche beeinflusst. Da Elektronen nur von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe oder umgekehrt – je nach Polarität der Spannung – tunneln können, geben STM-Bilder bei kleinen Tunnelspannungen im allgemeinen die Kontur der lokalen Zustandsdichte nahe dem FERMI-Niveau wieder. Dies kann näherungsweise als ein Abbild der Probenoberfläche interpretiert werden, wobei jedoch lokale Ladungsverschiebungen sowie Gitterdefekte eine falsche Topographie vortäuschen können.

6.3 Anwendungsgebiete des Rastertunnelmikroskopes

Alle Anwendungsgebiete des STM befassen sich heutzutage mit der Untersuchung und gezielten Manipulation von Oberflächen im Nanometer-Bereich. Der Einsatz chemisch modifizierter Spitzen und die Nutzung des inelastischen Tunnelns ermöglicht es, chemische Informationen über schwingungsspektroskopische Daten zu erhalten.^[15] Das STM wurde einerseits zur Aufklärung der Mechanismen chemischer Oberflächenreaktionen eingesetzt (Adsorption von O₂ auf Aluminium),^[16-18] andererseits wurden magnetische Phänomene (KONDO-Effekt) untersucht.^[19]

Die *IBM* (Almaden) verwendet die STM-Technologie, um Metalloberflächen zu untersuchen und darauf adsorbierte Atome und kleine Moleküle zu manipulieren, indem die Wechselwirkung zwischen Spitze und adsorbierten Atomen erhöht wird (Abb. 6.4).^[6-14]



Fe auf Cu(111)

Xe auf Ni(110)

Fe auf Cu(111)

Abb. 6.4: Manipulation der Atome bei 4 K (*IBM in Almaden*).

6.4 Der Tunneleffekt

In der Quantenwelt ist es möglich, sich durch eine energetisch verbotene Zone schnell hindurchzumogeln.

RICHARD P. FEYNMAN^[20]

Wie allgemein bekannt ist, produziert die Sonne durch Kernfusion Energie, wobei insgesamt vier Protonen zu einem Heliumkern und einigen leichteren Reaktionsprodukten verschmelzen. Die geladenen Ionen müssen sich bis auf 10^{-15} m annähern, um zu verschmelzen, da die für die Fusion wichtige Kernkraft nur eine sehr geringe Reichweite besitzt. Aus diesem Grund benötigen sie eine ausreichende kinetische Energie, um die elektrostatische Abstossung zu überwinden (um eine Annäherung auf 10^{-15} m zu ermöglichen, ist eine kinetische Energie von 10^6 eV, die 10^{10} K entspricht notwendig), welche die Ionen bei der Innentemperatur der Sonne allerdings nicht besitzen (2×10^3 eV, die 15×10^6 K entspricht), weshalb ein anderer Mechanismus, der Tunneleffekt, zum Tragen kommen muss.

Der Tunnelprozess spielte auch bei der Entstehung des Weltalls eine wesentliche Rolle. Auf dem gleichen Prinzip beruht der radioaktive Zerfall von Urankernen. Nach der klassischen Theorie dürften Urankerne gar nicht zerfallen, dennoch kommt es immer wieder vor, dass Alphateilchen aus einem Urankern herausfliegen.

Das physikalische Prinzip des Tunneleffektes, das sowohl der Kernspaltung als auch der Kernfusion zugrunde liegt, ist dafür verantwortlich, dass mikroskopische Teilchen unüberwindliche Barrieren passieren. Experimentelle Untersuchungen liefern das erstaunliche Ergebnis, dass sich die Teilchen "im Tunnel" mit Überlichtgeschwindigkeit bewegen.

Der Tunneleffekt ist ein rein quantenmechanisches Phänomen, welcher auf den Welleneigenschaften von Teilchen wie z.B. Elektronen beruht. Durch ihn wird der Übergang von Teilchen zwischen zwei Gebieten beschrieben, die räumlich durch eine Barriere voneinander getrennt sind.^[21-23]

Aus der Sicht der klassischen Physik stellt die Barriere ein Hindernis dar, die durch das Teilchen nicht überwunden werden kann, wenn dessen Gesamtenergie E kleiner ist als die Höhe V_0 der Barriere.

In der Quantenmechanik hingegen wird eine von links einlaufende Welle nur teilweise reflektiert (*Gebiet I*), wohingegen der restliche Teil durch die Barriere in das *Gebiet III* vordringt. Dies geschieht, obwohl das *Gebiet II* aus energetischer Sicht für das Quantenobjekt verboten ist (Abb. 6.5).

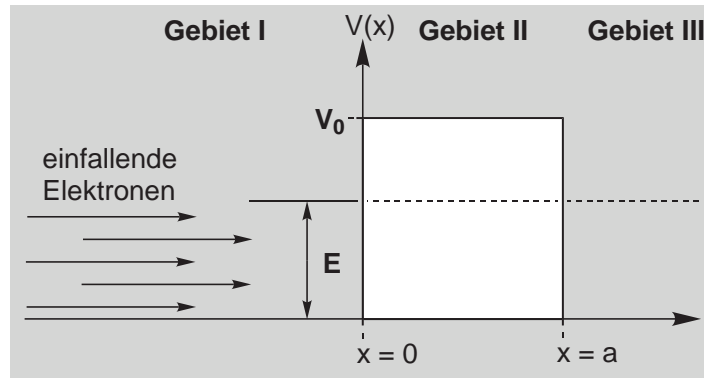


Abb. 6.5: Potentialverlauf $V(x)$ und Gesamtenergie ($E < V_0$).

Die SCHRÖDINGER-Gleichung zeigt, von welchen Parametern der Transmissionsgrad T abhängig ist, welcher ein Mass für die Durchtunnelung der Barriere darstellt: Je höher die Barriere V_0 im Vergleich zur Gesamtenergie E der einfallenden Teilchen und je grösser die Distanz oder Breite a , desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Barriere durchtunnelt werden kann.

$$T = e^{-\sqrt{2m(E-V_0)} \frac{4a\pi}{h}}$$

6.5 Probenpräparation^[24]

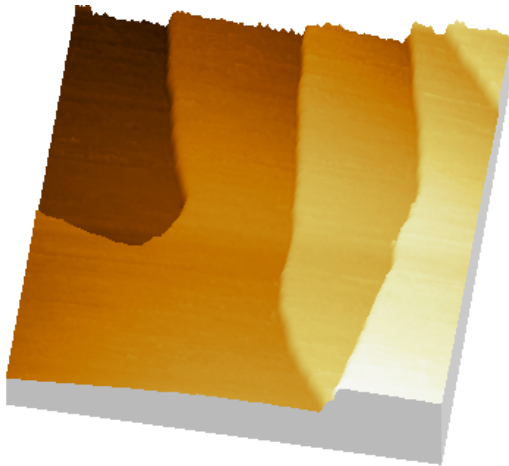
Sämtliche STM-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. MEIKE STÖHR durchgeführt. In dieser Arbeit wurde als Substrat- oder Trägermaterial für die Goldfilme Glimmer verwendet. Es ist bekannt, dass hierauf Metallschichten wie Gold epitaktisch wachsen können und eine (111)-Orientierung ausbilden.^[25,26]

Das Glimmerplättchen ($50 \times 75 \text{ mm}^2$) wird in den Probenträger einer Aufdampf-anlage eingebaut und unter Hochvakuum (10^{-7} mbar) für mindestens 12 h bei einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgegast, wodurch Verunreinigungen von der Glimmeroberfläche entfernt werden, um für den Aufdampfprozess wohldefinierte Ausgangsbedingungen zu schaffen. Das Gold wird aus einem Wolframschiffchen durch Direktstromheizung verdampft, wobei die Aufdampfzeit bei einer Rate von 0.1 nm/s ca. 30 Minuten beträgt, um eine Mindestfilmdicke von 180 nm zu erhalten. Filme mit einer Dicke $< 100 \text{ nm}$ sind teilweise nicht durchgängig leitend und somit für STM-Untersuchungen nicht brauchbar. Während des Aufdampfvorgangs behält der Glimmer seine Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bei (bei $T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben sich keine flachen Filme mehr). Nach dem Aufdampfprozess wird der Glimmer bei einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ für 90 Minuten in der Aufdampf-anlage belassen, um durch die Oberflächenmobilität der Atome Defekte auszuheilen und eine möglichst ebene Oberfläche zu erhalten. Vor jedem Experiment wird das Goldplättchen auf die gewünschte

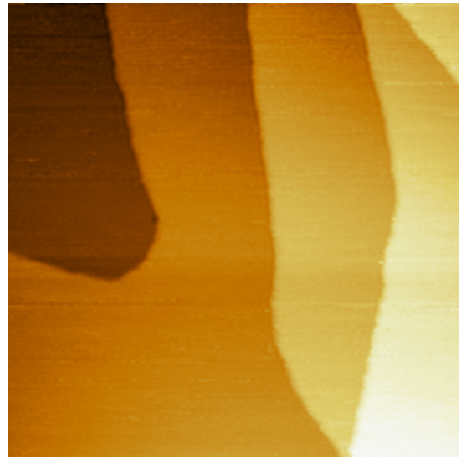
Grösse zugeschnitten und noch einmal erhitzt. Dies wurde unter Anwendung zweier verschiedener Nachbehandlungsmethoden durchgeführt:

a) Ausheizen im Ofen

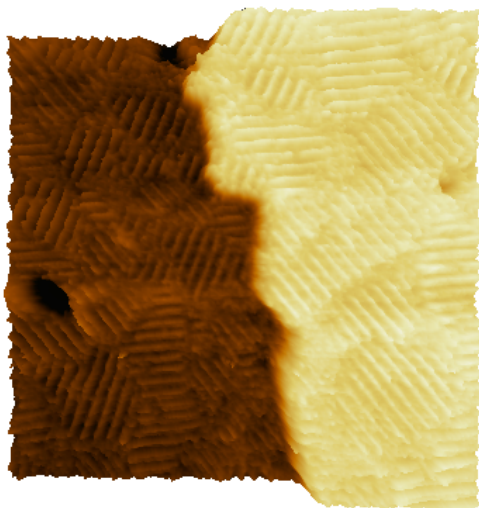
Das Goldplättchen wurde in einem Ofen für 2 h auf 500 °C erhitzt, um Verunreinigungen zu entfernen, die bei der Lagerung auf der Oberfläche adsorbiert sind. Auf diese Weise hergestellte Goldfilme wie auch die anschliessenden Thiolatgeschützten (111)-Goldoberflächen zeigen bis zu 100 nm × 100 nm grosse Terrassen, die durch monoatomare Stufen der Höhe 0.24 nm getrennt sind (Abb. 6.6).



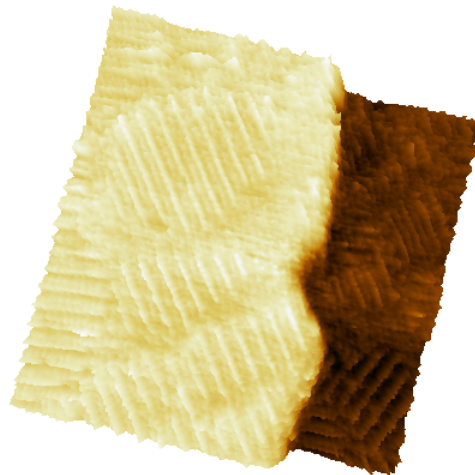
a) 174 nm × 177 nm, -0.7 V, 10 pA



b) 174 nm × 177 nm, -0.7 V, 10 pA



c) 50 nm × 50 nm, 0.85 V, 5 pA



d) 50 nm × 50 nm, 0.85 V, 5 pA

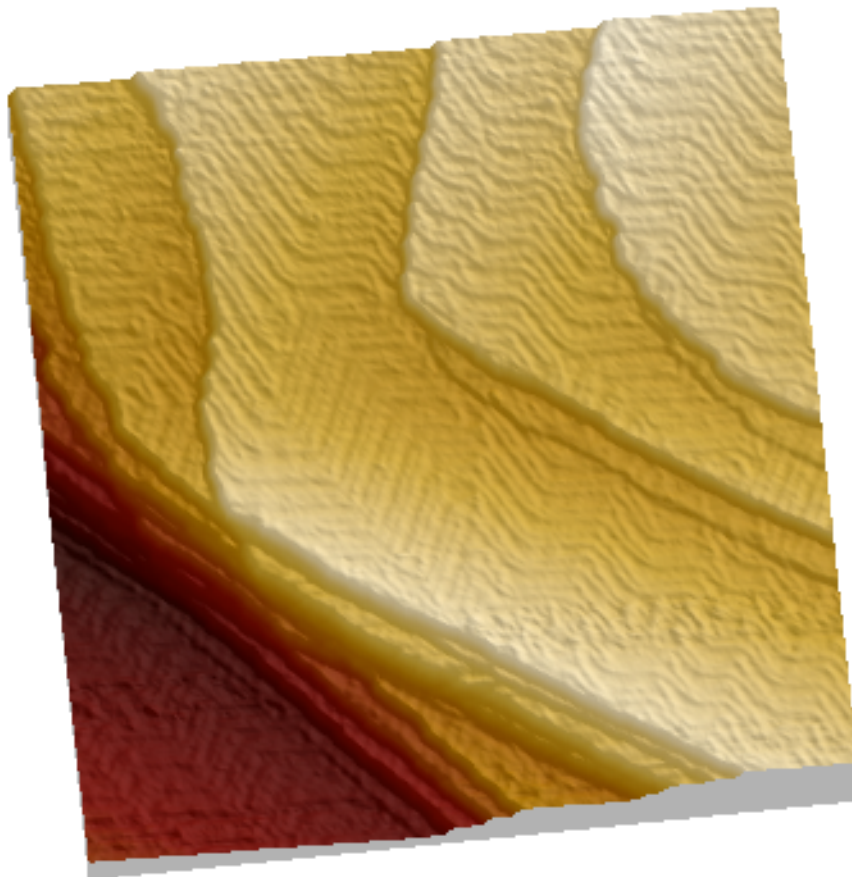
Abb. 6.6: a), b): 3D-Ansicht und Top-View; Terrassen auf einer (111)-Goldoberfläche ohne adsorbiertes n-Octanthiol.

c), d): 3D-Ansicht; Terrassen auf einer (111)-Goldoberfläche mit adsorbiertem n-Octanthiol.

b) Flame-annealing^[27-33]

Das Goldplättchen wurde während 30 s in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten, um letzte Verunreinigungen zu entfernen. Diese Methode wird von Vorteil in einem dunklen Raum durchgeführt, denn während dem Reinigungsschritt leuchtet das heisse Goldplättchen orangefarben auf, was ein Hinweis für die optimalen Bedingungen des *flame-annealing*-Prozesses darstellt.

Auf diese Weise hergestellte Goldfilme zeigen bis zu 200 nm × 200 nm grosse Terrassen, die durch monoatomare Stufen der Höhe 0.24 nm getrennt sind. Des weiteren sind die Rekonstruktionslinien der (111)-Goldoberfläche sehr gut erkennbar (Abb. 6.7).



200 nm × 200 nm, -0.50 V, 3 pA

Abb. 6.7: Nach dem *flame-annealing*-Prozess zeigt die (111)-Goldoberfläche grosse Terrassen mit den charakteristischen Rekonstruktionslinien auf.

6.6 Warum die vorliegenden Untersuchungen mit einem STM und nicht mit einem AFM durchgeführt wurden

Bis heute hat neben dem STM (*scanning tunnelling microscope*) das AFM (*atomic force microscope*) die grösste Bedeutung unter allen SPM-Techniken erlangt.^[34-41] Das Funktionsprinzip von Rasterkraftmikroskopen beruht auf der Messung von Kräften zwischen einer scharfen Spitze und der Probenoberfläche. Die Konstanthaltung der Kraft beim Rastern wird als Abstandssensor genutzt, wobei sich dieser Abstand aus der Auslenkung eines an der Spitze angebrachten Federhebels (\Rightarrow Cantilever) ergibt (Abb. 6.8).^[42] Die Kraft ist proportional der Auslenkung und hängt von der Federkonstante des Hebels ab (HOOK'sches Gesetz).

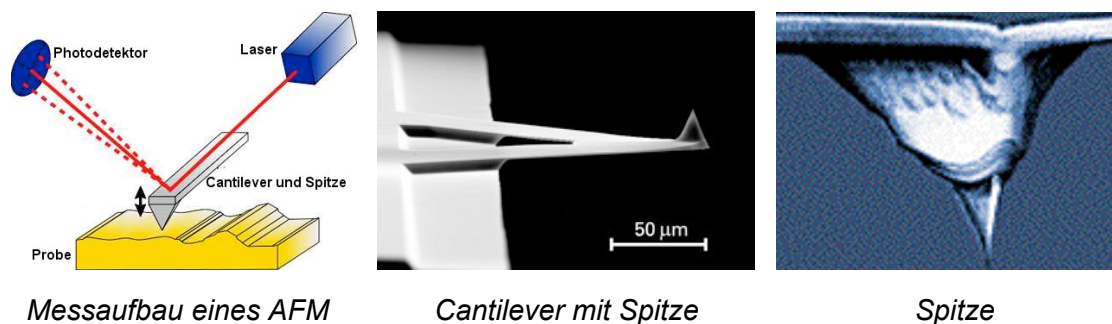


Abb. 6.8: Cantilever, welche beim AFM zum Einsatz kommen.

Unter AFM-Normalbedingungen (bei 25 °C und 1 bar \Rightarrow *contact mode AFM*) steht die Spitze, die auf einem weichen Federhebel montiert ist, während des Rasterns in ständigem Kontakt mit der Probenoberfläche. Weder die Spitze noch die Probe wird bei der Messung zum Schwingen angeregt. Im Kontaktbereich des Spitzenapex (im Idealfall ein einziges Atom) tritt stets Abstossung aufgrund der Überlappung der Elektronenhüllen von Spitzen- und Probenatomen auf (Abb. 6.9 \Rightarrow **roter Bereich**). Diese interatomaren abstossenden Kräfte sind von sehr kurzer Reichweite und somit auf eine extrem kleine Fläche beschränkt, weshalb sie zur Charakterisierung der Oberfläche mit atomarer Auflösung genutzt werden können. Neben diesen

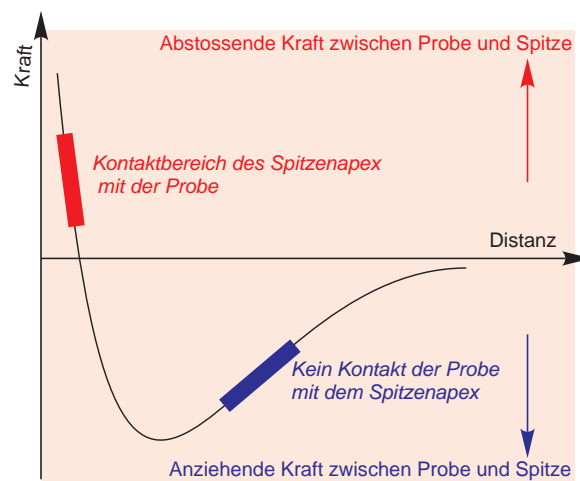


Abb. 6.9: Lenard-Jones-Potentialkurve.

Kräften mit kurzer Reichweite gibt es auch Kräfte mit längerer Reichweite wie z.B. elektrische, magnetische oder VAN-DER-WAALS Kräfte, welche anziehend oder abstossend sein können. Diese Kräfte wirken über grössere Flächen und sind daher für

eine Mikroskopie mit atomarer Auflösung nicht geeignet, weil sie die Gesamtkraft auf den Federhebel erhöhen (bis um den Faktor 100 bei den Kapillarkondensationskräften) und damit zu einer möglichen Deformation oder sogar Zerstörung der Probe beitragen. Beim Einsatz des AFM und bei der Interpretation der Messergebnisse müssen Artefakte berücksichtigt werden, die durch Schwingungen, Veränderungen von Oberflächenmerkmalen durch die Spitzengeometrie, Drift, Deformation oder Zerkratzen der Probenoberfläche durch die Auflagekraft der Spitze verursacht werden können. Die meisten Spitzenartefakte kommen dadurch zustande, dass die Spitzengeometrie ein perfektes Abtasten der Oberfläche mit dem Apex nicht erlaubt, besonders dann, wenn Proben im Nanometer- und Mikrometernmassstab untersucht werden. Objekte, die schärfer sind als die Spitze, erzeugen ein Bild von der Spitze.

Was den Informationsgehalt der AFM-Bilder betrifft, so ist ihre Interpretation als Oberflächentopographie sowohl auf atomarer Skala als auch bei grösseren Dimensionen gerechtfertigt. Das liegt daran, dass anders als bei der STM-Messung die interatomare abstossende Kraft durch die gesamte Ladungsdichte, welche sphärisch um die Atomkerne verteilt, bestimmt ist, weshalb in erster Näherung der Einfluss von elektronischen Inhomogenitäten auf die Bildstrukturen vernachlässigt werden kann, was die Interpretation erleichtert. AFM-Messungen können auch in Flüssigkeiten durchgeführt werden und daher ist die Technik ein wertvolles Werkzeug zur *in-situ*-Untersuchung von Oberflächenprozessen.

Im Gegensatz dazu benutzt das STM den Tunnelstrom, um die Topographie der Probe und somit Informationen über die elektronische Struktur zu erhalten (Kap. 6.2). Ein wichtiger Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Spitze die Probe mechanisch nie berührt und deshalb die gleiche Probe mehrmals gemessen werden kann. Des weiteren können mit der Spitze durch Anlegen einer Spannung gezielt Atome angeregt und manipuliert werden (Abb. 6.4).^[6-14]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Austauschreaktion von Thiolen auf Goldoberflächen zu untersuchen, um ein besseres Verständnis für diesen Vorgang zu erhalten. Dazu werden in einem ersten Schritt *n*-Octanthiole auf einer (111)-orientierten Goldoberfläche adsorbiert und die verschiedenen Parameter, welche einen Einfluss auf die Immobilisierung ausüben können, untersucht, indem die modifizierte Goldoberfläche nach der Adsorption der *n*-Octanthiole das erste Mal mittels STM analysiert wird. In einem zweiten Schritt wird für die Austauschreaktion ein zweites Thiol in Lösung vorgelegt und nach der Reaktion die Probe erneut mittels STM untersucht. Da die gleiche Probe mindestens zweimal analysiert wird, kommt nur das STM in Frage, da bei *contact* oder *tapping mode AFM* die Probe während der ersten Untersuchung deformiert oder sogar zerstört werden kann und für weitere Reaktionen und Untersuchungen nicht mehr geeignet wäre.^[43]

6.7 Problemstellung

In den letzten Jahren wurden intensive Untersuchungen von 2D-Goldfilmen bezüglich Herstellung, Charakterisierung und technologischem Nutzen durchgeführt. Aus funktionalisierten Thiolen werden an (111)-Goldoberflächen hochorganisierte Molekülschichten in mikroskopischer Dimension gebildet. Diese Schichten sind monomolekular, ihre Anordnung erfolgt spontan und sie werden als selbstorganisierende Monoschichten (SAM, *self-assembled monolayer*) bezeichnet. Die immobilisierte Thiolschicht modifiziert chemisch und physikalisch die Goldoberfläche und schützt diese vor Oxidation und Aggregatbildung.

Aufgrund dieser Resultate erhielten auch 3D-Goldnanopartikel zunehmend Aufmerksamkeit und es wurde versucht, die Vorzüge der Thiolat-geschützten 2D-Goldfilme auf die Goldkolloide zu übertragen, denn Thiolat-stabilisierte Gold-Nanopartikel sind vor unerwünschter Oxidation und Agglomeration geschützt und die Alkanketten sollten die Löslichkeit, Stabilität und Anwendbarkeit drastisch erhöhen. Mehrere Forschungsgruppen publizierten verschiedene Synthesen für die Herstellung von Thiolat-stabilisierten Goldkolloiden.^[44-47]

Nanopartikel weisen, verglichen mit 2D-Filmen, grössere Oberflächendefekte auf und sind kugelförmig, weshalb die Oberflächenbedeckung an *n*-Alkanthiolaten (0.62 Thiolat/Oberflächengoldatom oder 15.4 Å²/Molekül) im Vergleich mit 2D-Goldfilmen (0.33 Thiolat/Oberflächengoldatom oder 21.4 Å²/Molekül) grösser ist.^[45,48,49]

Untersuchungen von *n*-Alkanthiolat-stabilisierten Gold-Nanopartikeln und 2D-Goldfilmen zeigten hingegen sehr ähnliche Eigenschaften auf [z.B. die all-*trans*-Orientierung der längerkettigen Alkanketten (wobei C > 8) und die thermische Stabilität der adsorbierten *n*-Alkanthiole].^[50,51]

Basierend auf diesen Erkenntnissen, dass Alkanthiolat-geschützte 2D-Goldfilme und 3D-Goldnanopartikel vergleichbare Eigenschaften aufweisen, wurde die Austauschreaktion auf 2D-Goldfilmen mittels STM untersucht (zur Zeit gibt es noch keine Möglichkeit, Untersuchungen an 3D-Goldnanopartikeln durchzuführen).

Weshalb ist die Austauschreaktion aber so wichtig? Das Konzept der vorliegenden Arbeit besteht darin, einen katalytisch aktiven *Komplex M* mit einem Linker zu koppeln, welcher eine endständige Thiol-Funktion trägt. Dieses System wird anschliessend auf einer Goldoberfläche immobilisiert, indem Thiolat-stabilisierte Goldnanopartikel mit den aktiven *Komplexen M* funktionalisiert werden.^[52] Die *n*-Alkankette des Linkers muss dabei länger sein als diejenige der Alkanthiolate, welche die Goldkolloidoberfläche schützen.^[52,53] Ausserdem muss der Linker als Thiol und nicht als Disulfid vorliegen.^[53,54] Untersuchungen zeigten, dass maximal 38% des

gewünschten längerkettigen Thiols ausgetauscht wurden, unabhängig von der vorgelegten Konzentration und Temperatur.^[54,55]

Eine wesentliche Frage beim Austausch-Prinzip-Verfahren ist, ob die katalytisch aktiven Komplexe **M** statistisch auf der Goldoberfläche verteilt sind (Abb. 6.10, *Austauschreaktion B*) oder durch intermolekulare Wechselwirkungen an einem Ort vermehrt anzutreffen sind (Abb. 6.10, *Austauschreaktion A*).

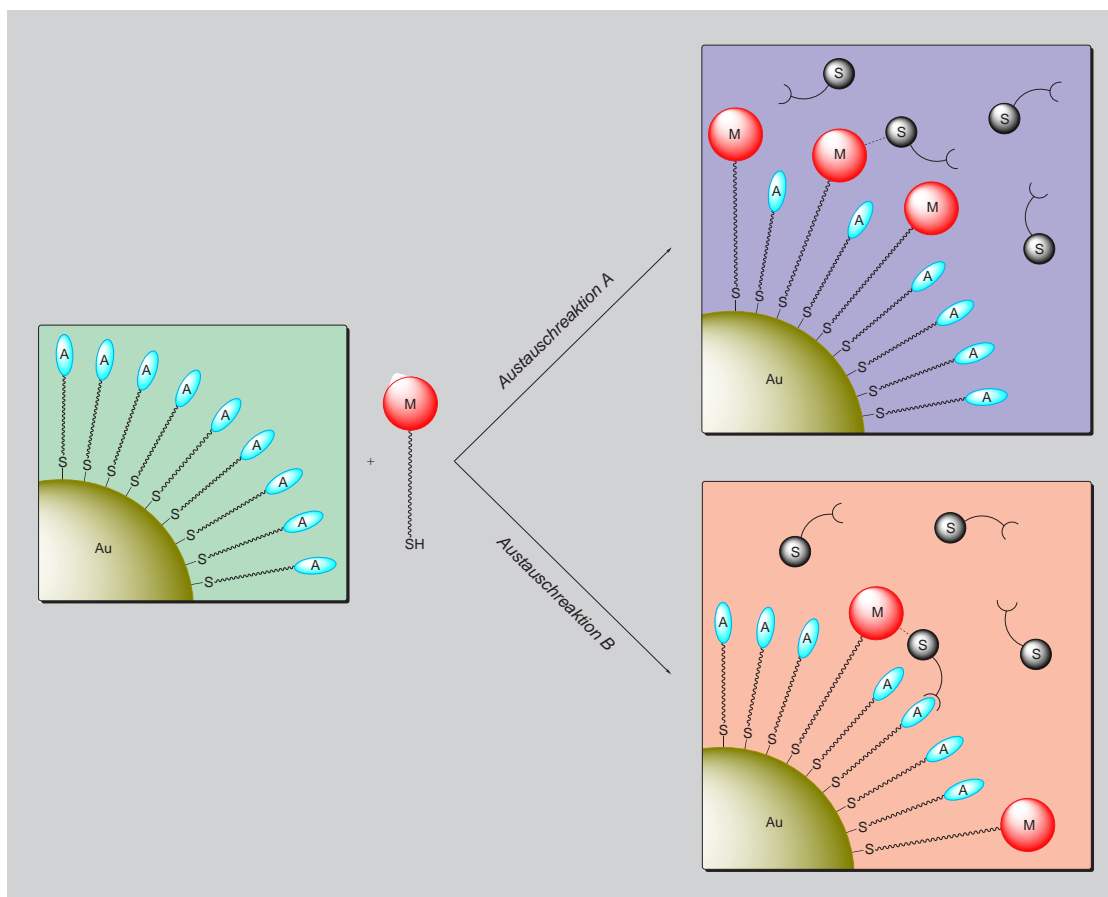


Abb. 6.10: Problemstellung der vorliegenden Untersuchung.

Durch die gezielte Untersuchung der 2D-Goldfilme mit dem STM sollte es möglich sein, mehr Informationen über die Immobilisierung von *n*-Alkanthiolen einerseits und über die Austauschreaktion andererseits zu erhalten.

In einem ersten Schritt wurden deshalb die verschiedenen Parameter wie Lösungsmittel, Rührgeschwindigkeit, Konzentration, Temperatur und Inkubationszeit, welche einen Einfluss auf die Immobilisierung von *n*-Octanthiol ausüben können, untersucht (Kap. 6.9).

In einem zweiten Schritt wurde die Austauschreaktion untersucht. Da der katalytisch aktive Komplex **49** in ionischem Zustand vorliegt und die STM-Spitze für den gewünschten Tunneleffekt positiv/negativ bezüglich der Probe geladen ist, wurden zuerst neutrale Liganden **107** und **108** eingesetzt (Abb. 6.11), um einerseits mögliche ionische Wechselwirkungen zwischen dem Komplex **49** und der Spitze und andererseits mögliche sterische Hinderungen zwischen dem voluminösen Anion und der Spitze zu vermeiden (Kap. 6.11 und 6.12).

In einem dritten Schritt wurde schliesslich der katalytisch aktive Komplex **49** für die Austauschreaktion getestet (Kap. 6.13).

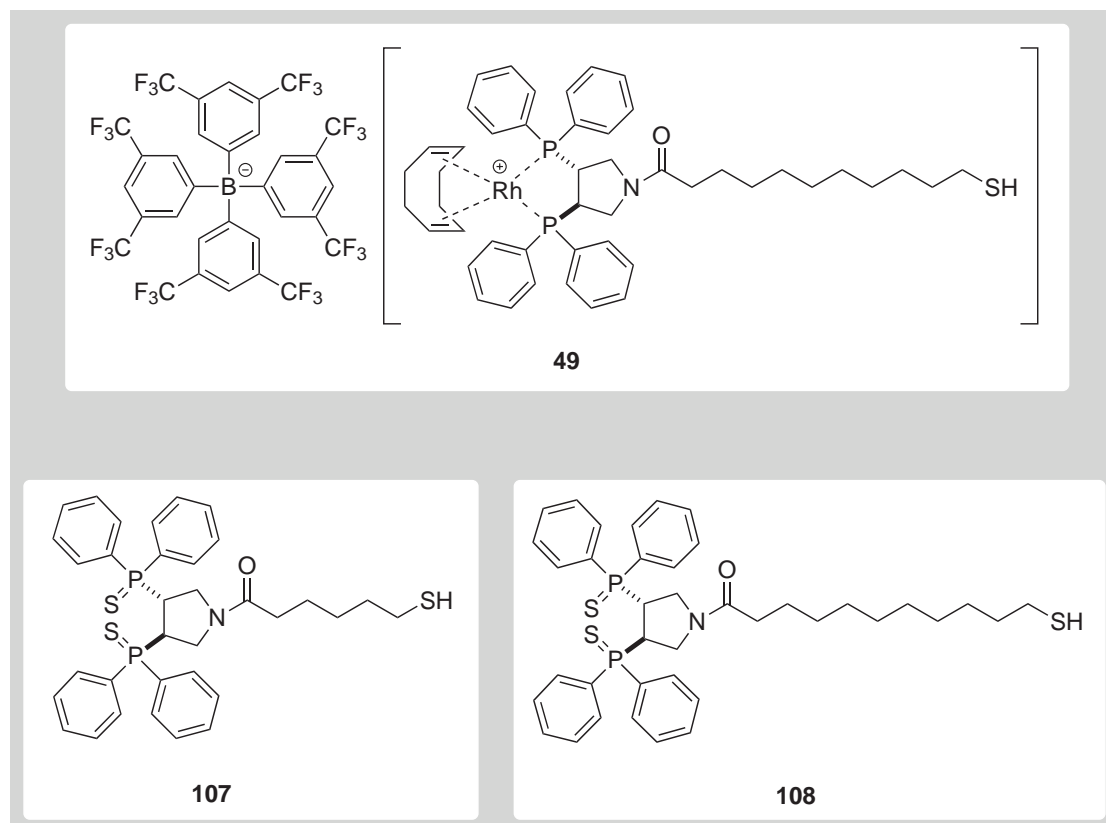


Abb. 6.11: Die verschiedenen Thiole für die Austauschreaktion.

6.8 Darstellung der Liganden für die STM-Studien

Die Herstellung des Rhodium(I)-Komplexes **49** wurde bereits im Kapitel 3 beschrieben (Kap. 3.3.2 und 3.3.3). Die Liganden **107** und **108** konnten unter Verwendung der Peptidkopplungsreagenzien EDC und HOBt aus den entsprechenden Carbonsäuren in guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 6.12).

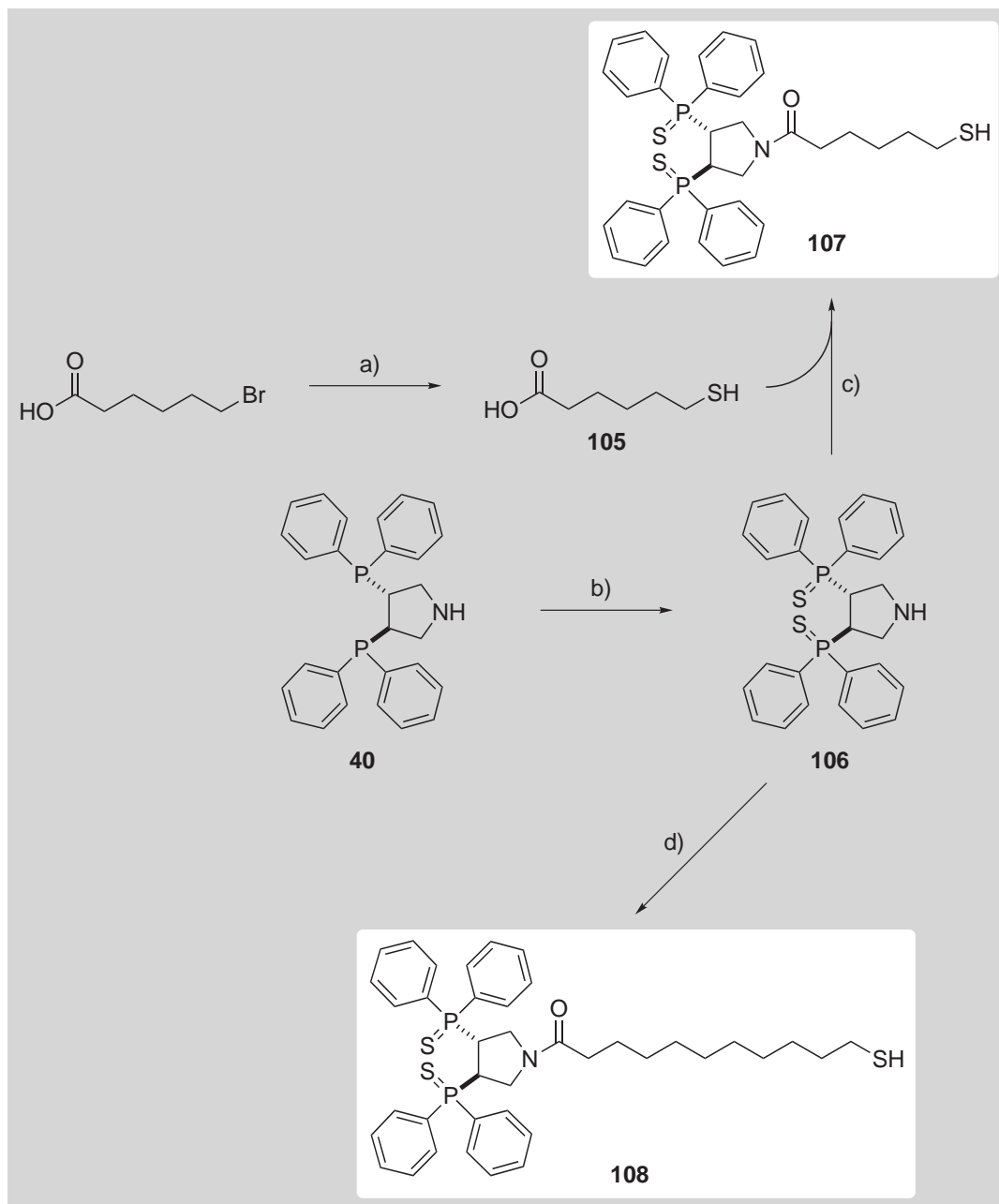


Abb. 6.12: Syntheseweg der Thiole **107** und **108**.

Bedingungen und Reagenzien: a) Thioharnstoff, NaOH, Rückfluss, 84%.
 b) S₈, Toluol, 95%. c) EDC, HOBt, NEt₃, DCM, 64%. d) 11-Mercaptoundecansäure, EDC, HOBt, NEt₃, DCM, 80%.

6.9 Adsorption von *n*-Octanthiol auf einer (111)-Goldoberfläche

Um ein besseres Verständnis für die Adsorption von *n*-Alkanthiolen auf einer (111)-Goldoberfläche zu erhalten, wurden verschiedene Parameter, welche einen Einfluss auf die Immobilisierung ausüben können, untersucht.

6.9.1 Lösungsmittel

Aceton, Dichlormethan, Diethylether, Toluol und Ethanol wurden als Lösungsmittel eingesetzt. Sämtliche Immobilisierungsversuche wurden bei Raumtemperatur und einer Inkubationszeit von 8 h durchgeführt. Es zeigte sich, dass mit dem apolaren, aprotischen Lösungsmittel *Toluol* keine geordnete *n*-Octanthiolat-Lage, hingegen mit dem polaren, protischen Lösungsmittel *Ethanol* die besten Ergebnisse erhalten werden konnten. *Aceton* und *Dichlormethan* erwiesen sich als ähnlich geeignet wie *Ethanol*, jedoch waren die *n*-Octanthiolate nicht so dicht gepackt auf der Goldoberfläche angeordnet und der Adsorptionsprozess war langsamer. Ein weiterer Nachteil von *Dichlormethan* besteht darin, dass die Probe während der Immobilisierung nur auf 40 °C und nicht auf die gewünschten 55 °C erhitzt werden kann (Kap. 6.9.4). *Diethylether* erwies sich zwar besser als *Toluol*, es zeigte aber deutlich schlechtere Ergebnisse als *Aceton*, *Dichlormethan* und *Ethanol*.

Folgende Reihenfolge lässt sich soweit festlegen (von wenig bis gut geeignet):

$$Toluol < Diethylether < Dichlormethan \sim Aceton \sim Ethanol$$

Die Ursache der unterschiedlichen Resultate kann einerseits anhand des Dipolmoments/der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel und andererseits zwischen der Adsorption Lösungsmittel ↔ Goldoberfläche und Thiol ↔ Goldoberfläche erklärt werden (Tab. 6.1). Ausserdem muss das vorgelegte Thiol im verwendeten Lösungsmittel löslich sein (Methanol zum Beispiel ist aus diesem Grund nicht geeignet) und geladene Intermediate (Entstehung eines Thiolates und Freisetzung von H₂), welche während der Adsorption entstehen, stabilisieren zu können.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Dipolmoment μ [D]	Dielektrizitätskonstante
<i>Toluol</i>	111 °C	0.26 D	2.38
<i>Diethylether</i>	35 °C	1.15 D	4.34
<i>Dichlormethan</i>	40 °C	1.60 D	9.08
<i>Aceton</i>	56 °C	2.88 D	20.7
<i>Ethanol</i>	79 °C	1.69 D	24.3

Tab. 6.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel.

Aufgrund der erhaltenen Resultate wurden für die weiteren STM-Untersuchungen *Ethanol* und *Aceton* als Lösungsmittel gewählt.

6.9.2 Rührgeschwindigkeit

Die Resultate der gerührten Reaktionslösung (80 Upm) entsprachen im wesentlichen denjenigen der nichtgerührten (bei einer *n*-Alkanthiol-Konzentration von 10^{-3} - 10^{-1} M), weshalb die Proben der folgenden Messungen nicht gerührt wurden. Die BRAUN'sche Bewegung der Moleküle in Lösung scheint bei der verwendeten Thiolkonzentration für die Adsorption ausreichend zu sein, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[56,57]

Andere Untersuchungen hingegen zeigten, dass die Immobilisierung bei einer geringeren Thiol-Konzentration (10^{-3} - 10^{-6} M) diffusionslimitiert ist und einen Einfluss auf die notwendige Inkubationszeit bei *Schritt 2* und *3* ausübt (Kap. 6.10.3).^[56-58]

6.9.3 Konzentration

Die Konzentration der Thiol-Lösung übt einen Einfluss auf die Immobilisierung aus. Bei verdünnten Lösungen (10^{-4} M) ordneten sich die Alkanketten nach einer Inkubationszeit von 8 h parallel zur Goldoberfläche an (Abb. 6.15). Die kritische Konzentration, welche zu einer stehenden Anordnung der adsorbierten Alkanketten mit einem Winkel von 30 - 50° zur Gold-Oberflächennormalen führt, beträgt 10^{-3} M (Abb. 6.16).

Verdünnte Alkanthiol-Lösungen

Bei Konzentrationen $< 10^{-3}$ M und einer Inkubationszeit von 8 h bei Raumtemperatur wurde festgestellt, dass sich alle Alkanketten parallel zur Oberfläche befanden und zwar in einer *Head-to-Tail-Anordnung* (Abb. 6.13).

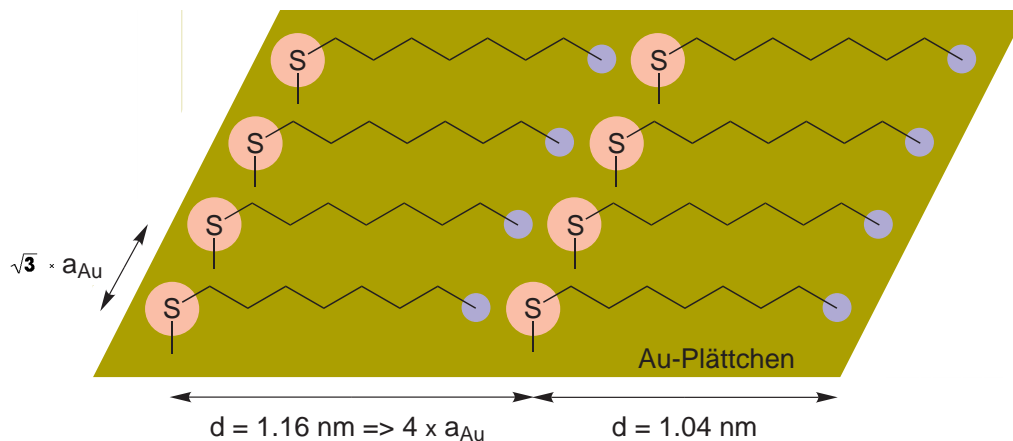


Abb. 6.13: *Head-to-Tail-Anordnung.*

Wenn eine *Tail-to-Tail-Anordnung* vorliegen würde (Abb. 6.14), so müsste der Abstand zwischen den Schwefel-Atomen im STM-Bild ~ 2.2 nm sein (wenn man davon ausgeht, dass sich die Enden der Alkanketten nicht überlagern und keine LONDON-Kräfte zur Stabilisierung ausüben).

