

INAUGURAL — DISSERTATION

Zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg

vorgelegt von
M.Sc. Malte Jesper
aus Freiburg

August 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Oktober 2015

**Elektronische und physikalische
Grenzflächenkontrolle in organisch–
elektronischen n–Kanal Transistoren durch
selbstorganisierende Monolagen**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz
Prof. Dr. Rasmus Schröder

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 2012 bis Juli 2015 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz am Organisch–Chemischen Institut der Ruprecht–Karls–Universität Heidelberg und in Kooperation mit Mitarbeitern der InnovationLab GmbH Heidelberg.

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Office Professional Plus 2010 und OriginLab Corporation OriginPro 9.0 erstellt. Sämtliche Formeln und Schemata wurden mit CambridgeSoft Chemdraw Ultra 14.0 erstellt. Kristallstrukturdaten wurden mit CCDC Mercury 3.1 Development ausgewertet und visualisiert. NMR–Spektren wurden mit TopSpin 3.2 ausgewertet und visualisiert.

Bedingt durch die negative Definition der Austrittsarbeit bezeichnen positive Werte bei Angaben zur Änderung der Austrittsarbeit eine Verringerung des Betrags der Austrittsarbeit, negative Werte eine Erhöhung desselben.

Ever tried. Ever failed. No matter.
Try again. Fail again. Fail better

Samuel Beckett

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Jesper, M., Alt, M., Schinke, J., Hillebrandt, S., Angelova, I., Glaser, T., Pucci, A., Lemmer, U., Kowalsky, W., Lovrincic, R., Golling, F., Hamburger, M., Bunz, U. Dipolar SAMs Reduce Charge Carrier Injection Barriers in n-Channel Organic Field Effect Transistors. *accepted* (Langmuir **2015**)

Alt, M., Jesper, M., Schinke, J., Hillebrandt, S., Angelova, I., Glaser, T., Pucci, A., Lemmer, U., Kowalsky, W., Lovrincic, R., Golling, F., Hamburger, M., Bunz, U. Stable low work-function metal electrodes using novel disulfide anchor self-assembled monolayers. *in preparation*

Jesper, M. Modulation of Electrode Workfunctions by Self-Assembled-Monolayers; *Oral Presentation, MRS Spring Meeting San Francisco, 21.04.2014*

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Patentanmeldungen:

Jesper, M., Alt, M., Schinke, J., Hamburger, M. Cyclic Amine Surface Modifier and Organic Electronic Devices comprising such Cyclic Amine Surface Modifier. **PCT/EP2015/000338** patent pending

Jesper, M., Alt, M., Schinke, J., Hamburger, M. Methoxyaryl Surface Modifier and Organic Electronic Devices comprising such Methoxyaryl Surface Modifier. **PCT/EP2015/000339** patent pending

Weitere Publikationen an denen während dieser Arbeit mitgewirkt wurde:

Ullrich, F., Stolz, S., Mechau, N., Hernandez-Sosa, G., Jesper, M., Hamburger, M., Mankel, E. Investigation of Stearates as Solution-Processable Electron Injection Layers in Organic Light-Emitting Diodes; *Poster Presentation DPG-Tagung Berlin, 15.03.2015*

Lindner, B. D., Zhang, Y., Höfle, S., Berger, N., Teusch, C., Jesper, M., Hardcastle, K. I., Qian, X., Lemmer, U., Colsmann, A., Bunz, U. H. F., Hamburger, M. N-Fused quinoxalines and benzoquinoxalines as attractive emitters for organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 5718.