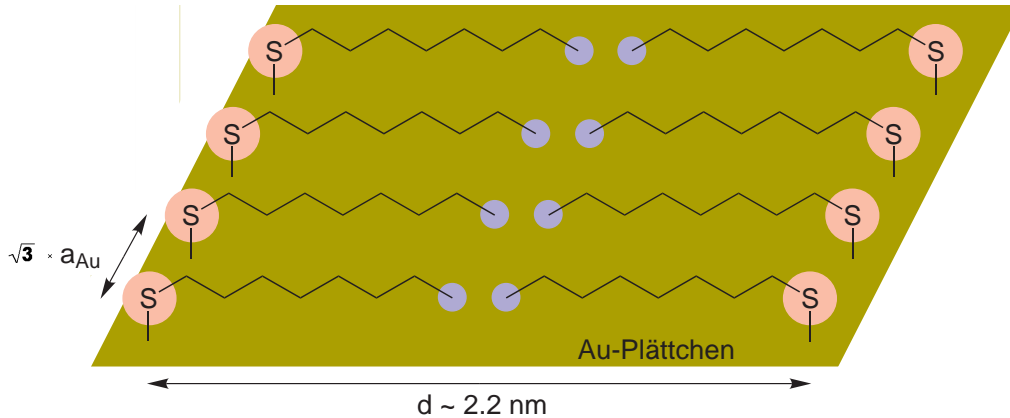
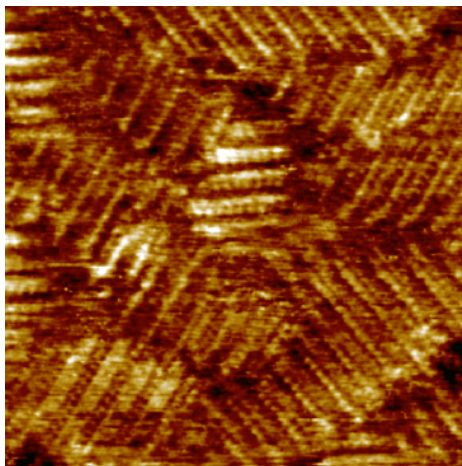


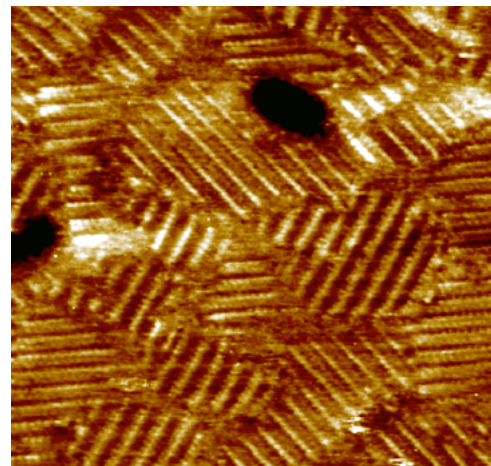
Abb. 6.14: *Tail-to-Tail-Anordnung*.

Der gemessene Abstand beträgt 1.16 nm, weshalb eine *Head-to-Tail-Anordnung* vorliegen muss (Abb. 6.13). In der Literatur findet man auch andere liegende Anordnungen (*Tail-to-Tail-Anordnung*, ...), welche aber in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet wurden.

Auf den STM-Bildern können gleichmäßig ausgerichtete Linien beobachtet werden (Abb. 6.15), welche heller erscheinen und topographisch höher liegen als die dunkle Goldoberfläche. Diese Linien bestehen aus den Schwefelatomen, während die Zwischenräume die Alkanketten sind.



p(4 × √3)-Überstruktur
20 nm × 20 nm, 0.9 V, 2 pA



p(4 × √3)-Überstruktur
30 nm × 28 nm, 0.85 V, 5 pA

Abb. 6.15: Bei verdünnten Lösungen befinden sich alle *n*-Alkanketten in einer *Head-to-Tail-Anordnung* parallel zur Goldoberfläche.

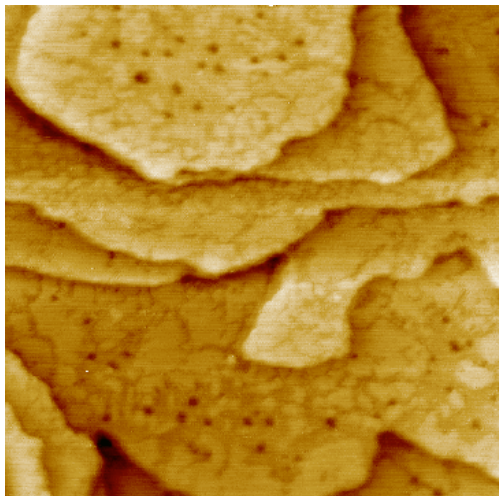
Im Gegensatz zu den Alkanketten besitzen die Schwefelatome freie Elektronenpaare und da das STM sensitiv für die elektronische Struktur der Oberfläche ist, erscheinen die Schwefelatome höher.

Um eine stehende Anordnung der adsorbierten Alkanketten zu erhalten, muss entweder die Thiolkonzentration erhöht oder die Inkubationszeit^[59] verlängert werden. Bei längerer Inkubationszeit werden weitere *n*-Alkanthiole auf der Oberfläche adsorbiert, wodurch sich die Ketten langsam aufrichten und eine all-*trans*-Orientierung mit einem 30 - 50°-Winkel relativ zur Gold-Oberflächennormalen ausbilden. Die zusätzlichen VAN-DER-WAALS Kräfte zwischen den verschiedenen Alkanketten stabilisieren die adsorbierten Thiole und schränken die Oberflächenmobilität stark ein.

Konzentrierte Alkanthiol-Lösungen

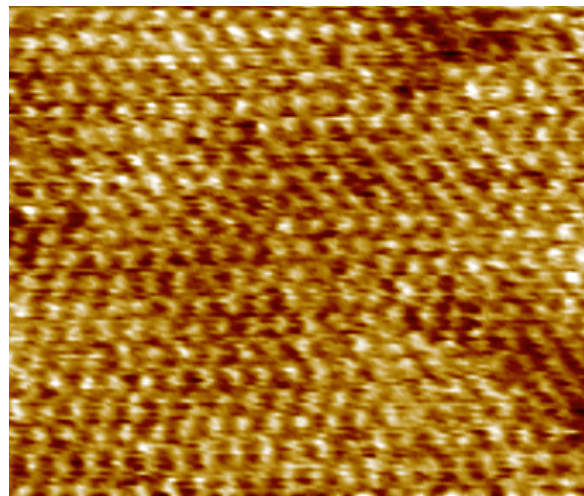
Bei Konzentrationen $> 10^{-3}$ M und einer Inkubationszeit von 8 h bei Raumtemperatur wurde festgestellt, dass die *n*-Alkanthiole eine stehende Anordnung einnehmen.

Wenn die Probe direkt nach der Immobilisierung gemessen wurde, lag vorwiegend die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ - oder die $c(4 \times 2)$ -Struktur (Abb. 6.16 und 6.17) vor.



$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$

400 nm × 416 nm, -0.9 V, 1.5 pA

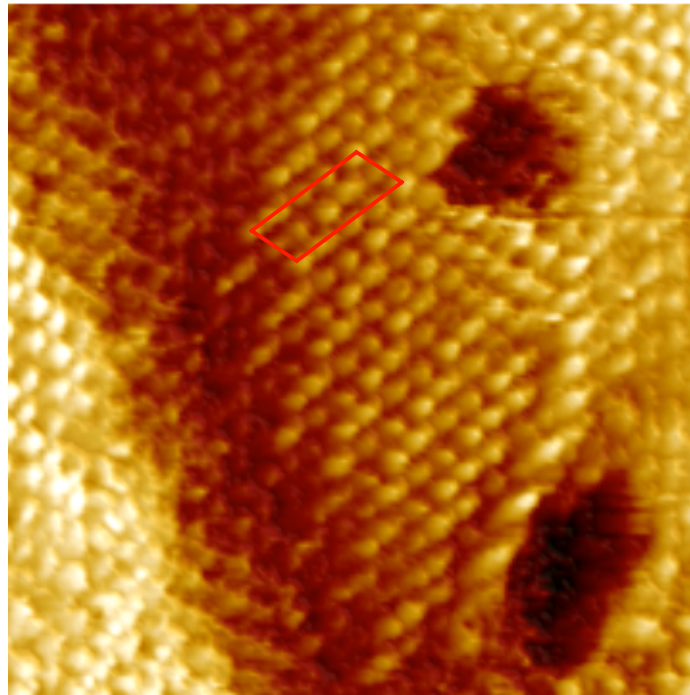


$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$

10 nm × 8.5 nm, -0.8 V, 1.2 pA

Abb. 6.16: Bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur sind alle Moleküle gleich hell.

Die $c(4 \times 2)$ -Struktur (Überstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur) zeichnet sich dadurch aus, dass die *n*-Octanthiole in den Ecken des Parallelogramms (Abb. 6.17, graue Schwefel-Atome) im STM-Bild heller erscheinen als die übrigen Moleküle.



12 nm × 12 nm, 0.90 V, 1.6 pA

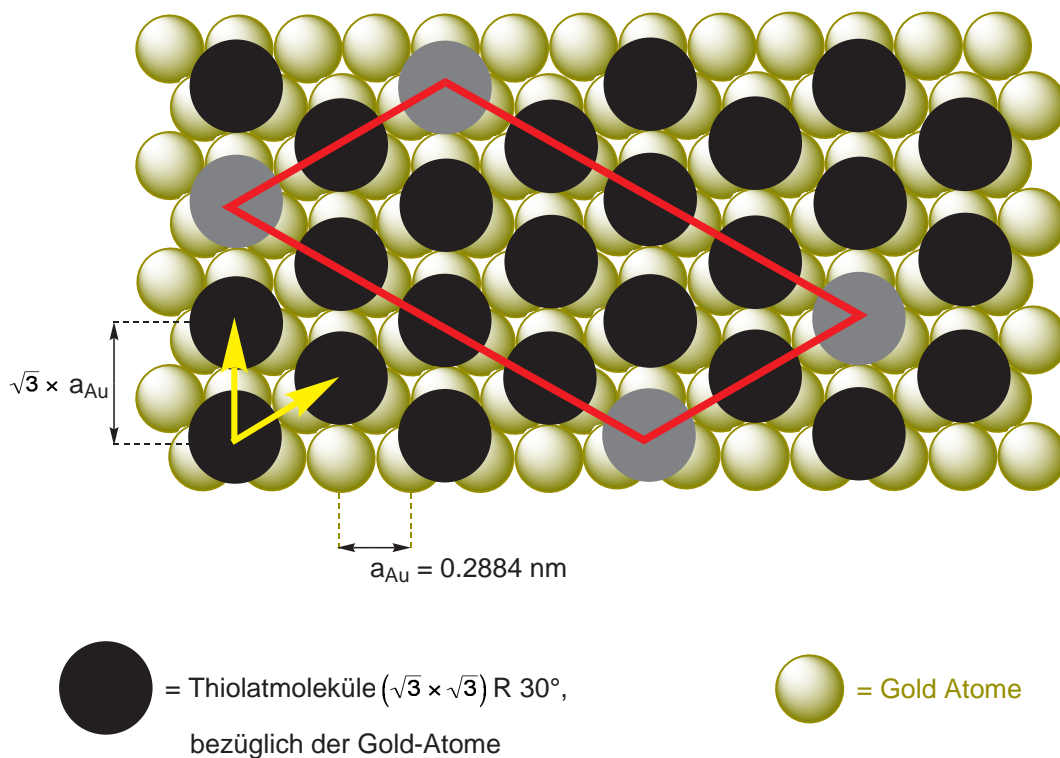
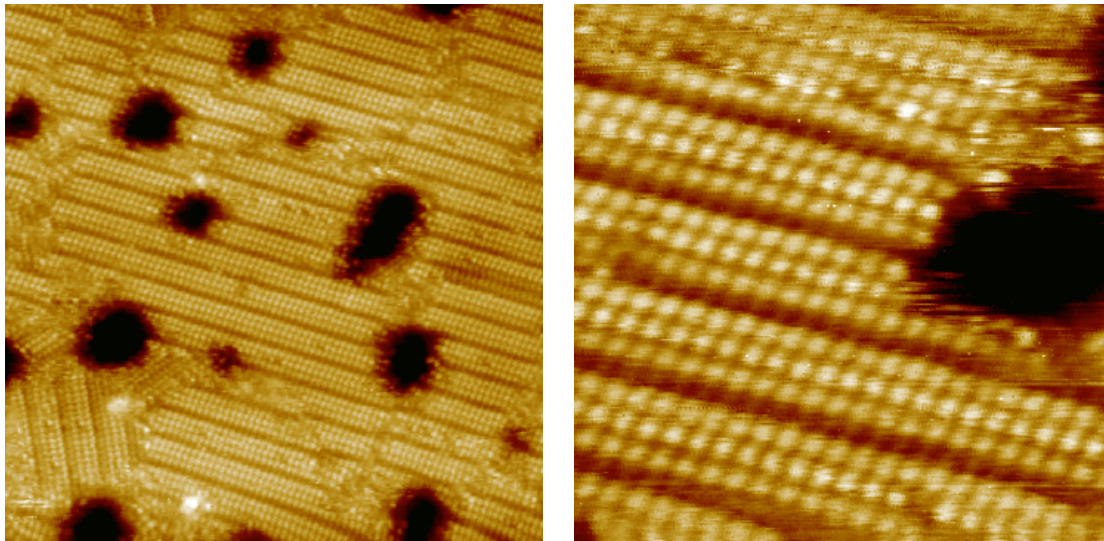


Abb. 6.17: $c(4 \times 2)$ -Überstruktur unter der Annahme, dass der Schwefel drei Goldatome der (111)-Oberfläche bindet. Die grauen Punkte entsprechen den im STM-Bild heller erscheinenden *n*-Octanthiolaten.

Wurde die Probe nach ein paar Tagen gemessen, so bildete sich die $6 \times \sqrt{3}$ -Struktur aus (Abb. 6.18).



$6 \times \sqrt{3}$ -Überstruktur

40 nm × 40 nm, -0.95 V, 3.7 pA

$6 \times \sqrt{3}$ -Überstruktur

Inset: 10 nm × 10 nm, -0.95 V, 3.7 pA

Abb. 6.18: Die thermodynamisch günstigste $6 \times \sqrt{3}$ -Struktur.

Langzeitstudien von *n*-Octanthiol-adsorbierten (111)-Goldfilmen, welche eine entscheidende Rolle in technischen Anwendungen spielen, zeigten, dass sich die $c(4 \times 2)$ - in eine $6 \times \sqrt{3}$ -Struktur umwandelt.^[60] Die neue Struktur, welche nach drei Monaten ausschliesslich vorliegt, scheint thermodynamisch die günstigste Struktur für (111)-Goldfilme darzustellen, wobei sie eine durchschnittliche Flächendichte von $21.4 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ aufweist.^[49] Verglichen mit der erwarteten und theoretisch berechneten Flächendichte der dichtgepacktesten Struktur von $21.6 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ scheint das Maximum an Ordnung und Stabilität mit der $6 \times \sqrt{3}$ -Struktur erreicht zu sein.^[61] Die neue Struktur wird nicht wie früher vermutet durch Desorption der Thiolate, sondern durch eine Umordnung der adsorbierten Moleküle erreicht. Die untersuchten Goldfilme zeigten auch nach einem Jahr die $6 \times \sqrt{3}$ -Struktur auf. Die Thiolate werden in dieser Dauer weder oxidiert noch desorbiert (XPS- und STM-Untersuchungen).^[60]

6.9.4 Temperatur

Die Immobilisierungstemperatur spielt bei der Adsorption von Alkanthiolen auf (111)-Goldfilmen eine entscheidende Rolle. In vielen Fällen wird die Thiol-Lösung während der Immobilisierung auf 50 - 70 °C erhitzt, um den Homogenisierungsgrad der Oberflächenstruktur zu erhöhen^[62-64] und die Inkubationszeit des Goldfilmes zu verkürzen (24 h → 8 h).^[65] Es kommen daher nur organische Lösungsmittel zum Einsatz, deren Siedepunkte höher als 70 °C liegen. Aus diesem Grund ist eines der am meisten verwendeten Lösungsmittel Ethanol.

Die gewählte Immobilisierungstemperatur übt nicht nur einen entscheidenden Einfluss auf die Erhöhung des Homogenisierungsgrads der Oberflächenstruktur aus, sondern auch auf die Herstellung von gemischten Thiolat-geschützten Goldfilmen.^[66]

Bei Raumtemperatur läuft die Adsorption eines Thiol-Gemisches folgendermassen ab: wenn sich die verschiedenen Thiole entweder betreffend den funktionellen Gruppen oder der Länge ihrer Alkanketten (Unterschied grösser als drei Kohlenstoffatome) stark unterscheiden, so kommt es bei der Immobilisierung zu einer Trennung der vorliegenden Thiolspezies, so dass Bereiche entstehen, wo vorwiegend nur *Spezies A* bzw. *Spezies B* vorliegt.^[67-70]

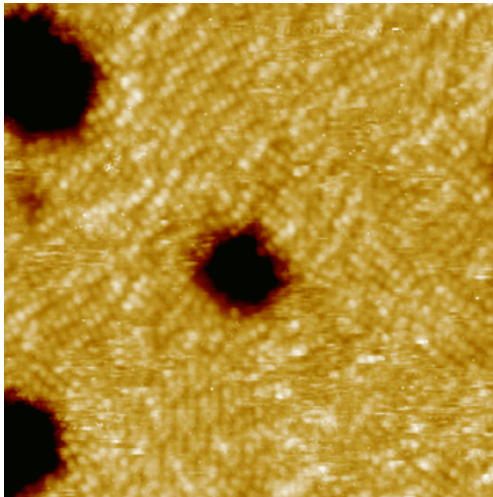
Warum wird bei Raumtemperatur keine homogene Verteilung der verschiedenen Thiole erhalten? Die Co-Adsorption verläuft homogen, die immobilisierten kürzerkettigen *n*-Alkanthiolate werden aber an den Oberflächendefekten, an den "etch pits" und an den Terrassenkanten des (111)-Goldfilmes durch längerkettige *n*-Alkanthiole aus der Lösung spontan ausgetauscht.^[71-73] Die Oberflächendefekte des Goldfilmes, welche bei Raumtemperatur vorliegen, sind also für die nichthomogene Oberflächenstruktur der gemischten adsorbierten Thiole und Anreicherung der längerkettigen Thiole verantwortlich.

Um eine homogene Oberflächenstruktur von gemischten Thiolen zu erhalten, kann die Immobilisierung einerseits bei erhöhten Temperaturen ($T > 50$ °C)^[71] oder unter Verwendung von unsymmetrischen Disulfiden^[74] durchgeführt werden. Bei der Adsorption von unsymmetrischen Disulfiden wird zuerst das längerkettige Thiol immobilisiert. In einem zweiten Schritt wird das kürzerkettige Thiol in unmittelbarer Nachbarschaft adsorbiert. Dies verhindert die Bildung von längerkettigen Alkan-Domänen.

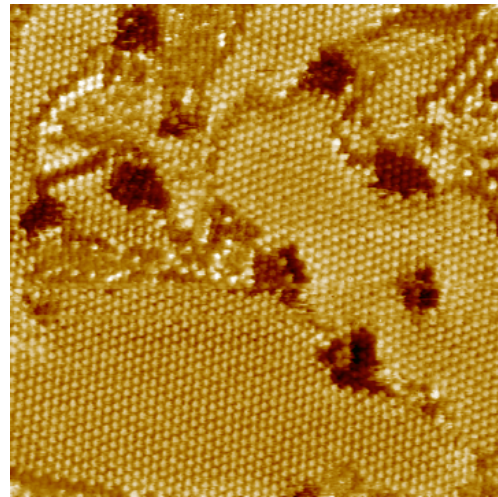
Liegen verschiedene Thiole in der Lösung vor, so muss das Gemisch während der Immobilisierung erhitzt werden, um eine homogene Verteilung der verschiedenen Thiole auf der Goldoberfläche zu gewährleisten. Bei erhöhten Immobilisierungstemperaturen läuft die Ausheilung der Oberflächendefekte besser ab, die "etch pits" entstehen aber immer noch auf der Goldoberfläche. Die Adsorption verläuft wie schon bei Raumtemperatur homogen verteilt, der Austausch der kürzerkettigen

Alkanthiolate wird aber durch das Fehlen von Oberflächendefekten verringert. Sobald eine gewisse Anzahl an Thiolen auf der Oberfläche adsorbiert sind, bilden sich VAN-DER-WAALS Kräfte zwischen den verschiedenen Alkanketten aus und die Beweglichkeit der Thiolate wird auf der Oberfläche dadurch stark eingeschränkt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die kürzerkettigen durch längerkettige *n*-Alkanthiole ausgetauscht werden und sich eine Aggregation der längerkettigen Alkankette ausbildet, ist dadurch sehr gering.

Bei sämtlichen Versuchen wurde die Lösung zuerst auf 55 °C erhitzt, um die Oberflächendefekte zu minimieren und grössere geordnete Flächen zu erhalten. Während der letzten Stunde der Inkubationszeit wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit diesem Verfahren erhielt man in Ethanol die besten Resultate betreffend geordneter Oberflächenstruktur (Abb. 6.19).



a) 25 nm × 25 nm, -0.90 V, 2.0 pA



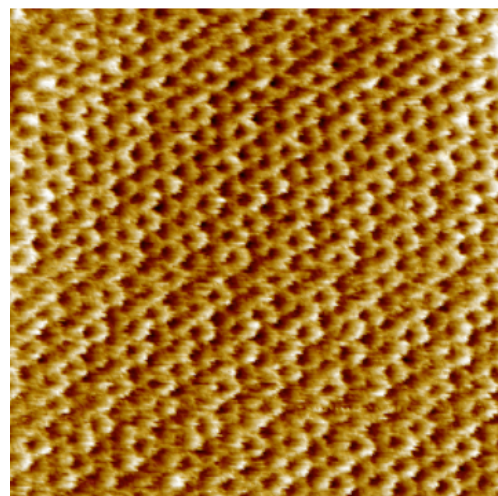
b) 25 nm × 25 nm, 0.90 V, 1.6 pA

Abb. 6.19:

a) Nach 8 h Inkubationszeit bei 25 °C:
⇒ keine Ordnung.

b) Nach 8 h Inkubationszeit bei 55 °C:
⇒ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30°-Struktur.

c) Nach 8 h Inkubationszeit bei 55 °C:
⇒ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30°-Struktur.



c) 8.4 nm × 8.4 nm, -0.96 V, 2.9 pA

6.9.5 Inkubationszeit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die besten Resultate nach einer Inkubationszeit von 8 - 12 h erhalten wurden. Bei einer kürzeren Einlegezeit (2 - 4 h) fand man nur vereinzelt geordnete Flächen, was im Einklang mit der Literatur ist.^[42,75]

RABOLT und seine Mitarbeiter untersuchten die Ordnung der SAMs von adsorbiertem Octadecylthiol (10^{-3} M) auf (111)-Goldoberflächen in Abhängigkeit der Inkubationszeit mittels planarer Array Infrarot Spektroskopie (PA-IR, *planar array infrared spectroscopy*).^[76] Mit dieser neuentwickelten Methode war es erstmalig möglich, die Oberflächenstruktur während der Immobilisierung zu untersuchen, da die Messung nur wenige Sekunden dauert (für 1000 scans braucht ein FT-IR ca. 20 min, das PA-IR ca. 18 s).^[77-79] Zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur der SAMs wurde die asymmetrische CH_3 -Streckschwingung der endständigen Methylgruppe bei 2954 cm^{-1} und die asymmetrische CH_2 -Streckschwingung der n -Alkankette bei 2920 cm^{-1} des Octadecylthiolats in Abhängigkeit von der Inkubationszeit beobachtet.

Bei kurzen Inkubationszeiten (0 - 30 min) konnte anhand der IR-Spektren gezeigt werden, dass die n -Alkanketten ungeordnet und ausschliesslich parallel zur (111)-Goldoberfläche liegen. Die asymmetrische CH_3 -Streckschwingungsbande der endständigen Methylgruppe ist nur sehr schwach erkennbar und die asymmetrische CH_2 -Streckschwingungsbande der n -Alkankette tritt bei höheren Frequenzen auf.

Bei einer verlängerten Inkubationszeit tritt die CH_2 -Streckschwingungsbande bei der erwarteten Wellenlänge von 2920 cm^{-1} auf, was darauf hindeutet, dass sich die n -Alkanketten in einer *all-trans*-Orientierung mit einem Winkel von $30 - 50^\circ$ zur Gold-Oberflächennormalen befinden (Abb. 6.20) und die asymmetrische CH_3 -Streckschwingungsbande der endständigen Methylgruppe ist intensiver geworden. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass die Oberflächendichte an adsorbierten Thiolen zugenommen hat.

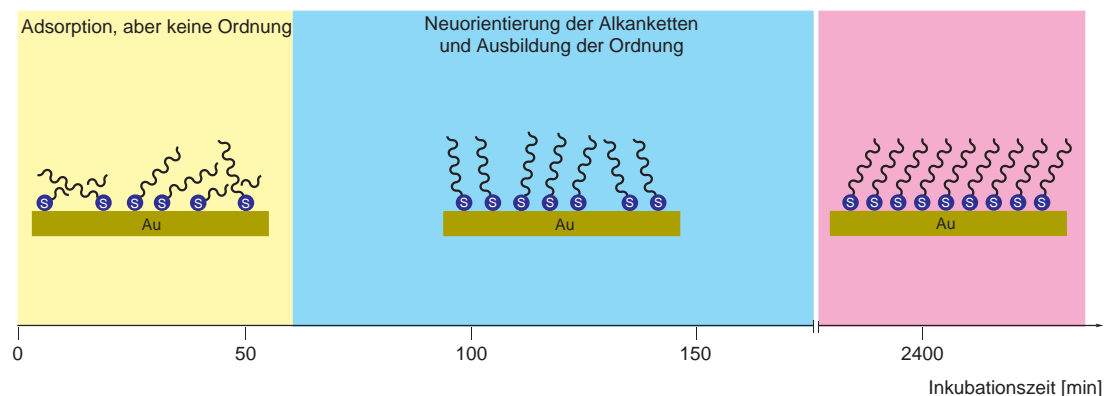


Abb. 6.20: Einfluss der Inkubationszeit auf die Oberflächenordnung.

6.10 Ursprung der "schwarzen Flecken" auf den Bildern

6.10.1 Oberflächenrekonstruktion der (111)-Goldoberfläche

In Abb. 6.7 und 6.21 kann die charakteristische Oberflächenstruktur von Au(111) erkannt werden, welche als $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion bezeichnet wird. Gold ist das einzige Metall, das eine Oberflächenrekonstruktion ausbildet.

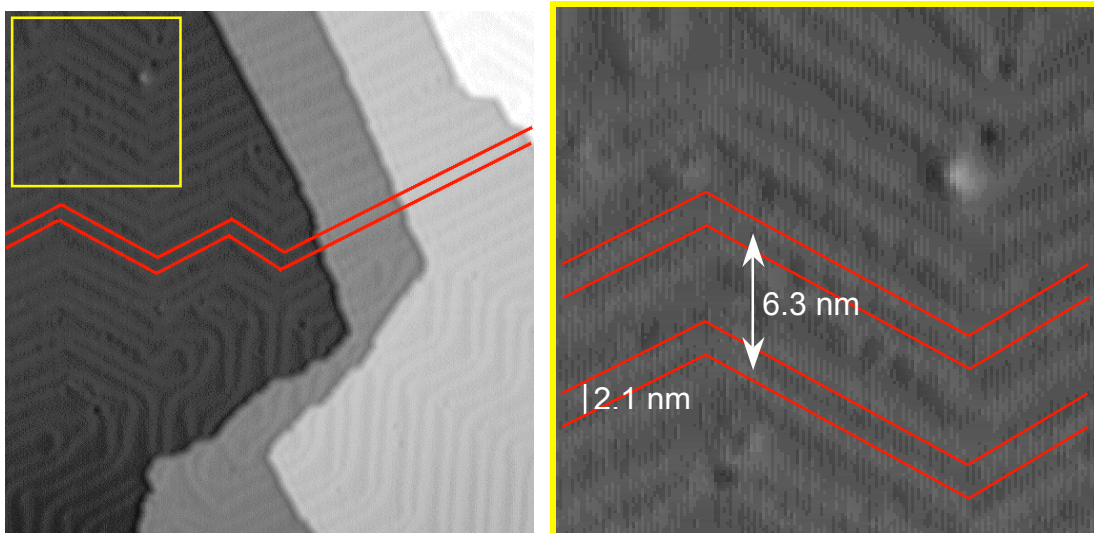


Abb. 6.21: Oberflächenrekonstruktion und Rekonstruktionslinien (in rot gekennzeichnet); $91 \text{ nm} \times 88 \text{ nm}$.^[24]

Dies wird auf Verspannungen in der Oberfläche zurückgeführt, die durch Ausbildung parallel laufender Reihenpaare minimiert werden. Die Periodizität der Reihenpaare ergibt sich zu 6.3 nm und der Abstand der Linien innerhalb eines Paares zu 2.1 nm .^[80]

Die Rekonstruktion wird darauf zurückgeführt, dass sich 23 Goldatome der obersten Lage auf 22 Goldatomen der darunter liegenden Lage befinden (Abb. 6.22).

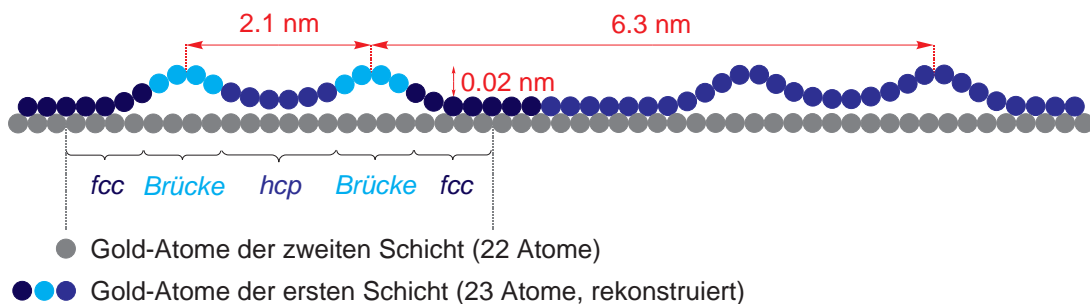


Abb. 6.22: Ursache der Oberflächenrekonstruktion.

Dieser "Stapelfehler" führt dazu, dass sich in der obersten Lage kubisch flächenzentrierte (*fcc*, von Englisch *face centered cubic*) und hexagonal dicht gepackte (*hcp*, von Englisch *hexagonal close packed*) Bereiche – getrennt durch die Rekonstruktionslinien – abwechseln.^[81,82] Die Rekonstruktionslinien bilden dabei einen 30°-Winkel mit einer atomaren Goldreihe.

Aufgrund der dreizähligen Symmetrie von Au(111) gibt es drei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten für die parallel laufenden Rekonstruktionslinien, welche in einem 120°-Winkel zueinander auf grossen Terrassen zur Minimierung der Spannung stehen.

6.10.2 Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion

Bei der Immobilisierung von *n*-Alkanthiolen auf einer (111)-Goldoberfläche hebt sich die Rekonstruktion und Deformation der ersten Goldschicht auf, wobei die Kanten der Terrassen aufgefüllt werden.^[83-86] Dabei wird die Oberfläche nicht homogen aufgefüllt, sondern es entstehen Flächen, welche eine Goldschicht tiefer liegen (Abb. 6.23 und Abb. 6.24). Diese werden in der Literatur als "etch pits" oder "depressions" bezeichnet.

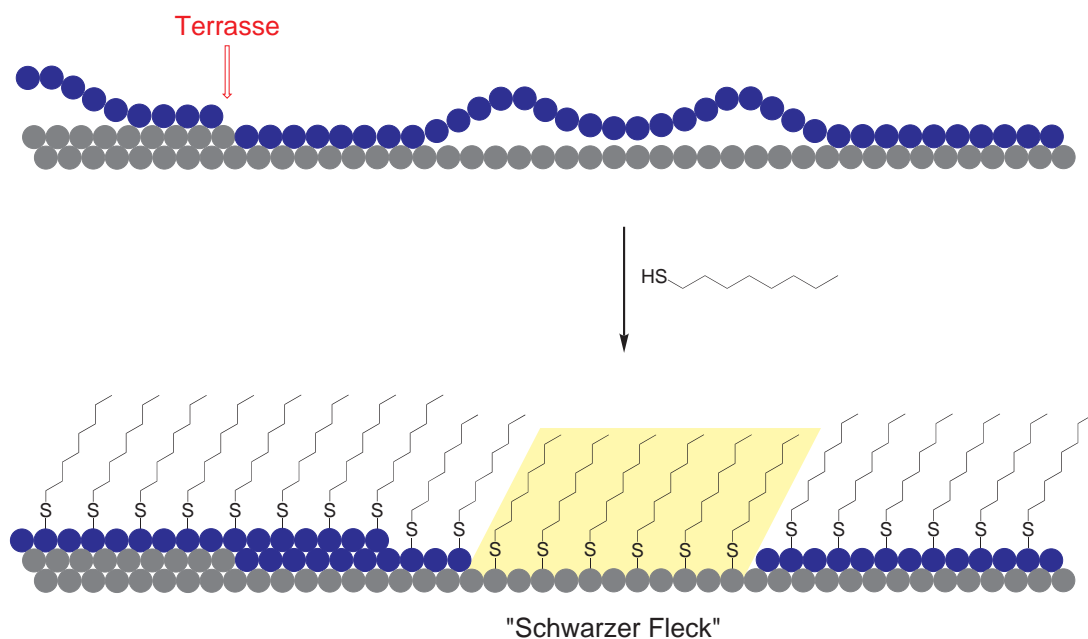


Abb. 6.23: Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion.

Auch diese Flächen enthalten geordnete adsorbierte *n*-Alkanthiole, welche von der Spitze des STM-Gerätes detektiert werden.^[87] Beim Bearbeiten der gemessenen Daten am Computer werden entsprechend den von der Spitze gemessenen Höhen Helligkeits- bzw. Farbwerte zugeordnet, wobei maximal 256 Helligkeits- bzw. Farb-

werte zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, sowohl einen guten Kontrast der n -Alkanthiolate untereinander einzustellen als auch einen guten Kontrast für die verschiedenen Goldlagen zu gewährleisten, denn die Höhe einer Goldstufe (in unserem Fall die "etch pits" oder "depressions") beträgt 0.24 nm und die Höhenunterschiede für die adsorbierten n -Alkanthiole liegen im 0.01 nm-Bereich. In den meisten Fällen gilt das Hauptinteresse der Anordnung innerhalb einer Lage (im allgemeinen die oberste Lage), weshalb der Verlust an Kontrast in den "etch pits" oder "depressions" in Kauf genommen und die um eine Goldschicht tiefer liegende Ebene als "schwarzer Fleck" wiedergegeben wird.

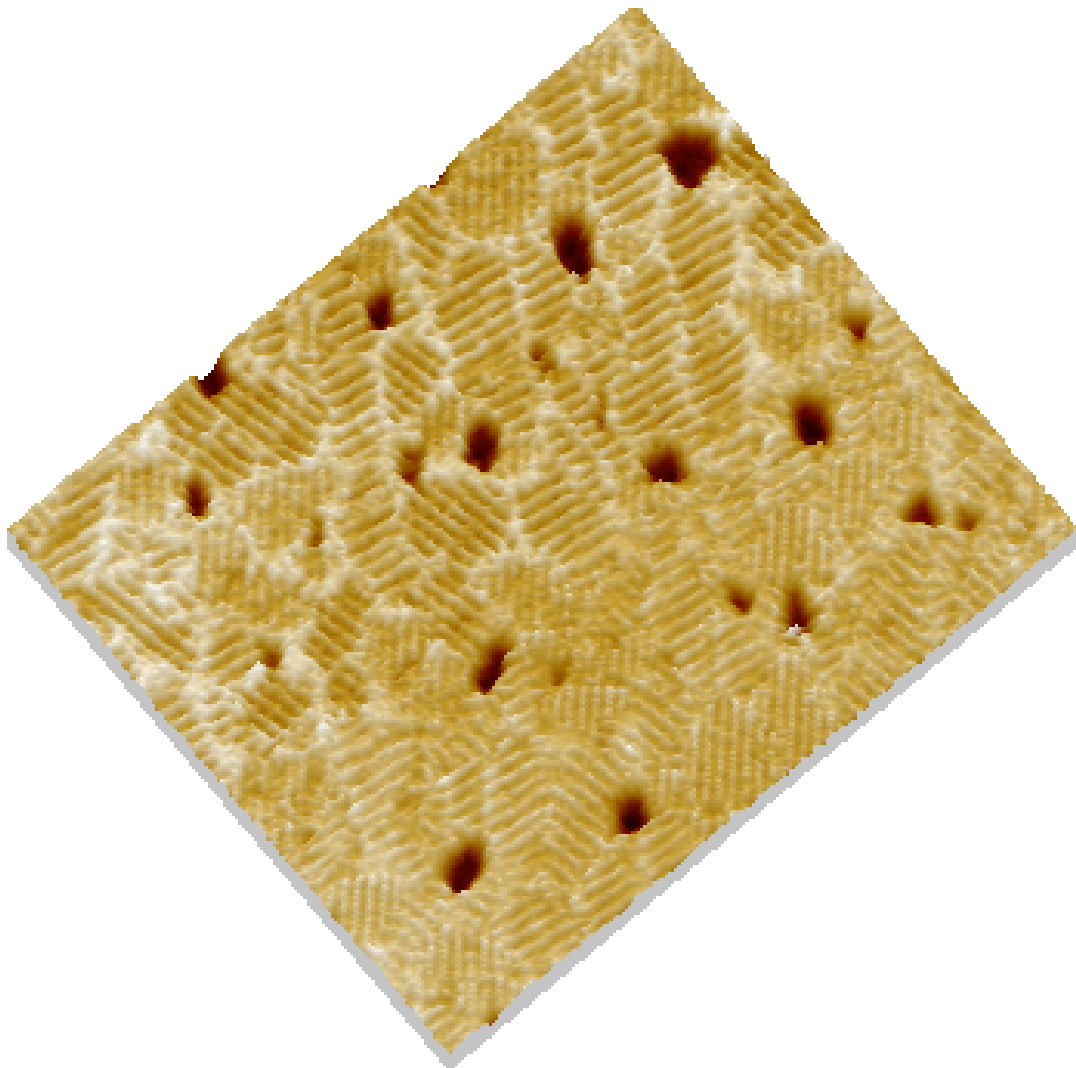


Abb. 6.24: (111)-Goldoberfläche mit adsorbiertem n -Octanthiol. Auf dem Bild sind die "etch pits" zu erkennen, die um eine Goldschicht tiefer liegen als die Oberfläche (77 nm \times 65 nm, 0.9 V, 5 pA).

6.10.3 Mechanismus der Immobilisierung von *n*-Alkanthiolen

Verschiedene intermolekulare Kräfte (Wechselwirkungen zwischen den aliphatischen Kopfgruppen, zwischen den ambiphilen Thiolgruppen und der Goldoberfläche, sowie VAN-DER-WAALS Kräfte zwischen den Alkanketten) beeinflussen die dynamische Anordnung und die Gleichgewichtsstrukturen der *n*-Alkanthiolate auf der Goldoberfläche.

n-Alkanthiole liegen mit Kettenlängen unter C₁₈ bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor. Bei kurzen *n*-Alkanketten sollte auch die immobilisierte 2D-Schicht nicht in "kristalliner", sondern in "flüssiger" Form vorliegen. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass immobilisierte *n*-Alkanthiole (mit C < 6) auf (111)-Goldfilmen bei Raumtemperatur als "Flüssigkeitsfilm" vorliegen.^[88] Ein mit *n*-Dodecanthiolat-immobilisierter 2D-Goldfilm schmilzt bei 50 - 65 °C.^[89] Allgemein konnte gezeigt werden, dass die Anordnung der immobilisierten *n*-Alkanthiole auf (111)-Goldfilmen abhängig von der Kettenlänge ist und dass eine dichtgepackte Ordnung nur bei C > 7 erhalten wird.^[90-93]

Bei adsorbiertem Butanthiol (allgemein bei C < 7) weist der (111)-Goldfilm nach der Immobilisierung grosse ungeordnete Flächen auf, welche als Form einer "Flüssigkeitsphase" erklärt werden können. Geordnete Flächen wurden nur an den Kanten der Terrassen gefunden. Die Oberflächenbeschaffenheit und Struktur der ungeordneten Regionen können mit der STM-Spitze nicht hinreichend aufgelöst werden, da sich die Alkanthiolate im "Flüssigkeitsfilm" schneller bewegen als es die zeitliche Auflösung der STM-Methodik ermöglicht.^[42,75] Fünf Tage nach der Immobilisierung weist die Probe ausschliesslich geordnete $p \times \sqrt{3}$ -Flächen (energetisch bevorzugte Struktur bei geringer Thiolat-adsorbierter Oberflächenbeladung) auf. Für die Ausrichtung und Neuorientierung der *n*-Alkanketten muss ein Massentransport der Goldatome der obersten Schicht und die Desorption der Thiolate involviert sein. Dieser Massentransport ist nur möglich, wenn nicht-geordnete Flächen vorliegen (erzeugt durch kurze *n*-Alkanthiole). Dieses Phänomen wird oft unter Zuhilfenahme eines "Flüssigkeitsfilmes" erklärt. Es liegt nicht eine Flüssigkeit vor, sondern die Moleküle und Atome sind auf der Oberfläche mobil und orientieren sich erst nach einer gewissen Zeit.^[42,75]

Die Tatsache, dass nach der Immobilisierung von *n*-Octanthiolen (allgemein bei C > 7) auf (111)-Goldoberflächen nie ein "Flüssigkeitsfilm" beobachtet und ausschliesslich Flächen mit einer geordneten $c(4 \times 2)$ -Struktur gemessen wurden und deshalb auch kein Massentransport der Goldatome und Desorption der Thiolate möglich ist, lässt darauf schliessen, dass die VAN-DER-WAALS Kräfte zwischen den Alkanketten (abhängig von der Länge der Alkankette) einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilisierung und Ausrichtung ausüben. Die VAN-DER-WAALS Kräfte bei

verschiedenen Kettenlängen sind dafür verantwortlich, ob geordnete oder nicht-geordnete Flächen abgebildet werden.^[94]

Zusammenfassend kann die Immobilisierung in vier Schritten^[56] erklärt werden:

- ⇒ *Schritt 1*: Die Thiolate sind nur sehr schwach an die (111)-Goldoberfläche gebunden und frei beweglich (Physisorption). Die Oberflächenbeschaffenheit und Struktur der ungeordneten Regionen können mit der AFM- und STM-Spitze nicht hinreichend aufgelöst werden, da sich die *n*-Alkanthiolate im Flüssigkeitsfilm schneller bewegen als es die zeitliche Auflösung der AFM- oder STM-Methodik ermöglicht.^[42,75]
- ⇒ *Schritt 2*: Die Thiolate bilden mit der (111)-Goldoberfläche eine chemische Wechselwirkung aus (Chemisorption), was deren Mobilität einschränkt. Da die Oberflächenbedeckung an Thiolen noch sehr gering ist, ordnen sich die Alkanketten parallel zur Oberfläche an. Je nach verwendetem Lösungsmittel und Konzentration dauert dieser Prozess unterschiedlich lange, da das eingesetzte Lösungsmittel für die gewünschte Adsorption mit dem Alkanthiol konkurrieren kann.^[42,75,95,96]
- ⇒ *Schritt 3*: Sobald die Oberflächenbedeckung an Thiolen die Sättigungsgrenze erreicht hat (entspricht ca. 70% des Maximums, wenn die Alkanketten die all-*trans*-Orientierung mit einem 30 - 50°-Winkel relativ zur Gold-Oberflächennormalen einnehmen), orientieren sich die Ketten neu aus und richten sich langsam auf. Dabei bilden sie die all-*trans*-Orientierung aus. Während der Neuorientierung der Alkanketten werden zusätzlich weitere *n*-Alkanthiole auf der Oberfläche adsorbiert, bis die maximale Bedeckung erreicht wird. Der *Schritt 3* dauert verglichen mit dem *Schritt 2* rund viermal länger.^[42,58,97-100]
- ⇒ *Schritt 4*: Der letzte Schritt der Immobilisierung besteht im Ausheilen bestehender Defekte der selbst-organisierenden Monoschichten, unter anderem die gleichmässige Ausrichtung der Alkanketten (*gauche*-Defekte ⇒ all-*trans*-Orientierung). Dies ist der langsamste Schritt und benötigt rund dreihundertmal mehr Zeit als *Schritt 2*. Langzeituntersuchungen zeigten, dass dieser Prozess auch nach mehreren Tagen immer noch nicht abgeschlossen ist.^[42,98,101,102]

6.11 Immobilisierungs- und Austauschversuche mit dem Pyrphos-Liganden 107

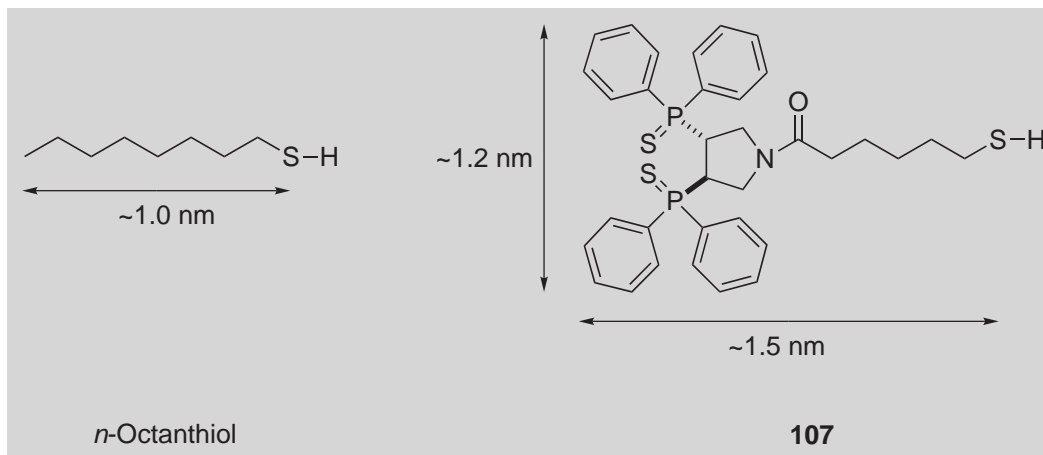


Abb. 6.25: Dimensionen der verwendeten Moleküle.