Abkürzungsverzeichnis

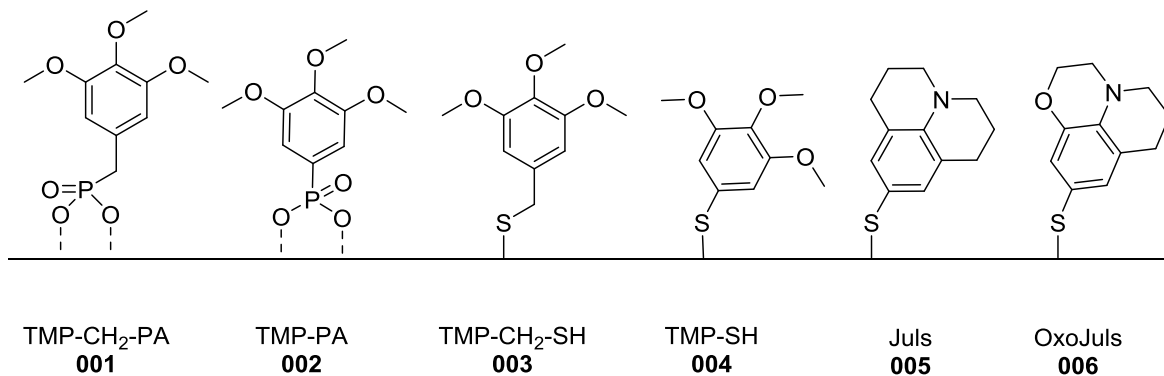
a.u.	arbitrary units (willkürliche Einheiten)
APCI	Atmospheric pressure chemical ionisation
ATR	Attenuated total reflection
calc.	calculated
cp.	compare
DART	Direct Analysis in Real Time
Db	Debye (elektrisches Dipolmoment; entspricht $3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
DCM	Dichlormethan
delta	chemische Verschiebung
DFT	Density functional theory
DLATGS	deuterated L-alanine doped triglycene sulphate (IR-detector type)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTT	Dithiothreitol
EA	Elektronenaffinität
EE	Ethylacetat (Essigester)
EI	Electron ionisation
evtl.	eventuell
exp.	experimental
ff.	folgende
FT	Fourier transformation
GC-MS	Gas chromatography mass spectroscopy
GC-MS	Gaschromatographie Massenspektrometrie
GGA	Generalized gradient approximation
GPS	Global positioning system
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HOPG	Highly ordered pyrolytic graphene
HR-EI	High resolution electron ionisation
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons
Hz	Hertz
IP	Ionisationspotential
IR	Infra-red
IRRAS	Infra-red reflection absorption spectroscopy
ITO	Indium-Zinn-Oxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	NMR-Kopplungskonstante
LDA	Mass spectroscopy Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m.p.	melting point
MCT	Mercury cadmium telluride (IR-detector type)

MOSFET	<i>metal–oxide–semiconductor field–effect transistor</i>
MS	<i>Mass spectroscopy (Massenspektrometrie)</i>
NaHMDS	<i>Natriumhexamethyldisilazid</i>
NFSI	<i>N–Fluorbenzolsulfonimid</i>
NMP	<i>N–Methylpyrrolidon</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
OFET	<i>Organic field effect transistor</i>
OLED	<i>Organic light emitting diode (organische lichtemittierende Diode)</i>
OTf	<i>Trifluormethansulfon–</i>
OWRK	<i>Owens–Wendt–Rabel–Kaelble</i>
P3HT	<i>poly–3–hexylthiophen</i>
PAW	<i>Projector augmented wave, Perdew–Burke–Emzerhof</i>
PBE	<i>Perdew–Burke–Emzerhof</i>
PDI	<i>Perylen diimid</i>
PE	<i>Petrolether</i>
PEI	<i>Polyethylenimid</i>
PEIE	<i>ethoxyliertes Polyethylenimin</i>
PES	<i>Photo emission spectroscopy</i>
ppm	<i>parts per million</i>
RT/r.t.	<i>Raumtemperatur/room temperature</i>
SAM	<i>Self Assembled Monolayer (Selbst–assozierte Monolage)</i>
SE	<i>Secondary electron cutoff</i>
tgbc/bctg	<i>topg gate / bottom contact (Transistorgeometrie)</i>
THF	<i>Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran</i>
TIPS	<i>Triisopropyl</i>
TLC	<i>Thin layer chromatography (Dünnschichtchromatographie)</i>
TLM	<i>transfer line method</i>
TMS	<i>Trimethylsilyl</i>
UHV	<i>Ultra high vacuum</i>
UPLC-MS	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry</i>
UPS	<i>Ultraviolet photo emission spectroscopy</i>
UV	<i>Ultraviolett</i>
VASP	<i>Vienna ab initio simulation package</i>
vdW	<i>van der Waals</i>
vgl.	<i>vergleiche</i>
WF	<i>Work function (Austrittsarbeit)</i>
XPS	<i>X–ray photo emission spectroscopy</i>
μ	<i>Mobilität</i>

Kurzzusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung kleiner, aromatischer, dipolarer, zu SAM-Bildung fähiger Moleküle zur Modifizierung von Austrittsarbeiten von Elektroden-Material bei gleichzeitiger Kontrolle der Benetzungseigenschaften der Oberfläche.