6.11.1. Adsorption von einem Ligand 107/*n*-Octanthiol-Gemisch auf einer (111)-Goldoberfläche

Ein Gemisch von Ligand **107** (10^{-3} M) und *n*-Octanthiol (10^{-1} M) wurde in einem Verhältnis von 1:100 in abs. Dichlormethan vorgelegt und die resultierende Adsorption untersucht. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass sich die Moleküle homogen durchmischen haben. Es konnte nach 8 h Inkubationszeit keine erkennbare Segregation festgestellt werden (Abb. 6.26).

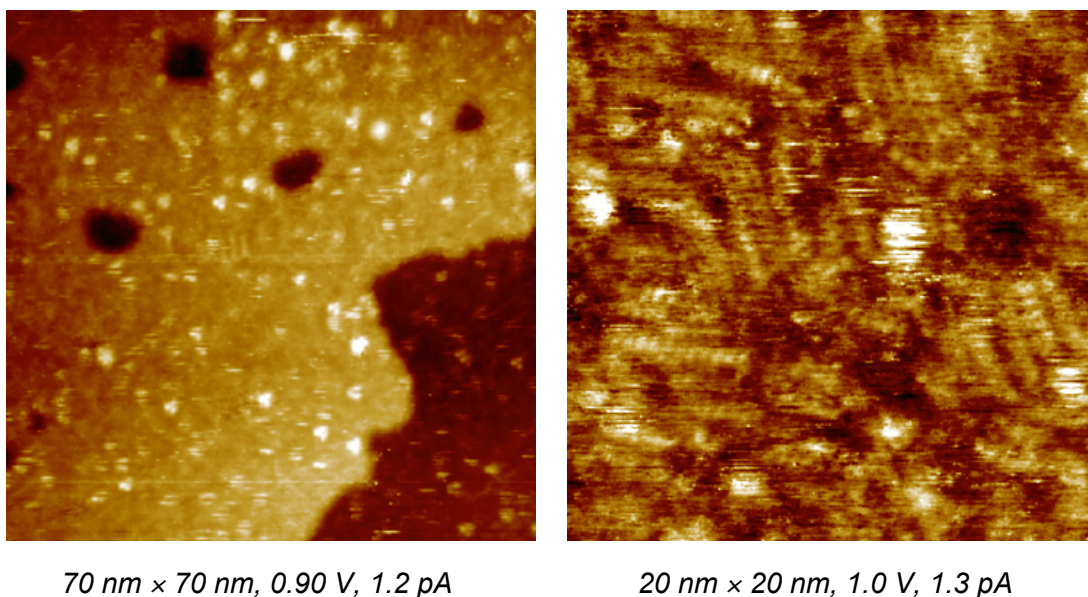


Abb. 6.26: Adsorption eines Ligand 107/*n*-Octanthiol-Gemisches.

Die "hellen Flecken" auf dem STM-Bild (Abb. 6.26) stellen die adsorbierten Liganden **107** dar. Der Höhenunterschied von den "hellen Flecken" zur Octanthiolat-geschützten Goldoberfläche beträgt laut STM-Untersuchung 0.1 - 0.2 nm und der Durchmesser 1.5 - 2.5 nm, was, verglichen mit Abb. 6.25, in Einklang steht.

Die Abweichung der theoretisch erwarteten und experimentell gemessenen Höhendifferenz ist dadurch zu erklären, dass das STM nicht die tatsächliche Topographie abbildet, sondern ein Bild der elektronischen Struktur der Oberfläche liefert.

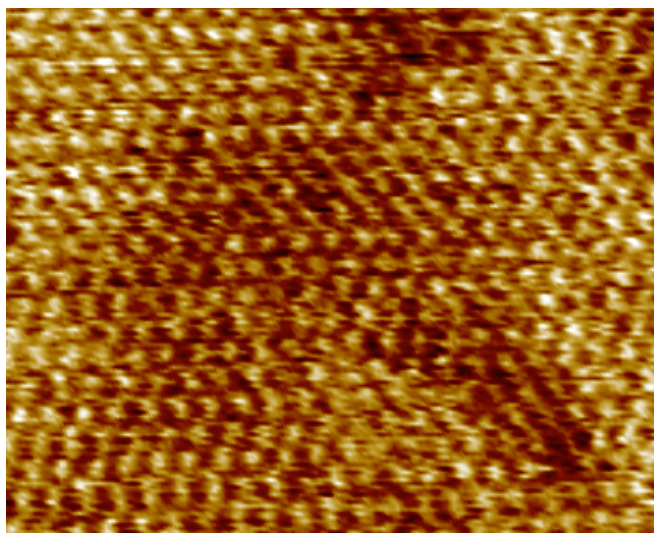
Bei der STM-Messung wird zwischen der Spitze und dem elektrisch leitenden Goldfilm eine Spannung von einigen 100 Millivolt angelegt und der resultierende Tunnelstrom von einigen Picoampere gemessen. Die Elektronen tunneln dabei nur von besetzten Zuständen in der Spitze in unbesetzte Zustände in der Probe oder umgekehrt, je nach Polarität der Spannung. Die grundlegende Frage, ob die Spitze für den Tunnelstrom die notwendigen Elektronen von der Endgruppe der Alkankette oder vom Schwefelatom bekommt, ist noch nicht endgültig geklärt.^[60,63,65,66,75,85,87,103-109]

6.11.2 Austauschversuche mit Ligand 107 auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche

Zuerst wurde *n*-Octanthiol auf einer (111)-Goldoberfläche immobilisiert. Die verwendeten Parameter waren:

⇒ Thiol-Konzentration	:	10^{-1} M <i>n</i> -Octanthiol in abs. Ethanol
⇒ Rührgeschwindigkeit	:	0 Upm
⇒ Inkubationszeit	:	8 h
⇒ Temperatur	:	RT

Die so erhaltenen Goldfilme wiesen eine hexagonal stehende Anordnung auf (Abb. 6.27).



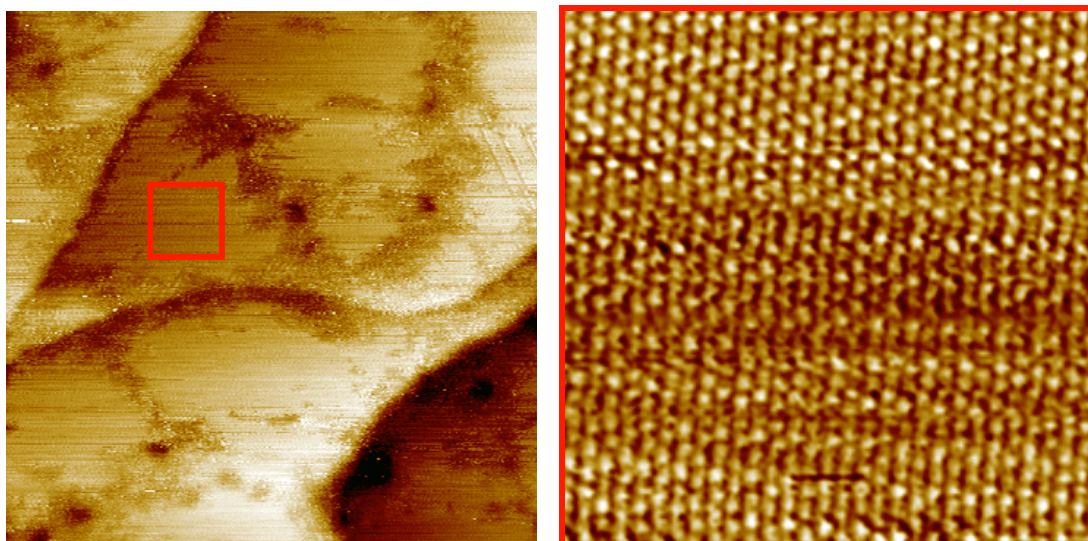
10 nm × 8 nm, -0.80 V, 1.2 pA

Abb. 6.27: *n*-Octanthiolat-geschützte Goldoberfläche ⇒ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur.

Die verwendeten Parameter für den Austausch waren:

⇒ Thiol-Konzentration	:	1.5×10^{-3} M Ligand 107 in abs. Dichlormethan
⇒ Rührgeschwindigkeit	:	0 Upm
⇒ Inkubationszeit	:	24 h
⇒ Temperatur	:	RT

Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Octanthiolate immer noch eine hexagonal stehende Anordnung aufweisen (Abb. 6.28a). Die Alkankette des Liganden **107** war zu kurz, um eine Austauschreaktion mit den Octanthiolaten auf der Goldoberfläche durchzuführen. Aus diesem Grunde konnte sich der Ligand **107** nur an den Stufenkanten und Domänengrenzen festsetzen (Abb. 6.28b). Da der Austausch nur an den Grenzen stattgefunden hatte, wurde somit die hexagonal stehende Anordnung der *n*-Octanthiolate nicht zerstört (Abb. 6.28a).



a) 100 nm × 100 nm, -0.80 V, 1.2 pA

b) 12.5 nm × 12.5 nm, 0.90 V, 1.2 pA

- Abb. 6.28:** a) *Der Austausch des Liganden **107** hat nur an den Stufenkanten und Domänengrenzen (dunkle Schattenlinien) stattgefunden, was durch detaillierte Untersuchungen bestätigt wurde.*
- b) *Vergrößerter Bereich aus Bild a):
hexagonal stehende Anordnung der *n*-Octanthiolate nach der Austauschreaktion ⇒ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30°-Struktur.*

6.12 Immobilisierungs- und Austauschversuche mit dem Pyrphos-Liganden 108

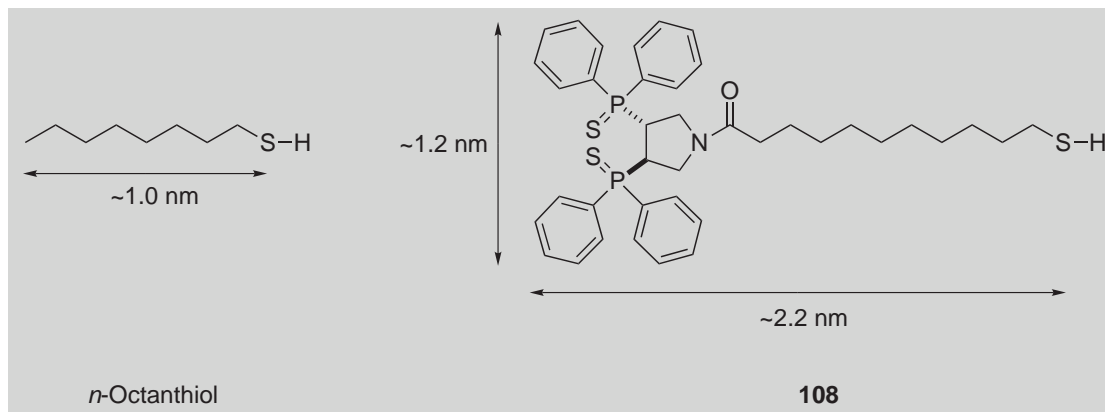
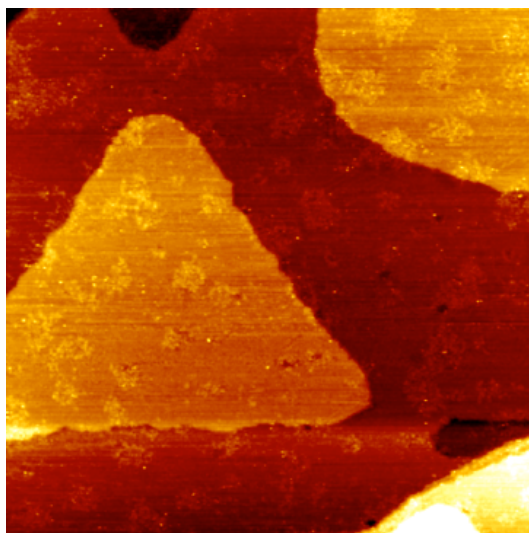


Abb. 6.29: Dimensionen der verwendeten Moleküle.

6.12.1 Adsorption von einem Ligand 108/ n -Octanthiol-Gemisch auf einer (111)-Goldoberfläche

Ein Gemisch von Ligand **108** (10^{-2} M) und n -Octanthiol (10^{-1} M) wurde in einem Verhältnis von 1:10 in abs. Dichlormethan vorgelegt und die resultierende Adsorption untersucht. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte auf, dass sich die Moleküle nicht wie im Abschnitt 6.11.1 statistisch homogen auf der Goldoberfläche verteilt haben, sondern in bestimmten Gebieten vermehrt anzutreffen sind (Abb. 6.30).



200 nm × 200 nm, 0.90 V, 2.0 pA

Abb. 6.30: Adsorption eines Ligand 108/ n -Octanthiol-Gemisches.

Wie schon im Abschnitt **6.9.4** erwähnt wurde, verläuft bei Raumtemperatur die Adsorption eines Thiol-Gemisches unter thermodynamischer Kontrolle ab. Wenn sich die verschiedenen Thiole entweder betreffend den funktionellen Gruppen oder der Länge ihrer Alkanketten stark unterscheiden, so kommt es bei der Immobilisierung zu einer Trennung der vorliegenden Thiolpezies, so dass Bereiche entstehen, wo vorwiegend nur *Spezies A* oder *Spezies B* vorliegt, was bei der vorliegenden Messung der Fall zu sein scheint.^[67-70] Die Immobilisierung muss bei erhöhten Temperaturen ($T > 50\text{ °C}$)^[71] durchgeführt werden, um eine homogene Oberflächenstruktur von gemischten Thiolen zu erhalten.

Vergleicht man einerseits den kürzerkettigen Liganden **107** (Abb. 6.25) und andererseits den längerkettigen Liganden **108** (Abb. 6.29) mit *n*-Octanthiol, so fällt beim Liganden **107** der Längenunterschied geringer aus als beim Liganden **108**. Da bei beiden Liganden **107** und **108** der gleiche endständige Pyrphosrest vorliegt, bei der Immobilisierung aber unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden, muss bei der Adsorption des Gemisches die Länge der Alkankette dafür verantwortlich sein, dass in einem Fall eine homogen durchmischte, im anderen Fall eine räumlich getrennte selbst-organisierende Monoschicht erhalten wird.

6.12.2 Austauschreaktion mit Ligand **108** auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche

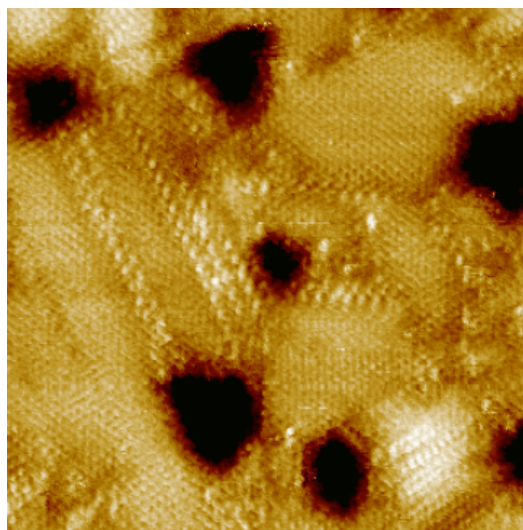
Zuerst wurde *n*-Octanthiol auf einer (111)-Goldoberfläche immobilisiert. Die verwendeten Parameter waren:

⇒ Thiol-Konzentration	:	10^{-1} M <i>n</i> -Octanthiol in abs. Ethanol
⇒ Rührgeschwindigkeit	:	0 Upm
⇒ Inkubationszeit	:	8 h
⇒ Temperatur	:	55 °C während den ersten 7 h und anschliessend langsame Abkühlung auf RT

Die so erhaltenen Goldfilme wiesen eine hexagonal stehende Anordnung auf (Abb. 6.31). Die verwendeten Parameter für den Austausch waren:

⇒ Thiol-Konzentration	:	1.5×10^{-3} M Ligand 108 in abs. Dichlormethan
⇒ Rührgeschwindigkeit	:	0 Upm
⇒ Inkubationszeit	:	2 - 8 h
⇒ Temperatur	:	RT

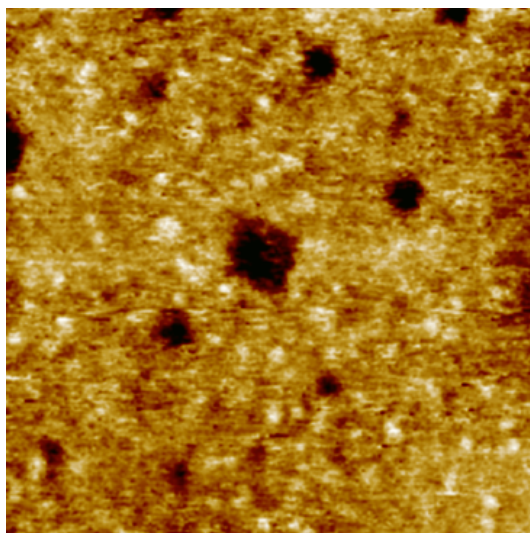
Erste Versuche wurden bei Raumtemperatur und ohne zusätzliches *n*-Octanthiol ausgeführt (wie im Kapitel 6.11.2). Diesmal war die Alkankette des Liganden **108**, verglichen mit *n*-Octanthiol, lang genug, um die gewünschte Austauschreaktion mit den adsorbierten *n*-Octanthiolen durchzuführen. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Liganden **108** statistisch homogen verteilt auf der Oberfläche adsorbiert waren.



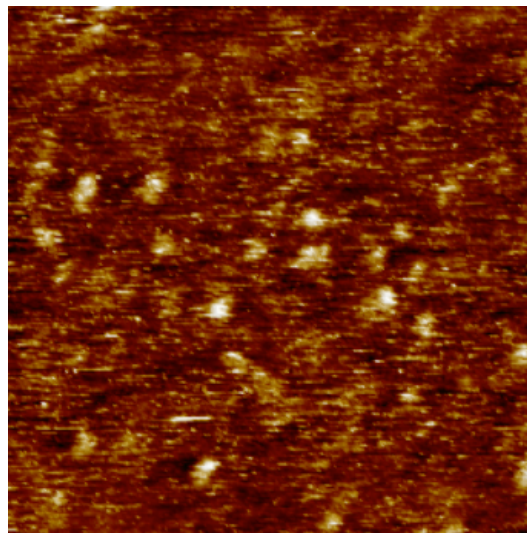
32 nm × 32 nm, -0.80 V, 3.0 pA

Abb. 6.31: *hexagonal stehende Anordnung der n-Octanthalate $\Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur.*

Der sterische Anspruch des endständigen Pyrphosrestes vom Ligand **108** und die Desorption von *n*-Octanthiolat von der Goldoberfläche führte zu einer Verminderung der Oberflächenbeladung und zur Zerstörung der bestehenden Ordnung (Abb. 6.32).



a) 50 nm × 50 nm, 0.90 V, 2.5 pA



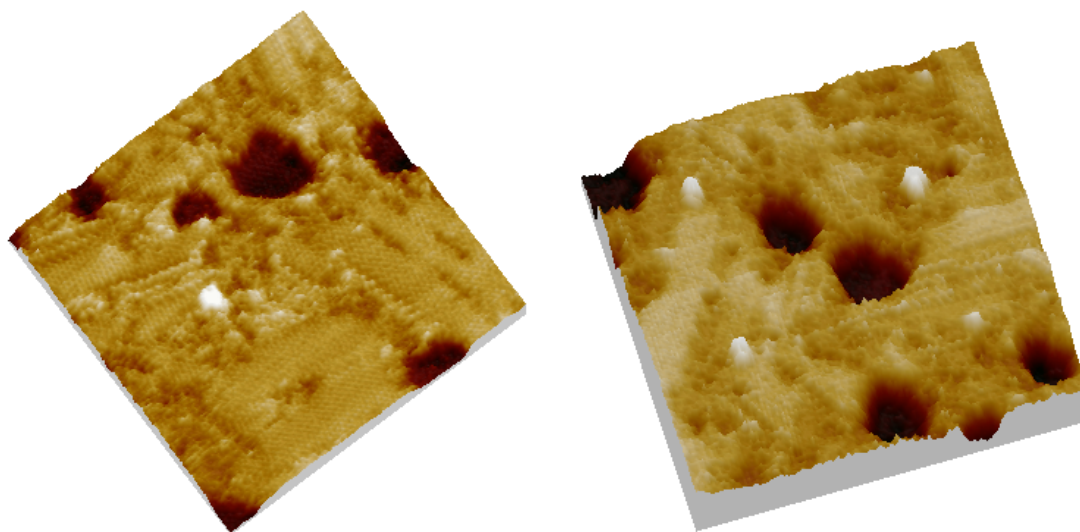
b) 50 nm × 50 nm, 0.90 V, 0.9 pA

Abb. 6.32: a), b) *Der Ligand 108 ist statistisch verteilt, die Ordnung der n-Octanthalate wurde aufgrund einer Reduzierung der Oberflächenbeladung während der Austauschreaktion zerstört.*

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde zur Lösung zusätzlich *n*-Octanthiol zugegeben, um während der Austauschreaktion eine zu grosse Desorption an *n*-Octanthiolat zu verhindern und dadurch die hexagonal stehende Oberflächenordnung zu erhalten. Die verwendeten Parameter für den Austausch waren:

⇒ Thiol-Konzentration	:	0.1 M <i>n</i> -Octanthiol und 1.2×10^{-3} M Ligand 108 in abs. Ethanol
⇒ Rührgeschwindigkeit	:	0 Upm
⇒ Inkubationszeit	:	1 - 4 h
⇒ Temperatur	:	- RT - 55 °C während den ersten 3 h und anschliessend langsame Abkühlung auf Raumtemperatur

Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Liganden **108** wie schon bei den ersten Versuchen statistisch homogen verteilt auf der Oberfläche adsorbiert waren. Das zusätzliche *n*-Octanthiol in der Lösung verhinderte eine Reduzierung der Thiolat-Oberflächenbeladung und gewährleistete die hexagonal stehende Anordnung der adsorbierten *n*-Octanthiole (Abb. 6.33).



a) 40 nm × 40 nm, -0.95 V, 3.7 pA

b) 34 nm × 32 nm, 1.20 V, 1.8 pA

Abb. 6.33: Austauschreaktion mit Ligand **108** auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche (Ligand **108** ist durch erhöhte helle Punkte erkennbar). Auf den Bildern ist eindeutig zu erkennen, dass sich der Ligand **108** statistisch auf der Goldoberfläche verteilt befindet und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R$ 30°-Struktur erhalten blieb, was das Ziel der Untersuchung war.

Die "hellen Flecken" auf dem STM-Bild (Abb. 6.33) stellen die adsorbierten Liganden **108** dar. Der Höhenunterschied von den "hellen Flecken" zur Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche beträgt laut STM-Untersuchung 0.1 - 0.2 nm und der Durchmesser 1.5 - 2.5 nm, was, verglichen mit Abb. 6.29 für den Durchmesser, in Einklang steht.

Auch hier ist die Abweichung der theoretisch erwarteten und experimentell gemessenen Höhendifferenz dadurch zu erklären, dass das STM nicht die tatsächliche Topographie abbildet, sondern ein Bild der elektronischen Struktur der (111)-Goldoberfläche liefert (Kap. 6.11.1).

Laut Literatur wird normalerweise eine Inkubationszeit von 24 - 72 h bei einer Austauschreaktion bei Goldkolloiden verwendet.^[52-55] Gemäss der durchgeführten Versuche auf 2D-Goldfilmen fand der Austausch schon nach einer Stunde statt. Eine Verlängerung der Inkubationszeit auf 24 h erhöht zwar die Menge an ausgetauschten Molekülen, hingegen zerstört die Desorption die vorhandene *n*-Alkanthiolat-Oberflächenstruktur (Abb. 6.32). Um dieses Problem zu umgehen, muss während der Austauschreaktion das schon bereits adsorbierte Thiol auch in der Lösung vorliegen.

Inkubationszeiten von 1 - 4 h sind für STM-Untersuchungen ausreichend. Wird die Abb. 6.33 genauer analysiert, so findet man ein *n*-Octanthiolat/Ligand **108**-Verhältnis von ca. 1000:1, was für eine STM-Analyse optimal ist. Bei einer zu hohen Ligandenbeladung der Oberfläche kann die bereits schon vor der Austauschreaktion adsorbierte Schicht nicht hinreichend genug untersucht werden.

Wie vorhin erwähnt wurde, spielt das zusätzliche *n*-Octanthiol während der Austauschreaktion eine entscheidende Rolle für die Erhaltung der Oberflächenstruktur und Ordnung. Hingegen konnte kein signifikanter Unterschied bei der Variierung der Austauschtemperatur der Lösung festgestellt werden.

6.13 Austauschversuche mit dem Rhodium-Komplex 49

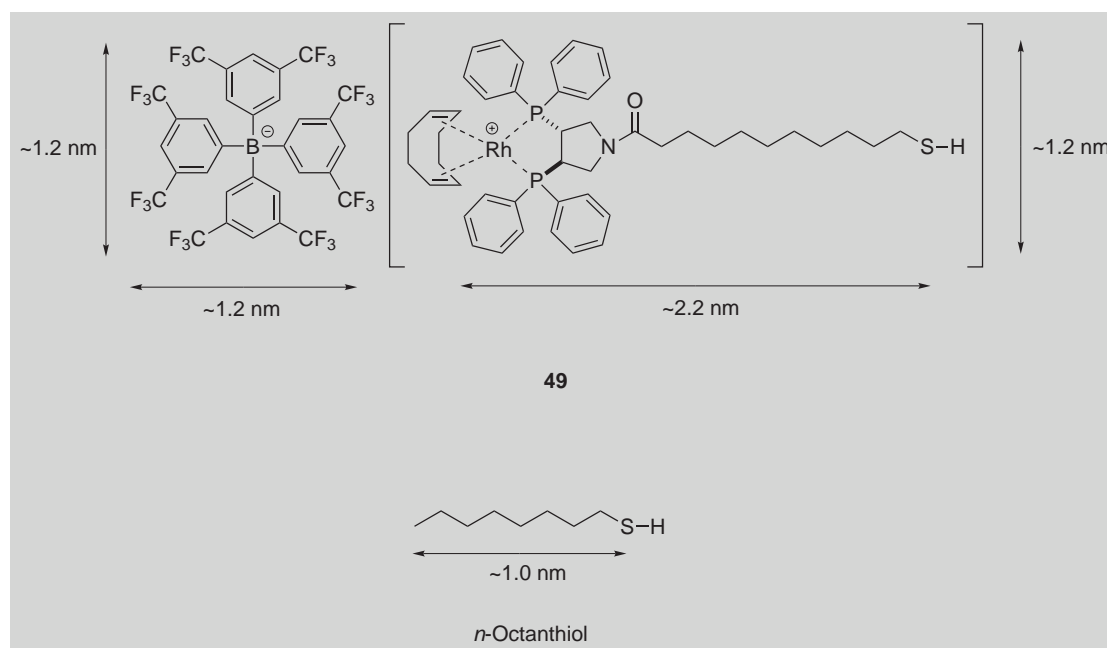


Abb. 6.34: Dimensionen der verwendeten Moleküle und Komplexe.

6.13.1 Austauschreaktion mit dem Rhodium-Komplex 49 auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche

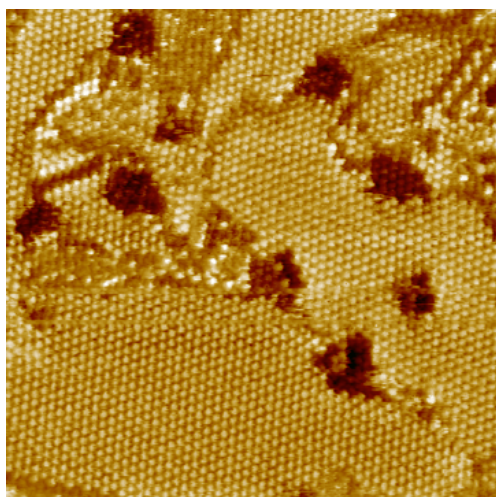
Zuerst wurde *n*-Octanthiol auf einer (111)-Goldoberfläche immobilisiert. Die verwendeten Parameter waren:

- ⇒ Thiol-Konzentration : 10^{-1} M in abs. Ethanol
- ⇒ Inkubationszeit : 8 h
- ⇒ Temperatur : 55 °C während den ersten 7 h und anschliessend langsame Abkühlung auf RT

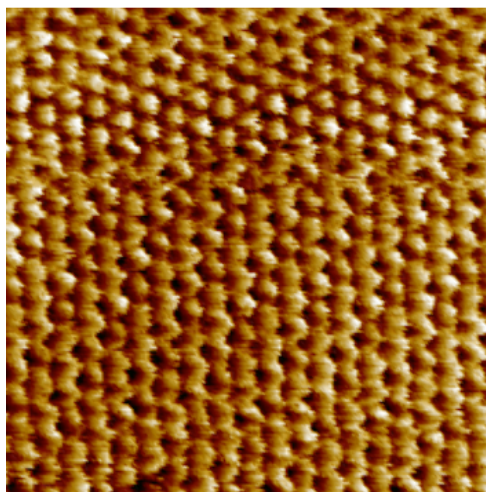
Die so erhaltenen Goldfilme wiesen eine hexagonal stehende Anordnung auf (Abb. 6.35). Die verwendeten Parameter für den Austausch waren:

- ⇒ Thiol-Konzentration : 1.5×10^{-3} M Ligand **49** in abs. Dichlormethan
- ⇒ Inkubationszeit : 1 - 2 h
- ⇒ Temperatur : RT

Die Austauschreaktion wurde zuerst bei Raumtemperatur und ohne zusätzliches *n*-Octanthiol ausgeführt, denn Thiole sind bekannt als Katalysatorgifte und reagieren relativ leicht mit einer Vielzahl von Metallen.



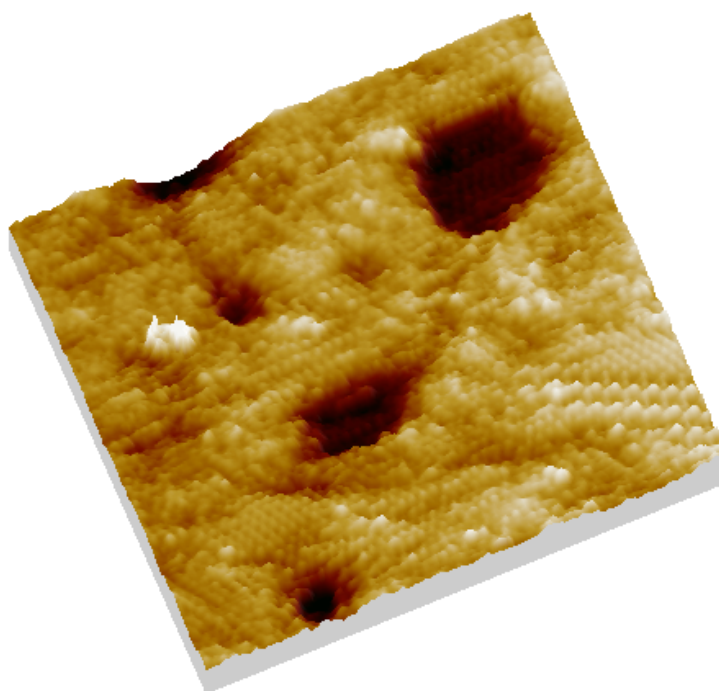
25 nm × 25 nm, 0.90 V, 1.6 pA



8.4 nm × 8.4 nm, -0.96 V, 2.9 pA

Abb. 6.35: hexagonal stehende Anordnung $\Rightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ - Struktur.

Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass der Komplex **49** homogen statistisch verteilt auf der Oberfläche adsorbiert war (Abb. 6.36). Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen wurde die hexagonal stehende Anordnung der adsorbierten *n*-Octanthiole während der Austauschreaktion nicht zerstört.



30 nm × 30 nm,
-0.90 V, 1.3 pA

Abb. 6.36: Austauschreaktion mit Komplex **49** auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche.

Bei den nachfolgenden Versuchen, in denen zur Lösung zusätzlich *n*-Octanthiol addiert wurde, konnte nur ein geringer Unterschied betreffend der Oberflächenstruktur festgestellt werden. Insgesamt wurden nach einer 1 h Inkubationszeit weniger Katalysatoren **49** adsorbiert als beim Liganden **108** (Kap. 6.12.2). Die *n*-Octanthiolat-

Desorption von der Goldoberfläche, welche während der Austauschreaktion zu einer Verminderung der Oberflächenbeladung und zur Zerstörung der bestehenden hexagonalen Ordnung führt (Abb. 6.32), wurde vor allem bei längeren Inkubationszeiten (> 2 h) festgestellt.

Beim Scannen waren viele Störungen auf den STM-Bildern zu sehen. Eine plausible Erklärung wäre, dass der Rhodium(I)-Komplex **49** durch die lange Linkerkette eine gewisse Mobilität besitzt und somit beweglich ist. Dies kann aber nicht die einzige Erklärung sein, denn sonst hätte man auch für Ligand **108** ähnliche Störungen beim Scannen beobachten müssen, was aber nicht der Fall war (Kap. 6.12.2). Eine mögliche Erklärung könnte die Bewegung des Anions im Bezug auf den adsorbierten Komplex sein.

Die STM-Bilder wurden "topographisch" ausgemessen. Die "hellen Flecken" auf dem STM-Bild (Abb. 6.36 und 6.37) stellen die adsorbierten Komplexe **49** dar. Der Höhenunterschied von den "hellen Flecken" zur *n*-Octanthiolat-geschützten Goldoberfläche beträgt laut STM-Untersuchung ca. 0.2 - 0.4 nm und der Durchmesser ca. 1 - 3 nm, was, verglichen mit Abb. 6.34 in Einklang steht. Hier kann die Abweichung dadurch erklärt werden, indem man einerseits nicht genau weiss, inwieweit das BAR_F^- -Anion eine Rolle während der Messung spielt und andererseits durch die vorhandene Mobilität der adsorbierte Rhodium(I)-Komplex **49** der Spitze ausweichen und dadurch seine Höhe wie auch seine Position geringfügig verändern kann. Die notwendige Bewegungsenergie kann einerseits thermisch, andererseits durch eine attraktive bzw. repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Komplex **49** erklärt werden. Ob die Wechselwirkung nun attraktiv oder repulsiv ist, hängt ebenfalls vom elektronischen Aussehen der Spitze ab. Dies kann durch Umordnung der vordersten Spitzenatome oder durch Aufpicken eines Moleküls von der Oberfläche verändert werden. Insgesamt erklärt sich die Veränderung des Aussehens des Katalysators durch ein Zusammenspiel von Spitzeneigenschaften, der Wechselwirkung zwischen Spitze und Katalysator und der relativen Position von Anion und Kation von **49** zueinander.

Das unterschiedliche Aussehen vom Komplex **49** kann durch mehrmaliges Scannen derselben Stelle auf der Probe illustriert werden (Abb. 6.37). In den ersten drei Bildern erkennt man, dass der Katalysator sein Aussehen nur unwesentlich verändert, wogegen im vierten Bild der Katalysator **49** überhaupt nicht mehr zu sehen ist. Das "Verschwinden" des Katalysators **49** auf dem STM-Bild ist jedoch nicht gleichbedeutend mit einer Desorption. Ein derartiges Verhalten von **49** wurde mehrmals untersucht und es zeigte sich, dass der Katalysator nach weiterem Scannen wieder erscheint, was bedeutet, dass es nicht zu einer Desorption sondern zu einer veränderten elektronischen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe gekommen ist (Abb. 6.37: Bild 5 und 6).

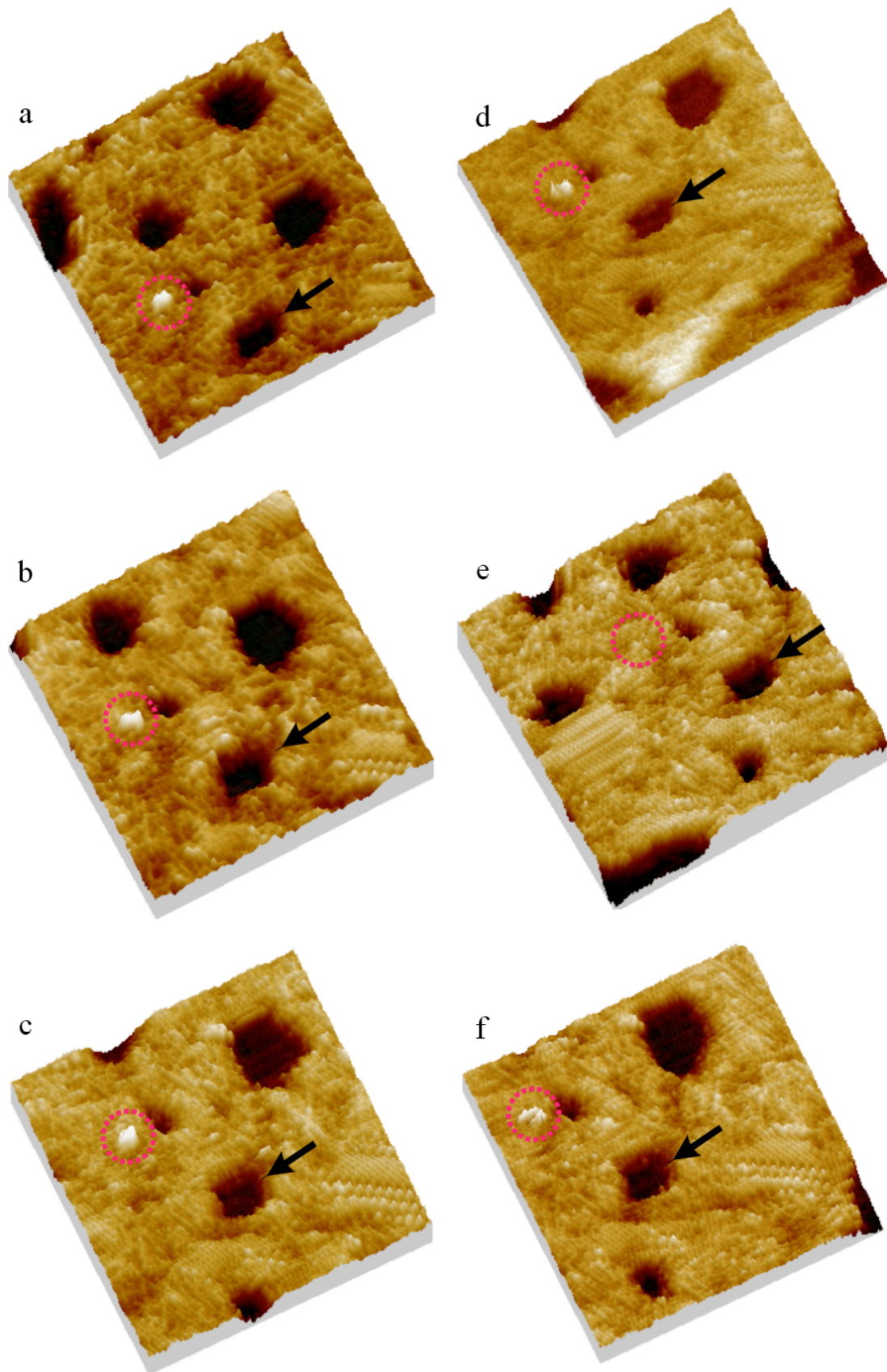


Abb. 6.37: Die Probe wurde mehrmals nacheinander gescannt, um die Mobilität des adsorbierten Katalysators (rosa gekennzeichnet) auf der (111)-Goldoberfläche zu visualisieren (30 nm × 30 nm, -0.90 V, 1.3 pA).

6.14 Zusammenfassung und Ausblick

Die detaillierte Untersuchung (Kap. 6.9) der möglichen Einflüsse von Lösungsmittel, Rührgeschwindigkeit, Konzentration, Temperatur und Inkubationszeit auf die Immobilisierung von *n*-Octanthiol zeigte, dass unter folgenden Bedingungen die besten Resultate erhalten wurden:

⇒ Thiol-Konzentration	:	10^{-1} M in abs. Ethanol
⇒ Rührgeschwindigkeit	:	0 Upm
⇒ Inkubationszeit	:	8 h
⇒ Temperatur	:	55 °C während den ersten 7 h und anschliessend langsame Abkühlung auf RT

In einem ersten Schritt wurde ein Thiol-Gemisch (*n*-Octanthiol und Ligand **107** oder Ligand **108**) auf einer (111)-Goldoberfläche adsorbiert. Je nach Struktur und Kettenlänge der eingesetzten Thiole wurde bei vergleichbaren Thiolen (*n*-Octanthiol und Ligand **107**) eine homogene durchmischte selbst-organisierende Monoschicht ohne erkennbare Segregation erhalten (Kap. 6.11.1), wohingegen bei stark unterschiedlichen Thiolen (*n*-Octanthiol und Ligand **108**) eine Trennung der vorliegenden Thiolspezies während der Immobilisierung stattfand, so dass Bereiche entstanden, wo vorwiegend nur *Spezies A* oder *Spezies B* vorlag (Kap. 6.12.1).

Im zweiten Schritt wurde die Austauschreaktion von Ligand **107/108** auf einer Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die *n*-Alkankette des Liganden **107** (C_6) im Vergleich zu den adsorbierten Octanthiolen zu kurz war, um eine erfolgreiche Austauschreaktion durchzuführen und somit eine homogen durchmischte selbst-organisierende Monoschicht zu erhalten. Aus diesem Grunde konnte sich der Ligand **107** nur an den Domänengrenzen und Stufenkanten festsetzen. Da der Austausch nur an den Grenzen stattgefunden hatte, wurde somit die Anordnung der *n*-Octanthiolate nicht zerstört (Kap. 6.11.2).

Die *n*-Alkankette des Liganden **108** (C_{11}) war, verglichen mit *n*-Octanthiol, genügend lang, um die gewünschte Austauschreaktion durchzuführen. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Liganden **108** statistisch homogen verteilt auf der Oberfläche adsorbiert waren. Der sterische Anspruch des endständigen Pyrphosrestes vom Ligand **108** und die Desorption von *n*-Octanthiolat von der Goldoberfläche führte zu einer Verminderung der Oberflächenbeladung und zur Zerstörung der bestehenden hexagonalen Ordnung, weshalb zur Lösung zusätzlich *n*-Octanthiol zugegeben wurde, um während der Austauschreaktion eine zu grosse

Desorption an *n*-Octanthiolat zu verhindern und dadurch die hexagonal stehende Oberflächenordnung zu erhalten. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Liganden **108** wie schon bei den ersten Versuchen statistisch homogen verteilt auf der Oberfläche adsorbiert waren. Das zusätzliche *n*-Octanthiol in der Lösung verhinderte eine Reduzierung der Thiolat-Oberflächenbeladung und gewährleistete die hexagonal stehende Anordnung der *n*-Octanthiolate (Kap. 6.12.2).

Schliesslich wurde die Austauschreaktion vom Rhodium(I)-Komplex **49** auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche untersucht. Die *n*-Alkankette des Rhodium(I)-Komplexes **49** (C₁₁) war, verglichen mit *n*-Octanthiol, genügend lang, um die gewünschte Austauschreaktion durchzuführen. Die Austauschreaktion wurde zuerst bei Raumtemperatur und ohne zusätzliches *n*-Octanthiol ausgeführt, denn Thiole sind als Katalysatorgifte bekannt und reagieren relativ leicht mit einer Vielzahl von Metallen. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Komplexe **49** statistisch homogen verteilt auf der Oberfläche adsorbiert waren. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen (Kap. 6.12.2) führte in diesem Fall die Desorption von *n*-Octanthiolat von der Goldoberfläche nicht zu einer Verminderung der Oberflächenbeladung und zur Zerstörung der bestehenden hexagonalen Ordnung, da die Inkubationszeit für die Austauschreaktion relativ gering gehalten wurde (1 h). Die hexagonal stehende Oberflächenordnung war nach der Austauschreaktion immer noch intakt (Kap. 6.13.1). Bei mehrmaligem Scannen der gleichen Probe ergaben sich unterschiedliche Bilder. Eine mögliche Erklärung dafür böte die Mobilität des adsorbierten Katalysators **49**. Im weiteren konnte der Einfluss und der Aufenthaltsort des BAR_F-Anions nicht genau bestimmt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit, den Ablauf der Austauschreaktion von Thiolen auf *n*-Alkanthiolat-geschützten (111)-Goldoberflächen aufzuklären, wurde erreicht. Mit den neu gewonnenen Erkenntnissen konnte eine reproduzierbare Methode entwickelt werden, welche für die weiteren Projekte sinnvoll genutzt werden kann.

6.15 Literatur

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [3] E. H. Synge, *Philos. Mag.* **1928**, *6*, 356.
- [4] J. A. O'Keefe, *J. Opt. Soc. Am.* **1956**, *46*, 359.
- [5] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, *43*, 999.
- [6] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524.
- [7] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature* **1991**, *352*, 600.
- [8] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319.
- [9] P. Zeppenfeld, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 128.
- [10] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Nature* **1993**, *363*, 524.
- [11] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Physical Review B* **1993**, *48*, 2851.
- [12] P. S. Weiss, D. M. Eigler, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 3139.
- [13] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, E. J. Heller, *Surface Review and Letters* **1995**, *2*, 127.
- [14] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler, *Science* **2002**, *298*, 1381.
- [15] J. R. Hahn, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 196102/1.
- [16] H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11807.
- [17] Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bus, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 036103/1.
- [18] M. Schmid, G. Leonardelli, R. Tscheliessnig, A. Biedermann, P. Varga, *Surf. Sci.* **2000**, *478*, L355.
- [19] W.-D. Schneider, R. Berndt, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, *109*, 19.
- [20] *Richard P. Feynman (1918-1988) erhielt 1965 den Nobelpreis für Physik.*
- [21] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57.
- [22] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B.* **1985**, *31*, 805.
- [23] C. J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, *6*, 319.

- [24] M. Stöhr, *Untersuchung homogener und heterogener Molekülschichten*, Dissertation (ISBN 3-89873-475-7), Universität Essen, **2002**.
- [25] S. Buchholz, H. Fuchs, J. P. Rabe, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 857.
- [26] J. A. DeRose, T. Thundat, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, *Surf. Sci.* **1991**, *265*, 102.
- [27] D. M. Kolb, J. Schneider, *Surf. Sci.* **1985**, *162*, 764.
- [28] A. Hamelin, M. J. Sottomayor, F. Silva, S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *295*, 291.
- [29] K. M. Robinson, I. K. Robinson, W. E. O'Grady, *Surf. Sci.* **1992**, *262*, 387.
- [30] N. Shimoni, O. Biham, O. Millo, *Surf. Sci.* **1998**, *414*, L925.
- [31] N. Shimoni, O. Biham, O. Millo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 1693.
- [32] N. Shimoni, S. Ayal, O. Millo, *Phys. Rev. B.* **2000**, *62*, 13147.
- [33] M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 3295.
- [34] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [35] D. Rugar, P. Hansma, *Phys. Today* **1990**, *43*, 23.
- [36] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, New York **1991**.
- [37] J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1325.
- [38] S. N. Magonov, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1993**, *28*, 1.
- [39] H. Fuchs, *J. Mol. Struct.* **1993**, *292*, 29.
- [40] G. Friedbacher, T. Prohaska, M. Grasserbauer, *Mikrochim. Acta* **1994**, *113*, 179.
- [41] G. Friedbacher, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5804.
- [42] S. Xu, S. J. N. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu, G. K. Jennings, T.-H. Yong, P. E. Laibinis, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5002.
- [43] A. Senechal, S. D. Carrigan, M. Tabrizian, *Langmuir* **2004**, *20*, 4172.
- [44] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C.-H. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. J. Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1995.

- [45] M. J. Hostetler, J. J. Stokes, R. W. Murray, *Langmuir* **1996**, *12*, 3604.
- [46] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [47] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655.
- [48] A. Badia, L. Cuccia, L. Demers, F. Morin, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2682.
- [49] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Liu, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4234.
- [50] A. Badia, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 359.
- [51] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, 428.
- [52] R. S. Ingram, M. J. Hostetler, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9175.
- [53] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- [54] A. Labande, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1782.
- [55] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212.
- [56] N. C. III, *Langmuir* **2004**, *20*, 1199.
- [57] L. S. Jung, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11168.
- [58] C. S.-C. Yang, L. J. Richter, J. C. Stephenson, K. A. Briggman, *Langmuir* **2002**, *18*, 7549.
- [59] M. Toerker, R. Staub, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, K. Leo, *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 100.
- [60] J. Noh, M. Hara, *Langmuir* **2002**, *18*, 1953.
- [61] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733.
- [62] J. P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Appl. Phys. Lett. A: Solids Surf.* **1994**, *59*, 135.
- [63] L. A. Bumm, J. J. Arnold, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8122.

- [64] R. Yamada, H. Wano, K. Uosaki, *Langmuir* **2000**, *16*, 5523.
- [65] M. Kawasaki, T. Sato, T. Tanaka, K. Takao, *Langmuir* **2000**, *16*, 1719.
- [66] L. Li, S. Chen, S. Jiang, *Langmuir* **2003**, *19*, 3266.
- [67] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 1558.
- [68] D. Hobara, M. Ota, S. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 113.
- [69] T. Sawaguchi, Y. Sato, F. Mizutani, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *496*, 50.
- [70] A. V. Shevade, J. Zhou, M. T. Zin, S. Y. Jiang, *Langmuir* **2001**, *17*, 7566.
- [71] S. F. Chen, L. Y. Li, C. L. Boozer, S. Jiang, *Langmuir* **2000**, *16*, 9287.
- [72] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528.
- [73] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. I. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705.
- [74] S. F. Chen, L. Y. Li, C. L. Boozer, S. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2975.
- [75] G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science* **1996**, *272*, 1145.
- [76] Y. Liu, A. T. Kalambur, J. F. Rabolt, *Langmuir* **2004**, *20*, 816.
- [77] D. L. Elmore, M.-W. Tsao, S. Frisk, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Applied Spectroscopy* **2002**, *56*, 145.
- [78] D. L. Elmore, C. L. Leverette, D. B. Chase, A. T. Kalambur, Y. Liu, J. F. Rabolt, *Langmuir* **2003**, *19*, 3519.
- [79] D. L. Elmore, D. B. Chase, Y. Liu, J. F. Rabolt, *Vibrational Spectroscopy* **2004**, *34*, 37.
- [80] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, *Phys. Rev. B.* **1990**, *42*, 9307.
- [81] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, *Phys. Rev. B.* **1989**, *39*, 7988.
- [82] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 928.
- [83] K. Edinger, A. Golzhauser, K. Demota, C. Woll, M. Grunze, *Langmuir* **1993**, *9*, 4.
- [84] C. Schonenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Kokkink, *Langmuir* **1994**, *10*, 611.
- [85] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir* **1994**, *10*, 2853.
- [86] L. Haussling, B. Michel, H. Ringsdorf, H. Rohrer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 569.

- [87] D. W. Wang, F. Tian, J. G. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 60.
- [88] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, H. E. Rushmeier, *Langmuir* **1994**, *10*, 3383.
- [89] P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447.
- [90] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
- [91] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G.-Y. Liu, T. M. Putvinski, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8493.
- [92] O. Chailapakul, L. Sun, C. Xu, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12459.
- [93] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678.
- [94] M. H. Schoenfish, J. E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4502.
- [95] R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir* **1997**, *13*, 5218.
- [96] R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir* **1998**, *14*, 855.
- [97] K. D. Truong, P. A. Rowntree, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19917.
- [98] M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 576.
- [99] F. Schreiber, A. Eberhardt, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, G. Scoles, *Phys. Rev. B.* **1998**, *57*, 12476.
- [100] H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1175.
- [101] R. Berger, E. Delemarche, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Science* **1997**, *276*, 2021.
- [102] A. Eberhardt, P. Fenter, P. Eisenberger, *Surf. Sci.* **1998**, *397*, L285.
- [103] C. Schönenberger, J. Jorritsma, J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3259.
- [104] R. Staub, M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, K. Leo, *Langmuir* **1998**, *14*, 6693.
- [105] F. T. Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5703.
- [106] C. Vericat, M. E. Vela, G. Andreasen, R. C. Salvarezza, L. Vazquez, J. A. Martin-Gago, *Langmuir* **2001**, *17*, 4919.

- [107] D. Anselmetti, A. Baratoff, H. J. Güntherodt, E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, H. Kang, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Europhys. Lett.* **1994**, *27*, 365.
- [108] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719.
- [109] C. Zeng, B. Li, B. Wang, H. Wang, K. Wang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 851.

7

ZUSAMMENFASSUNG

SYNOPSIS

7.1 Zusammenfassung

Das Konzept der vorliegenden Arbeit besteht darin, katalytisch aktive Metallkomplexe, welche mit einem Thiollinker modifiziert sind, zusammen mit Spacern auf einer Goldoberfläche zu immobilisieren. Die Spacer sollten, sofern eine Wechselwirkung zu den koordinierten Substraten aufgebaut wird, die Reaktivität und Selektivität der Reaktion beeinflussen. Zusätzlich werden die Metallkomplexe voneinander isoliert, was eine mögliche Aggregation, die zu einer Deaktivierung führen kann, verhindert.

Goldpartikel

Es wurden symmetrische (Kap. 2.2) wie auch unsymmetrische Disulfide (Kap. 2.3) hergestellt, welche anschliessend modifiziert und für die Immobilisierung auf ungeschützten Goldoberflächen eingesetzt wurden.

Zur Bestimmung der Oberflächenbeladung wurden die Linker mit endständigen *p*-Nitrophenol-Gruppen modifiziert, welche unter basischen Bedingungen leicht abgespalten werden. Mit diesem System konnten auch detaillierte Adsorptions-Studien betreffend dem Einfluss des Lösungsmittels, der Konzentration, der Grösse der Goldnanopartikel und der Inkubationszeit durchgeführt werden (Kap. 4.3, 4.4, 4.5 und 5.4).

Im weiteren konnte der Pyrphos-Ligand (**49**) erfolgreich auf Goldpartikeln ($d = 0.3 - 3 \mu\text{m}$) immobilisiert und in der heterogenen katalytischen asymmetrischen Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) eingesetzt werden. Die Goldpartikel **93** konnten zweimal wiederverwendet werden, wobei die erhaltene Selektivität mit dem homogenen System vergleichbar war, die Umsätze jedoch nach dem zweiten Zyklus drastisch abnahmen (Kap. 4.8). Da für die heterogene Hydrierung grosse Mengen an modifizierten Goldpartikeln (5.40 g modifizierte Goldpartikel **93** entsprechen 1 - 2 mol% immobilisiertem Katalysator) eingesetzt werden musste, entschied man sich, den Goldpartikel-Durchmesser drastisch zu verkleinern, um ein günstigeres Oberflächen/Massen-Verhältnis zu erhalten. Dafür bieten sich Goldkolloide an, welche sich nahezu in beliebiger Grösse herstellen lassen.

Goldkolloide

Durch Reduktion von Goldsäure mit Natriumborhydrid in Gegenwart von *n*-Alkanthiolen wurden Thiolat-geschützte Goldkolloide mit variabler Grösse hergestellt. Um die Eigenschaften der Goldkolloide zu variieren, wurden diese mit verschiedenen *n*-Alkanthiolen geschützt, die apolare (Methyl und Adamantyl), polare (Alkohole und Amine) oder chirale (Norephedrin-Derivate) endständige Gruppen

trugen (Kap. 5.2). TEM-Messungen ergaben einen Durchmesser der verschiedenen hergestellten Goldkolloide von $2.3 - 3.5 \pm 0.6$ nm (Kap. 5.5.1). Anhand thermogravimetrischer und kalorimetrischer Untersuchungen (Kap. 5.5.5) sowie XPS-Messungen (Kap. 5.5.7) konnte gezeigt werden, dass die Gold-Schwefel-Bindung bis 150 °C termisch stabil ist.

Anschliessend wurden Thiolat-geschützte Goldkolloide durch eine Austauschreaktion mit dem chiralen Rhodium(I)-Komplex **49** modifiziert (Kap. 5.3). Die erhaltenen Kolloide konnten in Hexan umkristallisiert und anschliessend in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung von (Z)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) eingesetzt werden. Die funktionalisierten Goldkolloide **98** - **100** mit Alkylthiolat-Spacern gaben mit dem homogenen Katalysator (Komplex **49**, Kap. 3.3.4) vergleichbare Resultate. Die funktionalisierten Goldkolloide **101** oder **102** mit endständigen Amino- oder Hydroxygruppen ergaben hingegen schlechtere Umsätze und Enantioselektivitäten.

Die Goldkolloide **98** konnten dreimal wiederverwendet werden, wobei die erhaltene Selektivität mit dem homogenen System vergleichbar war (Kap. 3.3.4).

Die Ergebnisse zeigen, dass Goldkolloide als Träger für die asymmetrische Hydrierung von (Z)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**) eingesetzt und erfolgreich wiederverwendet werden können. Somit wurde die Basis für weitere Untersuchungen mit dem Ziel, die Selektivitäten durch die adsorbierten Spacer gezielt zu beeinflussen, gelegt.

STM-Untersuchungen

Die Austauschreaktion des Rhodium(I)-Komplexes **61** auf einer *n*-Octanthiolat-geschützten (111)-Goldoberfläche wurde untersucht. Die Auswertung der erhaltenen STM-Bilder zeigte, dass die Komplexe **61** statistisch homogen verteilt auf der Oberfläche adsorbiert waren und die hexagonal stehende Oberflächenordnung nach der Austauschreaktion immer noch intakt war (Kap. 6.13.1). Bei mehrmaligem Scannen der gleichen Probe wurden unterschiedliche Bilder erhalten. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Beweglichkeit der funktionalisierten Thiolat-Endgruppen sein.

7.2 Synopsis

In this project, a new approach to heterogeneous catalysts based on self-assembled monolayers has been investigated. Catalytically active metal complexes, containing a linker with a thiol group, were attached to the surface of gold particles or colloids and were embedded in an environment of spacers.

Gold as a solid support

Gold surfaces have the advantage that they are inert and do not interact with the active metal center. Gold particles or colloids can be prepared with a variable diameter and surface area and catalyst immobilization takes place under mild conditions.

Gold particles

We have developed a general synthesis of a range of thiols, symmetrical and unsymmetrical disulfides (chapters 2.2 and 2.3).

To determine the amount of metal complex attached to the gold surface, we attached *p*-nitrophenylester groups to the linkers, which are easily cleavable under certain conditions. With this system we were able to study the immobilization and loading under different conditions, *e.g.* solvent, time, concentration and gold core size (chapters 4.3, 4.4, 4.5 and 5.4).

We have also immobilized a metal complex on the gold surface (without spacers) and used it in catalysis. The system was active, but the gold particles were too large ($d = 1000$ nm) and 5.40 g of gold had to be used for a reaction with 0.5 mmol substrate (chapter 4.8).

Therefore, we decided to investigate the immobilization on gold colloids, which are approximately 1000 times smaller and therefore have a much larger surface area per gram of gold.

Gold colloids

A series of *n*-alkanethiolate-protected gold colloids with diameters between 2.3 - 3.5 ± 0.6 nm were prepared by the sodium borohydride reduction of AuCl_4^- in the presence of an *n*-alkylthiol. Thermogravimetric analysis and XPS-measurements proved that the S-Au bond is stable up to 150 °C (chapters 5.5.5 and 5.5.7).

Gold colloids were modified with a monolayer of apolar (methyl and adamantyl), polar (OH and NH_2) or chiral (norephedrine derived) thiolates. The apolar and chiral colloids were purified by precipitation from toluene with ethanol. Rhodium(I)-complexes **49** and **74** were introduced according to the "place exchange" methodology

described by Murray and co-workers. The resulting functionalized colloids were purified by precipitation from ethanol with hexane.

Asymmetric Hydrogenation

The catalytic activity and selectivity of the colloids **98 - 100** were similar to the corresponding homogeneous catalyst **49**. At the end of the reaction, the modified colloids could be recovered by filtration after the addition of 2 eq. of cyclooctadiene. The activity and selectivity of the colloids **101** and **102** were lower than those of the corresponding homogeneous catalyst **49**.

STM-Investigations

The exchange reaction was also carried out on (111) oriented Au surfaces by immersing a gold film in *n*-octanethiol solutions. The obtained films were investigated with STM under ambient conditions. The best conditions, giving a highly ordered upright standing arrangement of thiolates, were found in ethanol with a concentration of 10^{-1} M, a immobilization temperature of 55 °C and an incubation time of 8 h (chapter 6.9). STM studies showed that *n*-octanethiolates were exchanged by functionalized thiols, which contain a longer chain length than C_8 , and that the catalytic sites are distributed statistically (chapter 6.12). The exchange reaction with the rhodium-pyrphos-complex **49** showed much perturbation on the (111) gold surface during the measurements, probably due to the flexible head-group of the immobilized catalyst (chapter 6.13).

8

EXPERIMENTELLER TEIL

*A theory is something nobody believes,
except the person who made it.*

*An experiment is something everybody believes,
except the person who made it.*

ALBERT EINSTEIN

8.1 Analytische Methoden

Smp. Die Schmelzpunkte wurden mit einem *BÜCHI 535 Schmelzpunktmessgerät* gemessen und nachträglich nicht korrigiert.

DC *MACHEREY-NAGEL Polygram®* Fertigfolien SIL G/UV₂₅₄ (0.2 mm Kieselgel) oder ALOX N/UV₂₅₄ (0.2 mm Aluminiumoxid), 40 × 80 mm.
Anfärbereagenzien: Basische KMnO₄-Lösung (KMnO₄ (3 g), K₂CO₃ (20 g) und eine NaOH-Lösung (5%, 5 mL) in dest. H₂O (300 mL)). Entwicklung in der Hitze.

$[\alpha]_D^{20}$ Die spezifische Drehung wurde mit einem *PERKIN ELMER Polarimeter-341* gemessen. $l = 1$ dm, c in g/100 mL, D-Linie der Na-Lampe.

¹H-NMR *BRUKER Avance 400 (400.1 MHz) und 500 (500.1 MHz)*.
Chemische Verschiebungen sind in ppm relativ auf das Lösungsmittel (CDCl₃: $\delta = 7.26$ ppm; CD₂Cl₂: $\delta = 5.32$ ppm; CD₃OD: $\delta = 3.35 + 4.78$ ppm; (CD₃)₂SO: $\delta = 2.50$ ppm; F₃CCO₂D: $\delta = 11.5$ ppm) als internen Standard bezogen, Kopplungskonstanten δ sind in Hz angegeben. Zuordnung der Signale durch COSY-Messung.
Multiplizität: s = Singulett, s_b = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, m_c = zentriertes Multipllett.

¹³C{¹H}-NMR *BRUKER Avance 400 (100.6 MHz) und 500 (125.8 MHz)*.
Chemische Verschiebungen sind in ppm relativ auf das Lösungsmittel (CDCl₃: $\delta = 77.1$ ppm; CD₂Cl₂: $\delta = 53.5$ ppm; CD₃OD: $\delta = 49.3$ ppm; (CD₃)₂SO: $\delta = 39.50$ ppm; F₃CCO₂D: $\delta = 116.5 + 164.4$ ppm) als internen Standard bezogen, Kopplungskonstanten δ sind in Hz angegeben. Zuordnung der Signale durch APT-, HMBC- und HMQC-Messungen.
Multiplizität: s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett, m_c = zentriertes Multipllett, m_b = breites Multipllett.

³¹P{¹H}-NMR *BRUKER Avance 400 (162.0 MHz) und 500 (202.5 MHz)*.
Chemische Verschiebungen sind in ppm auf Triphenylphosphat (58%ige Lösung in CDCl₃: $\delta = -18$ ppm) als externer Standard bezogen, Kopplungskonstanten δ sind in Hz angegeben. Multiplizität: s = Singulett, d = Dublett.

¹⁹F{¹H}-NMR *BRUKER Avance 400 (376.5 MHz) und 500 (470.6 MHz)*.
Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die absolute Referenz basiert auf der ¹H-Referenz.

IR Die Infrarot-Spektren wurden mit einem *PERKIN ELMER 1600 FT-IR Spektrophotometer* gemessen.

Absorptionsbanden in cm⁻¹; s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit.

MS Die Massenspektren wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel von Dr. HEINZ NADIG durchgeführt. Die Ionen wurden durch elektrische Ionisation (*VG70 SE (EI)*, 70 eV) oder durch Xenon-Beschuss (*FINNIGAN MAT 312 (FAB)*) mit Hilfe einer Matrix (3-Nitrobenzylalkohol) erzeugt. Angabe der Massenwerte m/z, in Klammern die relativen Intensitäten in % bezogen auf den Basispeak.

EA Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel von WERNER KIRSCH (*LECO CHN-900* (CHN-Detektor) und *LECO RO-478* (O-Detektor)) und im Elemente-Analytik-Laboratorium der *SOLVIAS AG*, Basel von THOMAS KULL durchgeführt.

GC *CARLO ERBA HRGC Mega2 Series MFC 800*. Achirale Trennungen (Umsatz-Bestimmung der Hydrierung) wurden auf der *Restek Rtx-1701* Säule (0.25 µm, 30 m, 60 kPa He) vorgenommen.

HPLC *SHIMADZU VP-System*, bestehend aus SCL-10AVP Systemkontroller, CTO-10ACVP und CTO-10ASVP Säulenofen, LC10-ADVP Pumpensystem, DGU-14A Entgaser, SIL-10ADVP Autosampler und SPD-M10AVP Diodenarray- oder SPD-10AVP UV/Vis-Detektor. Chirale Säulen zur Trennung der Enantiomeren wurden von *DAICEL Chemical Industries* (OD-H; 4.6 × 250 mm) verwendet.

UV/Vis Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem *PERKIN ELMER Lambda Bio 40 UV/Vis-Spektrometer* in Präzisions-Quarzküvetten *SUPRASIL*[®] (*HELLMA*[®], Typ 110-QS mit *d* = 10mm) aufgenommen.

Rührzelle Die lösungsmittelbeständige Rührzelle (max. Probenvolumen: 300 mL, Membrandurchmesser 76 mm), die dazugehörenden Ultrafiltrations-Membranscheiben (YM-10, YM-30 und YM-100) und die Centriplus Zentrifugen-Filtereinheiten (YM-10, YM-30, YM-50 und YM-100) wurden von der Firma *MILLIPORE AG* in Volketswil bezogen.

Zentrifuge Die Centriplus Zentrifugen-Filtereinheiten (YM-10, YM-30, YM-50 und YM-100) wurden bei 3000 Upm und 20 °C während 60 min in der Zentrifuge (*HERAEUS Sepatech Suprafuge 22*) gelassen.

Autoklaven *PREMEX Reactor AG* (Lengnau, CH), Typ *ML50* (50 mL).

TEM Die Grössenbestimmung der Kolloide wurde von TAMARA BOSSERT und VESNA OLIVIERI (Zentrum für Mikroskopie des Bio/Pharmazentrums der Universität Basel) mit einem *TEM FEI/PHILIPS Morgagni 268D* (fotographiert mit einer *Digicam Megaview II*) durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem Perlodion-Film beschichteten Kupfer-Grid.

STM Die Messungen wurden von Dr. MEIKE STÖHR (Institut für Physik der Universität Basel) mit einem kommerziellen *DI (Digital Instruments) Nanoscope IIIa* mit einem Low Current Converter durchgeführt. Typische Messbedingungen sind $\pm 800 - 1000$ mV bei einem Strom < 10 pA.

XPS/UPS Die XPS- und UPS-Messungen wurden von MICHAEL BÜTTNER (Institut für Physik der Universität Basel) mit nicht-monochromatisiertem Röntgenlicht (Mg K_{α} (1253.6 eV) und He I (21.2 eV)) durchgeführt. Als Analysator wurde ein *LEYBOLD EA11 mit MCD* (typische Energieauflösung 0.5 eV) verwendet. Der Druck in der Messkammer war während der Messung im unteren 10^{-9} mbar-Bereich. Gemessen wurden Au $4f_{7/2}$ und S $2p_{3/2}$ Rumpfelektronen.

8.2 Arbeitstechniken

Oxidations- oder hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden unter Argon in ausgeheizten Apparaturen (bei einem HV von 0.06 mbar wurde das Glasgerät mit der Flamme erhitzt und unter Argon abgekühlt; dieser Prozess wurde dreimal wiederholt) und mit entgasen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Absolutierung über folgenden Reagenzien destilliert: THF/Diethylether/Toluol/*n*-Pentan von Natrium, Ethanol von Mg/I₂, *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin von *n*-BuLi, Aceton von 4 Å Molekularsieb und Dichlormethan/Triethylamin von CaH₂.

Die zu entgasenden Lösungsmittel wurden in ein YOUNG-Gefäss transferiert, verschlossen und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschliessend wurde der Hahn geöffnet und das Gefäss am HV evakuiert. Nach dem Schliessen liess man die Lösung auftauen, wobei wiederholt kurz Vakuum angelegt wurde. Dieser Vorgang wurde dreimal durchgeführt und das Gefäss abschliessend mit Argon geflutet.

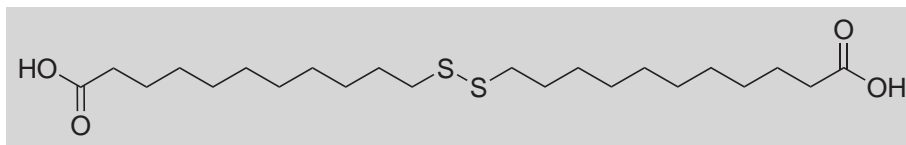
Für die Flashchromatographie wurde *Kieselgel 60* der Firma MERCK KgaA (Darmstadt; Korngrösse 0.040 - 0.063 mm) oder *neutrales Aluminiumoxid* der Firma FLUKA (Buchs; Typ 507 C Neutral) verwendet. Die Elutionsmittel sind jeweils angegeben.

8.3 Abkürzungen

abs.	absolutiert	HPLC	Hochleistungsflüssig- chromatographie
AcOEt	Essigsäureethylester		
AIBN	2,2'-Azobis(2-methyl- propionitril)	HV	Hochvakuum (0.06 mbar)
		Hz	Hertz
$[\alpha]_D^{20}$	spezifische Drehung	IR	Infrarotspektroskopie
APT	Attached Proton Test	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Ar	Aromat	M	Molarität
BAr _F	Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)- phenyl]borat	Me	Methyl
		min	Minute
ber.	berechnet	MS	Massenspektroskopie
COD	1,5-Cyclooctadien	m/z	Masse/Ladung
COSY	Correlated Spectroscopy	NBD	2,5-Norbornadien
DC	Dünnschichtchromatographie	NEt ₃	Triethylamin
DCM	Dichlormethan	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
δ	chemische Verschiebung	ν	Wellenzahl
dest.	destilliert	Ph	Phenyl
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	ppm	parts per million (10 ⁻⁶)
EA	Elementaranalyse	<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
EDC	<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -(3-dimethylamino- propyl)carbodiimid × HCl	RT	Raumtemperatur
		RV	Rotationsverdampfer
ee	Enantiomerenüberschuss	SAM	Self Assembled Monolayer
EI	Elektronenionisation	Sdp.	Siedepunkt
Et	Ethyl	Smp.	Schmelzpunkt
FAB	Fast Atom Bombardement	TEM	Transmissionselektronen- Mikroskopie
GC	Gaschromatographie		
gef.	gefunden	THF	Tetrahydrofuran
ges.	gesättigt	<i>t_R</i>	Retentionszeit
h	Stunde	Upm	Umdrehung pro Minute
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	UPS	Ultraviolettphotoelektronen- Spektroskopie
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence	UV/Vis	Ultraviolet-visible-spectroscopy
HOBt	<i>N</i> -Hydroxybenzotriazol	XPS	Röntgenphotoelektronen- Spektroskopie

8.4 Synthese der symmetrischen Disulfide

11-(10'-Carboxydecylidysulfanyl)-undecansäure (**20**)

**20**

In einem 100 mL Zweihalskolben wurde 11-Mercaptoundecansäure (2.00 g, 9.16 mmol) in MeOH (50 mL) gelöst, mit Natriumhydroxid (366 mg, 9.16 mmol), Kaliumiodid (50.0 mg, 0.30 mmol) und Iod (1.16 g, 4.58 mmol) versetzt und für 30 min gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit einer ges. Natriumsulfit-Lösung entfärbt, das Lösungsmittel eingeeengt, der Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen und mit einer HCl-Lösung (1 M, 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, am RV eingeeengt und der erhaltene Rückstand umkristallisiert (Hexan/AcOEt). Man erhielt Titelverbindung **20** (2.51 g, 63%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 20: C₂₂H₄₂O₄S₂ (434.70):

Smp.: 68 - 70 °C. **R_f** = 0.30 (Hexan/AcOEt = 4:1).

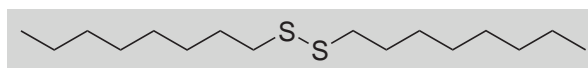
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.28 (s_b, 20 H, CH₂), 1.35 (m_c, 4 H, CH₂), 1.64 (m_c, J = 7.4 Hz, 8 H, CH₂CH₂CO₂H + SCH₂CH₂), 2.34 (t, J = 7.4 Hz, 4 H, CH₂CO₂H), 2.68 (t, J = 7.4 Hz, 4 H, SCH₂), 10.98 (s_b, 2 H, CO₂H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 25.0 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 34.4 (CH₂), 39.6 (SCH₂), 180.7 (CO₂H).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2918s, 2849s, 1696s_b, 1471m, 1427m, 1289m, 1261m, 1231m, 1206m, 1104w, 944m, 719m, 681w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 434 (M⁺, 30), 417 (20), 344 (34), 328 (15), 232 (13), 171 (15), 127 (14), 111 (27), 101 (25), 87 (57), 81 (32), 69 (49), 55 (100), 43 (47).

EA für C₂₂H₄₂O₄S₂ ber.: C 60.79%, H 9.74%, O 14.72%; gef.: C 60.84%, H 9.68%, O 14.74%.

1-Octyldisulfanyl-octan (21)**21**

In einem 500 mL Zweihalskolben wurde *n*-Octanthiol (20.0 mL, 115 mmol) in MeOH (300 mL) gelöst, mit Natriumhydroxid (4.60 g, 115 mmol), Kaliumiodid (1.00 g, 6.00 mmol) und Iod (14.6 g, 57.5 mmol) versetzt und für 30 min gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit einer ges. Natriumsulfit-Lösung entfärbt, das Lösungsmittel eingengt, der Rückstand in DCM (400 mL) aufgenommen und mit einer HCl-Lösung (1 M, 400 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) erhielt man Titelverbindung **21** (12.7 g, 76%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 21: C₁₆H₃₄S₂ (290.57):

R_f = 0.65 (*n*-Pentan).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H, CH₃), 1.27 (sb, 16 H, CH₂), 1.38 (quin, *J* = 6.9 Hz, 4 H, CH₂CH₃), 1.67 (quin, *J* = 7.5 Hz, 4 H, SCH₂CH₂), 2.68 (t, *J* = 7.5 Hz, 4 H, SCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 14.2 (CH₃), 22.7 (CH₃CH₂), 28.6 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 31.9 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 39.3 (SCH₂).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2925s, 2854m, 1465m, 1377w.

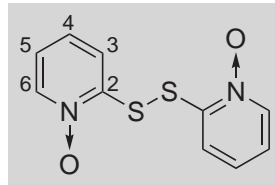
MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 290 (M⁺, 97), 178 (9), 143 (37), 101 (14), 87 (40), 71 (67), 57 (100), 43 (75).

EA für C₁₆H₃₄S₂ ber.: C 66.14%, H 11.79%; gef.: C 66.11%, H 11.70%.

8.5 Synthese der unsymmetrischen Disulfide

8.5.1 Synthese von 11-Octyldisulfanyl-undecansäure (27)

2,2'-Dithiodipyridin-1,1'-dioxid (*Omadine Disulfid*[®]) (25)^[1]



25

In einem 500 mL Zweihalskolben wurde 2-Mercaptopyridin-1-oxid (**24**) (25.0 g, 197 mmol) zusammen mit H₂O₂ (30%ige wässrige Lösung, 21.3 mL, 208 mmol) in dest. H₂O (160 mL) suspendiert und bei 45 °C für 1 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH (3 × 50 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus MeOH umkristallisiert. Man erhielt Titelverbindung **25** (16.4 g, 66%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 25: C₁₀H₈N₂O₂S₂ (252.32):

Smp.: 206 - 208 °C. *R_f* = 0.28 (AcOEt/NEt₃ = 95:5).

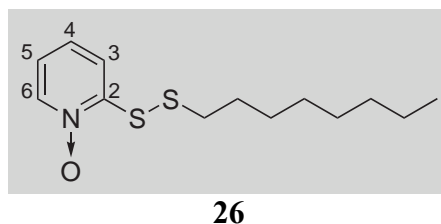
¹H-NMR (400.1 MHz, F₃CCO₂D, 295 K): δ = 7.39 (m_c, *J* = 6.1 Hz, 7.6 Hz, 2 H, CH_{Ar}(5)), 7.74 (m_c, *J* = 6.1 Hz, 7.6 Hz, 2 H, CH_{Ar}(4)), 7.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, CH_{Ar}(3)), 8.45 (d, *J* = 6.1 Hz, 2 H, CH_{Ar}(6)).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, F₃CCO₂D, 295 K): δ = 127.1 (CH_{Ar}(3)), 127.6 (CH_{Ar}(5)), 141.5 (CH_{Ar}(4)), 144.2 (CH_{Ar}(6)), 154.8 (C_{Ar}(2)).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3056m, 2364w, 1550m, 1463s, 1420s, 1248s, 1227s, 1133m, 1079m, 1038m, 838s, 762s, 702s, 575m, 530m, 450w, 412w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 253 ([M + H]⁺, 100), 237 (8), 158 (6), 142 (23), 128 (17), 111 (7), 89 (8), 78 (23), 65 (5), 57 (7).

EA für C₁₀H₈N₂O₂S₂ ber.: C 47.60%, H 3.20%, N 11.10%, O 12.68%; gef.: C 47.58%, H 3.25%, N 11.04%, O 12.89%.

2-Octyldisulfanyl-pyridin-1-oxid (26)

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde 2,2'-Dithiodipyridin-1,1'-dioxid (**25**) (17.6 g, 69.8 mmol) in abs. DCM (350 mL) suspendiert und mit Essigsäure (16.0 mL, 280 mmol) versetzt. Nach 5 min wurde *n*-Octanthiol (13.0 mL, 74.9 mmol) zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel zur Hälfte eingengt, die Mischung mit einer NaOH-Lösung (1 M, 200 mL) und dest. H₂O (200 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (AcOEt) erhielt man Titelverbindung **26** (15.0 g, 79%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 26: C₁₃H₂₁NOS₂ (271.44):

Smp.: 37 - 39 °C. *R_f* = 0.32 (AcOEt).

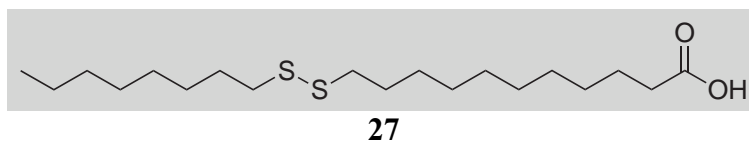
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 1.21 (m_c, 8 H, CH₂), 1.33 (m_c, *J* = 6.3 Hz, 7.6 Hz, 2 H, SCH₂CH₂CH₂), 1.64 (m_c, *J* = 7.3 Hz, 7.6 Hz, 2 H, SCH₂CH₂), 2.70 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H, SCH₂), 7.08 (m_c, *J* = 6.3 Hz, 7.7 Hz, 1 H, CH_{Ar}(5)), 7.30 (m_c, *J* = 7.7 Hz, 8.3 Hz, 1 H, CH_{Ar}(4)), 7.84 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, CH_{Ar}(3)), 8.18 (d, *J* = 6.3 Hz, 1 H, CH_{Ar}(6)).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 14.0 (CH₃), 22.6 (CH₂), 28.5 (SCH₂CH₂CH₂), 29.1 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.1 (SCH₂CH₂), 31.7 (CH₂), 38.3 (SCH₂), 121.5 (CH_{Ar}(5)), 121.7 (CH_{Ar}(3)), 126.0 (CH_{Ar}(4)), 138.6 (CH_{Ar}(6)), 152.4 (C_{Ar}(2)).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3066m, 2924s, 2851s, 1588w, 1550m, 1469s, 1422s, 1266m, 1230m, 1208m, 1141m, 1079m, 1037m, 1002w, 894w, 834m, 783s, 720m, 700m, 572m, 538m, 503m, 478m, 448m, 416w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 272 ([M + H]⁺, 100), 136 (12), 127 (31), 111 (27), 89 (11), 78 (15), 57 (18), 41 (15).

EA für C₁₃H₂₁NOS₂ ber.: C 57.52%, H 7.80%, N 5.16%, O 5.89%; gef.: C 57.58%, H 7.68%, N 5.14%, O 5.86%.

11-Octyldisulfanyl-undecansäure (27)

In einem 250 mL Zweihalskolben wurde 2-Octyldisulfanyl-pyridin-1-oxid (**26**) (15.0 g, 55.3 mmol) in abs. Chloroform (150 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nacheinander gab man 11-Mercaptoundecansäure (12.1 g, 55.3 mmol) und schliesslich DMAP (6.75 g, 55.3 mmol) zu und liess für drei Tage bei RT rühren. Das Gemisch wurde mit einer HCl-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester = 3:1) erhielt man Titelverbindung **27** (12.7 g, 63%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 27: C₁₉H₃₈O₂S₂ (362.64):

Smp.: 48 - 50 °C. **R_f** = 0.65 (Hexan/Essigsäureethylester = 3:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 1.28 (s_b, 18 H, CH₂), 1.37 (m_c, 4 H, CH₂), 1.64 (m_c, *J* = 7.3 Hz, 7.6 Hz, 6 H, SCH₂ + COCH₂CH₂), 2.34 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, COCH₂), 2.67 (t, *J* = 7.3 Hz, 4 H, SCH₂), 11.12 (s_b, 1 H, CO₂H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 24.7 (CH₂), 28.6 (CH₂), 28.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 31.9 (CH₂), 34.1 (CH₂), 39.3 (CH₂), 39.3 (CH₂), 180.4 (CO₂H).

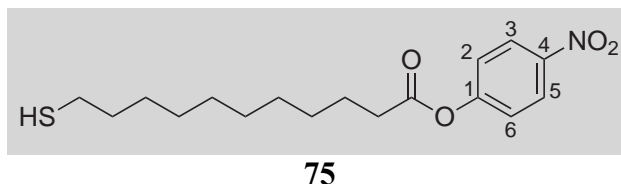
IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2921s, 2849s, 1694s, 1471s, 1427m, 1410m, 1368w, 1339w, 1316m, 1288m, 1260m, 1230s, 1205m, 1184m, 1121w, 1105m, 944m, 790w, 720s, 681m, 534w, 467w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 362 (M⁺, 100), 345 (44), 232 (17), 215 (7), 178 (7), 171 (15), 143 (35), 136 (16), 115 (13), 107 (13), 101 (26), 95 (11), 87 (70), 83 (27), 77 (22), 69 (72), 57 (87), 43 (79).

EA für C₁₉H₃₈O₂S₂ ber.: C 62.93%, H 10.56%, O 8.82%; gef.: C 62.99%, H 10.57%, O 8.93%.

8.6 Synthese der Markermoleküle

11-Mercaptoundecansäure-4'-nitrophenylester (**75**)



In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde 11-Mercaptoundecansäure (3.00 g, 13.7 mmol) in abs. DCM (150 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit EDC (3.16 g, 16.5 mmol) und HOBt (2.23 g, 16.5 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren gab man nacheinander Pyridin (4.00 mL, 49.5 mmol) und schliesslich *p*-Nitrophenol (1.91 g, 13.7 mmol) zu und liess für weitere 6 h bei RT rühren. Das Gemisch wurde mit einer HCl-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester = 4:1) erhielt man Titelverbindung **75** (2.90 g, 63%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 75: C₁₇H₂₅NO₄S (339.45):

Smp.: 38 - 40 °C. *R_f* = 0.55 (Hexan/Essigsäureethylester = 4:1).