Um dies zu erreichen, wurden verschiedene Trimethoxybenzol- (**001** – **004**) und Julolidin-Derivate (**005**, **006**) synthetisiert und charakterisiert.



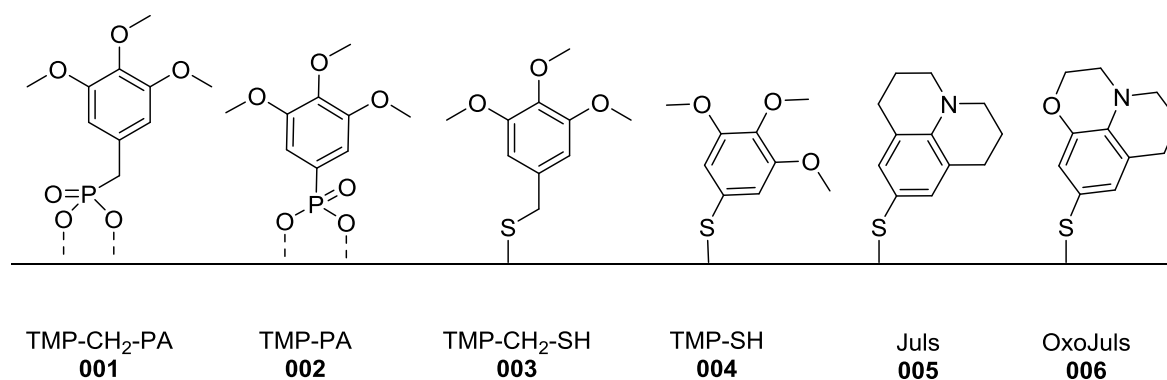
Die oben gezeigten Moleküle konnten in ausreichender Menge und Reinheit erhalten werden um eine Charakterisierung durchzuführen. Für die Phosphonsäuren (**001**, **002**) konnte auf ITO eine Änderung der Austrittsarbeit von 600 meV ermittelt werden, eine Verwendung in elektronischen Bauteilen war aber nicht erfolgreich. Die Thio-Derivate **003** – **006** zeigten Änderungen der Austrittsarbeit (auf Gold) von 600 meV (**004**) bis 1,3 eV (**005**) und wiesen signifikante Einflüsse auf die Benetzungseigenschaften der Oberfläche auf. Alle vier Thio-Derivate (**003** – **006**) konnten erfolgreich in n-Kanal-Dünnschichttransistoren eingesetzt werden um den Kontaktwiderstand zu den Gold-Elektroden um drei (**003** und **004**) bis fünf (**005** und **006**) Größenordnungen zu senken. Für **005** konnte darüber hinaus eine sehr gute Langzeitstabilität nachgewiesen werden, sowohl als Reinmaterial als auch für mit **005** modifizierte Transistoren.

Zusätzlich konnten erste Syntheseschritte zur gleichzeitigen energetischen sowie morphologischen Kontrolle der Grenzfläche realisiert werden.

Short summary

The work at hand focuses on the synthesis and characterization of small, aromatic, dipolar, molecules capable to form SAMs for the modification of electrode work functions and simultaneously controlling the wetting behavior of the surface.

In order to achieve this, different trimethoxybenzene– (**001** – **004**) and julolidine– derivatives (**005**, **006**) were synthesized and characterized.