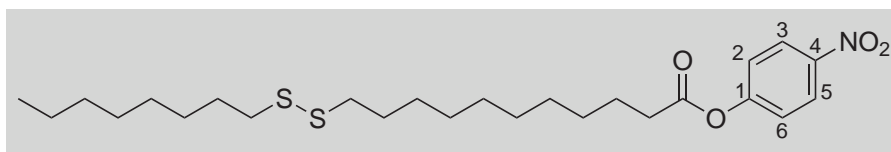
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.32 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, SH), 1.35 (m, 12 H, CH₂), 1.59 (quin, *J* = 7.4 Hz, 2 H, HSCH₂CH₂), 1.74 (quin, *J* = 7.4 Hz, 2 H, COCH₂CH₂), 2.50 (q, *J* = 7.4 Hz, 2 H, HSCH₂), 2.58 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, COCH₂), 7.26 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H, CH_{Ar}(2 + 6)), 8.25 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H, CH_{Ar}(3 + 5)).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.6 (CH₂), 24.7 (CH₂), 28.4 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 34.0 (CH₂), 34.3 (CH₂), 122.5 (CH_{Ar}(2 + 6)), 125.2 (CH_{Ar}(3 + 5)), 145.2 (C_{Ar}(4)), 155.5 (C_{Ar}(1)), 171.3 (CO₂).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3117w, 3083w, 2921s, 2851s, 1754s, 1620m, 1592m, 1535m, 1487m, 1413w, 1348s, 1202m, 1138s, 1010w, 923m, 860m, 716m, 492m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 340 ([M + H]⁺, 7), 201 (100), 140 (43), 123 (23), 97 (16), 83 (44), 69 (51), 55 (90), 41 (64).

EA für C₁₇H₂₅NO₄S ber.: C 60.15%, H 7.42%, N 4.13%, O 18.85%; gef.: C 60.17%, H 7.45%, N 4.13%, O 18.92%.

11-Octyldisulfanyl-undecansäure-4'-nitrophenylester (76)**76**

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde 11-Octyldisulfanyl-undecansäure (**27**) (5.00 g, 13.8 mmol) in abs. DCM (150 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit EDC (3.17 g, 16.5 mmol) und HOBt (2.24 g, 16.5 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren gab man nacheinander Pyridin (4.00 mL, 49.6 mmol) und schliesslich *p*-Nitrophenol (1.92 g, 13.8 mmol) zu und liess für weitere 6 h bei RT rühren. Das Gemisch wurde mit einer HCl-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 8:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **76** (4.00 g, 60%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 76: C₂₅H₄₁NO₄S₂ (483.73):

R_f = 0.55 (*n*-Pentan/Diethylether = 8:1).

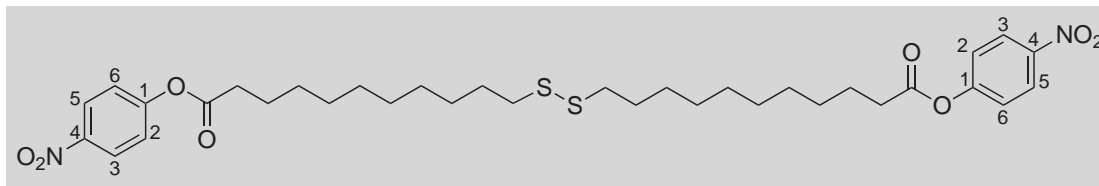
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 1.29 (m, 20 H, CH₂), 1.37 (quin, *J* = 6.7 Hz, 2 H, CH₃CH₂), 1.66 (quin, *J* = 7.3 Hz, 4 H, SCH₂CH₂), 1.75 (quin, *J* = 7.3 Hz, 2 H, COCH₂CH₂), 2.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, COCH₂), 2.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 4 H, SCH₂), 7.27 (d, *J* = 9.4 Hz, 2 H, CH_{Ar}(2 + 6)), 8.26 (d, *J* = 9.4 Hz, 2 H, CH_{Ar}(3 + 5)).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 14.5 (CH₃), 23.0 (CH₂), 25.1 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 32.2 (CH₂), 34.7 (COCH₂), 39.6 (SCH₂), 39.6 (SCH₂), 122.8 (CH_{Ar}(2 + 6)), 125.6 (CH_{Ar}(3 + 5)), 145.7 (C(4)), 155.9 (C(1)), 171.7 (CO).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2925s, 2853m, 1769s, 1615w, 1593m, 1526s, 1491m, 1465w, 1413w, 1346s, 1210m, 1160m, 1112m, 1013w, 916w, 864w, 745w, 722w.

MS (EI) *m/z* (rel int %): 483 (M⁺, 100), 345 (54), 317 (9), 232 (58), 199 (8), 171 (33), 140 (91), 109 (15), 101 (14), 87 (34), 83 (26), 69 (46), 57 (67), 43 (70).

EA für C₂₅H₄₁NO₄S₂ ber.: C 62.07%, H 8.54%, N 2.90%, O 13.23%; gef.: C 62.16%, H 8.55%, N 3.07%, O 13.17%.

11-[10'-(4''-Nitro-phenoxy-carbonyl)-decyl-disulfanyl]-undecansäure-4'''-nitro-phenylester (77)


77

In einem getrockneten 100 mL Zweihalskolben wurde 11-(10'-Carboxy-decyl-disulfanyl)-undecansäure (**20**) (2.20 g, 5.00 mmol) in abs. DCM (50 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Oxalylchlorid (1.50 mL, 17.7 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel am RV eingengt und der erhaltene Rückstand in abs. DCM (20 mL) aufgenommen ⇒ *Lösung A*.

Pyridin (0.80 mL, 10.0 mmol) und *p*-Nitrophenol (1.40 g, 10.0 mmol) wurden in abs. DCM (30 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit *Lösung A* versetzt und 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer HCl-Lösung (0.1 M, 100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester = 5:1) erhielt man Titelverbindung **77** (2.91 g, 85%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 77: C₃₄H₄₈N₂O₈S₂ (676.88):

Smp.: 58 - 60 °C. *R_f* = 0.48 (Hexan/Essigsäureethylester = 5:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 1.30 (s_b, 16 H, CH₂), 1.37 (m_c, 8 H, CH₂), 1.65 (quin, *J* = 7.5 Hz, 4 H, SCH₂CH₂), 1.73 (quin, *J* = 7.5 Hz, 4 H, COCH₂CH₂), 2.58 (t, *J* = 7.5 Hz, 4 H, COCH₂), 2.67 (t, *J* = 7.5 Hz, 4 H, SCH₂), 7.27 (d, *J* = 9.1 Hz, 4 H, CH_{Ar}(2 + 6)), 8.24 (d, *J* = 9.1 Hz, 4 H, CH_{Ar}(3 + 5)).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 24.8 (CH₂), 28.5 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 34.3 (CH₂), 39.2 (SCH₂), 122.6 (CH_{Ar}(2 + 6)), 125.2 (CH_{Ar}(3 + 5)), 145.3 (C_{Ar}(4)), 155.7 (C_{Ar}(1)), 171.4 (CO₂).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3100w, 2923s, 2851s, 1756s, 1620m, 1593m, 1525s, 1490m, 1471m, 1412w, 1344s, 1283m, 1208s, 1124s_b, 1012m, 923m, 866m, 717m, 495m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 676 (M⁺, 23), 538 (26), 399 (7), 232 (7), 171 (25), 140 (53), 115 (7), 101 (19), 97 (15), 87 (54), 83 (37), 69 (60), 55 (100), 41 (60).

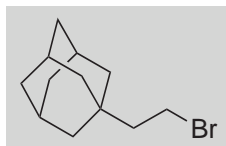
EA für C₃₄H₄₈N₂O₈S₂ ber.: C 60.33%, H 7.15%, N 4.14%, O 18.91%; gef.: C 60.44%, H 7.05%, N 4.03%, O 18.84%.

8.7 Synthese der Spacer für die Goldkolloide

8.7.1 Synthese der achiralen Spacer

8.7.1.1 Synthese von 6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-thiol (85)

1-(2'-Brom-ethyl)adamantan (80)



80

In einem getrockneten 50 mL Zweihalskolben wurde 1-Adamantanethanol (1.00 g, 5.55 mmol) in abs. Benzol (15 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit frisch umkristallisiertem *N*-Bromsuccinimid (987 mg, 5.55 mmol) und Triphenylphosphin (1.46 g, 5.55 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschliessend zu einer ges. NaCl-Lösung (20 mL) in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Lösung mit Diethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **80** (1.24 g, 92%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 80: C₁₂H₁₉Br (243.18):

Smp.: 66 - 68 °C. *R_f* = 0.78 (*n*-Pentan).

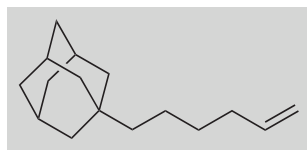
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.51 (m_c, *J* = 2.5 Hz, 6 H, CCH_{2-Ad}), 1.61 - 1.70 (m, 6 H, CH_{2-Ad}), 1.72 (m_c, 2 H, BrCH₂CH₂), 1.96 (m_c, 3 H, CH_{Ad}), 3.40 (m_c, 2 H, BrCH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 28.6 (CH_{Ad}), 29.2 (BrCH₂), 34.1 (C_{Ad}), 37.1 (CH_{2-Ad}), 42.2 (CCH_{2-Ad}), 48.2 (BrCH₂CH₂).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2896s, 2843s, 2652w, 1452s, 1442m, 1344m, 1329m, 1312m, 1256m, 1215m, 1094m, 973m, 810m, 746w, 719m, 658m, 560s.

MS (EI): *m/z* (rel int %) = 242 (M⁺, 1, ⁷⁹Br), 135 (100), 107 (6), 93 (13), 79 (15), 67 (6), 55 (3), 41 (6).

EA für C₁₂H₁₉Br ber.: C 59.27%, H 7.88%; gef.: C 59.22%, H 7.79%.

1-Hex-5'-enyl-adamantan (81)**81**

In einem getrockneten 500 mL Dreihalskolben wurde 1-(2'-Brom-ethyl)-adamantan (**80**) (5.00 g, 20.6 mmol) in abs. THF (30 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Innerhalb von 1 h wurde eine 3-Butenylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in THF, 94 mL, 47.0 mmol) zugetropft und noch weitere 10 min gerührt. Anschliessend wurde eine Lithiumtetrachlorcuprat-Lösung (0.1 M in THF, 2.10 mL, 0.210 mmol) zugegeben und 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde über Nacht auf RT gebracht, mit einer ges. NH_4Cl -Lösung (100 mL) verdünnt und mit Diethylether ($3 \times 100\text{ mL}$) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **81** (4.13 g, 92%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 81: $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ (218.38):

$R_f = 0.86$ (Hexan).

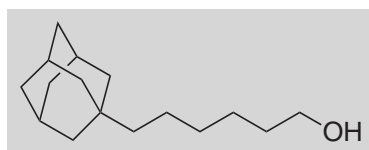
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.03$ (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, CCH_2), 1.24 (quin, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, CCH_2CH_2), 1.33 (quin, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.45 (m_c , $J = 2.2\text{ Hz}$, 6 H, $\text{CCH}_2\text{-Ad}$), 1.66 (m_c , 6 H, $\text{CH}_2\text{-Ad}$), 1.93 (m_c , 3 H, CH_{Ad}), 2.05 (m_c , 2 H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.96 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{-vinyl}$), 5.81 (m_c , 1 H, CH_{vinyl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 22.0$ (CH_2), 28.9 (CH_{Ad}), 30.0 (CH_2), 32.4 (C_{Ad}), 34.0 (CH_2), 37.4 ($\text{CH}_2\text{-Ad}$), 42.7 ($\text{CCH}_2\text{-Ad}$), 44.7 (CH_2), 114.2 ($\text{CH}_2\text{-vinyl}$), 139.4 (CH_{vinyl}).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 3076w, 2898s, 2845s, 2656w, 1820w, 1640m, 1450m, 1360w, 1346w, 1316w, 1098w, 991m, 908m.

MS (EI): m/z (rel int %) = 218 (M^+ , 3), 135 (100), 107 (4), 93 (8), 79 (9), 67 (5), 55 (4), 41 (5).

EA für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ ber.: C 88.00%, H 12.00%; gef.: C 88.07%, H 12.01%.

6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-ol (82)**82**

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurden 1-Hex-5'-enyl-adamantan (**81**) (5.00 g, 22.9 mmol) und *N,N*-Dimethylacetamid (0.21 mL, 2.29 mmol) in abs. DCM (15 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Catecholboran (4.88 mL, 45.8 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT gebracht und weitere 3 h gerührt.

Bei 0 °C wurden nacheinander eine Mischung von THF/EtOH = 1:1 (45 mL), eine NaOH-Lösung (2 M, 45 mL, 90.0 mmol) und schliesslich H₂O₂ (30%, 45 mL, 0.44 mol) zugegeben, auf RT gebracht und weitere 2 h gerührt. Das Gemisch wurde mit einer HCl-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/AcOEt = 2:1) gereinigt und lieferte Titelverbindung **82** (3.10 g, 57%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 82: C₁₆H₂₈O (236.39):

R_f = 0.55 (Hexan/AcOEt = 2:1).

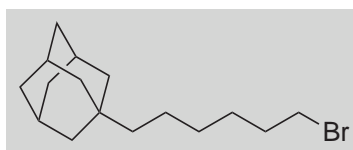
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.02 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CCH₂), 1.24 (m_c, 4 H, CH₂), 1.34 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CCH₂CH₂), 1.44 (m_c, *J* = 2.5 Hz, 6 H, CCH₂-Ad), 1.55 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.64 (m_c, 6 H, CH₂-Ad), 1.92 (m_c, 3 H, CH_{Ad}), 3.62 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂OH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 22.4 (CH₂), 25.8 (CH₂), 28.9 (CH_{Ad}), 30.5 (CH₂), 32.3 (C_{Ad}), 32.9 (CH₂), 37.4 (CH₂-Ad), 42.6 (CCH₂-Ad), 44.8 (CH₂), 63.1 (CH₂OH).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 3329m_b, 2925s, 2900s, 2845s, 2656w, 1450m, 1360w, 1345w, 1316w, 1057m, 934w, 894w, 811w.

MS (EI): *m/z* (rel int %) = 236.3 (M⁺, 2), 135.2 (100), 107.1 (4), 93.1 (7), 79.1 (8), 67.1 (4), 55.1 (3), 41.1 (3).

EA für C₁₆H₂₈O ber.: C 81.29%, H 11.94%, O 6.77%; gef.: C 81.21%, H 11.84%, O 6.89%.

1-(6'-Bromhexyl)adamantan (83)**83**

In einem getrockneten 25 mL Zweihalskolben wurde 6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-ol (**82**) (0.40 g, 1.69 mmol) in abs. Benzol (15 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit frisch umkristallisiertem *N*-Bromsuccinimid (0.30 g, 1.70 mmol) und Triphenylphosphin (0.45 g, 1.70 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschliessend zu einer ges. NaCl-Lösung (20 mL) in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Lösung mit Diethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel (*n*-Pentan) lieferte Titelverbindung **83** (0.44 g, 87%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 83: C₁₆H₂₇Br (299.29):

R_f = 0.84 (*n*-Pentan).

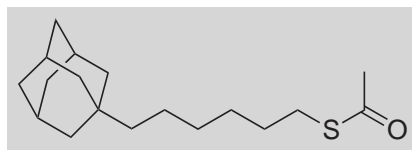
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.02 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CCH₂), 1.24 (m_c, 4 H, CH₂), 1.42 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CCH₂CH₂), 1.45 (m_c, *J* = 2.6 Hz, 6 H, CCH₂-Ad), 1.65 (m_c, 6 H, CH₂-Ad), 1.85 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂Br), 1.93 (m_c, 3 H, CH_{Ad}), 3.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂Br).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 22.3 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.9 (CH_{Ad}), 29.8 (CH₂), 32.3 (C_{Ad}), 33.0 (CH₂), 34.2 (CH₂Br), 37.4 (CH₂-Ad), 42.6 (CCH₂-Ad), 44.7 (CH₂).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2902s, 2846s, 2663w, 1450m, 1347w, 1251w, 1101w.

MS (EI): *m/z* (rel int %) = 299.1 (M⁺, 1, ⁷⁹Br), 262.1 (3), 135.2 (100), 107.1 (4), 93.1 (9), 79.1 (9), 67.1 (4), 55.1 (4), 41.1 (5).

EA für C₁₆H₂₇Br ber.: C 64.21%, H 9.09%; gef.: C 64.30%, H 9.16%.

Thioessigsäure-S-(6-adamantan-1'-yl-hexyl)ester (84)**84**

Methode A [ausgehend von 1-(6'-Bromhexyl)adamantan (83)]:

In einem getrockneten 10 mL Zweihalskolben wurde 1-(6'-Bromhexyl)-adamantan (**83**) (0.50 g, 1.67 mmol) in abs. DCM (5 mL) gelöst. Nacheinander wurden erst Thioessigsäure (0.16 mL, 2.20 mmol) und schliesslich NEt_3 (0.25 mL, 1.80 mmol) zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer ges. Na_2CO_3 -Lösung (10 mL) und dest. H_2O (10 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 20:1) erhielt man Titelverbindung **84** (0.48 g, 98%) als farblose Flüssigkeit.

Methode B [ausgehend von 1-Hex-5'-enyl-adamantan (81)]:

In einem getrockneten 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 1-Hex-5'-enyl-adamantan (**81**) (5.00 g, 22.9 mmol) und Thioessigsäure (4.21 mL, 58.9 mmol) in abs. THF (250 mL) gelöst und auf 20 °C temperiert (Kryostat; Kühlbad: $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ = 80:20). Die Lösung wurde 7 h mit einer 300 W-Lampe (Osram Ultra-Vitalux 300 W) bestrahlt und währenddessen mit AIBN (900 mg, 5.48 mmol), gelöst in abs. THF (20 mL), versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für weitere 4 h bestrahlt. Die organische Lösung wurde mit einer ges. Na_2CO_3 -Lösung (200 mL) und dest. H_2O (200 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 20:1) erhielt man Titelverbindung **84** (5.50 g, 82%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 84: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{OS}$ (294.50):

R_f = 0.67 (*n*-Pentan/Diethylether = 20:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 1.00 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, CCH_2), 1.22 (m_c , 4 H, CH_2), 1.35 (quin, J = 7.3 Hz, 2 H, CCH_2CH_2), 1.43 (m_c , J = 2.3 Hz, 6 H, $\text{CCH}_2\text{-Ad}$), 1.55 (quin, J = 7.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.64 (m_c , 6 H, $\text{CH}_2\text{-Ad}$), 1.92 (m_c , 3 H, CH_{Ad}), 2.31 (s, 3 H, SCOCH_3), 2.85 (t, J = 7.3 Hz, 2 H, CH_2S).

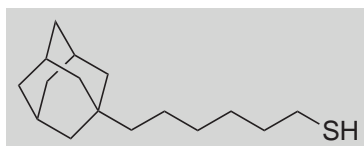
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 22.3$ (CH_2), 28.8 (CH_{Ad}), 29.0 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.2 (CH_2), 30.7 (CH_3), 32.3 (C_{Ad}), 37.4 ($\text{CH}_{2-\text{Ad}}$), 42.6 ($\text{CCH}_{2-\text{Ad}}$), 44.7 (CH_2), 196.1 (SCO).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 2902s, 2847s, 2661w, 1694s, 1450m, 1352m, 1132m, 954m, 864w, 624w.

MS (EI): m/z (rel int %) = 294.2 (M^+ , 4), 251.2(5), 135.1 (100), 107.1 (5), 93.1 (9), 79.1 (10), 67.1 (5), 55.1 (4), 43.0 (15).

EA für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{OS}$ ber.: C 73.41%, H 10.27%, O 5.43%; gef.: C 73.21%, H 10.14%, O 5.57%.

6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-thiol (**85**)



85

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde Thioessigsäure-*S*-(6-adamantan-1'-yl-hexyl)ester (**84**) (150 mg, 509 μmol) in Methanol (5 mL) gelöst und mit einer HCl-Lösung (37%, 425 μL , 5.18 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels am RV wurde der erhaltene Rückstand in Diethylether (20 mL) aufgenommen und mit einer HCl-Lösung (1 M, 20 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 \times 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan) erhielt man Titelverbindung **85** (0.11 g, 86%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von **85**: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}$ (252.46): $R_f = 0.65$ (*n*-Pentan).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.01$ (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, CCH_2), 1.22 (m_c , 4 H, CH_2), 1.32 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, SH), 1.38 (quin, $J = 7.4$ Hz, 2 H, CCH_2CH_2), 1.44 (m_c , $J = 2.5$ Hz, 6 H, $\text{CCH}_{2-\text{Ad}}$), 1.60 (quin, $J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.64 (m_c , 6 H, $\text{CH}_{2-\text{Ad}}$), 1.92 (m_c , 3 H, CH_{Ad}), 2.51 (q, $J = 7.4$ Hz, 2 H, CH_2SH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 22.3$ (CH_2), 24.8 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.9 (CH_{Ad}), 30.1 (CH_2), 32.3 (C_{Ad}), 34.2 (CH_2), 37.4 (CH_2), 42.6 (CH_{Ad}), 44.8 (CH_2).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 2902s, 2846s, 2663w, 1450m, 1347w, 1101w.

MS (EI): m/z (rel int %) = 252 (M^+ , 3), 135 (100), 93 (11), 79 (11), 67 (6), 41 (6).

EA für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}$ ber.: C 76.12%, H 11.18%; gef.: C 76.07%, H 11.08%.

8.7.1.2 Synthese von 11-Aminoundecan-1-thiol Hydrochlorid (87)

(11-Mercaptoundecyl)-carbamidsäure-*tert*-butylester (86)

86

In einem getrockneten 100 mL Zweihalskolben wurde das Acetat-geschützte Thiol **65** (1.00 g, 2.90 mmol) in abs. DCM (20 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit einer wasserfreien Hydrazin-Lösung (1 M in THF, 30 mL, 30 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 4 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am RV eingeeengt und der erhaltene Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit einer ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) und dest. H₂O (50 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/AcOEt = 10:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **86** (0.86 g, 98%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 86: C₁₆H₃₃NO₂S (303.50):

Smp.: 52 - 54 °C. **R_f** = 0.36 (Hexan/AcOEt = 10:1).

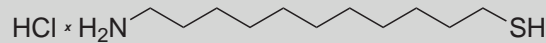
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.25 (s_b, 12 H, CH₂), 1.32 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, SH), 1.36 (m_c, 2 H, CH₂CH₂CH₂SH), 1.43 (s_b, 11 H, C(CH₃)₃ + NCH₂CH₂), 1.59 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂S), 2.51 (m_c, *J* = 7.2 Hz, 7.6 Hz, 2 H, CH₂SH), 3.09 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H, NCH₂), 4.50 (s_b, 1 H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.7 (CH₂SH), 26.9 (CH₂), 28.4 (CH₂CH₂CH₂SH), 28.5 (C(CH₃)₃), 29.1 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 30.1 (NCH₂CH₂), 34.1 (CH₂CH₂SH), 40.7 (NCH₂), 79.0 (C(CH₃)₃), 156.0 (CO).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3373s, 2921s, 2848s, 1682s_b, 1513s_b, 1464m, 1367m, 1284m, 1241m, 1166s_b, 1044w, 1001m, 977m, 864m, 783w, 723m, 580m_b.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 304 ([M + H]⁺, 10), 248 (41), 204 (100), 74 (13), 57 (77), 41 (14).

EA für C₁₆H₃₃NO₂S ber.: C 63.32%, H 10.96%, N 4.62%, O 10.54%; gef.: C 63.41%, H 10.90%, N 4.62%, O 10.46%.

11-Aminoundecan-1-thiol Hydrochlorid (87)**87**

In einem getrockneten 50 mL Zweihalskolben wurde das geschützte Amin **86** (1.00 g, 3.30 mmol) in einer HCl-Lösung in Dioxan (4 M, 20.0 mL, 80 mmol) gelöst und für 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit abs. Diethylether (50 mL) und abs. *n*-Pentan (50 mL) gewaschen. Man erhielt Titelverbindung **87** (0.78 g, 99%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 87: C₁₁H₂₆ClNS (239.85):

Smp.: 162 - 164 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): δ = 1.25 (s_b, 12 H, CH₂), 1.32 (m_c, 2 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.51 (quin, *J* = 6.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂SH), 1.53 (quin, *J* = 7.4 Hz, 2 H, NCH₂CH₂), 2.23 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, SH), 2.46 (m_c, *J* = 6.8 Hz, 7.6 Hz, 2 H, CH₂SH), 2.75 (t_b, *J* = 7.4 Hz, 2 H, NCH₂), 7.78 (s_b, 3 H, NH₃Cl).

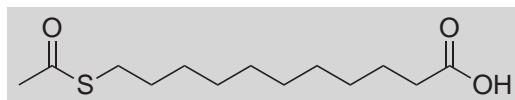
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): δ = 23.7 (CH₂SH), 25.8 (CH₂), 26.9 (NCH₂CH₂), 27.7 (NCH₂CH₂CH₂), 28.5 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 33.4 (CH₂CH₂SH), 38.7 (NCH₂).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2918s_b, 2657m, 2547m, 2021w_b, 1625m, 1511m, 1473m, 1398w, 1308w, 1251w, 1196w, 1158w, 1098w, 1035w, 943w, 730m, 509w, 442w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 204 ([M - Chlorid]⁺, 100), 55 (6).

EA für C₁₁H₂₆ClNS ber.: C 55.09%, H 10.93%, N 5.84%; gef.: C 55.21%, H 10.89%, N 5.73%.

8.7.2 Synthese der chiralen Spacer

8.7.2.1 Synthese von (1*R*,2*S*)-11'-Mercaptoundecansäure-1-phenyl-2-pyrrolidin-1''-yl-propylester (**56**)11-Acetylsulfanylundecansäure (**51**)**51**

In einem 500 mL Zweihalskolben wurde 11-Bromundecansäure (**50**) (26.0 g, 98.0 mmol) in abs. DMF (250 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Kaliumthioacetat (13.7 g, 0.120 mol) versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei RT gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels am RV wurde der erhaltene Rückstand in Dichlormethan (300 mL) aufgenommen und mit einer HCl-Lösung (0.1 M, 250 mL) und H₂O (250 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 2:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **51** (18.2 g, 71%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 51: C₁₃H₂₄O₃S (260.39):

Smp.: 50 - 52 °C. *R_f* = 0.47 (*n*-Pentan/Diethylether = 2:1).

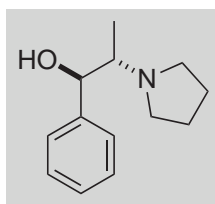
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.26 (s_b, 8 H, CH₂), 1.31 (m_c, 4 H, CH₂), 1.54 (quin, *J* = 7.6 Hz, 2 H, CH₂CH₂CO₂H), 1.61 (quin, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂S), 2.31 (s, 3 H, COCH₃), 2.33 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, CH₂CO₂H), 2.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂S), 11.48 (s_b, 1 H, CO₂H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.7 (CH₂), 28.8 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 30.7 (CH₃), 34.1 (CH₂), 180.3 (CO₂H), 196.3 (SCO).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2919s, 2849s, 1697s, 1464m, 1431m, 1349w, 1290m, 1234w, 1208w, 1135m_b, 954m, 898m, 726w, 634m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 261 ([M + H]⁺, 21), 243 (14), 201 (62), 136 (7), 83 (8), 69 (10), 55 (21), 43 (100).

EA für C₁₃H₂₄O₃S ber.: C 59.96%, H 9.29%, O 18.43%; gef.: C 60.08%, H 9.25%, O 18.22%.

(1*R*,2*S*)-1-Phenyl-2-(pyrrolidin-1'-yl)-propan-1-ol (54)**54**

In einem getrockneten 100 mL Dreihalskolben mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurde (1*R*,2*S*)-(-)-Norephedrin (**53**) (5.00 g, 33.1 mmol) in abs. Toluol (30 mL) gelöst, mit 1,4-Dibrombutan (4.30 mL, 36.4 mmol) sowie Natriumhydrogencarbonat (6.20 g, 73.8 mmol) versetzt und während 24 h unter Rückfluss gerührt. Am Ende der Reaktion befand sich ca. 1 mL Wasser im Dean-Stark-Wasserabscheider. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel am RV eingengt. Der Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Essigsäureethylester/NEt₃ = 98:2) gereinigt und zusätzlich aus *n*-Pentan umkristallisiert. Man erhielt Titelverbindung **54** (5.68 g, 84%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 54: C₁₃H₁₉NO (205.30):

Smp.: 44 - 46 °C. $[\alpha]_D^{20} = +15.6^\circ$ ($c = 1.65$, CHCl₃). $R_f = 0.25$ (AcOEt/NEt₃ = 98:2).

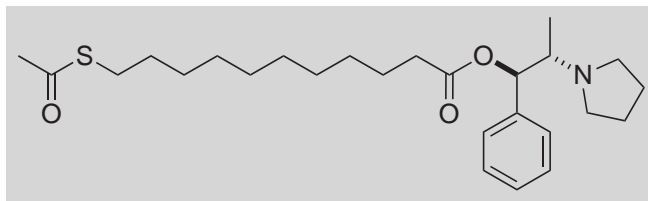
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.80$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH₃), 1.82 (m_c, 4 H, NCH₂CH₂), 2.48 (m_c, $J = 6.7$ Hz, 3.0 Hz, 1 H, NCH), 2.64 (m_c, 2 H, NCH₂), 2.79 (m_c, 2 H, NCH₂), 3.69 (s_b, 1 H, OH), 5.01 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H, CHOH), 7.23 (m_c, 1 H, CH_{Ph-para}), 7.33 (m_c, 4 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 12.1$ (CH₃), 23.6 (NCH₂CH₂), 51.9 (NCH₂), 65.4 (NCH), 72.7 (CHOH), 125.8 (CH_{Ph-ortho}), 126.7 (CH_{Ph-para}), 128.0 (CH_{Ph-meta}), 141.8 (C_{Ph-ipso}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3172m_b, 2975s, 2805s, 1953w, 1885w, 1812w, 1761w, 1602w, 1453s, 1380m, 1332s, 1199m, 1165m, 1125m, 1077m, 1012m, 973s, 883m, 752s, 701s, 572m, 493m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 206 ([M + H]⁺, 56), 98 (100), 77 (5), 70 (16), 56 (6), 51 (6), 41 (8), 39 (7).

EA für C₁₃H₁₉NO ber.: C 76.06%, H 9.33%, N 6.82%, O 7.79%; gef.: C 75.97%, H 9.30%, N 6.84%, O 7.98%.

(1*R*,2*S*)-11'-Acetylsulfanylundecansäure-1-phenyl-2-pyrrolidin-1''-yl-propyl-ester (55)**55**

In einem getrockneten 50 mL Zweihalskolben wurde 11-Acetylsulfanylundecansäure (**51**) (1.30 g, 5.00 mmol) in abs. DCM (20 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Oxalylchlorid (0.80 mL, 9.45 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel am RV eingengt und der erhaltene Rückstand in abs. DCM (20 mL) aufgenommen ⇒ *Lösung A*.

(1*R*,2*S*)-1-Phenyl-2-(pyrrolidin-1''-yl)-propan-1-ol (**54**) (0.85 g, 4.14 mmol) und NEt_3 (0.60 mL, 4.30 mmol) wurden in abs. DCM (30 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit *Lösung A* versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer NaOH-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H_2O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Alox neutral (Hexan/AcOEt = 8:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **55** (1.48 g, 80%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 55: $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{S}$ (447.67):

$[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$ ($c = 1.35$, CHCl_3). $R_f = 0.49$ (Alox neutral; Hexan/AcOEt = 8:1).

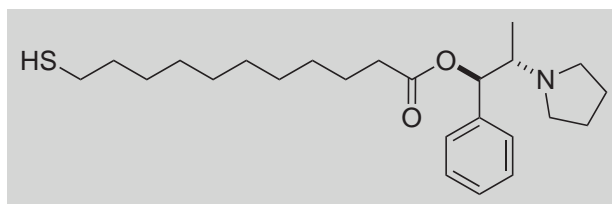
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.03$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH_3), 1.24 (sb, 8 H, CH_2), 1.30 (mc, 4 H, CH_2), 1.54 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.63 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 1.74 (mc, 4 H, NCH_2CH_2), 2.30 (s, 3 H, COCH_3), 2.42 ($2 \times$ mc, 2 H, CH_2CO_2), 2.64 (mc, 5 H, $2 \times \text{NCH}_2 + \text{NCH}$), 2.84 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2S), 6.11 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H, OCH), 7.22 (mc, 3 H, CH_{Ph}), 7.30 (mc, 2 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 11.9$ (CH_3), 23.5 (NCH_2CH_2), 25.0 (CH_2), 28.8 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 30.6 (CH_3), 34.6 (CH_2), 51.3 (NCH_2), 63.6 (NCH), 75.7 (CHO), 126.0 (CH_{Ph}), 127.3 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 139.9 (C_{Ph}), 173.0 (CO_2), 196.0 (SCO).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 2928s, 2854m, 2788m, 1737s, 1694s, 1456w, 1354w, 1169m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 448 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 73), 201 (15), 188 (81), 117 (6), 98 (100), 89 (31), 77 (43), 70 (38), 63 (27), 55 (29), 51 (44), 39 (50).

EA für $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{S}$ ber.: C 69.76%, H 9.23%, N 3.13%, O 10.72%; gef.: C 69.77%, H 9.27%, N 3.03%, O 10.73%.

(1R,2S)-11'-Mercaptoundecansäure-1-phenyl-2-pyrrolidin-1''-yl-propylester (56)**56**

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde das Acetat-geschützte Thiol **55** (7.30 g, 16.3 mmol) in abs. DCM (30 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit einer wasserfreien Hydrazin-Lösung (1 M in THF, 130 mL, 130 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 3 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel am RV eingengt und der erhaltene Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit einer ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) und dest. H₂O (50 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Alox neutral (Hexan/AcOEt = 8:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **56** (6.21 g, 94%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 56: C₂₄H₃₉NO₂S (405.64):

$[\alpha]_D^{20} = -6.7^\circ$ ($c = 1.05$, CHCl₃). $R_f = 0.58$ (Alox neutral; Hexan/AcOEt = 8:1).

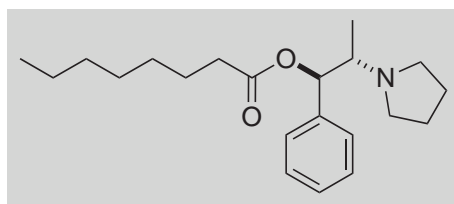
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 1.01$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH₃), 1.28 (s_b, 8 H, CH₂), 1.30 (m_c, 4 H, CH₂CH₂CH₂CO₂ + CH₂CH₂CH₂SH), 1.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, SH), 1.59 (quin, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CH₂CH₂S), 1.64 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, CH₂CH₂CO₂), 1.71 (m_c, 4 H, NCH₂CH₂), 2.39 (2 × m_c, 2 H, CH₂CO₂), 2.51 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H, HSCH₂), 2.60 (m_c, 2 H, NCH₂), 2.66 (m_c, 2 H, NCH₂), 2.72 (m_c, 1 H, NCH), 6.00 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H, OCH), 7.25 (m_c, 3 H, CH_{Ph}), 7.33 (m_c, 2 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 11.3$ (CH₃), 23.6 (NCH₂CH₂), 24.6 (CH₂SH), 25.1 (CH₂CH₂CO₂), 28.4 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 34.2 (CH₂CH₂SH), 34.6 (CH₂CO₂), 50.9 (NCH₂), 63.0 (NCH), 76.1 (CHO), 126.2 (CH_{Ph-ortho}), 127.2 (CH_{Ph-para}), 128.1 (CH_{Ph-meta}), 140.2 (C_{Ph-ipso}), 172.8 (CO₂).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2922s, 2856m, 2789m, 1733s, 1456w, 1378w, 1167m, 972w, 750w, 700m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 406 ([M + H]⁺, 12), 188 (100), 117 (8), 105 (7), 98 (94), 91 (18), 77 (19), 70 (29), 55 (49), 41 (46).

EA für C₂₄H₃₉NO₂S ber.: C 71.06%, H 9.69%, N 3.45%, O 7.89%; gef.: C 71.11%, H 9.65%, N 3.45%, O 8.04%.

(1*R*,2*S*)-Octansäure-1-phenyl-2-pyrrolidin-1'-yl-propylester (57)**57**

(1*R*,2*S*)-1-Phenyl-2-(pyrrolidin-1'-yl)propan-1-ol (**54**) (1.00 g, 4.87 mmol) und NEt_3 (0.80 mL, 5.75 mmol) wurden in abs. DCM (50 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit Octansäurechlorid (0.90 mL, 5.25 mmol) versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer NaOH-Lösung (1 M, 50 mL) und dest. H_2O (50 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Alox neutral (Hexan/AcOEt = 8:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **57** (1.28 g, 79%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 57: $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ (331.49):

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8.9^\circ$ ($c = 0.88$, CHCl_3). $R_f = 0.60$ (Alox neutral; Hexan/AcOEt = 8:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 0.89$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 1.01 (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H, NCHCH_3), 1.28 (m_c, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.30 (m_c, 6 H, CH_2), 1.64 (quin, $J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 1.71 (m_c, $J = 3.2$ Hz, 4 H, NCH_2CH_2), 2.39 (2 × m_c, 2 H, CH_2CO_2), 2.61 (m_c, 2 H, NCH_2), 2.64 (m_c, 2 H, NCH_2), 2.72 (m_c, 1 H, NCH), 6.00 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H, OCH), 7.25 (m_c, 3 H, CH_{Ph}), 7.33 (m_c, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 11.4$ (NCHCH_3), 13.9 (CH_3), 22.7 (CH_2), 23.6 (NCH_2CH_2), 25.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 29.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 31.8 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.6 (CH_2CO_2), 50.9 (NCH_2), 63.0 (NCH), 76.1 (OCH), 126.3 ($\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 127.2 ($\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 128.1 ($\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 140.3 ($\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 172.8 (CO_2).

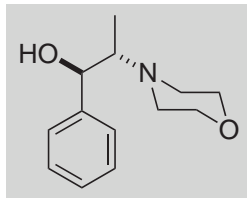
IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 2928s, 2856m, 2787w, 1739s, 1453w, 1379w, 1165m, 1109w, 751w, 700m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 332 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100), 188 (28), 98 (35), 70 (14), 57 (15), 51 (9), 43 (9).

EA für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ ber.: C 76.09%, H 10.03%, N 4.23%; gef.: C 76.16%, H 10.03%, N 4.24%.

8.7.2.2 Synthese von (1*R*,2*S*)-11'-Mercaptoundecansäure-2-morpholin-4''-yl-1-phenyl-propylester (**60**)

(1*R*,2*S*)-2-Morpholin-4''-yl-1-phenyl-propan-1-ol (**58**)

**58**

In einem getrockneten 100 mL Dreihalskolben mit Dean-Stark-Wasserabscheider wurde (1*R*,2*S*)-(-)-Norephedrin (**53**) (5.00 g, 33.1 mmol) in abs. Toluol (30 mL) gelöst, mit Bis(2-bromethyl)ether (5.10 mL, 36.4 mmol) sowie Natriumhydrogencarbonat (6.20 g, 73.8 mmol) versetzt und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Am Ende der Reaktion befand sich ca. 1 mL Wasser im Dean-Stark-Wasserabscheider. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Diethylether) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **58** (5.78 g, 78%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 58: C₁₃H₁₉NO₂ (221.30):

Smp.: 82 - 84 °C. $[\alpha]_D^{20} = +2.4^\circ$ ($c = 1.69$, CHCl₃). $R_f = 0.42$ (Diethylether).

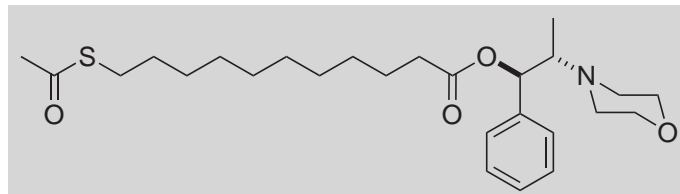
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 0.83$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, CH₃), 2.54 - 2.67 (m, 5 H, NCH₂ + NCH), 3.69 - 3.72 (m, 5 H, OCH₂ + OH), 4.90 (d, $J = 3.8$ Hz, 1 H, CHOH), 7.21 - 7.26 (m, 1 H, CH_{Ph-para}), 7.29 - 7.34 (m, 4 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 9.8$ (CH₃), 50.9 (NCH₂), 64.9 (NCH), 67.4 (CH₂O), 71.7 (CHOH), 125.9 (CH_{Ph-ortho}), 126.9 (CH_{Ph-para}), 128.1 (CH_{Ph-meta}), 141.9 (CH_{Ph-*ipso*}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3127s_b, 2955s, 2911s, 1968w, 1832w, 1602w, 1493m, 1452s, 1367m, 1258m, 1181m, 1110s, 1064m, 992s, 959m, 915m, 853m, 740s, 703m, 666m, 531m, 466m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 222 ([M + H]⁺, 34), 204 (6), 114 (100), 86 (10), 77 (6), 70 (5), 63 (4), 56 (7), 51 (6), 39 (6).

EA für C₁₃H₁₉NO₂ ber.: C 70.56%, H 8.65%, N 6.33%, O 14.46%; gef.: C 70.67%, H 8.62%, N 6.34%, O 14.50%.

(1*R*,2*S*)-11'-Acetylsulfanylundecansäure-2-morpholin-4''-yl-1-phenyl-propylester (59)**59**

In einem getrockneten 50 mL Zweihalskolben wurde 11-Acetylsulfanylundecansäure (**51**) (1.30 g, 5.00 mmol) in abs. DCM (20 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Oxalylchlorid (0.80 mL, 9.45 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel am RV eingeeengt und der erhaltene Rückstand in abs. DCM (20 mL) aufgenommen ⇒ *Lösung A*.

(1*R*,2*S*)-2-Morpholin-1-phenyl-propan-1-ol (**58**) (0.91 g, 4.11 mmol) und NEt_3 (0.60 mL, 4.30 mmol) wurden in abs. DCM (30 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit *Lösung A* versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer NaOH-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H_2O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 1:1) erhielt man Titelverbindung **59** (1.24 g, 65%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 59: $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{S}$ (463.67):

$[\alpha]_D^{20} = -13.2^\circ$ ($c = 0.87$, CHCl_3). $R_f = 0.42$ (*n*-Pentan/Diethylether = 1:1).

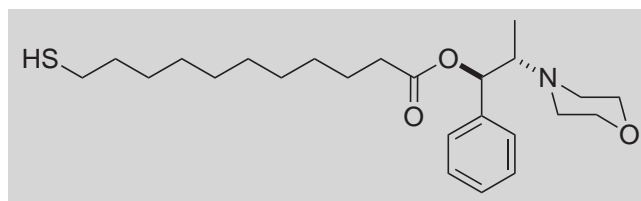
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.05$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, CH_3), 1.27 (sb, 8 H, CH_2), 1.34 (mc, 4 H, CH_2), 1.55 (quin, $J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.62 (quin, $J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 2.30 (s, 3 H, COCH_3), 2.35 ($2 \times$ mc, 2 H, CH_2CO_2), 2.54 (mc, 4 H, NCH_2), 2.84 (mc, 3 H, $\text{CH}_2\text{S} + \text{NCH}$), 3.54 (mc, $J = 4.6$ Hz, 4 H, OCH_2), 5.85 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H, OCH), 7.26 - 7.32 (mc, 5 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 9.7$ (CH_3), 25.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 28.8 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.5 (CH_3COS), 34.7 (CH_2CO_2), 49.9 (NCH_2), 64.3 (NCH), 67.4 (OCH_2), 75.4 (CHO), 126.4 (CH_{Ph}), 127.3 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 140.5 (C_{Ph}), 172.7 (CO_2), 195.7 (SCO).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 2927s, 2853s, 2788m, 1736s, 1692s, 1452m, 1353m, 1119s.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 464 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 14), 204 (40), 114 (100), 41 (29).