The molecules shown above could be isolated in sufficient amount and purity to conduct a characterization. For the phosphonic acids (**001** and **002**) work function shifts of 600 meV on ITO could be observed, but an implementation of these phosphonic acids in working electronic devices could not be accomplished. The thio-derivatives **003** – **006** showed work function shifts (on gold) of 600 meV (**004**) to 1.3 eV (**005**) and showed significant impact on the wetting behavior of the surface. All four thio-derivatives (**003** – **006**) could successfully be implemented in n–channel thin film transistors to decrease the contact resistance of the gold electrodes by three (**003** and **004**) to five (**005** and **006**) orders of magnitude. Beyond that, superb long time stability could be proven for **005**, for both, pure bulk material and transistors modified with **005**.

Additionally, first synthetic steps for simultaneous control of energetic and morphological control of the interface could be carried out.

Inhalt

1	Einleitung / Motivation	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Organische Feldeffekttransistoren	5
2.2	Instrumente und Methodik	9
2.2.1	Benetzbarkeit von Oberflächen (Wetting Envelope)	9
2.2.2	Infrarot-Spektroskopie an SAMs	11
2.2.3	Photoemissionsspektroskopie	12
2.3	Selbstassoziierende Monolagen (SAMs)	15
2.3.1	Energetische Betrachtung von SAMs	18
2.3.2	Reale Systeme	23
2.4	Eigene Arbeiten	26
3	Zielsetzung	29
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Synthese	33
4.1.1	Trimethoxybenzol-Derivate	33
	Retrosynthetische Überlegungen	33
	(3,4,5-Trimethoxyphenyl)phosphonsäure (TMP-PA, 002)	35
	(3,4,5-Trimethoxybenzyl)phosphonsäure (TMP-CH ₂ -PA, 001)	40
	3,4,5-Trimethoxyphenylmethanthiol (TMP-CH ₂ -SH, 003)	41
	[Difluoro(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl]phosphonsäure (TMP-CF ₂ -PA, 039)	43
	Difluoro(3,4,5-trimethoxyphenyl)methanthiol (TMP-CF ₂ -SH, 042)	46
4.1.2	Julolidin-Derivate	47
	Retrosynthetische Überlegungen	47
	Julolidin-phosphonsäure (Juls-PA, 068)	53
	Julolidin-benzylphosphonsäure (Juls-CH ₂ -PA)	54
	Julolidin-Vinylphosphonsäure (Juls-Vin-PA, 075)	57

Monooxojulolidindisulfid (Oxojuls, 006)	58
Dioxojulolidindisulfid (Dioxojuls, 097)	59
Dioxodifluorjulolidindisulfid (Dioxodifluorjuls, 133)	65
Julolidinlinker	74
4.3 Messungen	78
4.3.1 Phosphonsäuren	79
4.3.2 Thiole und Disulfide	81
Rechnungen	81
PES–Untersuchungen	83
Oberflächeneigenschaften	88
Dünnschichttransistoren	91
5 Zusammenfassung und Ausblick	97
Trimethoxybenzol–Derivate	98
Julolidin–Derivate	100
Messungen	103
Ausblick	106
6 Experimental	109
6.1 General conditions	109
6.2 SAM preparation and characterization	112
6.3 Synthesis	115
7 References	141
8 Anhang	156
8.1 NMR–Spektren ausgewählter Verbindungen	156
8.2 Daten der Kristallstrukturanalysen	174
8.3 Danksagung	203

1 Einleitung / Motivation

In der heutigen Welt spielt die Technik eine immer größere Rolle. Während vor einigen Jahrzehnten Heimcomputer noch Einzelstücke darstellten, bekommt man heute etwa GPS-Tracker für Haustiere,¹ einen Handschuh zum Telefonieren² oder eine in ein Sofakissen integrierte Fernbedienung.³ Aber nicht nur im persönlichen und Gadget-Bereich nimmt die Technisierung immer weiter ihren Lauf. Nicht zuletzt im Zuge der Energiewende werden beispielsweise Solaranlagen für den privaten Gebrauch immer populärer.⁴ Für diese Schwemme an technischen Geräten werden naturgemäß immer mehr elektronische Schaltkreise und Bauteile benötigt. Die herkömmlichen, auf anorganischen Halbleitern aufgebauten Bauteile benötigen dabei aufwendige und kosten- sowie energieintensive Herstellungsprozesse für ihre Halbleitermaterialien. Eine Alternative dazu bietet sich in dem relativ jungen Feld der organischen Elektronik. Im Vergleich zur „herkömmlichen“ Herangehensweise bietet diese die Möglichkeiten für eine kostengünstige und einfache Produktion. So ist ein großer Teil der Forschung darauf bedacht, organisch-elektronische Bauteile durch Druckprozesse – vorzugsweise über Rollendruckverfahren – zu realisieren.⁵ Tatsächlich steigt die Anzahl an Produkten mit organisch-elektronischen Bauteilen ständig an. An der Spitze dieser Entwicklung stehen dabei die Organischen Licht Emittierenden Dioden (OLEDs). So sind bereits Smartphones und Fernseher mit OLED-Displays und – durch die organische Bauweise ermöglichte – einzigartiger Geometrie im freien Markt zu finden (vgl. Abbildung 1.1).⁶