EA für $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{S}$ ber.: C 67.35%, H 8.91%, N 3.02%; gef.: C 67.22%, H 8.82%, N 3.05%.

(1R,2S)-11'-Mercaptoundecansäure-2-morpholin-4''-yl-1-phenyl-propylester (60)**60**

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde das Acetat-geschützte Thiol **59** (5.80 g, 12.5 mmol) in abs. DCM (20 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit einer wasserfreien Hydrazin-Lösung (1 M in THF, 100 mL, 100 mmol) versetzt. Die Lösung wurde für 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am RV eingeeengt und der erhaltene Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit einer ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) und dest. H₂O (50 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 1:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **60** (4.62 g, 91%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 60: C₂₄H₃₉NO₃S (421.64):

[α]_D²⁰ = -15.8° (*c* = 0.82, CHCl₃). *R_f* = 0.49 (Diethylether/*n*-Pentan = 1:1).

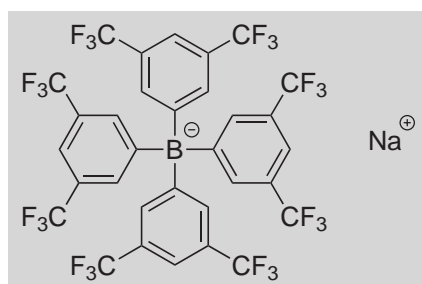
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 1.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, CH₃), 1.27 (s_b, 12 H, CH₂), 1.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, SH), 1.55 - 1.64 (m, 4 H, CH₂CH₂S + CH₂CH₂CO₂), 2.35 (2 × m_c, 2 H, CH₂CO₂), 2.51 (q, *J* = 7.3 Hz, 2 H, HSCH₂), 2.53 (m_c, 4 H, NCH₂), 2.83 (quin, *J* = 6.8 Hz, 1 H, NCH), 3.54 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H, OCH₂), 5.85 (d, *J* = 5.6 Hz, 1 H, OCH), 7.26 (m_c, 3 H, CH_{Ph}), 7.32 (m_c, 2 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 9.7 (CH₃), 24.6 (CH₂SH), 25.0 (CH₂), 28.4 (CH₂), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 34.2 (CH₂), 34.6 (CH₂CO₂), 49.9 (NCH₂), 64.3 (NCH), 67.4 (CH₂O), 75.4 (CH), 126.4 (CH_{Ph-ortho}), 127.3 (CH_{Ph-para}), 128.1 (CH_{Ph-meta}), 140.5 (C_{Ph-ipso}), 172.7 (CO₂).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2926s, 2853s, 1738s, 1452m, 1377w, 1253w, 1166m, 1119s, 983w, 856w, 699m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 422 ([M + H]⁺, 11), 204 (33), 114 (100), 69 (4), 55 (10).

EA für C₂₄H₃₉NO₃S ber.: C 68.37%, H 9.32%, N 3.32%, O 11.38%; gef.: C 68.36%, H 9.21%, N 3.33%, O 11.42%.

8.8 Synthese von TIBAr_F (46)Natrium-Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (44)^[2,3]

44

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurden Mg-Späne (4.00 g, 165 mmol) in abs. Diethylether (20 mL) vorgelegt und mit 1,3-Bis(trifluormethyl)-5-brombenzol (29.0 mL, 169 mmol), gelöst in abs. Diethylether (250 mL), gerade so schnell versetzt, so dass das Gemisch schwach siedete. Die Mischung wurde für weitere 4 h bei RT gerührt, Natriumtetrafluorborat (4.40 g, 40.1 mmol) zugegeben und für weitere 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer ges. NaCl-Lösung (250 mL) verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde in Benzol (100 mL) aufgenommen, das Zweiphasengemisch 5 min kräftig gerührt und das Benzol abdekantiert. Das dunkelbraune Öl wurde in DCM (2 × 50 mL) aufgenommen und erneut eingengt. Dabei blieb ein Feststoff zurück, welcher mit DCM (50 mL) und *n*-Pentan (50 mL) gewaschen wurde. Man erhielt Titelverbindung **44** (24.2 g, 68%) als farblosen Feststoff.

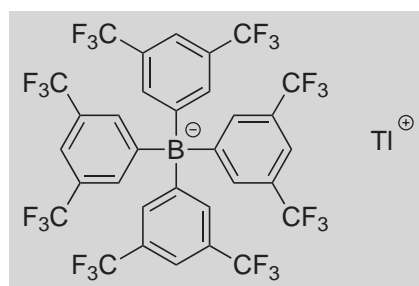
Analytische Daten von 44: C₃₂H₁₂BF₂₄Na (886.20):

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 7.54 - 7.56 (m, 12 H, CH_{Ar}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 118.8 (sept, ³J_{F,C} = 4 Hz, CH_{Ph-para}), 126.1 (q, ¹J_{F,C} = 272 Hz, CF₃), 130.8 (qq, ²J_{F,C} = 31 Hz, ³J_{B,C} = 3 Hz, CCF₃), 136.1 (mb, CH_{Ph-ortho}), 163.2 (q, ¹J_{B,C} = 50 Hz, C_{Ph-ipso}).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.5 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = -65.5 (s).

EA für C₃₂H₁₂BF₂₄Na(H₂O)_{2.6} (MG: 933.05) ber.: C 41.19%, H 1.86%, O 4.46%; gef.: C 41.21%, H 1.94%, O 4.42%.

Thallium(I)-Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (46)^[4, 5]**46**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde Natrium-Tetrakis[3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl]borat (**44**) (20.0 g, 22.6 mmol) in abs. Diethylether (400 mL) gelöst, mit aktiviertem Molekularsieb (4 Å) versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde filtriert, auf 0 °C gekühlt und mit einer HCl-Lösung in Diethylether (2 M, 21.0 mL, 42.0 mmol) versetzt. Nach 1 h wurde das ausgefallene NaCl-Salz abfiltriert, das Lösungsmittel bei 0 °C auf 50 mL eingeeengt und auf -78 °C gekühlt. Nach 1 h wurde Hexan (150 mL) zugegeben und nach weiteren 12 h das ausgefallene $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{BAr}_\text{F}]^-$ (**45**) bei -20 °C abfiltriert, welches als farblose Kristalle (21.5 g, 94%) erhalten und sofort zum TlBAr_F (**46**) umgesetzt wurde.

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{BAr}_\text{F}]^-$ (**45**) (20.0 g, 19.8 mmol) in abs. Diethylether (100 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit Thallium(I)-ethoxid (1.40 mL, 19.8 mmol) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am RV entfernt, der erhaltene Feststoff in abs. Diethylether (50 mL) gelöst und anschliessend mit Hexan (50 mL) versetzt. Der Diethylether wurde am RV entfernt. Dabei kristallisierte ein weisser Feststoff aus, welcher abfiltriert und umkristallisiert (Dichlormethan/Hexan = 1:1) wurde. Man erhielt Titelverbindung **46** (19.4 g, 92%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 46: $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}\text{Tl}$ (1067.59):

Smp.: 274 - 276 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 295 K): $\delta = 7.67$ (s, 4 H, CH_{para}), 7.79 (sbr, 8 H, CH_{ortho}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 295 K): $\delta = 118.4$ (sept, $^3J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 125.4 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 130.0 (qq, $^2J_{\text{F,C}} = 32$ Hz, $^3J_{\text{B,C}} = 3$ Hz, CCF_3), 135.5 (mb, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 162.6 (q, $^1J_{\text{B,C}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$).

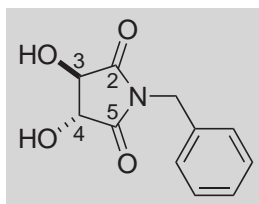
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 295 K): $\delta = -64.4$ (s).

EA für $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}\text{Tl}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.7}$ (MG: 1127.04) ber.: C 34.85%, H 1.20%; gef.: C 34.90%, H 1.25%.

8.9 Darstellung der chiralen *P,P*-Liganden und deren Rhodiumkomplexe^[6,7]

8.9.1 Synthese von (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (Pyrphos) (40)

(3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrrolidindion (36)



36

In einem 1000 mL Zweihalskolben mit Wasserabscheider wurden Benzylamin (55.0 mL, 504 mmol) und (*R,R*)-Weinsäure (**35**) (75.0 g, 500 mmol) in Toluol (400 mL) gelöst und 4 h unter Rückfluss gerührt. Kurz vor Ende der Reaktion kristallisierte dabei das Produkt unter heftigem Aufsieden aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton (100 mL) gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt Titelverbindung **36** (83.0 g, 75%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 36: C₁₁H₁₁NO₄ (221.21):

Smp.: 196 - 198 °C. $[\alpha]_D^{20} = +149.8^\circ$ ($c = 2.24$, (CH₃)₂SO).

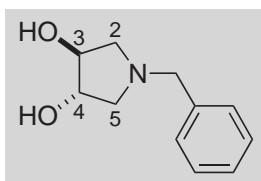
¹H-NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): $\delta = 4.41$ (s, 2 H, CH₂), 4.57 (m, $J = 6.1$ Hz, 15.0 Hz, 2 H, (3 + 4)), 6.33 (d, $J = 6.1$ Hz, 2 H, OH), 7.25 - 7.29 (m, 3 H, CH_{Ph}), 7.31 - 7.36 (m, 2 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): $\delta = 41.2$ (CH₂), 74.6 (CH(3 + 4)), 127.5 (CH_{Ph}), 127.6 (CH_{Ph}), 128.6 (CH_{Ph}), 136.0 (C_{Ph}), 174.6 (C(2 + 5)).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3280m_b, 1709s, 1435m, 1395m, 1352m, 1160m, 1099m, 1077m, 1003m, 747w, 691m, 610w, 504w.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 222 ([M + H]⁺, 75), 115 (9), 91 (100), 77 (42), 63 (28), 51 (37), 39 (39).

EA für C₁₁H₁₁NO₄ ber.: C 59.73%, H 5.01%, N 6.33%, O 28.93%; gef.: C 59.74%, H 5.00%, N 6.25%, O 28.89%.

(3*S*,4*S*)-1-Benzyl-3,4-pyrrolidindiol (37)**37**

In einem getrockneten 2000 mL Zweihalskolben wurde (3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrrolidindion (**36**) (45.0 g, 203 mmol) in Diglycoldimethylether (400 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Bortrifluorid-Diethylether (100 mL, 800 mmol) versetzt. Unter Eiskühlung wurde langsam NaBH₄ (20.0 g, 530 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Lösung 2 h auf 70 °C erwärmt und anschliessend auf RT abgekühlt. Daraufhin wurde eine HCl-Lösung (6 M, 280 mL, 1.68 mol) zugetropft, das Gemisch 30 min auf 70 °C erwärmt und anschliessend NaF (125 g, 3.00 mol) zugegeben. Das Gemisch wurde 30 min auf 100 °C erhitzt, auf RT abgekühlt und mit einer NaOH-Lösung (20%, 260 mL, 1.30 mol) versetzt. Die organische Phase wurde eingeeengt, der erhaltene Rückstand in Wasser (200 mL) aufgenommen und die Lösung 24 h kontinuierlich mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Nach einer Umkristallisation aus Essigsäureethylester erhielt man Titelverbindung **37** (32.2 g, 82%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 37: C₁₁H₁₅NO₂ (193.24):

Smp.: 98 - 100 °C. [α]_D²⁰ = +32.7° (*c* = 2.08, CH₃OH).

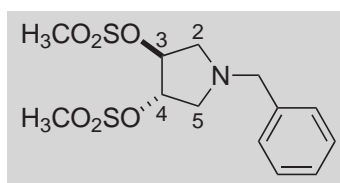
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 2.48 (dd, *J* = 4.3 Hz, 10.1 Hz, 2 H, CH₂(2)), 2.93 (dd, *J* = 5.6 Hz, 10.1 Hz, 2 H, CH₂(5)), 3.56 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H, CH₂), 3.67 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H, CH₂), 4.05 (m_c, 2 H, CH(3 + 4)), 4.89 (s_b, 2 H, OH), 7.22 - 7.26 (m, 1 H, CH_{Ph-para}), 7.28 - 7.35 (m, 4 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 61.4 (CH₂(2 + 5)), 61.6 (CH₂C_{Ph}), 79.1 (CH(3 + 4)), 128.2 (CH_{Ph-para}), 129.3 (CH_{Ph}), 130.2 (CH_{Ph}), 139.2 (C_{Ph}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3163s_b, 1495m, 1450m, 1377m, 1324m, 1294m, 1221m, 1144m, 1088m, 1050m, 981m, 909m, 742m, 697m, 450m.

MS (EI): *m/z* (rel int %) = 193 (M⁺, 35), 133 (44), 120 (13), 116 (14), 91 (100), 65 (16), 42 (98).

EA für C₁₁H₁₅NO₂ ber.: C 68.37%, H 7.82%, N 7.25%, O 16.56%; gef.: C 68.32%, H 7.78%, N 7.26%, O 16.45%.

(3*S*,4*S*)-1-Benzyl-3,4-bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidin (38)**38**

In einem getrockneten 1000 mL Zweihalskolben wurde (3*S*,4*S*)-1-Benzyl-3,4-pyrrolidindiol (**37**) (20.0 g, 104 mmol) in abs. DCM (80 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit NEt₃ (29.0 mL, 208 mmol) versetzt. Unter Eiskühlung wurde langsam Methansulfonylchlorid (16.2 mL, 208 mmol) zugegeben, die Lösung für 30 min bei RT gerührt und anschliessend mit Wasser (2 × 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer HCl-Lösung (1 M, 400 mL, 400 mmol) 5 min kräftig gerührt, die wässrige Phase mit einer NaOH-Lösung (20%, 150 mL, 750 mmol) versetzt und das ausgeschiedene Öl mit DCM (2 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Nach einer Umkristallisation aus Ethanol erhielt man Titelverbindung **38** (30.4 g, 84%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 38: C₁₃H₁₉NO₆S₂ (349.42):

Smp.: 54 - 56 °C. $[\alpha]_D^{20} = +32.4^\circ$ ($c = 0.86$, CHCl₃).

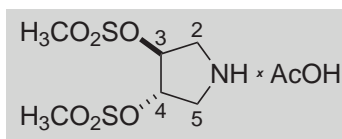
¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 2.75$ (dd, $J = 4.8$ Hz, 10.4 Hz, 2 H, CH₂(2)), 3.07 (s, 6 H, CH₃SO₂), 3.11 (dd, $J = 6.3$ Hz, 10.6 Hz, 2 H, CH₂(5)), 3.65 (s, 2 H, CH₂), 5.12 (m_c, 2 H, CH(3 + 4)), 7.26 - 7.36 (m, 5 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 38.3$ (CH₃), 57.9 (CH₂(2 + 5)), 59.1 (CH₂), 82.8 (CH(3 + 4)), 127.5 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 128.8 (CH_{Ph}), 137.4 (C_{Ph}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3024w, 2922w, 2832w, 1353s, 1173s, 972m, 937m, 860m, 808m, 705m, 526m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 350 ([M + H]⁺, 88), 270 (15), 254 (11), 91 (100), 50 (5).

EA für C₁₃H₁₉NO₆S₂ ber.: C 44.68%, H 5.48%, N 4.01%, O 27.47%; gef.: C 44.62%, H 5.42%, N 3.95%, O 27.37%.

(3S,4S)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidinium-acetat (39)**39**

In einem 500 mL Zweihalskolben wurde (3S,4S)-1-Benzyl-3,4-bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidin (**38**) (12.0 g, 34.3 mmol) in Methanol (150 mL) gelöst und mit Essigsäure (2.00 mL, 34.2 mmol) und Wasser (10.0 mL, 550 mmol) versetzt. Nach Zusatz von Palladiumhydroxid auf Aktivkohle (~20% Pd, 1.00 g, 1.90 mmol) wurde das Reaktionsgefäß evakuiert und mit der Wasserstoffbürette verbunden.

Nachdem 36 mmol H₂ aufgenommen worden waren, wurde die Lösung mit Essigsäure (200 mL) verdünnt und über Celite filtriert. Die erhaltene farblose Lösung wurde am RV eingengt und der erhaltene Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt Titelverbindung **39** (10.0 g, 91%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 39: C₈H₁₇NO₈S₂ (319.35):

Smp.: 114 - 116 °C. [α]_D²⁰ = +7.2° (c = 1.31, Essigsäure).

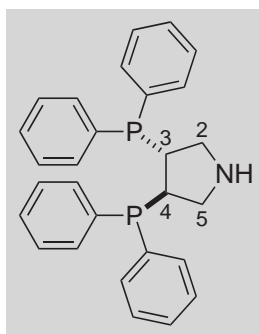
¹H-NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): δ = 1.91 (s, 3 H, CH₃-Acetat), 2.96 (dd, J = 2.8 Hz, 9.6 Hz, 2 H, CH₂(2)), 3.24 (dd, J = 5.0 Hz, 9.8 Hz, 2 H, CH₂(5)), 3.28 (s, 6 H, CH₃SO₂), 5.13 (m_c, 2 H, CH(3 + 4)), 7.57 (s_b, 2 H, NH₂⁺).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): δ = 21.1 (CH₃-Acetat), 37.6 (CH₃), 51.0 (CH₂(2 + 5)), 83.9 (CH(3 + 4)), 172.1 (C_{Acetat}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3010w, 2945w, 1561m_b, 1411m_b, 1354s_b, 1185s, 976m, 944s, 880m, 844m, 816m, 701w, 658m, 523s.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 260 ([M - Acetat]⁺, 100), 180 (6), 164 (7), 84 (9), 68 (49).

EA für C₈H₁₇NO₈S₂ ber.: C 30.09%, H 5.37%, N 4.39%, O 40.08%; gef.: C 29.93%, H 5.25%, N 4.23%, O 40.08%.

(3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin (Pyrphos) (40)**40**

In einem getrockneten 250 mL Schlenkgefäß wurden Diphenylphosphin (25.0 mL, 144 mmol) und Natrium (3.30 g, 144 mmol) in abs. Dioxan (50 mL) suspendiert und 14 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in abs. *N,N*-Dimethylformamid (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde auf -40 °C gekühlt und mit (3*S*,4*S*)-3,4-Bis(methylsulfonyloxy)pyrrolidiniumacetat (**39**) (12.0 g, 37.6 mmol) versetzt. Nach 24 h bei -15 °C liess man die Lösung auf RT kommen und entfernte das Lösungsmittel. Der rote Rückstand wurde mit entgastem Wasser (100 mL) versetzt und so lange gerührt, bis die Mischung farblos war. Das Öl wurde mit entgastem Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert und die erhaltene organische Phase 1 h mit einer entgasten HCl-Lösung (1 M, 200 mL) gerührt. Das auskristallisierte Rohprodukt wurde abfiltriert, mit entgastem Wasser (100 mL) und Diethylether (100 mL) gewaschen, am HV getrocknet und aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhielt Pyrphos-Hydrochlorid (13.6 g, 82%) als farbloser Feststoff.

In einem 100 mL Zweihalskolben wurde Pyrphos × HCl (2.00 g, 4.20 mmol) mit einer entgasten KOH-Lösung (0.2 M, 30 mL) und Diethylether (50 mL; für grössere Ansätze ist Toluol geeigneter, in dem Pyrphos (**40**) besser löslich ist) gerührt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Nach Abtrennung des Diethylethers wurde nochmals mit Diethylether (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Man erhielt Titelverbindung **40** (1.74 g, 94%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 40: C₂₈H₂₇NP₂ (439.47):

Smp.: 120 - 122 °C.

[α]_D²⁰ = +114.2° (*c* = 2.02, CHCl₃). *R_f* = 0.52 (AcOEt).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 1.95 (s_b, 1 H, NH), 2.88 (m_c, 4 H, CH₂(2) + CH(3 + 4)), 3.33 (m_c, 2 H, CH₂(5)), 7.19 - 7.31 (m, 8 H, CH_{Ph}), 7.36 (m_c, 8 H, CH_{Ph}), 7.47 (m_c, 4 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 40.1$ (m_c , $J_{\text{P,C}} = 20$ Hz, $\text{CH}(3 + 4)$), 51.1 (m_c , $J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, $\text{CH}_2(2 + 5)$), 128.4 - 128.9 (m , $\text{CH}_{\text{Ph-ortho und para}}$), 133.4 - 133.8 (m , $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 137.2 - 137.4 (m , $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -7.3$ (s).

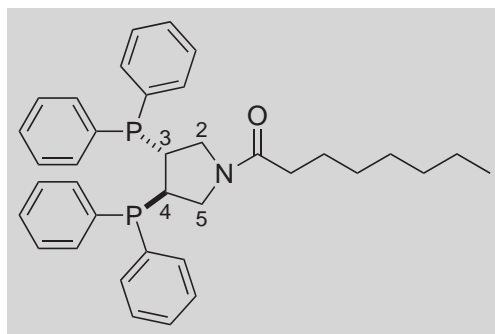
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3301m, 3048m, 2922m, 2861m, 1583m, 1476m, 1432s, 1308m, 1246m, 1183m, 1085m, 1025m, 997m, 945w, 889m, 809m, 742s, 697s_b, 539w, 501s, 479m, 443w.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 440 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 40), 254 (7), 185 (28), 68 (100), 51 (6), 41 (6).

EA für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ ber.: C 76.52%, H 6.19%, N 3.19%; gef.: C 76.38%, H 6.22%, N 3.15%.

8.9.2 Synthese der derivatisierten Pyrphos-Liganden

(3'R,4'R)-1-(3',4'-Bis[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'-yl)-octan-1-on (41)



41

In einem getrockneten 50 mL Schlenkgefäß wurde Pyrphos (**40**) (1.00 g, 2.28 mmol) in abs. DCM (20 mL) gelöst und mit NEt_3 (2.30 mL, 2.50 mmol) versetzt. Unter Eiskühlung wurde langsam Caprylsäurechlorid (0.48 mL, 2.50 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 4 h bei RT gerührt, das Gemisch mit einer NaOH-Lösung (1 M, 20 mL) und dest. H_2O (20 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV auf 3 mL eingengt. Nach Zugabe von 10 mL *n*-Pentan wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Pentan (2×10 mL) gewaschen. Man erhielt Titelverbindung **41** (1.00 g, 84%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von **41**: $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{NOP}_2$ (565.66):

Smp.: 146 - 148 °C. $[\alpha]_D^{20} = 103.4^\circ$ ($c = 1.03$, CHCl_3). $R_f = 0.53$ (Hexan/AcOEt = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3 H, CH_3), 1.25 (sb, 8 H, CH_2), 1.52 (mc, 2 H, COCH_2CH_2), 2.08 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, COCH_2), 2.87 (mc, 1 H, $\text{CH}(3)$), 2.95 (mc, 1 H, $\text{CH}(4)$), 3.33 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 3.55 (t, J = 12.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.81 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.90 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 7.13 - 7.19 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.20 - 7.29 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.31 - 7.42 (m, 12 H, CH_{Ph}).

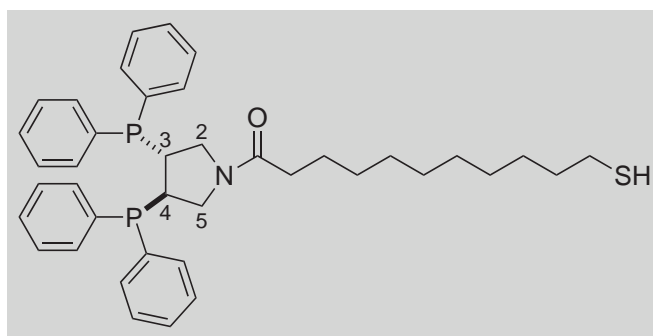
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = 13.9 (CH_3), 22.7 (CH_2), 24.9 (COCH_2CH_2), 29.2 (CH_2), 29.4 (CH_2), 31.8 (CH_2), 34.6 (COCH_2), 37.2 (mc, $J_{\text{C,P}}$ = 14 Hz, $\text{CH}(3)$), 39.1 (mc, $J_{\text{C,P}}$ = 15 Hz, $\text{CH}(4)$), 47.9 (mc, $J_{\text{C,P}}$ = 6 Hz, $\text{CH}_2(2)$), 48.7 (mc, $J_{\text{C,P}}$ = 6 Hz, $\text{CH}_2(5)$), 128.6 - 129.6 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho und para}}$), 133.5 - 133.7 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 135.9 - 136.8 (m, $\text{C}_{\text{Ph-ipsso}}$), 171.5 (CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ = -12.5 (d, J = 8 Hz), -12.3 (d, J = 8 Hz).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2921m, 2851m, 1644s, 1433s, 1331m, 1192m, 1118m, 1068m, 1025w, 997m, 743m, 696s, 540m, 510m, 480m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 566 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 24), 185 (39), 68 (100), 57 (25), 43 (13).

(3'R,4'R)-1-(3',4'-Bis[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'-yl)-11-mercaptoundecan-1-on (42)



42

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde 11-Mercaptoundecansäure (1.15 g, 5.00 mmol) in abs. DCM (80 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit EDC (0.96 g, 5.00 mmol) und HOBt (0.68 g, 5.00 mmol) versetzt. Nach 5 min wurden Pyrphos (**40**) (1.85 g, 4.20 mmol) und NEt_3 (1.50 mL, 10.8 mmol) zugegeben und für 6 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde mit einer HCl-Lösung (1 M, 100 mL) und dest. H_2O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (n -Pentan/Diethylether = 1:1) erhielt man Titelverbindung **42** (2.30 g, 86%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 42: $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{NOP}_2\text{S}$ (639.81): **Smp.:** 92 - 93 °C.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +125.8° (c = 0.93, CHCl_3). R_f = 0.36 (n -Pentan/Diethylether = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.27$ (s_b , 12 H, CH_2), 1.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, SH), 1.53 (m_c , 2 H, CH_2), 1.60 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.09 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H, COCH_2), 2.52 (m_c , $J = 7.3$ Hz, 7.6 Hz, 2 H, CH_2SH), 2.87 (m_c , 1 H, $\text{CH}(3)$), 2.94 (m_c , 1 H, $\text{CH}(4)$), 3.34 (t, $J = 11.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.67 (t, $J = 13.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 3.90 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.94 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 7.13 - 7.19 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.21 - 7.28 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.32 - 7.45 (m, 12 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 24.7$ (CH_2), 24.9 (CH_2), 28.5 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 31.0 (CH_2), 31.0 (CH_2), 34.2 (CH_2), 34.8 (CH_2), 37.3 (m_c , $J_{\text{P,C}} = 14$ Hz, $\text{CH}(3)$), 39.2 (m_c , $J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, $\text{CH}(4)$), 47.9 (m_c , $\text{CH}_2(5)$), 48.8 (m_c , $\text{CH}_2(2)$), 128.6 - 129.6 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$ und para), 133.5 - 133.7 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 135.9 - 136.8 (m, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 171.5 (CO).

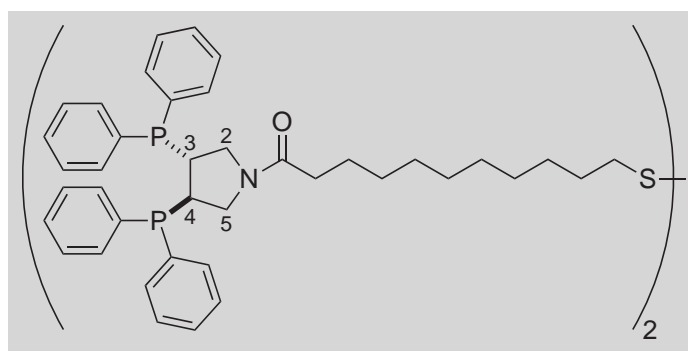
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -12.5$ (d, $J = 8$ Hz), -12.3 (d, $J = 8$ Hz).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3053w, 2926s, 2847s, 1643s, 1432s, 1332m, 1270w, 1246w, 1214m, 1197w, 1090m, 1068m, 1025m, 999m, 739s, 702s, 646m, 543w, 513m, 482m.

MS (EI): m/z (rel int %) = 639 (M^+ , 16), 530 (13), 371 (11), 268 (13), 262 (64), 236 (7), 185 (47), 108 (16), 68 (100), 55 (12).

EA für $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{NOP}_2\text{S}$ ber.: C 73.21%, H 7.40%, N 2.19%; gef.: C 73.12%, H 7.36%, N 2.15%.

(3'R,4'R)-1-(3',4'-Bis[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'-yl)-11-[11''-(3''',4'''-bis[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'''-yl)-1''-oxoundecylsulfanyl]-undecan-1-on (43)



43

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde 11-(10'-Carboxydecyl-disulfanyl)-undecansäure (**20**) (2.20 g, 5.00 mmol) in abs. DCM (80 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Oxalylchlorid (1.50 mL, 17.7 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel am RV eingengt und der erhaltene Rückstand in abs. DCM (50 mL) aufgenommen \Rightarrow Lösung A.

Pyrphos (**40**) (4.60 g, 10.5 mmol) und NEt_3 (3.00 mL, 21.6 mmol) wurden in abs. DCM (100 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit *Lösung A* versetzt und 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer NaOH-Lösung (0.1 M, 100 mL) und dest. H_2O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/AcOEt = 1:1) erhielt man Titelverbindung **43** (4.60 g, 72%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 43: $\text{C}_{78}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{S}_2$ (1277.60):

Smp.: 46 - 48 °C. $[\alpha]_D^{20} = +80.1^\circ$ ($c = 0.85$, CHCl_3). $R_f = 0.70$ (Hexan/AcOEt = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.26$ (s_b, 6 H, CH_2), 1.29 (s_b, 4 H, CH_2), 1.37 (m_c, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.52 (m_c, 2 H, COCH_2CH_2), 1.66 (quin, $J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.08 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, COCH_2), 2.68 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, CH_2S), 2.87 (m_c, 1 H, $\text{CH}(3)$), 2.95 (m_c, 1 H, $\text{CH}(4)$), 3.33 (t, $J = 11.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.55 (t, $J = 13.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 3.81 (m_c, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 3.89 (m_c, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 7.12 - 7.17 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.20 - 7.27 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.32 - 7.40 (m, 12 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 24.9$ (COCH_2CH_2), 28.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 29.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 34.6 (COCH_2), 37.2 (m_c, $J_{\text{P,C}} = 14$ Hz, $\text{CH}(3)$), 39.1 (m_c, $J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, $\text{CH}(4)$), 39.2 (CH_2S), 47.9 (m_c, $\text{CH}_2(5)$), 48.7 (m_c, $\text{CH}_2(2)$), 128.6 - 129.6 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho und para}}$), 133.4 - 133.8 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 135.9 - 136.7 (m, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 171.5 (CO).

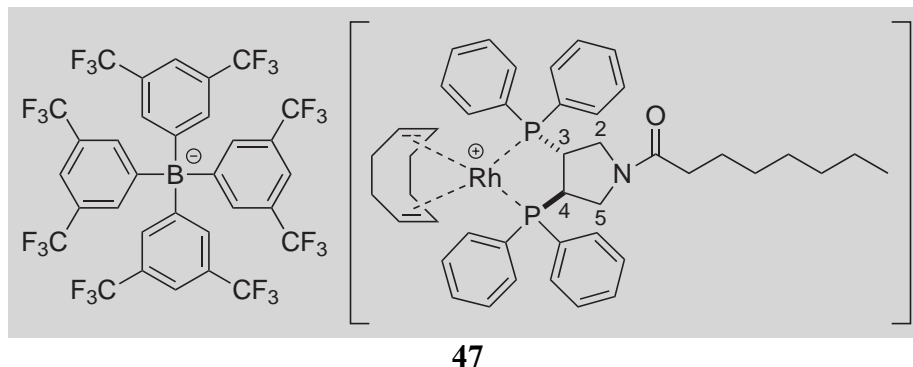
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -12.5$ (d, $J = 8$ Hz), -12.3 (d, $J = 8$ Hz).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3051w, 2923s, 2850m, 1644s, 1433s, 1197m, 1116m, 1095m, 1069w, 1026w, 998w, 743m, 696s, 506m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 1277 (M^+ , 2), 638 (12), 456 (10), 262 (11), 254 (9), 201 (23), 185 (98), 108 (12), 68 (100), 55 (27), 41(24).

8.9.3 Synthese der chiralen Rhodiumkomplexe

(3'R,4'R)-[η^4 -1'',5''-Cyclooctadien-1-(3',4'-bis{diphenylphosphino}pyrrolidin-1'-yl)-octan-1-on-rhodium(I)]-tetrakis(3,5-bis{trifluormethyl}phenyl)-borat (**47**)



In einem getrockneten 100 mL Schlenkgefäß wurde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.89 g, 1.80 mmol) und TIBAr_F (**46**) (3.84 g, 3.60 mmol) in abs. DCM (50 mL) gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene TiCl_4 wurde abfiltriert und mit DCM (10 mL) gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit (3'R,4'R)-1-(3',4'-Bis[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'-yl)-octan-1-on (**41**) (2.00 g, 3.60 mmol), gelöst in DCM (20 mL), versetzt. Die Lösung wurde auf RT gebracht, 1 h gerührt und das Lösungsmittel am RV eingeeengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Diethylether/DCM = 1:1) erhielt man Titelverbindung **47** (3.75 g, 64%) als orangefarbenen Feststoff.

Analytische Daten von 47: $\text{C}_{76}\text{H}_{65}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Rh}$ (1639.96):

Smp.: 88 - 90 °C. $[\alpha]_D^{20} = -37.6$ ($c = 0.47$, CHCl_3). $R_f = 0.74$ (Diethylether/DCM = 1:1).
 $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.82$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 1.18 (sb, 6 H, CH_2), 1.23 (mc, 2 H, CH_2CH_3), 1.45 (quin, $J = 7.0$ Hz, 2 H, COCH_2CH_2), 1.96 (mc, 2 H, COCH_2), 2.11 (mc, 4 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.42 (mc, 2 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.53 (mc, 2 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.83 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 2.95 (mc, 2 H, $\text{CH}_2(2) + \text{CH}(4)$), 3.10 (mc, 1 H, $\text{CH}(3)$), 3.60 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.88 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 4.48 (mc, 1 H, CH_{COD}), 4.53 (mc, 1 H, CH_{COD}), 5.20 (mc, 2 H, CH_{COD}), 7.37 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 7.52 (Sbr, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 7.56 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 7.62 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 7.64 (mc, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 7.66 (mc, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 7.73 (sb, 8 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 7.87 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 14.1$ (CH_3), 22.6 (CH_2CH_3), 24.4 (COCH_2CH_2), 28.1 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 29.0 (CH_2), 29.3 (CH_2), 31.6 (CH_2), 32.1 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 34.2 (COCH_2), 41.5 (ddd, $J = 2$ Hz, 18 Hz, 32 Hz, $\text{CH}(4)$), 42.9 (ddd, $J = 2$ Hz, 19 Hz, 32 Hz, $\text{CH}(3)$), 43.2 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, 17 Hz, $\text{CH}_2(5)$), 44.1 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, 16 Hz, $\text{CH}_2(2)$), 98.4 (dd, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, 8 Hz, CH_{COD}), 104.6 (dd, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, 9 Hz, CH_{COD}), 117.6 (sept, $^3J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 124.6 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, $\text{CF}_3\text{-BArF}$), 125.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 42$ Hz, $C_{\text{Ph-ipso}}$), 126.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 43$ Hz, $C_{\text{Ph-ipso}}$), 127.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44$ Hz, $C_{\text{Ph-ipso}}$), 127.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44$ Hz, $C_{\text{Ph-ipso}}$), 129.0 (q, $^2J_{\text{F,C}} = 31$ Hz, $^3J_{\text{B,C}} = 3$ Hz, CCF_3), 130.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 132.2 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 133.9 (dd, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 134.9 (m_b, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 136.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 136.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 161.8 (q, $^1J_{\text{B,C}} = 50$ Hz, $C_{\text{Ph-ipso-BArF}}$), 172.2 (CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 32.3$ (d, $J_{\text{P,P}} = 28$ Hz), 32.8 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 149$ Hz), 33.3 (d, $J_{\text{P,P}} = 28$ Hz), 33.4 (d, $J_{\text{P,P}} = 28$ Hz), 33.9 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 150$ Hz), 34.3 (d, $J_{\text{P,P}} = 28$ Hz).

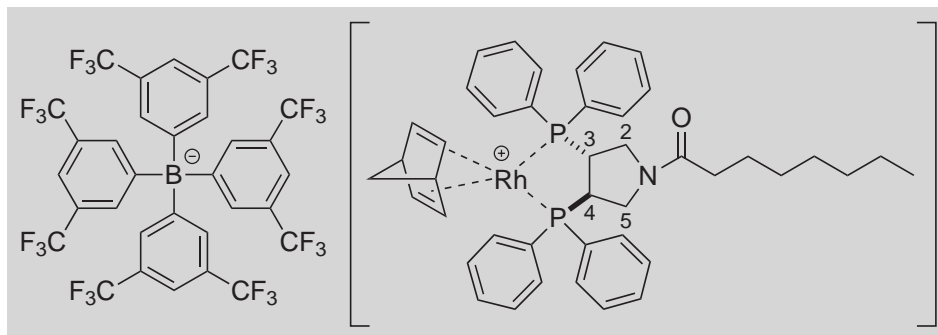
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -63.6$ (s).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2931m, 1654s, 1437m, 1355s, 1278s, 1124s_b, 887m, 838m, 745m, 712m, 685m, 670m, 520m, 474w.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 776 ($[\text{M} - \text{BArF}]^+$, 100), 668 ($[\text{M} - \text{BArF} - \text{COD}]^+$, 35), 474 (6), 395 (6), 318 (14), 287 (19), 276 (6), 255 (8), 241 (19), 210 (36), 183 (8), 103 (10), 89 (7), 77 (13), 68 (28), 57 (18), 41 (19).

EA für $\text{C}_{76}\text{H}_{65}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Rh}$ ber.: C 55.66%, H 3.99%, N 0.85%, O 0.98%; gef.: C 55.65%, H 4.05%, N 0.84%, O 1.03%.

(3'R,4'R)-[η^4 -2'',5''-Norbordien-1-(3',4'-bis{diphenylphosphino}pyrrolidin-1'-yl)-octan-1-on-rhodium(I)]-tetrakis(3,5-bis{trifluormethyl}phenyl)-borat (48)



48

In einem getrockneten 100 mL Schlenkgefäß wurde $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ (0.83 g, 1.80 mmol) und TIBAr_F (**46**) (3.84 g, 3.60 mmol) in abs. DCM (50 mL) gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene TiCl_4 wurde abfiltriert und mit DCM (10 mL) gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit (3'R,4'R)-1-(3',4'-Bis[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'-yl)octan-1-on (**41**) (2.00 g, 3.60 mmol), gelöst in DCM (20 mL), versetzt. Die Lösung wurde auf RT gebracht, 1 h gerührt und das Lösungsmittel am RV eingeeengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Diethylether/DCM = 1:1) erhielt man Titelverbindung **48** (4.20 g, 72%) als orangefarbenen Feststoff.

Analytische Daten von 48: $\text{C}_{75}\text{H}_{61}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Rh}$ (1623.92):

Smp.: 94 - 96 °C. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -38.5$ ($c = 0.73$, CHCl_3). $R_f = 0.76$ (Diethylether/DCM = 1:1). **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 0.82$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 1.18 (sb, 6 H, CH_2), 1.23 (mc, 2 H, CH_2CH_3), 1.46 (quin, $J = 6.8$ Hz, 2 H, COCH_2CH_2), 1.72 (sb, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NBD}$), 1.98 (mc, 2 H, COCH_2), 2.79 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 2.92 (mc, 2 H, $\text{CH}_2(2) + \text{CH}(4)$), 3.10 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.67 (mc, 1 H, $\text{CH}(3)$), 3.96 (mc, 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 4.09 (sb, 2 H, CH_{NBD}), 4.99 (sb, 2 H, CH_{NBD}), 5.41 (sb, 2 H, CH_{NBD}), 7.24 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 7.51 (sbr, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 7.54 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 7.57 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 7.59 (mc, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 7.62 (mc, 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 7.73 (sb, 8 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 7.87 (mc, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 14.0$ (CH_3), 22.6 (CH_2CH_3), 24.4 (COCH_2CH_2), 29.0 (CH_2), 29.2 (CH_2), 31.6 (CH_2), 34.2 (COCH_2), 41.9 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, 17 Hz, $\text{CH}_2(5)$), 43.2 (ddd, $J = 2$ Hz, 18 Hz, 32 Hz, $\text{CH}(4)$), 43.9 (ddd, $J = 2$ Hz, 19 Hz, 32 Hz, $\text{CH}(3)$), 44.3 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, 16 Hz, $\text{CH}_2(2)$), 55.9 (CH_{NBD}), 71.7 ($\text{CH}_{2\text{-NBD}}$), 87.0 (m_c , CH_{NBD}), 93.0 (m_c , CH_{NBD}), 117.6 (sept, $^3J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 124.6 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, $\text{CF}_3\text{-BArF}$), 125.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 42$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 125.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 43$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 126.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 126.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 129.0 (q, $^2J_{\text{F,C}} = 31$ Hz, $^3J_{\text{B,C}} = 3$ Hz, CCF_3), 130.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 132.1 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 133.7 (dd, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 134.9 (m_b , $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 135.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 135.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 161.8 (q, $^1J_{\text{B,C}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso-BArF}}$), 172.2 (CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 34.0$ (d, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz), 34.4 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 159$ Hz), 35.0 (d, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz), 35.2 (d, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz), 35.8 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 159$ Hz), 36.2 (d, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz).

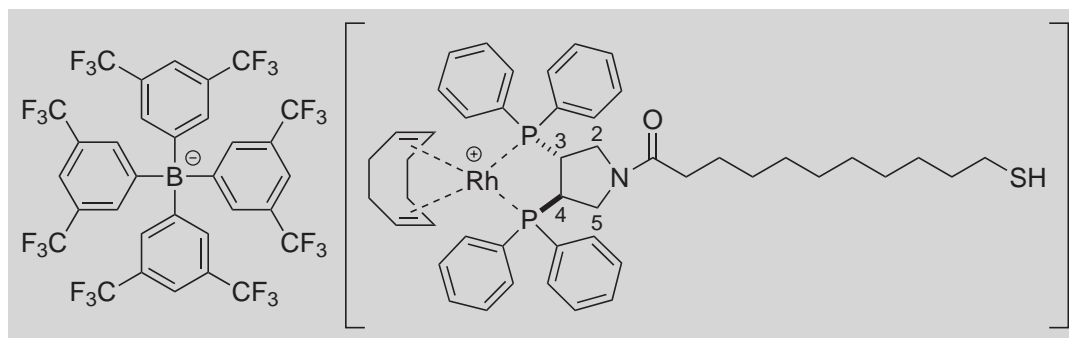
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -63.5$ (s).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3060w, 2931m, 2859m, 1653s, 1436m, 1355s, 1279s, 1126sb, 886m, 838w, 744m, 695m, 670m, 520m, 495w.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 760 ($[\text{M} - \text{BArF}]^+$, 100), 668 ($[\text{M} - \text{BArF} - \text{COD}]^+$, 21), 395 (6), 317 (13), 287 (20), 241 (17), 210 (34), 183 (11), 103 (10), 77 (11), 68 (38), 57 (23), 41 (19).

EA für $\text{C}_{75}\text{H}_{61}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Rh}[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]$ ber.: C 55.88%, H 4.21%, N 0.82%, O 1.88%; gef.: C 55.88%, H 4.17%, N 0.78%, O 1.96%.

(3'R,4'R)-[η^4 -1'',5''-Cyclooctadien-1-(3',4'-bis{diphenylphosphino}pyrrolidin-1'-yl)-11-mercaptoundecan-1-on-rhodium(I)]-tetrakis(3,5-bis{trifluormethyl}phenyl)-borat (49)



49

In einem getrockneten 100 mL Schlenkgefäß wurde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.89 g, 1.80 mmol) und TIBA_{rF} (**46**) (3.84 g, 3.60 mmol) in abs. DCM (50 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene TiCl_4 wurde abfiltriert und mit DCM (10 mL) gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit (3'R,4'R)-1-(3',4'-Bis-[diphenylphosphino]pyrrolidin-1'-yl)-11-mercaptoundecan-1-on (**42**) (2.30 g, 3.60 mmol), gelöst in DCM (20 mL), versetzt. Die Lösung wurde auf RT gebracht, 1 h gerührt und anschliessend das Lösungsmittel am RV eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (DCM) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **49** (3.18 g, 52%) als orangefarbenen Feststoff.

Analytische Daten von 49: $\text{C}_{79}\text{H}_{71}\text{NOBF}_{24}\text{P}_2\text{RhS}$ (1714.11):

Smp.: 114 - 116 °C. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -25.8$ ($c = 0.24$, CHCl_3). $R_f = 0.39$ (DCM).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.19$ (m_c , 10 H, CH_2), 1.33 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, SH), 1.40 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, COCH_2CH_2), 1.63 (quin, $J = 7.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.94 (m_c , 2 H, COCH_2), 2.13 (m_c , 4 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.43 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.54 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.65 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H, CH_2SH), 2.81 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 2.94 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.02 (m_c , 1 H, $\text{CH}(4)$), 3.12 (m_c , 1 H, $\text{CH}(3)$), 3.59 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.83 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2(5)$), 4.52 (m_c , 1 H, CH_{COD}), 4.56 (m_c , 1 H, CH_{COD}), 5.20 (m_c , 1 H, CH_{COD}), 5.23 (m_c , 1 H, CH_{COD}), 7.42 (m_c , 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 7.55 (m_c , 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 7.56 (s_{br}, 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 7.58 (m_c , 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 7.64 (m_c , 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 7.70 (m_c , 2 H, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 7.75 (s_b, 8 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 7.92 (m_c , 4 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 24.7$ (COCH_2CH_2), 28.6 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 28.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 29.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 32.2 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 34.3 (COCH_2), 39.3 (CH_2SH), 41.7 (ddd, $J = 2$ Hz, 18 Hz, 32 Hz, $\text{CH}(4)$), 43.2 (ddd, $J = 2$ Hz, 19 Hz, 32 Hz, $\text{CH}(3)$), 43.4 (m, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, 17 Hz, $\text{CH}_2(5)$), 44.4 (dd, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, 16 Hz, $\text{CH}_2(2)$), 98.6 (dd, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, 8 Hz, CH_{COD}), 98.7 (dd, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, 8 Hz, CH_{COD}), 104.8 (dd, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, 9 Hz, CH_{COD}), 104.9 (dd, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, 9 Hz, CH_{COD}), 117.9 (sept, $^3J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 124.9 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, $\text{CF}_3\text{-BArF}$), 126.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 42$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 126.3 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 43$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 127.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 127.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 44$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 129.2 (q, $^2J_{\text{F,C}} = 31$ Hz, $^3J_{\text{B,C}} = 3$ Hz, CCF_3), 130.4 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.5 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 130.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 132.2 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 133.8 (dd, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 135.2 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 136.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 137.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 162.1 (q, $^1J_{\text{B,C}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso-BArF}}$), 172.1 (CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 32.5$ (d, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz), 32.8 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 149$ Hz), 33.2 (d, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz), 33.4 (d, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz), 33.7 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 150$ Hz), 34.1 (d, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -63.9$ (s).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2929m, 1653s, 1430m_b, 1356s, 1278s, 1127s_b, 889m, 839w, 745m, 694m_b, 522m, 472w.

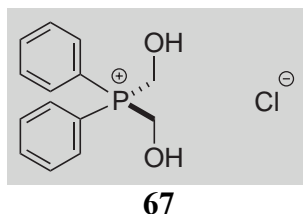
MS (FAB): m/z (rel int %) = 850 ($[\text{M} - \text{BArF}]^+$, 22), 738 (24), 540 (18), 474 (17), 395 (22), 317 (42), 286 (53), 255 (26), 241 (46), 210 (100), 183 (30), 103 (37), 89 (26), 77 (40), 68 (58), 55 (30), 39 (38).

EA für $\text{C}_{79}\text{H}_{71}\text{NOBF}_{24}\text{P}_2\text{RhS}$ ber.: C 55.36%, H 4.18%, N 0.82%, O 0.93%; gef.: C 55.25%, H 4.12%, N 0.81%, O 1.02%.

8.10 Darstellung der achiralen *P,P*-Liganden und deren Rhodiumkomplexe

8.10.1 Synthese der Bis(phosphinmethyl)amin-Liganden

Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid (**67**)^[8]



In einem 50 mL Zweihalskolben wurde Diphenylphosphin (10.5 mL, 54.6 mmol) mit einer Formaldehyd-Lösung (36.5% in H₂O, 10.0 mL, 132 mmol) und Salzsäure (37%, 5.00 mL, 59.1 mmol) versetzt. Die Lösung wurde daraufhin warm und homogen.

Nach Kühlung der homogenen Lösung im Eisbad wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt Titelverbindung **67** (9.45 g, 61%) als farblose Kristalle.

Analytische Daten von 67: C₁₄H₁₆ClO₂P (282.70):

Smp.: 160 - 162 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 4.85 (sb, 2 H, OH), 5.12 (d, *J*_{P,H} = 1.5 Hz, 4 H, PCH₂), 7.69 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H, CH_{Ph-meta}), 7.83 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H, CH_{Ph-para}), 7.90 (d, *J* = 7.7 Hz, 4 H, CH_{Ph-ortho}).

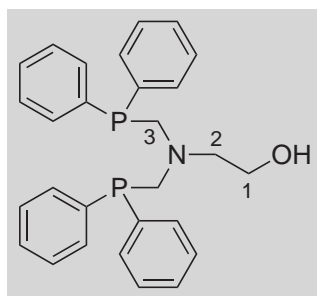
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 56.5 (d, *J*_{P,C} = 61 Hz, PCH₂), 118.8 (d, *J*_{P,C} = 78 Hz, C_{Ph-*ipso*}), 132.6 (d, *J*_{P,C} = 12 Hz, CH_{Ph-ortho}), 136.3 (d, *J*_{P,C} = 8 Hz, CH_{Ph-meta}), 137.6 (d, *J*_{P,C} = 3 Hz, CH_{Ph-para}).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₃OD, 295 K): δ = 16.2 (s).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3124_{sb}, 2811_{mb}, 1435_m, 1307_m, 1191_w, 1114_m, 1053_s, 887_w, 839_m, 787_w, 746_m, 680_{sb}, 479_{sb}.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 247 ([M - Chlorid]⁺, 100), 199 (5), 121 (7), 109 (5), 89 (5), 77 (8), 51 (6), 39 (7).

EA für C₁₄H₁₆ClO₂P ber.: C 59.48%, H 5.70%, O 11.32%; gef.: C 59.43%, H 5.72%, O 11.40%.

2-{Bis[(diphenylphosphino)methyl]amino}ethanol (68)^[8]**68**

In einem 100 mL Schlenkgefäß wurde Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid (**67**) (2.00 g, 7.07 mmol) in einem Wasser-Methanol-Gemisch (2:1, 50 mL) gelöst, mit NEt_3 (1.00 mL, 7.18 mmol) versetzt und 10 Minuten bei RT gerührt. Anschliessend wurde Ethanolamin (0.22 mL, 3.54 mmol) zugetropft, die Reaktionslösung für 1 h unter Rückfluss gerührt und danach auf RT gebracht. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3×40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester = 1:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **68** (1.54 g, 95%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 68: $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NOP}_2$ (457.48):

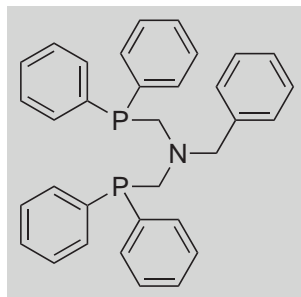
$R_f = 0.76$ (Hexan/AcOEt = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.75$ (sb, 1 H, OH), 2.95 (t, $J = 5.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.39 (t, $J = 5.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(1)$), 3.67 (d, $J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2(3)$), 7.31 - 7.33 (m, 12 H, CH_{Ph}), 7.39 - 7.42 (m, 8 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 58.2$ ($\text{CH}_2(2)$), 58.3 (m_c , $\text{CH}_2(3)$), 58.6 ($\text{CH}_2(1)$), 128.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 128.9 ($\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 133.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 18$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 137.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -28.9$ (s).

MS (FAB): m/z (rel int %) = 458 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 3), 288 (8), 272 (42), 199 (100), 121 (34), 86 (44), 42 (13).

***N,N*-Bis[(diphenylphosphino)methyl]-benzylamin (69)****69**

In einem 100 mL Zweihalskolben wurde Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid (**67**) (2.60 g, 9.20 mmol) in einem Wasser-Methanol-Gemisch (2:1, 50 mL) gelöst, mit NEt_3 (1.30 mL, 9.34 mmol) versetzt und 10 min bei RT gerührt. Anschliessend wurde Benzylamin (0.50 mL, 4.58 mmol) zugetropft, die Reaktionslösung für 1 h unter Rückfluss gerührt und danach auf RT gebracht. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 \times 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 4:1) erhielt man Titelverbindung **69** (2.20 g, 95%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 69: $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ (503.55):

$R_f = 0.75$ (*n*-Pentan/Diethylether = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 3.57$ (d, $J_{\text{P,H}} = 2.5$ Hz, 4 H, PCH_2), 4.00 (s, 2 H, CH_2Ph), 7.11 - 7.15 (m, 2 H, CH_{Ph}), 7.21 - 7.36 (m, 23 H, CH_{Ph}).

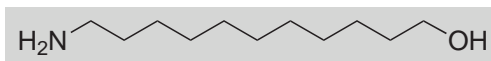
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 58.2$ (d, $J_{\text{C,P}} = 5.0$ Hz, PCH_2), 60.7 (t, $J_{\text{C,N}} = 10$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$), 127.0 ($\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 128.1 ($\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 128.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 128.5 ($\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 129.5 ($\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 133.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 18$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 138.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 13$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 138.6 ($\text{C}_{\text{ipso-Benzyl}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -29.1$ (s).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 3052m, 2924w, 2791m, 1585m, 1480s, 1434s, 1251w_b, 1099m, 1070m, 1027m, 871m, 849m, 744s_b, 700s_b.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 504 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 2), 391 (4), 334 (12), 318 (49), 199 (100), 149 (14), 121 (33), 91 (49), 77 (7), 42 (21).

EA für $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NP}_2$ ber.: C 78.71%, H 6.21%, N 2.78%; gef.: C 78.55%, H 6.38%, N 2.83%.

11-Aminoundecan-1-ol (62)**62**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde LiAlH_4 (5.20 g, 137 mmol) in abs. THF (200 mL) suspendiert, auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 11-Amino-undecansäure (**61**) (21.0 g, 102 mmol) versetzt und 6 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit einer NaOH-Lösung (10%, 10 mL) und Wasser (20 mL) versetzt und für 30 min bei RT gerührt. Das Gemisch wurde über MgSO_4 getrocknet und filtriert, der Filterkuchen mit DCM ($4 \times 100\text{ mL}$) und Diethylether ($4 \times 100\text{ mL}$) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen am RV eingengt. Man erhielt Titelverbindung **62** (10.3 g, 53%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 62: $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{NO}$ (187.32):

Smp.: 66 - 68 $^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.27$ (s_b , 14 H, CH_2), 1.39 (quin, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.50 (quin, $J = 6.5\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.61 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H, CH_2NH_2), 3.54 (t, $J = 6.5\text{ Hz}$, 2 H, CH_2OH). \Rightarrow OH und NH_2 konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, wahrscheinlich befindet sich das Signal unter den Quintetts zwischen 1.36 - 1.54 Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 25.9$ (CH_2), 27.0 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 33.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 34.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 42.3 (CH_2NH_2), 62.7 (CH_2OH).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3338m, 3086m_b, 2923s, 2849s, 1614w, 1472m, 1348m, 1077m, 1031m, 991m, 928w, 829w, 724w, 500w.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 188 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100), 69 (10), 55 (19), 44 (9), 41 (9).

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{NO}$ ber.: C 70.53%, H 13.45%, N 7.48%; gef.: C 70.69%, H 13.43%, N 7.35%.

(11-Hydroxyundecyl)-carbamidsäure-*tert*-butylester (63)**63**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde 11-Aminoundecan-1-ol (**62**) (12.0 g, 64.1 mmol) in abs. DCM (200 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt, mit NEt₃ (9.00 mL, 64.7 mmol) und Di-*tert*-butyl-dicarbonat (14.1 g, 64.6 mmol) versetzt und 2 h bei 0 °C sowie weitere 8 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit einer ges. NaCl-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel am RV eingeeengt und der erhaltene Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/AcOEt = 2:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **63** (16.3 g, 89%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 63: C₁₆H₃₃NO₃ (287.44):

Smp.: 34 - 36 °C. *R_f* = 0.38 (Hexan/AcOEt = 2:1).

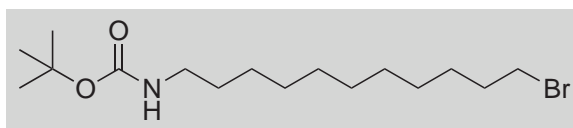
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.25 (s_b, 10 H, CH₂), 1.30 (m_c, 4 H, CH₂), 1.42 (s_b, 11 H, C(CH₃)₃ + CH₂CH₂NH), 1.54 (m_c, 3 H, OH + CH₂CH₂OH), 3.08 (m_c, *J* = 6.3 Hz, 6.6 Hz, 2 H, CH₂NH), 3.61 (m_c, *J* = 5.6 Hz, 6.3 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.54 (s_b, 1 H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 25.8 (CH₂), 26.8 (CH₂), 28.5 (C(CH₃)₃), 29.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 30.1 (CH₂CH₂NH), 32.8 (CH₂CH₂OH), 40.7 (CH₂NH), 63.1 (CH₂OH), 79.1 (C(CH₃)₃), 156.1 (CO).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 3353m_b, 2926s, 2854m, 1693s, 1526m_b, 1455w, 1392w, 1366m, 1275m, 1251m, 1173s, 1056w, 868w, 780w, 722w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 288 ([M + H]⁺, 3), 232 (7), 188 (17), 83 (6), 74 (12), 69 (11), 57 (100), 41 (26).

EA für C₁₆H₃₃NO₃ ber.: C 66.86%, H 11.57%, N 4.87%; gef.: C 66.95%, H 11.49%, N 4.79%.

(11-Bromundecyl)-carbamidsäure-*tert*-butylester (64)**64**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde (11-Hydroxyundecyl)-carbamidsäure-*tert*-butylester (**63**) (16.0 g, 55.7 mmol) in abs. Benzol (200 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit frisch umkristalisiertem *N*-Bromsuccinimid (10.0 g, 56.2 mmol) und Triphenylphosphin (14.8 g, 56.4 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschliessend zu einer ges. NaCl-Lösung (200 mL) in einem Scheidetrichter gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Lösung mit Diethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/AcOEt = 10:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **64** (14.5 g, 74%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 64: C₁₆H₃₂BrNO₂ (350.33):

Smp.: 60 - 62 °C. *R_f* = 0.37 (Hexan/AcOEt = 10:1).

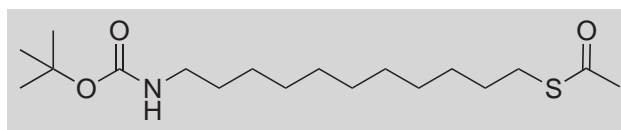
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.25 (s_b, 12 H, CH₂), 1.42 (s_b, 13 H, C(CH₃)₃ + CH₂CH₂NH + CH₂CH₂CH₂Br), 1.83 (m_c, *J* = 6.9 Hz, 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂Br), 3.08 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H, CH₂NH), 3.38 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H, CH₂Br), 4.53 (s_b, 1 H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 26.8 (CH₂), 28.2 (CH₂), 28.5 (C(CH₃)₃), 28.8 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 30.1 (CH₂CH₂NH), 32.9 (CH₂CH₂Br), 34.1 (CH₂Br), 40.7 (CH₂NH), 79.0 (C(CH₃)₃), 156.0 (CO).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3377s, 2918s, 2851s, 1687s_b, 1522s_b, 1469m, 1364m, 1280m, 1237m, 1170m_b, 1026w, 976w, 870m, 720m, 643m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 350 (M⁺, 4, ⁷⁹Br), 294 (96, ⁷⁹Br), 250 (13, ⁷⁹Br), 214 (8), 137 (8), 74 (41), 57 (100), 41 (20).

EA für C₁₆H₃₂BrNO₂ ber.: C 54.85%, H 9.21%, N 3.91%; gef.: C 55.01%, H 9.06%, N 3.89%.

Thioessigsäure-*S*-(11-*tert*-butoxycarbonylamino-undecyl)-ester (65)**65**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde (11-Bromundecyl)-carbamidsäure-*tert*-butylester (**64**) (14.5 g, 41.4 mmol) in abs. DCM (200 mL) gelöst. Nacheinander wurden Thioessigsäure (4.00 mL, 56.0 mmol), NEt₃ (8.00 mL, 57.5 mmol) und DMAP (0.50 g, 4.10 mmol) zugegeben und die resultierende Mischung 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer ges. Na₂CO₃-Lösung (200 mL) und dest. H₂O (200 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester = 10:1) und Umkristallisation aus *n*-Pentan erhielt man Titelverbindung **65** (11.3 g, 79%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 65: C₁₈H₃₅NO₃S (345.54):

Smp.: 64 - 66 °C. **R_f** = 0.25 (Hexan/Essigsäureethylester = 10:1).

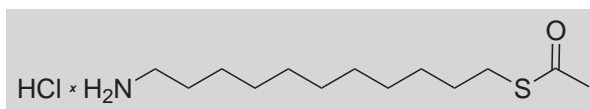
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.22 (s_b, 10 H, CH₂), 1.25 (m_c, 2 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.30 (m_c, 2 H, CH₂CH₂CH₂S), 1.41 (s_b, 11 H, C(CH₃)₃ + NCH₂CH₂), 1.52 (m_c, *J* = 6.8 Hz, 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂S), 2.29 (s, 3 H, SCOCH₃), 2.83 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂S), 3.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H, NCH₂), 4.55 (s_b, 1 H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 26.8 (NCH₂CH₂CH₂), 28.5 (C(CH₃)₃), 28.8 (CH₂S), 29.1 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.3 (CH₂CH₂S), 29.4 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 30.1 (NCH₂CH₂), 30.7 (SCOCH₃), 40.6 (NCH₂), 78.9 (C(CH₃)₃), 156.0 (CO), 196.0 (SCO).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3380m, 2918m, 2851m, 1687s_b, 1522s_b, 1469m, 1364m, 1282m, 1238m, 1172m, 1138m, 1116m, 1000w, 959m, 870w, 720w, 639m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 346 ([M + H]⁺, 24), 290 (26), 246 (100), 230 (9), 202 (9), 74 (7), 57 (55), 43 (31).

EA für C₁₈H₃₅NO₃S ber.: C 62.56%, H 10.20%, N 4.05%; gef.: C 62.56%, H 10.16%, N 4.08%.

Thioessigsäure-S-(11-aminoundecyl)ester Hydrochlorid (66)**66**

In einem getrockneten 100 mL Zweihalskolben wurde das BOC-geschützte Amin **65** (2.00 g, 5.80 mmol) in einer HCl-Lösung in Dioxan (4 M, 40.0 mL, 160 mmol) gelöst und für 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit abs. Diethylether (50 mL) und abs. *n*-Pentan (50 mL) gewaschen. Man erhielt Titelverbindung **66** (1.62 g, 99%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 66: C₁₃H₂₈ClNOS (281.89):

Smp.: 147 - 149 °C.

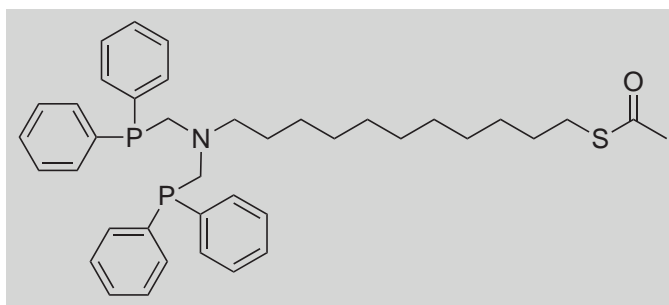
¹H-NMR (400.1 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): δ = 1.24 (s_b, 10 H, CH₂), 1.31 (m_c, 4 H, NCH₂CH₂CH₂ + CH₂CH₂CH₂S), 1.48 (quin, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂S), 1.54 (quin, *J* = 7.6 Hz, 2 H, NCH₂CH₂), 2.31 (s, 3 H, SCOCH₃), 2.72 (m_c, 2 H, NCH₂), 2.81 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂S), 8.07 (s_b, 3 H, NH₃Cl).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, (CD₃)₂SO, 295 K): δ = 25.8 (CH₂), 26.9 (NCH₂CH₂), 28.1 (CH₂S), 28.3 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.5 (CH₂), 28.8 (CH₂CH₂S), 28.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 30.6 (SCOCH₃), 38.6 (NCH₂), 195.3 (SCO).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2963s_b, 2920s, 2851s, 2068m, 1694s, 1598m, 1468s, 1430w, 1353m, 1303w, 1256w, 1146m, 1121m, 1003w, 958m, 896w, 777w, 721m, 636m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 246 ([M - Chlorid]⁺, 100), 202 (5), 55 (3), 43 (14).

EA für C₁₃H₂₈ClNOS ber.: C 55.39%, H 10.01%, N 4.97%, O 5.68%; gef.: C 55.47%, H 9.95%, N 4.97%, O 5.62%.

Thioessigsäure-S-(11-{bis[(diphenylphosphino)methyl]amino}undecyl)ester (71)**71**

In einem 100 mL Schlenkgefäß wurde Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid (**67**) (2.00 g, 7.07 mmol) in einem Wasser-Methanol-Gemisch (2:1, 50 mL) gelöst, mit NEt_3 (1.00 mL, 7.07 mmol) versetzt und 10 min bei RT gerührt. Anschliessend wurde Thioessigsäure-S-(11-aminoundecyl)ester Hydrochlorid (**66**) (0.80 g, 2.84 mmol) und NEt_3 (0.40 mL, 2.87 mmol) zugegeben, die Reaktionslösung für 1h unter Rückfluss gerührt und danach auf RT gebracht. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3×40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Der Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester = 8:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **71** (1.64 g, 90%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 71: $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{NOP}_2\text{S}$ (641.83):

$R_f = 0.45$ (Hexan/Essigsäureethylester = 8:1).

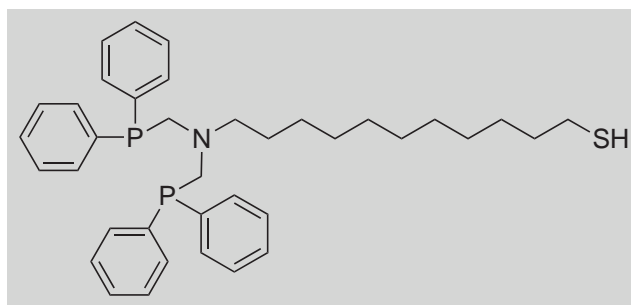
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 1.12$ (m_c , 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}$), 1.16 - 1.29 (m, 10 H, CH_2), 1.32 - 1.40 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} + \text{NCH}_2\text{CH}_2$), 1.56 (quin, $J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.30 (s, 3 H, SCOCH_3), 2.82 (m_c , $J = 7.2$ Hz, 2 H, NCH_2), 2.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2S), 3.56 (d, $J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz, 4 H, PCH_2), 7.28 - 7.31 (m, 12 H, CH_{Ph}), 7.39 - 7.43 (m, 8 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 26.5$ (CH_2), 27.3 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}$), 28.9 (CH_2S), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.5 (SCOCH_3), 56.4 (t, $J_{\text{P,C}} = 9$ Hz, NCH_2), 58.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 5$ Hz, PCH_2), 128.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 128.5 ($\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 133.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 18$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 138.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 14$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipsa}}$), 195.7 (SCO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -29.0$ (s).

IR (NaCl): ν (cm^{-1}) = 3052m, 2926s, 2852s, 1691s, 1586m, 1480m, 1434s, 1241m, 1132m, 1098m, 1027m, 953m, 864m, 741s, 696s.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 642 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 2), 472 (19), 456 (49), 270 (12), 199 (100), 185 (9), 121 (42), 91 (13), 58 (8), 43 (13).

11-{Bis[(diphenylphosphino)methyl]amino}undecan-1-thiol (**72**)**72**

In einem getrockneten 100 mL Zweihalskolben wurde das Acetat-geschützte Thiol **71** (1.60 g, 2.50 mmol) in abs. DCM (20 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit einer wasserfreien Hydrazin-Lösung (1 M in THF, 25 mL, 25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am RV eingeeengt und der erhaltene Rückstand in DCM (50 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit dest. H₂O (50 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Flashchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Hexan/Essigsäureethylester = 8:1) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **72** (1.08 g, 72%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 72: C₃₇H₄₇NP₂S (599.79):

R_f = 0.69 (Alox neutral; Hexan/Essigsäureethylester = 8:1).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 1.20 (m_c, 6 H, CH₂), 1.26 (m_c, 6 H, CH₂), 1.38 (m_c, 5 H, CH₂CH₂CH₂SH + NCH₂CH₂ + SH), 1.61 (quin, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CH₂SH), 2.52 (q, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂SH), 2.83 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H, NCH₂), 3.58 (d, *J*_{P,H} = 3.5 Hz, 4 H, PCH₂), 7.28 - 7.34 (m, 12 H, CH_{Ph}), 7.41 - 7.45 (m, 8 H, CH_{Ph}).

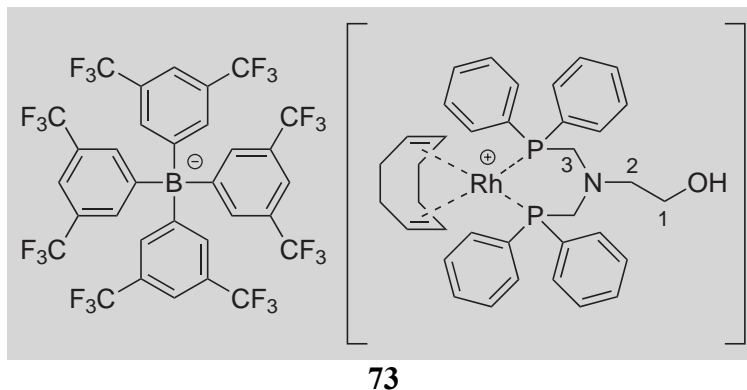
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 24.6 (CH₂SH), 26.5 (CH₂), 27.3 (CH₂), 28.5 (CH₂), 29.2 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 34.2 (CH₂CH₂SH), 56.4 (t, *J*_{P,C} = 9 Hz, NCH₂), 58.7 (d, *J*_{P,C} = 5 Hz, PCH₂), 128.4 (d, *J*_{P,C} = 7 Hz, CH_{Ph-meta}), 128.5 (CH_{Ph-para}), 133.1 (d, *J*_{P,C} = 18 Hz, CH_{Ph-ortho}), 138.6 (d, *J*_{P,C} = 14 Hz, C_{Ph-ipso}).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = -29.0 (s).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 3052m, 2925s, 2852s, 1585m, 1480m, 1433s, 1245m, 1095m, 1026m, 865m, 740s, 695s.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 598 (M⁺, 5), 414 (11), 228 (28), 199 (100), 121 (35), 91 (12), 55 (18), 42 (17).

8.10.2 Synthese der achiralen Rhodium-Komplexe

[η^4 -1',5'-Cyclooctadien-2-{Bis[(diphenylphosphino)methyl]amino}-ethanol-rhodium(I)]-tetrakis(3,5-bis{trifluormethyl}phenyl)-borat (73)

In einem getrockneten 100 mL Schlenkgefäß wurde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.89 g, 1.80 mmol) und TIBAr_F (**46**) (3.84 g, 3.60 mmol) in abs. DCM (50 mL) gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene TiCl_4 wurde abfiltriert und mit DCM (10 mL) gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 2-{Bis[(diphenylphosphino)methyl]amino}ethanol (**68**) (2.30 g, 3.60 mmol), gelöst in DCM (20 mL), versetzt. Die Lösung wurde auf RT gebracht, 1 h gerührt und das Lösungsmittel am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (DCM) erhielt man Titelverbindung **73** (3.18 g, 52%) als orangefarbenen Feststoff.

Analytische Daten von 73: $\text{C}_{68}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Rh}$ (1531.78):

Smp.: 56 - 58 °C. $R_f = 0.62$ (DCM).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 0.77$ (t, $J = 5.9$ Hz, 1 H, OH), 2.34 (m_c, 8 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.65 (t, $J = 4.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(2)$), 3.32 (m_c, 2 H, $\text{CH}_2(1)$), 3.70 (s, 4 H, $\text{CH}_2(3)$), 4.73 (m_c, 4 H, CH_{COD}), 7.44 - 7.57 (m, 24 H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 7.74 (s_{br}, 8 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 30.2$ ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 56.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 45$ Hz, $\text{CH}_2(3)$), 58.9 ($\text{CH}_2(1)$), 64.0 ($\text{CH}_2(2)$), 102.3 (m_c, CH_{COD}), 117.5 (sept, $^3J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 124.7 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, $\text{CF}_3\text{-BArF}$), 128.8 (m_c, $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 129.1 (qq, $^2J_{\text{F,C}} = 31$ Hz, $^3J_{\text{B,C}} = 3$ Hz, CCF_3), 129.4 (m_c, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 131.8 (m_c, $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 133.0 (m_c, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho}}$), 134.9 (m_b, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 161.8 (q, $^1J_{\text{B,C}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso-BArF}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 8.1$ (d, $J_{\text{P,Rh}} = 143$ Hz).

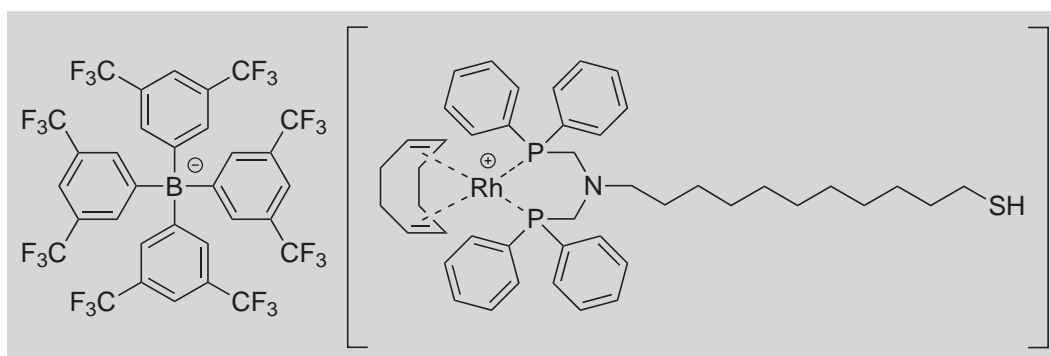
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -64.0$ (s).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2890w_b, 1610m, 1439m, 1356s, 1272s, 1122s_b, 887m, 839m, 744w, 713m, 682m, 509m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 668 ($[M - \text{BAr}_F]^+$, 100), 560 ($[M - \text{BAr}_F - \text{COD}]^+$, 47), 482 (9), 450 (8), 374 (57), 287 (14), 241 (9), 223 (16), 210 (38), 199 (15), 181 (17), 165 (8), 121 (21), 103 (15), 86 (26), 77 (25), 63 (13), 51 (21), 39 (27).

E A für $\text{C}_{68}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{NOP}_2\text{Rh}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$ [Komplex + $1/2$ DCM] ber.: C 52.26%, H 3.46%, N 0.89%; gef.: C 52.41%, H 3.32%, N 0.77%.

$[\eta^4\text{-}1',5'\text{-Cyclooctadien-}11\text{-}\{\text{Bis}[(\text{diphenylphosphino})\text{methyl}]\text{amino}\}\text{undecan-}1\text{-thiol-rhodium(I)}\text{-tetrakis-}(3,5\text{-bis}\{\text{trifluormethyl}\}\text{phenyl})\text{borat}$ (74**)**



74

In einem getrockneten 100 mL Schlenkgefäß wurde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.89 g, 1.80 mmol) und TlBAr_F (**46**) (3.85 g, 3.60 mmol) in abs. DCM (50 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene TlCl wurde abfiltriert und mit DCM (10 mL) gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit dem Thiol **72** (2.20 g, 3.67 mmol), gelöst in DCM (20 mL), versetzt. Die Lösung wurde auf RT gebracht, 1 h gerührt und anschliessend das Lösungsmittel am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (DCM) erhielt man Titelverbindung **74** (2.72 g, 45%) als orangefarbenen Feststoff.

Analytische Daten von 74: $\text{C}_{77}\text{H}_{71}\text{BF}_{24}\text{NP}_2\text{RhS}$ (1674.09):

Smp.: 52 - 54 °C. R_f = 0.86 (DCM).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0.77 (m_c , 2 H, CH_2), 1.03 (m_c , 6 H, CH_2), 1.13 (m_c , 4 H, CH_2), 1.26 (m_c , 3 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2 + \text{SH}$), 1.36 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.67 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.29 (m_c , 8 H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.38 (m_c , 2 H, NCH_2), 2.69 (m_c , 2 H, CH_2SH), 3.52 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 3.5 Hz, 4 H, PCH_2), 4.69 (m_c , 4 H, CH_{COD}), 7.41 - 7.52 (m, 24 H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 7.74 (s_{br} , 8 H, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 26.0$ (CH_2), 26.9 (CH_2), 28.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 29.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 30.1 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 30.4 (CH_2), 39.1 (CH_2), 56.9 (t, $J_{\text{P,C}} = 46$ Hz, PCH_2), 62.6 (m_c , NCH_2), 102.0 (s_b , CH_{COD}), 117.6 (sept, $^3J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{\text{Ph-para-BArF}}$), 124.5 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, $\text{CF}_3\text{-BArF}$), 128.7 (m_c , $\text{C}_{\text{Ph-ipso}}$), 128.8 (qq, $^2J_{\text{F,C}} = 31$ Hz, $^3J_{\text{B,C}} = 3$ Hz, CCF_3), 129.3 (m_c , $\text{C H}_{\text{Ph-meta}}$), 131.8 (m_c , $\text{CH}_{\text{Ph-para}}$), 132.9 (m_c , $\text{C H}_{\text{Ph-ortho}}$), 134.9 (m_b , $\text{CH}_{\text{Ph-ortho-BArF}}$), 161.7 (q, $^1J_{\text{B,C}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph-ipso-BArF}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = 7.9$ (d, $J_{\text{P,Rh}} = 141$ Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.5 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta = -64.0$ (s).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2929m, 2856m, 1610m, 1438m, 1355s, 1278s, 1124s_b, 886m, 838m, 743m, 713m, 682m, 509m.

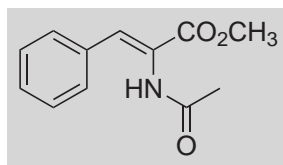
MS (FAB): m/z (rel int %) = 810 ($[\text{M} - \text{BArF}]^+$, 9), 702 ($[\text{M} - \text{BArF} - \text{COD}]^+$, 8), 512 (16), 480 (41), 317 (13), 287 (36), 255 (19), 241 (21), 223 (29), 210 (100), 199 (89), 181 (37), 165 (22), 121 (98), 103 (35), 91 (60), 77 (46), 55 (51), 42 (56).

EA für $\text{C}_{77}\text{H}_{71}\text{BF}_{24}\text{NP}_2\text{RhS}$ ber.: C 55.24%, H 4.27%, N 0.84%; gef.: C 55.23%, H 4.32%, N 0.84%.

8.11 Asymmetrische Hydrierung

8.11.1 Synthese des Substrates für die Hydrierung

(Z)- α -Acetaminozimtsäuremethylester (**18**)



18

In einem 250 mL Zweihalskolben wurde (Z)- α -Acetaminozimtsäure (5.00 g, 24.4 mmol), Kaliumcarbonat (6.75 g, 48.8 mmol) und Iodmethan (1.52 mL, 24.4 mmol) in Aceton (150 mL) gelöst und für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels am RV wurde der erhaltene Rückstand in DCM (100 mL) aufgenommen und mit einer HCl-Lösung (0.1 M, 100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Nach Umkristallisation (Isopropanol) erhielt man Titelverbindung **18** (4.22 g, 79%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 18: C₁₂H₁₃NO₃ (219.24):

Smp.: 124 - 126 °C. *R_f* = 0.68 (AcOEt).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 2.02 (s, 3 H, NCOCH₃), 3.78 (s, 3 H, CO₂CH₃), 7.30 (s, 1 H, C_{Ph}CH), 7.36 (m_c, 3 H, CH_{Ph}), 7.47 (m_c, 2 H, CH_{Ph}), 7.49 (s_b, 1 H, NH).

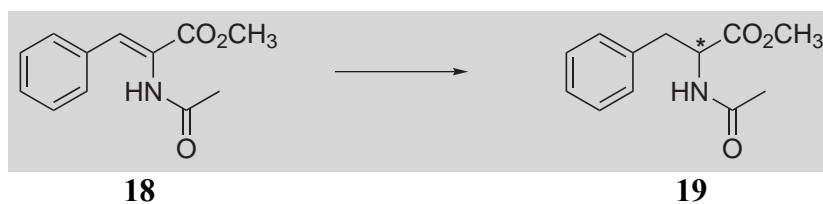
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 23.0 (NCOCH₃), 52.5 (CO₂CH₃), 124.9 (COCNH), 128.6 (CH_{Ph-ortho}), 129.3 (CH_{Ph-para}), 129.7 (CH_{Ph-meta}), 131.8 (C_{Ph}CH), 133.9 (C_{Ph}), 165.8 (CO₂CH₃), 169.0 (NCO).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3155m, 3009m, 2823w, 1732s, 1658s, 1528m, 1442m, 1378m, 1259s, 1210w, 1132m, 1019m, 987m, 931w, 895w, 869w, 845w, 775m, 742m, 696m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 220 ([M + H]⁺, 100), 188 (31), 177 (36), 146 (7), 118 (33), 89 (10), 77 (14), 63 (8), 51 (11), 43 (37).

EA für C₁₂H₁₃NO₃ ber.: C 65.74%, H 5.98%, N 6.39%, O 21.89%; gef.: C 65.61%, H 5.84%, N 6.32%, O 21.92%.

8.11.2 Asymmetrische Hydrierung des Substrates

Hydrierung von (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**)

In der Glovebox wurden in einem Borosilikat-Glasbecher (30 × 60 mm) des Autoklaven der Katalysator (5 μ mol, 1 mol%) und (Z)- α -Acetaminosäuremethylester (**18**) (110 mg, 0.50 mmol) eingewogen. Nach Zugabe des abs. Lösungsmittels (2 mL) wurde ein Magnetrührstäbchen (6 × 15 mm, aus PTFE) in den Autoklaven gegeben, dieser verschlossen und Wasserstoff aufgedrückt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Wasserstoff abgelassen und der Autoklav geöffnet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (AcOEt) gereinigt, um den Katalysator abzutrennen. Man erhielt Titelverbindung **19** als farblosen Feststoff, welcher in Ethanol aufgenommen und für die GC- und HPLC-Analyse eingesetzt wurde.

Analytische Daten von 19: C₁₂H₁₅NO₃ (221.25):

Smp.: 86 - 88 °C. R_f = 0.63 (AcOEt).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 1.93 (s, 3 H, NHCOCH₃), 3.09 (m_c, J = 5.9 Hz, 7.9 Hz, 2 H, CH₂), 3.70 (s, 3 H, CO₂CH₃), 4.81 (m_c, J = 5.9 Hz, 1 H, CH), 6.00 (s_b, 1 H, NH), 7.10 - 7.13 (m, 2 H, CH_{Ph}), 7.23 - 7.32 (m, 3 H, CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ = 22.9 (NHCOCH₃), 37.8 (CH₂), 52.2 (CO₂CH₃), 53.3 (CH), 127.0 (CH_{Ph}), 128.5 (CH_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 136.3 (C_{Ph}), 169.4 (NHCOCH₃), 172.1 (CO₂CH₃).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3335s, 3035w, 2964w, 1755s, 1650s, 1536m, 1438m, 1377w, 1267m, 1221s, 1174m, 1123m, 976m, 748m, 707m, 673m, 591m, 495m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 222 ([M + H]⁺, 100), 180 (17), 162 (31), 120 (29), 89 (11), 77 (15), 63 (9), 55 (12), 51 (14), 43 (22).

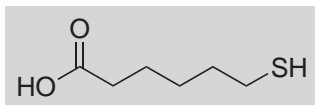
EA für C₁₂H₁₅NO₃ ber.: C 65.14%, H 6.83%, N 6.33%, O 21.69%; gef.: C 65.11%, H 6.87%, N 6.31%, O 21.68%.

GC (Restek Rtx-1701 (0.25 μ m, 30 m, 60 kPa He), 100 °C, 2 min, 7 °C/min, 250 °C, 15 min): t_R = 23.6 min (**19**) und 27.3 min (**18**).

HPLC (Daicel OD-H (4.6 × 250 mm), *n*-Heptan/Isopropanol = 90:10, 0.5 mL/min, 20 °C, 220 nm): t_R = 21.2 min (*R*-**19**) und 27.4 min (*S*-**19**).

8.12 Synthese der Liganden für die STM-Messungen

6-Mercaptohexansäure (**105**)

**105**

In einem 500 mL Zweihalskolben wurden 6-Bromhexansäure (25.0 g, 0.128 mol) und Thioharnstoff (12.8 g, 0.168 mol) in dest. H₂O (100 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschliessend gab man langsam eine NaOH-Lösung (2.5 M, 103 mL) zu und liess das Gemisch für eine weitere Stunde unter Rückfluss rühren. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde der pH-Wert mit einer H₂SO₄-Lösung (2 M) auf pH = 3 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde mit Diethylether (3 × 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **105** (15.9 g, 84%) als farblose Flüssigkeit.

Analytische Daten von 105: C₆H₁₂O₂S (148.22):

Sdp.: 156 °C (15 mbar). *R_f* = 0.42 (*n*-Pentan/Diethylether = 2:1).

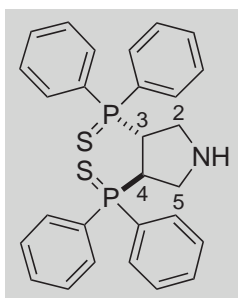
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.32 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H, SH), 1.38 - 1.46 (m, 2 H, CH₂), 1.57 - 1.66 (m, 4 H, CH₂), 2.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂CO₂H), 2.50 (m_c, *J* = 7.3 Hz, 2 H, CH₂SH), 11.83 (s, 1 H, CO₂H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.1 (CH₂), 24.4 (CH₂), 27.8 (CH₂), 33.6 (CH₂), 34.0 (CH₂), 180.3 (CO₂H).

IR (NaCl): ν (cm⁻¹) = 2934s, 2673m, 1707s, 1411m, 1273m, 1234m, 1134w, 1086w, 936w.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 149 ([M + H]⁺, 77), 131 (100), 69 (24), 41 (12).

EA für C₆H₁₂O₂S ber.: C 48.62%, H 8.16%, O 21.59%; gef.: C 48.54%, H 8.07%, O 21.67%.