Abbildung 1.1: Links: Smartphone mit flexiblen OLED-Display. (Quelle:LG). Rechts: Rollendruckprozess elektronischer Bauteile (Quelle: OE-A).⁷

Neben den bereits marktreifen OLED-Systemen sind organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs) ein großes Forschungsgebiet. Druckbare OFETs würden eine effizientere und kostengünstigere Produktion elektrischer Schaltungen und damit elektrischer Bauteile ermöglichen. Der Grundstock eines jeden OFETs ist dessen Halbleiter. Nachdem 1977 Heeger, McDiarmid und Shirakawa die Entdeckung eines leitenden (dotierten) Polymers gelang (Nobelpreis in Chemie 2000),^{8,9} wurde die Entwicklung organischer Halbleiter ständig vorangetrieben. Inzwischen existiert eine Vielzahl verschiedener organischer p- als auch n-Kanal-Halbleiter (Loch-/Elektronenleiter). Abbildung 1.2 bietet eine Auswahl mit dazugehörigen Mobilitäten.¹⁰ Bereits bei dieser Auswahl fallen die große Bandbreite an Werten für die erhaltenen

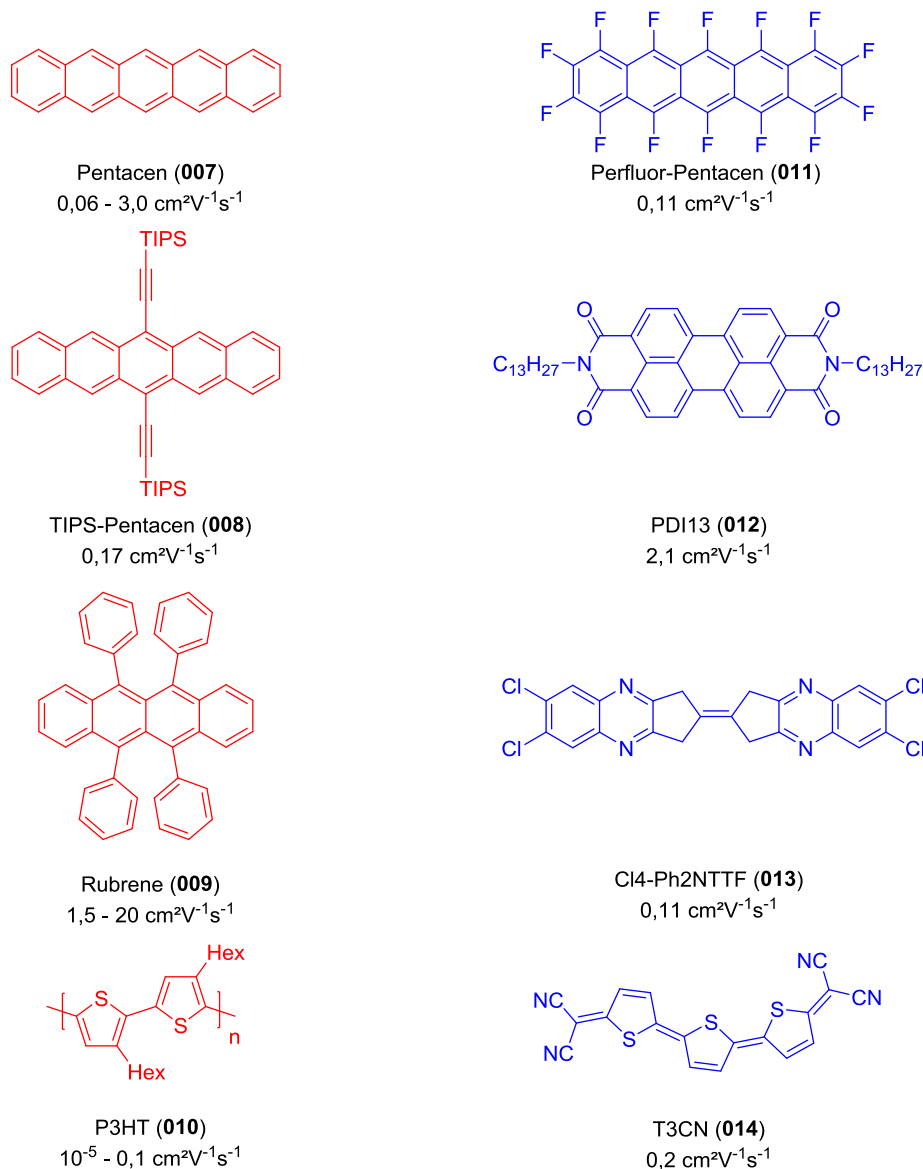


Abbildung 1.2: Auswahl bekannter p- (rot, links) und n- (blau, rechts) Kanal-Halbleiter mit den dazugehörigen berichteten Mobilitäten nach Ref.¹⁰

Mobilitäten auf. Das liegt daran, dass die Leistung eines Transistors nicht alleine von dem verwendeten Halbleiter abhängt. Dieser bietet vielmehr eine intrinsische, maximal erreichbare Leitfähigkeit, während die tatsächlich erreichte Leitfähigkeit von verschiedenen Faktoren des Bauteils abhängt, wie zum Beispiel der Morphologie des Halbleiters im Kanal oder auch der Wahl des verwendeten Isolatormaterials. Eine nicht unerhebliche Rolle kommt dabei den Grenzflächen innerhalb des Bauteils zu.