(3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphinothioyl)pyrrolidin (106)**106**

In einem getrockneten 100 mL Zweihalskolben wurde Pyrphos (**40**) (1.85 g, 4.20 mmol) in abs. Toluol (50 mL) gelöst, mit elementarem Schwefel (0.270 g, 8.40 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am RV wurde der erhaltene Rückstand durch Flashchromatographie an Kieselgel (Diethylether) gereinigt. Man erhielt Titelverbindung **106** (2.01 g, 95%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 106: C₂₈H₂₇NP₂S₂ (503.60):

Smp.: 212 - 214 °C. $[\alpha]_D^{20} = +12.3^\circ$ ($c = 0.80$, CHCl₃). $R_f = 0.50$ (Diethylether).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 2.59$ (s_b, 1 H, NH), 3.12 (m_c, 2 H, CH₂(2)), 3.27 (m_c, 2 H, CH₂(5)), 4.01 (m_c, 2 H, CH(3 + 4)), 7.00 (m_c, 4 H, CH_{Ph}), 7.17 (m_c, 2 H, CH_{Ph}), 7.42 (m_c, 6 H, CH_{Ph}), 7.60 (m_c, 4 H, CH_{Ph}), 7.88 (m_c, 4 H, CH_{Ph}).

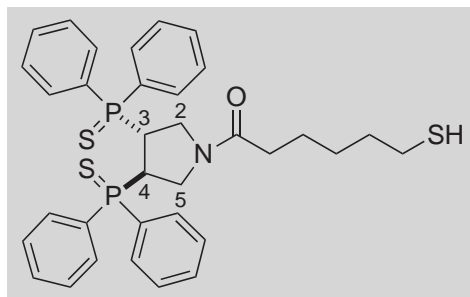
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 39.3 - 40.1$ (dd, CH(3 + 4)), 53.1 (CH₂(2 + 5)), 128.3 - 128.8 (m, CH_{Ph-meta}), 130.0 - 132.9 (m, C_{Ph-*ipso*}), 130.9 - 131.6 (m, CH_{Ph-ortho} und *para*).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 295 K): $\delta = 51.2$ (s).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3300m, 3048m, 2898m, 1479m, 1435s, 1311m, 1233w, 1158m, 1099s, 998m, 861s, 745s, 718s, 693s, 646s, 605m, 566m, 521s, 503s, 489s.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 504 ([M + H]⁺, 30), 286 (9), 217 (15), 185 (6), 77 (5), 68 (100), 39 (5).

EA für C₂₈H₂₇NP₂S₂ ber.: C 66.78%, H 5.40%, N 2.78%; gef.: C 66.72%, H 5.32%, N 2.75%.

(3'R,4'R)-1-[3',4'-Bis(diphenylphosphinothioyl)pyrrolidin-1'-yl]-6-mercaptohexan-1-on (107)**107**

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde 6-Mercaptohexansäure (**105**) (710 mg, 4.77 mmol) in abs. DCM (100 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit EDC (910 mg, 4.77 mmol) und HOBT (640 mg, 4.77 mmol) versetzt. Nach 5 min wurden zuerst (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino-thioyl)pyrrolidin (**106**) (2.00 g, 3.97 mmol) und schliesslich NEt₃ (1.83 mL, 13.1 mmol) zugegeben und die Mischung für 6 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde mit einer ges. NH₄Cl-Lösung (100 mL) und dest. H₂O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV eingengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (Diethylether) erhielt man Titelverbindung **107** (1.60 g, 64%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 107: C₃₄H₃₇NOP₂S₃ (633.81):

Smp.: 188 - 190 °C. [α]_D²⁰ = +35.9° (*c* = 1.00, CHCl₃). *R_f* = 0.58 (Diethylether).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 1.28 - 1.35 (m, 2 H, CH₂), 1.33 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H, SH), 1.46 - 1.59 (m, 4 H, CH₂), 1.86 - 1.99 (m, 2 H, CH₂CO₂), 2.49 (m_c, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂SH), 3.55 - 3.63 (m, 1 H, CH(3)), 3.75 - 3.93 (m, 3 H, CH₂(2) + CH(4)), 3.98 - 4.10 (m, 2 H, CH₂(5)), 7.22 - 7.27 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.36 - 7.54 (m, 8 H, CH_{Ph}), 7.61 - 7.66 (m, 2 H, CH_{Ph}), 7.71 - 7.76 (m, 2 H, CH_{Ph}), 7.79 - 7.88 (m, 4 H, CH_{Ph}).

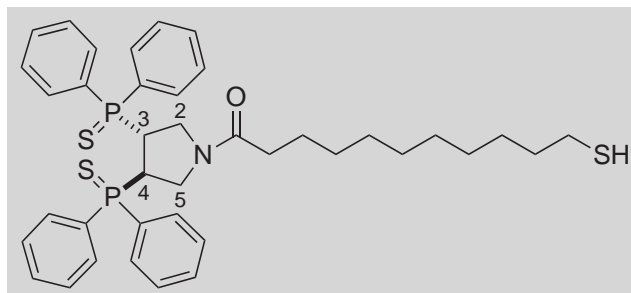
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 24.0 (CH₂), 24.6 (CH₂), 28.0 (CH₂), 33.8 (CH₂), 34.3 (CH₂), 38.3 (d, *J*_{C,P} = 54 Hz, CH(3)), 39.6 (d, *J*_{C,P} = 54 Hz, CH(4)), 47.8 (s, CH₂(5)), 48.1 (s, CH₂(2)), 128.8 - 129.1 (m, CH_{Ph-meta}), 129.4 - 131.0 (m, C_{Ph-*ipso*}), 131.4 - 132.1 (m, CH_{Ph-ortho} und *para*), 170.6 (CO).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 50.1 (d, *J* = 41 Hz), 50.4 (d, *J* = 41 Hz).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3051w, 2931m, 1640s, 1335w, 1310w, 1274w, 1232w, 1186w, 1158w, 1100s, 752m, 719s, 692s, 608m, 521m.

MS (FAB): *m/z* (rel int %) = 634 ([M + H]⁺, 15), 217 (19), 198 (12), 68 (100).

EA für C₃₄H₃₇NOP₂S₃ ber.: C 64.43%, H 5.88%, N 2.21%; gef.: C 64.36%, H 5.88%, N 2.20%.

(3'R,4'R)-1-[3',4'-Bis(diphenylphosphinothioyl)pyrrolidin-1'-yl]-11-mercapto-undecan-1-on (108)**108**

In einem getrockneten 250 mL Zweihalskolben wurde 11-Mercaptoundecansäure (1.00 g, 4.70 mmol) in abs. DCM (100 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit EDC (910 mg, 4.77 mmol) und HOBt (640 mg, 4.77 mmol) versetzt. Nach 5 min wurden NEt_3 (1.80 mL, 12.8 mmol) und (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphinothioyl)pyrrolidin (**106**) (2.00 g, 3.97 mmol) zugegeben und für 6 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde mit einer ges. NH_4Cl -Lösung (100 mL) und dest. H_2O (100 mL) extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am RV eingeeengt. Durch Flashchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Diethylether = 1:2) erhielt man Titelverbindung **108** (2.24 g, 80%) als farblosen Feststoff.

Analytische Daten von 108: $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{NOP}_2\text{S}_3$ (703.94):

Smp.: 62 - 64 °C. $[\alpha]_D^{20} = +26.3^\circ$ ($c = 0.83$, CHCl_3).

$R_f = 0.26$ (*n*-Pentan/Diethylether = 1:2).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 1.16 - 1.29$ (m, 10 H, CH_2), 1.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, SH), 1.31 - 1.39 (m, 2 H, CH_2), 1.48 (quin_b, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2), 1.59 (quin, $J = 7.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.93 (m_c, 2 H, COCH_2), 2.51 (m_c, $J = 7.1$ Hz, 7.6 Hz, 2 H, CH_2SH), 3.55 - 3.64 (m, 1 H, CH(3)), 3.74 - 3.83 (m, 2 H, CH_2 (2)), 3.84 - 3.93 (m, 1 H, CH(4)), 3.96 - 4.10 (m, 2 H, CH_2 (5)), 7.21 - 7.28 (m, 4 H, CH_{Ph}), 7.36 - 7.53 (m, 8 H, CH_{Ph}), 7.60 - 7.66 (m, 2 H, CH_{Ph}), 7.71 - 7.76 (m, 2 H, CH_{Ph}), 7.79 - 7.87 (m, 4 H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 24.9$ (CH_2), 25.0 (CH_2), 28.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 34.4 (CH_2), 34.7 (CH_2), 38.7 (d, $J_{\text{C,P}} = 54$ Hz, CH(3)), 39.9 (d, $J_{\text{C,P}} = 54$ Hz, CH(4)), 48.1 (s, CH_2 (5)), 48.4 (s, CH_2 (2)), 129.1 - 129.3 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-meta}}$), 129.6 - 131.3 (m, $\text{C}_{\text{Ph-ippo}}$), 131.7 - 132.4 (m, $\text{CH}_{\text{Ph-ortho und para}}$), 171.5 (CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 50.8$ (d, $J = 41$ Hz), 51.0 (d, $J = 41$ Hz).

8. EXPERIMENTELLER TEIL

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3053w, 2924s, 2851m, 1639s, 1436s, 1310w, 1272w, 1227w, 1184w, 1100s, 998w, 923w, 750m, 713s, 692s, 608m, 520m, 489m.

MS (FAB): m/z (rel int %) = 704 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 9), 504 (7), 268 (8), 217 (16), 136 (9), 68 (100), 57 (13), 41 (10).

EA für $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{NOP}_2\text{S}_3$ ber.: C 66.54%, H 6.73%, N 1.99%, O 2.27%; gef.: C 66.45%, H 6.62%, N 1.92%, O 2.35%.

8.13 Immobilisierungsversuche auf Goldpartikeln

Die Goldpartikel wurden von CHEMPUR bezogen und wiesen einen Durchmesser von 0.3 - 3 μm und eine Reinheit von 99.99% auf.

Alle Glaswaren zur Herstellung und Aufbewahrung der funktionalisierten Goldpartikel wurden vor Gebrauch mit Königswasser (65%ige HNO_3 /konz. $\text{HCl} = 1:3$), anschliessend mit einer Piranha-Lösung (konz. $\text{H}_2\text{SO}_4/30\% \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$) und zuletzt mit Millipore-deionisiertem Wasser gewaschen und 12 h bei 200 °C am HV getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel (Millipore-deionisiertes Wasser und über CaH_2 getrocknetes und frisch destilliertes Dichlormethan) wurden vor Gebrauch entgast. Alle Reaktionen wurden unter Argon ausgeführt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 80 Upm eingestellt.

Immobilisierung der Liganden 75 - 77 und 43 auf Goldpartikeln

Zunächst wurde die Partikeloberfläche mit einer Piranha-Lösung, anschliessend mit Millipore-deionisiertem Wasser und zuletzt mit abs. DCM gewaschen und 12 h bei 40 °C am HV getrocknet. Daraufhin wurden die Goldpartikel (0.50 g) in eine gasdichte 10 mL SGE-Spritze mit Luer-Lock Push-Button Ventil und integriertem Filter transferiert und für 24 h in einer Lösung der Liganden **43**, **75**, **76** oder **77** (0.05 mmol) in abs. DCM (4 mL) unter Argon bei RT gerührt. Die funktionalisierten Goldpartikel wurden in der Spritze unter Argon filtriert, mit DCM (8×5 mL) gewaschen und am HV getrocknet. Die so erhaltenen Goldpartikel wurden entweder für die Abspaltungsreaktion und anschliessende UV/Vis-Messung (Kap. 4.5) oder für die Komplexbildung mit Rhodium(I) und anschliessende Katalyse (Kap. 4.8) eingesetzt.

Pyrphos 40 als Abspaltungsreagenz

Die mit den Liganden **77** modifizierten Goldpartikel (2.00 g, ca. 6.8×10^{-3} mmol adsorbiertes Nitrophenol) wurden in einer gasdichten 10 mL SGE-Spritze mit Luer-Lock Push-Button Ventil und integriertem Filter mit Pyrphos (**40**) (30.0 mg, 6.8×10^{-2} mmol), gelöst in abs. DMF (8 mL) versetzt und für 12 h unter Argon gerührt. Die so erhaltenen Goldpartikel wurden in der Spritze unter Argon filtriert, mit DCM (8×5 mL) gewaschen, am HV getrocknet und für die Komplexierung mit Rhodium(I) und anschließende Katalyse (Kap. 4.8) eingesetzt.

Die filtrierte Lösung wurde eingeengt und für die Abspaltungsreaktion und anschließende UV/Vis-Messung (Kap. 4.7) eingesetzt.

Komplexierung des immobilisierten Liganden mit Rhodium(I)

In einem getrockneten 20 mL Schlenkgefäß wurde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.10 g, 0.20 mmol) und TIBAr_F (**46**) (0.43 g, 0.40 mmol) in abs. DCM (8 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Das ausgefallene TiCl_4 wurde abfiltriert und mit DCM (2 mL) gewaschen \Rightarrow *Lösung A*.

Die modifizierten Goldpartikel wurden in einer gasdichten 10 mL SGE-Spritze mit Luer-Lock Push-Button Ventil und integriertem Filter mit *Lösung A* versetzt und für 12 h unter Argon gerührt. Die so erhaltenen modifizierten Goldpartikel **78** oder **79** wurden in der Spritze unter Argon filtriert, mit DCM (8×5 mL) gewaschen, am HV getrocknet und für die Katalyse eingesetzt (Kap. 4.8).

8.14 Synthese der Goldkolloide

Die Gold-Nanopartikel wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift von MURRAY und seinen Mitarbeitern hergestellt.^[9]

Alle Glaswaren zur Herstellung und Aufbewahrung der Goldkolloide wurden vor Gebrauch mit Königswasser (65%ige HNO₃/konz. HCl = 1:3), anschliessend mit einer Piranha-Lösung (konz. H₂SO₄/30% H₂O₂ = 3:1) und zuletzt mit Millipore-deionisiertem Wasser gewaschen und 12 h bei 200 °C am HV getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel (Millipore-deionisiertes Wasser und über Na getrocknetes und frisch destilliertes Toluol) wurden vor Gebrauch entgast. Alle Reaktionen wurden unter Lichtausschluss und unter Argon ausgeführt. Die Rührgeschwindigkeit, welche einen Einfluss auf die Grösse der Kolloide ausübt, wurde auf 1200 Upm eingestellt.

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurde Gold(III)chlorid Hydrat (3.00 g, 7.42 mmol, Au: ≥49%) in Wasser (240 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Tetraoctylammoniumbromid (4.50 g, 8.23 mmol), gelöst in Toluol (165 mL), versetzt. Die gelbe wässrige Lösung wurde farblos und die organische Phase rot. Man liess die Lösung 15 min bei RT rühren und entfernte die wässrige Phase.

Die rote organische Phase wurde mit dem entsprechenden Thiol (1.48 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschliessend gab man innerhalb von 15 s das Reduktionsmittel NaBH₄ (3.10 g, 81.6 mmol), gelöst in Wasser (200 mL), zu und liess die Lösung für weitere 30 min rühren, wobei sich das Gemisch dunkelrot-violett färbte. Da die Reduktion stark exotherm ist und zusätzlich eine Gasentwicklung stattfindet, ist am Anfang der Zugabe des Reduktionsmittels Vorsicht geboten! Die Lösung liess man für weitere 12 h bei RT rühren.

Bei den Alkanthiolat-geschützten Goldkolloiden **88** - **92**, **95** und **96** wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am RV (Wasserbad < 30 °C) auf 20 mL eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde mit abs. EtOH (300 mL) verdünnt, für zehn Sekunden ins Ultraschallbad gehalten und für 48 h bei -60 °C stehen gelassen. Die ausgefällten Kolloide wurden mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon filtriert.

Bei den Alkanthiolat-geschützten Goldkolloiden **93** und **94** wurde das Zweiphasengemisch mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon filtriert, da die Goldkolloide weder in Toluol, noch in Wasser oder Dichlormethan löslich waren.

Anschliessend wurden die Goldkolloide **88** - **92** mit EtOH (500 mL) und Aceton (200 mL), die Goldkolloide **95** und **96** mit EtOH (500 mL) und die Goldkolloide **93** und **94** mit Diethylether (500 mL) gewaschen und der erhaltene Feststoff 1 h am HV getrocknet. Man erhielt die Goldkolloide (1.62 - 1.84 g) als schwarzen Feststoff.

Die Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide enthielten kein freies Thiol mehr (Fehlen des α -CH₂-Signales (bei ~2.5 ppm) im ¹H-NMR (Kap. 5.5.2) und der charakteristischen $\nu_{\text{asym}}(\text{SH})$ -Bande (bei ~2563 cm⁻¹) im IR (Kap. 5.5.3)).

Mittels der erhaltenen TEM- (Kap. 5.5.1) und Elementaranalysen-Ergebnissen (Kap. 5.5.4) konnte man unter Anwendung des LEFF-Modells die Zusammensetzung der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide berechnen.^[10]

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 88:

Au₉₀₉(C₃H₇S)₁₆₈ (191'593):

TEM: 3.09 ± 0.74 nm.

EA: C 3.53%, H 0.75%, S 2.83%, Au 94.2%.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 89:

Au₁₂₉₈(C₈H₁₇S)₂₁₁ (286'279):

TEM: 3.48 ± 0.61 nm.

EA: C 7.15%, H 1.31%, S 2.38%, Au 90.1%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 150 °C.

Druckbeständigkeit: bei 100 bar H₂ wurde über einen Zeitraum von 24 h kein Verlust an Octanthiolat festgestellt.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 90:

Au₁₂₅₄(C₁₂H₂₅S)₂₂₃ (291'802):

TEM: 3.44 ± 0.59 nm.

EA: C 11.39%, H 1.98%, S 2.22%, Au 76.8%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 175 °C.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 91:

Au₇₃₆(C₁₆H₃₃S)₁₃₃ (179'048):

TEM: 2.88 ± 0.63 nm.

EA: C 15.23%, H 2.52%, S 2.29%, Au 78.1%.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 92:

$\text{Au}_{385}(\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{S})_{68}$ (92'870):

TEM: 2.32 ± 0.46 nm.

EA: C 16.52%, H 2.35%, S 2.29%, Au 79.5%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 175 °C.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 93:

$\text{Au}_{541}(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NS})_{57}$ (118'190):

TEM: 2.60 ± 0.43 nm.

EA: C 7.39%, H 1.39%, N 0.71%, S 1.40%, Au 81.5%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 175 °C.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 94:

$\text{Au}_{1200}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OS})_{166}$ (270'187):

TEM: 3.39 ± 0.73 nm.

EA: C 8.26%, H 1.51%, O 0.83%, S 1.79%, Au 79.3%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 175 °C.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 95:

$\text{Au}_{442}(\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{S})_{80}$ (119'485):

TEM: 2.43 ± 0.56 nm.

EA: C 21.50%, H 3.00%, N 1.06%, S 2.04%, Au 69.10%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 150 °C.

Analytische Daten der Alkanthiolat-geschützten Goldkolloide 96:

$\text{Au}_{1586}(\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{S})_{328}$ (450'392):

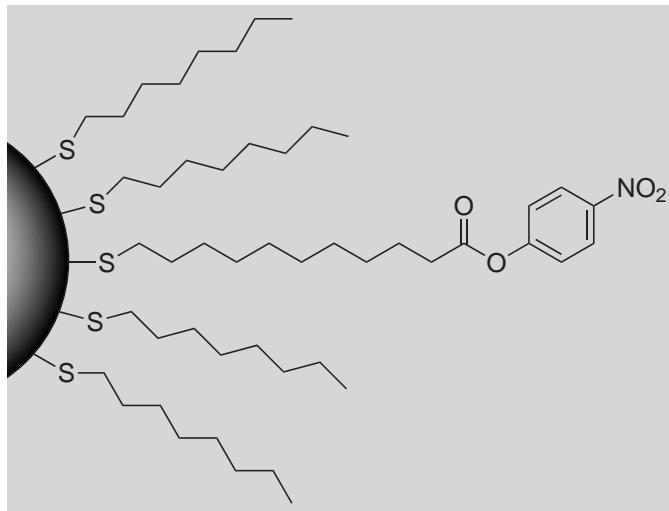
TEM: 3.72 ± 0.82 nm.

EA: C 21.15%, H 2.92%, N 1.01%, O 3.18%, S 2.14%, Au 63.5%.

Thermogravimetrie: kein Verlust von adsorbiertem Thiolat bis 175 °C.

8.15 Austauschreaktion auf Thiolat-geschützten Goldkolloiden

8.15.1 Austauschreaktion mit 11-Mercaptoundecansäure-4'-nitrophenylester (75) auf *n*-Octanthiolat-geschützten Goldkolloiden (89)



97

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurden Octanthiolat-geschützte Goldkolloide (89) (0.80 g; entspricht ~0.6 mmol adsorbiertem *n*-Octanthiol) in abs. DCM (400 mL) gelöst, mit 11-Mercaptoundecansäure-4'-nitrophenylester (75) (0.25 g, 0.60 mmol) versetzt und 24 h bei RT gerührt (80 Upm).

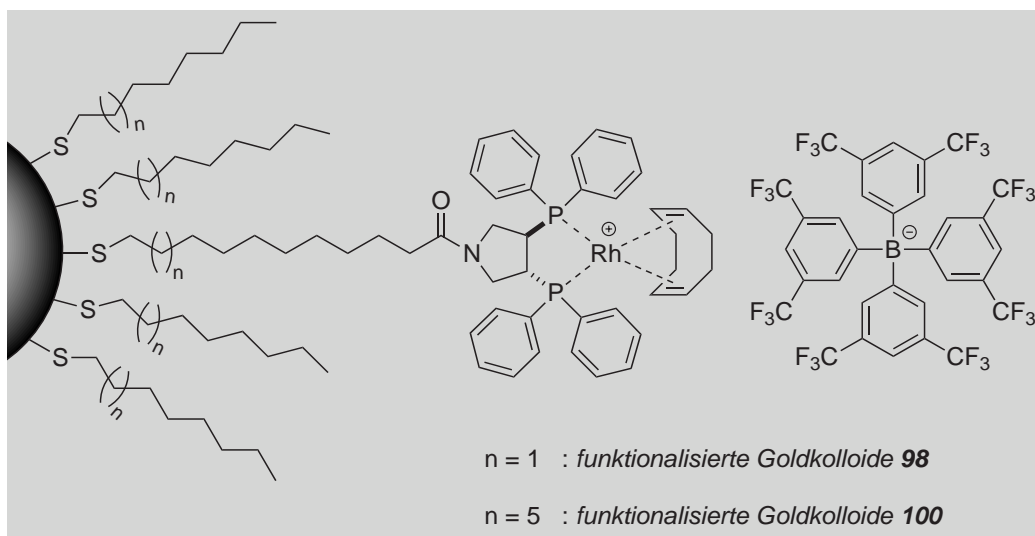
Das Lösungsmittel wurde am RV auf ~50 mL eingengt, die so erhaltene Lösung mit abs. Ethanol (200 mL) verdünnt, fünf Sekunden lang ins Ultraschallbad gehalten und mit Hilfe einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-30) filtriert. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch, bestehend aus abs. Ethanol und abs. Dichlormethan (4:1, 3 × 200 mL) gewaschen und der erhaltene Rückstand auf ca. 50 mL am RV eingengt.

Die so erhaltene Lösung wurde mit abs. Ethanol (200 mL) verdünnt, für fünf Sekunden ins Ultraschallbad gehalten und 48 h bei -60 °C stehen gelassen. Die ausgefallten Goldkolloide wurden mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon abfiltriert und mit einem Gemisch, bestehend aus abs. Ethanol und abs. Aceton (10:1, 500 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h am HV getrocknet. Man erhielt die funktionalisierten Goldkolloide 97 (0.62 g) als schwarzen Feststoff.

In der Abspaltungsreaktion (Kap. 5.6.2) wurden die mit Ligand 75 modifizierten Goldkolloide 97 (14 mg) in einem 1 M NaOH-Lösung/Dioxan-Gemisch (1:1, 100 mL) eingesetzt. Nach der Reaktion wurde die Lösung mit Hilfe einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-10) filtriert und die erhaltene gelbe Lösung mittels UV/Vis-Messung analysiert.

Ausserdem wurden die mit Ligand **75** modifizierten Goldkolloide **97** mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht und der Aromaten- und Aliphatenbereich integriert. Da nur der Ligand **75** Aromatenprotonen im $^1\text{H-Spektrum}$ aufweist, kann durch eine einfache Dreisatz-Berechnung das Verhältnis von *n*-Octanthiolat zu Ligand **75** auf der Kolloidoberfläche bestimmt werden. Bei den untersuchten Kolloiden **97** betrug dieses Verhältnis 4.4 zu 1.

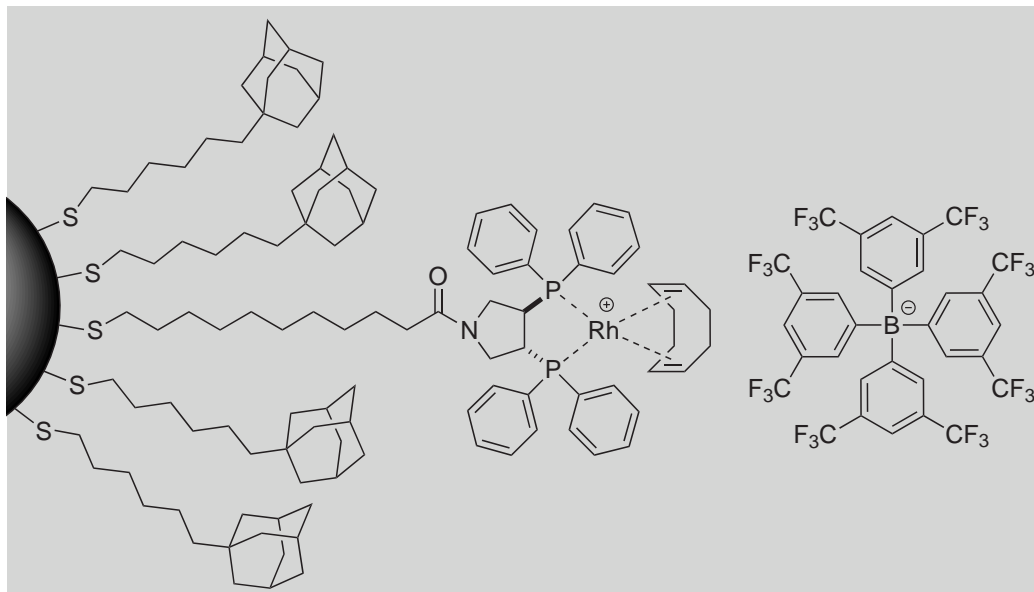
8.15.2 Darstellung des Rhodium- BAr_F -Komplex **49** und der *n*-Alkanthiolatgeschützten Goldkolloide **98** und **100**



98 und **100**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurden Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide **89** oder **90** (0.80 g; entspricht ~ 0.6 mmol adsorbiertem *n*-Alkanthiol) in abs. DCM (400 mL) gelöst, mit Rhodium(I)-Komplex **49** (1.00 g, 0.60 mmol) versetzt und 48 h bei RT gerührt (80 Upm). Das Lösungsmittel wurde am RV auf ca. 50 mL eingengt, die so erhaltene Lösung mit abs. Ethanol (200 mL) verdünnt, 5 s lang ins Ultraschallbad gehalten und mit einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-30) filtriert. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch, bestehend aus Ethanol und DCM (4:1, 3×200 mL) gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der erhaltene Rückstand wurde am RV auf ca. 20 mL eingengt. Die so erhaltene Lösung wurde mit abs. Hexan (200 mL) verdünnt, 5 s ins Ultraschallbad gehalten und 48 h bei -78 °C stehen gelassen. Die ausgefallenen Goldkolloide wurden mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon filtriert und mit abs. Hexan (500 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h am HV getrocknet. Man erhielt die Goldkolloide **98** oder **100** (0.68 - 0.74 g) als schwarzen Feststoff.

8.15.3 Darstellung des Rhodium-BAr_F-Komplex **49** und der 6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-thiolat-geschützten Goldkolloide **99**

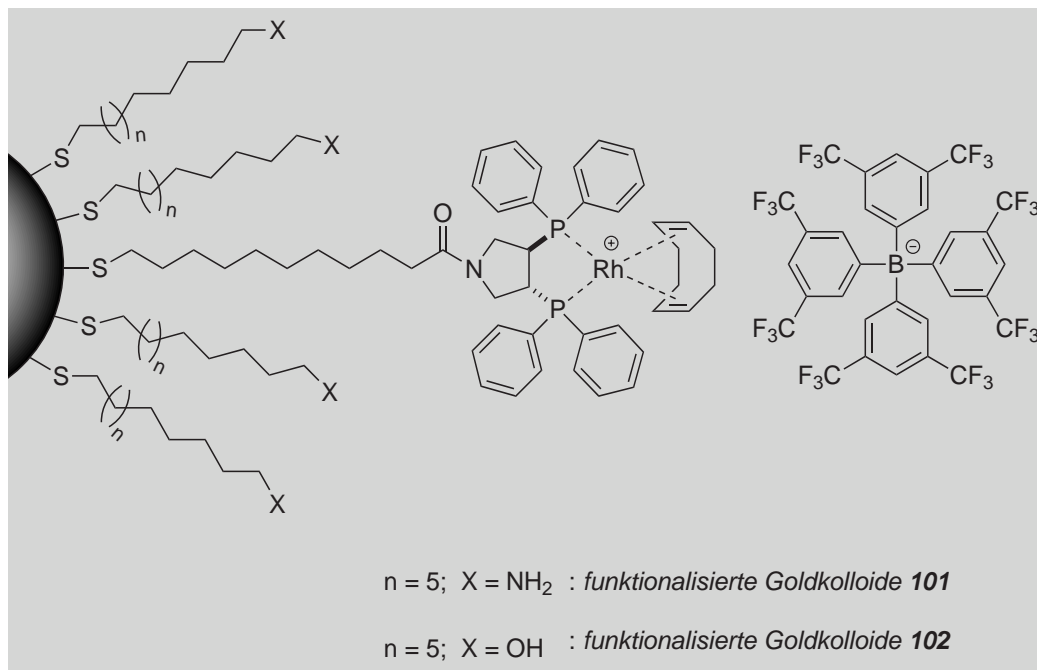


99

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurden 6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-thiolat (**85**)-geschützte Goldkolloide (**92**) (0.80 g; entspricht ca. 0.59 mmol adsorbiertem 6-Adamantan-1'-yl-hexan-1-thiol (**85**)) in abs. Dichlormethan (400 mL) gelöst, mit Rh(I)-Komplex **49** (1.00 g, 0.60 mmol) versetzt und 48 h bei RT gerührt (80 Upm). Das Lösungsmittel wurde am RV auf ca. 50 mL eingengt, die so erhaltene Lösung mit abs. Ethanol (200 mL) verdünnt, während fünf Sekunden ins Ultraschallbad gehalten und mit Hilfe einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-30) filtriert. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch, bestehend aus Ethanol und DCM (4:1, 3 × 200 mL) gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der erhaltene Rückstand wurde am RV auf ca. 20 mL eingengt.

Die so erhaltene Lösung wurde mit abs. Hexan (200 mL) verdünnt, 5 s lang ins Ultraschallbad gehalten und für 48 h bei -78 °C stehen gelassen. Die ausgefallenen Goldkolloide wurden mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon abfiltriert und mit abs. Hexan (500 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h am HV getrocknet. Man erhielt die Goldkolloide **99** (0.54 g) als schwarzen Feststoff.

8.15.4 Darstellung des Rhodium-BAr_F-Komplex **49** und der Amino- oder Hydroxythiolat-geschützten Goldkolloide **101** und **102**

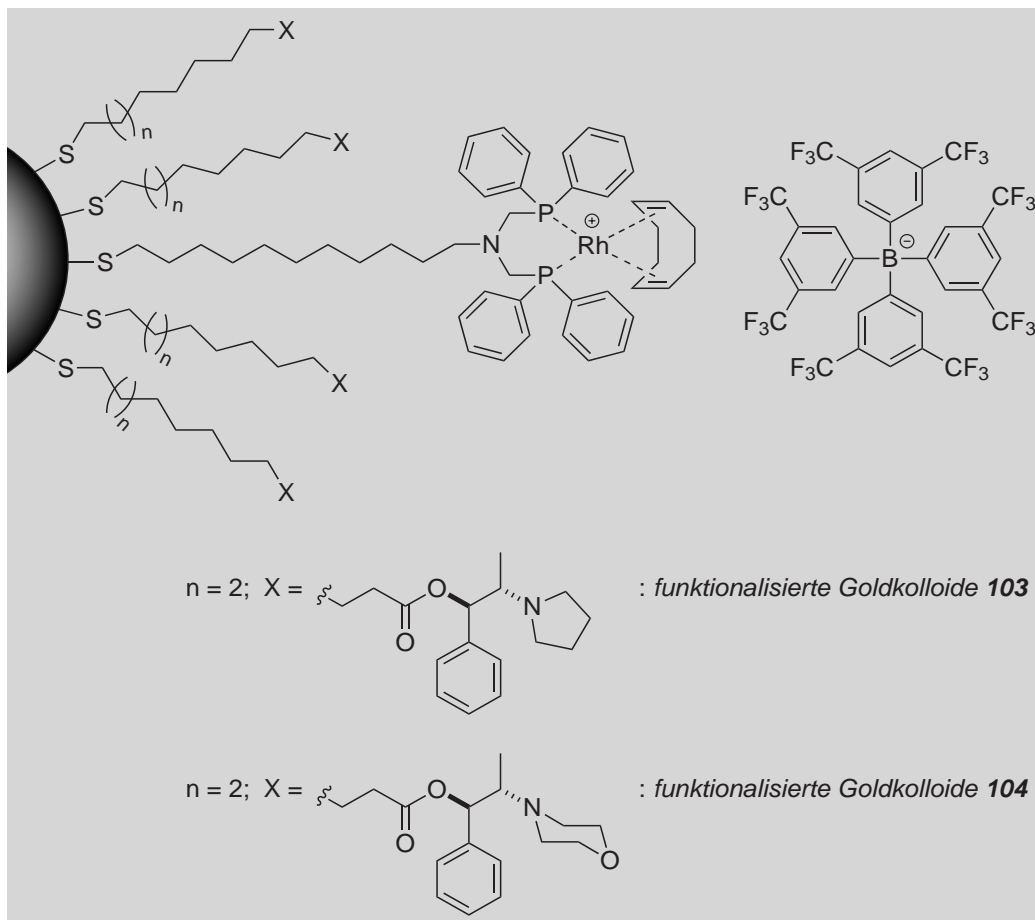


101 und **102**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurden Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide **93** oder **94** (0.80 g; entspricht ~0.6 mmol adsorbiertem Thiol) in abs. DCM (400 mL) gelöst, mit Rhodium(I)-Komplex **49** (1.00 g, 0.60 mmol) versetzt und 24 h bei RT gerührt (80 Upm). Das Lösungsmittel wurde am RV auf ca. 50 mL eingengt, die so erhaltene Lösung mit abs. Ethanol (200 mL) verdünnt, 5 s lang ins Ultraschallbad gehalten und mit einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-30) filtriert. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch, bestehend aus Ethanol und DCM (4:1, 3 × 200 mL) gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der erhaltene Rückstand wurde am RV auf ca. 20 mL eingengt.

Die so erhaltene Lösung wurde mit abs. Hexan (200 mL) verdünnt, 5 s ins Ultraschallbad gehalten und 48 h bei -78 °C stehen gelassen. Die ausgefällten Goldkolloide wurden mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon filtriert und mit abs. Hexan (500 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h am HV getrocknet. Man erhielt die Goldkolloide **101** oder **102** (0.42 - 0.62 g) als schwarzen Feststoff.

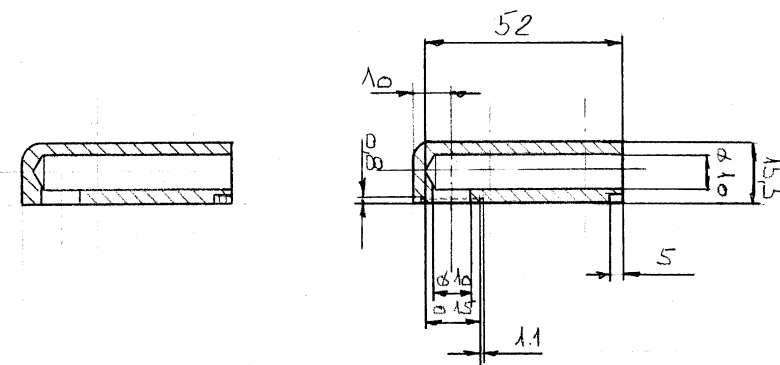
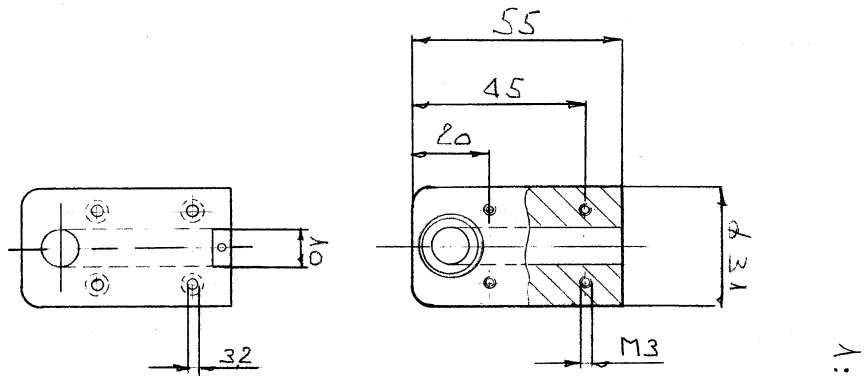
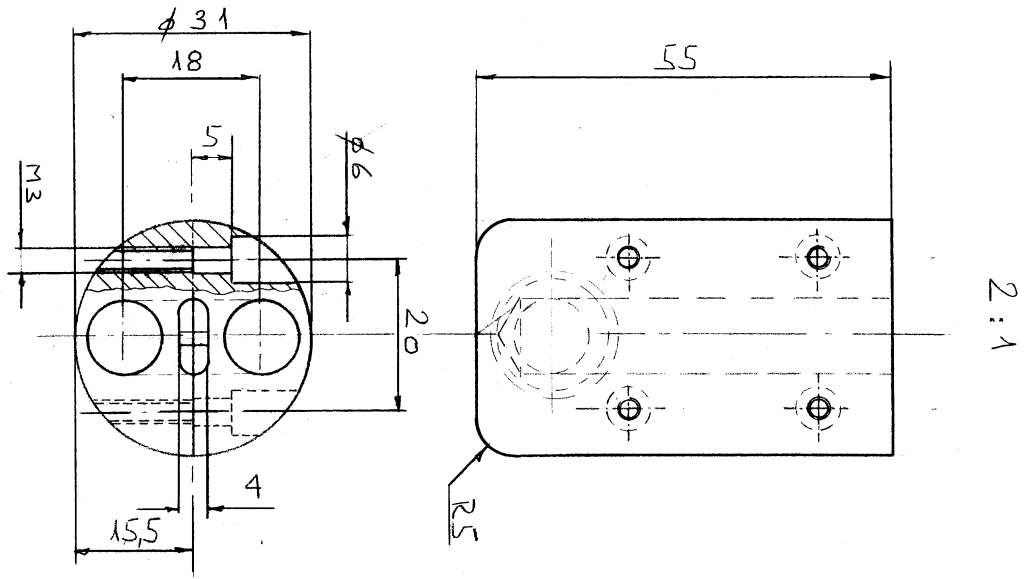
8.15.5 Darstellung des achiralen Rhodium-BAr_F-Komplex **74** und der chiralen Thiolat-geschützten Goldkolloide **103** und **104**



103 und **104**

In einem getrockneten 500 mL Zweihalskolben wurden chirale Alkanthiolat-geschützte Goldkolloide **95** oder **96** (0.80 g; entspricht ~0.6 mmol adsorbiertem Thiol) in abs. DCM (400 mL) gelöst, mit Rhodium(I)-Komplex **74** (1.00 g, 0.60 mmol) versetzt und 24 h bei RT gerührt (80 Upm). Das Lösungsmittel wurde am RV auf ca. 50 mL eingengt, die so erhaltene Lösung mit abs. Ethanol (200 mL) verdünnt, 5 s lang ins Ultraschallbad gehalten und mit einer lösungsmittelbeständigen Rührzelle und der dazugehörigen Ultrafiltrations-Membranscheibe (YM-30) filtriert. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch, bestehend aus Ethanol und DCM (4:1, 3 × 200 mL) gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der erhaltene Rückstand wurde am RV auf ca. 20 mL eingengt. Die so erhaltene Lösung wurde mit abs. Hexan (200 mL) verdünnt, 5 s ins Ultraschallbad gehalten und 48 h bei -78 °C stehen gelassen. Die ausgefällten Goldkolloide wurden mit einer P4-Fritte ohne Unterdruck unter Argon filtriert und mit abs. Hexan (500 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h am HV getrocknet. Man erhielt die Goldkolloide **103** oder **104** (0.54 - 0.68 g) als schwarzen Feststoff.

8.16 Skizze des Hydriereinsatzes



HYDRIEREINSATZ ZU 50ml REAKTOR-AUTOKLAV
 MAT: 1.4435
 O-RING: $\phi 15 \times 1$ A.P. O2M 017a-10
 10.4.2003 AKO

Der Hydriereinsatz für den Reaktor-Autoklaven (Kap. 5.5.6) wurde von ANDRES KOLLER an der Universität Basel angefertigt.

8.17 Literatur

- [1] D. H. R. Barton, C. Chen, G. M. Wall, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6127.
- [2] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545.
- [3] D. L. Reger, T. D. Wright, C. A. Little, J. J. S. Lamba, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3810.
- [4] M. Brookhart, B. Grant, A. F. V. Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [5] R. P. Hughes, D. C. Lindner, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1726.
- [6] U. Nagel, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 425.
- [7] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.
- [8] J. Fawcett, P. A. T. Hoye, R. D. W. Kemmitt, D. J. Law, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2563.
- [9] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
- [10] D. V. Leff, C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036.

- Curriculum Vitae -

Persönliche Daten

Name Thomas Belser
Anschrift Grossguschelmuth 15, CH - 1792 Guschelmuth
Geburtsdatum 27.01.1975
Geburtsort Fribourg
Heimatort Kienberg (SO)
Zivilstand ledig

Schulbildung

1980 bis 1990 Grundschule in Guschelmuth, Cordast und Gurmels
09.1990 bis 06.1994 Gymnasium Heilig Kreuz, Fribourg
Matura C (Naturwissenschaften)

Studium

10.1994 bis 09.1998 Zweisprachiges Chemiestudium an der Universität Fribourg
10.1998 bis 12.1999 Diplomarbeit, betreut von Prof. Dr. Philippe Renaud:
"Herstellung eines chiralen Hilfsreagens und dessen Anwendung in enantioselektiven radikalischen Cyclisierungsreaktionen"
Diplomarbeit, betreut von Prof. Dr. Alex von Zelewsky:
"Prädeterminierte Chiralität – Substitutionsreaktionen an Rutheniumkomplexen"
03.2000 bis 07.2004 Doktorarbeit an der Universität Basel unter der Anleitung von Prof. Dr. Andreas Pfaltz:
"Verankerung von Rhodium-Hydrierkatalysatoren an Alkylthiolat-beschichtete Goldkolloide"

Weitere Tätigkeiten

04.2000 bis 03.2003 Praktikumsassistent in anorganischer und organischer Chemie

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertationsarbeit "Verankerung von Rhodium-Hydrierkatalysatoren an Alkylthiolat-beschichtete Goldkolloide" nur mit der darin angegebenen Hilfe verfasst und bei keiner anderen Universität und keiner anderen Fakultät der Universität Basel eingereicht habe.

Basel, den 22.06.2004

A handwritten signature in black ink, reading "T. Belser", followed by a long horizontal line extending to the right.

Thomas Belser

Ich danke dem Dissertationenfonds der Universität Basel für einen Druckkostenbeitrag zum Druck dieser Arbeit.