¹¹ Jede Grenzfläche (z.B. Kontaktfläche zwischen Metallelektroden und organischem Halbleiter oder aneinander grenzende Domänen unterschiedlicher Morphologien innerhalb eines Halbleiters) stellt ein Hindernis für den effektiven Transport der Ladungsträger dar. Diese Grenzflächen müssen kontrolliert werden, um möglichst geringe Barrieren und damit effektive Bauteile zu erhalten.

Die energetische Abstimmung der verwendeten Materialien ist insbesondere bei n-Kanal-Materialien von zentraler Bedeutung.¹² Die leitenden Energieniveaus bekannter n-Kanal-Materialien liegen im Allgemeinen zwischen $-3,5$ eV und $-4,5$ eV.¹³⁻¹⁶ Um einen energetisch günstigen Kontakt zu den Elektroden herzustellen, benötigt man Materialien mit einer ähnlich hohen Austrittsarbeit. Metalle mit passender Energie wie zum Beispiel Calcium mit $-2,86$ eV¹⁷ oder Aluminium mit $-4,24$ eV¹⁷ weisen jedoch eine eher geringe chemische Stabilität auf (z.B. Oxidation, Komplexbildung mit dem Halbleiter).^{15,18,19} Edelmetalle hingegen, welche eine ausreichend hohe Stabilität aufweisen, um langzeitstabile Bauteile zu ermöglichen, besitzen eine weit höhere Austrittsarbeit, was wiederum eine hohe energetische Injektionsbarriere im Bauteil implementiert und dadurch dessen Effizienz deutlich senkt. Eine Lösung dieses Dilemmas besteht in der Modifizierung der Austrittsarbeit edler Metalle (z.B. Gold, Silber), um den Anforderungen der n-Kanal-Halbleiter zu genügen und gleichzeitig die Stabilität der Edelmetalle zu erhalten. Diesem Zweck soll auch die hier vorliegende Arbeit dienen.

2 Kenntnisstand

2.1 Organische Feldeffekttransistoren

Im Prinzip unterscheiden sich organische Feldeffekttransistoren nicht von herkömmlichen Transistoren. Sie bestehen ebenso aus Source-, Drain und Gate-Elektroden, einem halbleitenden Material sowie einem Isolatormaterial. Die verschiedenen Komponenten können zueinander unterschiedliche Geometrien einnehmen (Abbildung 2.1).

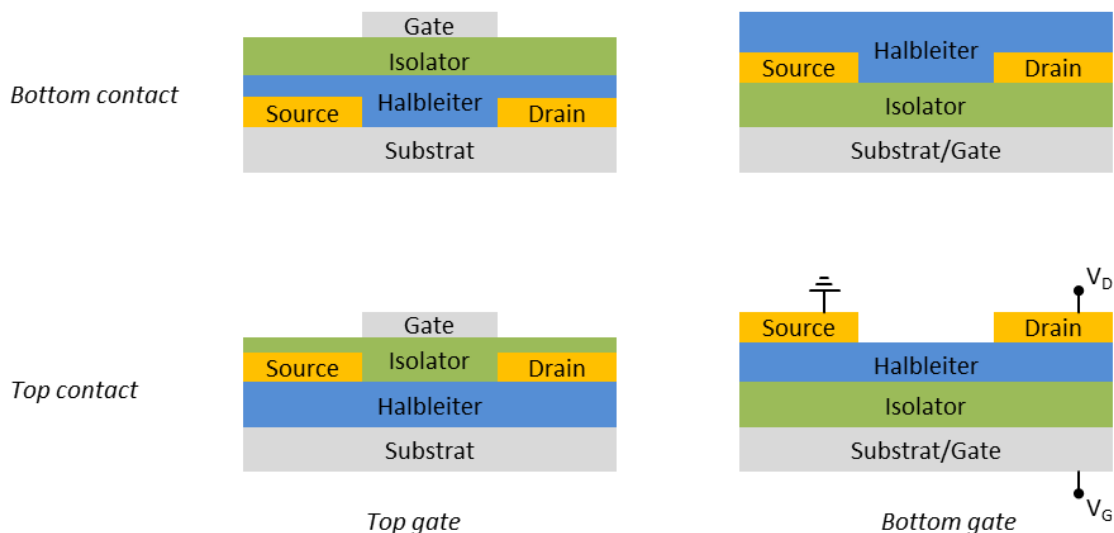


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Transistorarchitekturen. Zusätzlich ist das übliche Anschlussschema eines Transistors gezeigt (Source–Drain–Spannung (V_D) und Gate–Spannung (V_G); die Source–Elektrode wird üblicherweise geerdet).

Das Arbeitsprinzip eines Transistors ist das eines elektrischen Schalters. Durch eine Regelspannung zwischen Gate–Elektrode und Source–Elektrode lässt sich der Stromfluss zwischen Source und Drain regulieren. Dabei wird durch die Gate–Spannung (V_G) ein Teil des Halbleiters (Kanal) mit Ladungsträgern populiert. Durch diese Population mit Ladungsträgern wird der Leitwert des Halbleiters erhöht und es kann ein Strom zwischen Source– und Drain–Elektrode (bei angelegter Spannung V_D) fließen. Die Menge der induzierten Ladung Q_{mob} pro Fläche kann durch

$$Q_{mob} = C_i(V_G - V_{Th} - V(x)) \quad (1)$$

beschrieben werden (unter der Annahme der *gradual channel approximation*¹).²⁰ Dabei bezeichnet C_i die Flächenkapazität des Gate–Dielektrikums, V_G die angelegte Gate–Spannung, V_{Th} die benötigte Schwellspannung und $V(x)$ das Potential entlang des Kanals. Mit dieser Ladungsträgerdichte lässt sich der Source–Drain–Strom I_D als Differentialgleichung zu

$$I_D dx = \overbrace{W \mu C_i (V_G - V_{Th} - V(x))}^{Q_{mob}} dV \quad (2)$$

beschreiben, deren Integration über die Länge des Kanals (von $V(x) = 0$ bis V_D) die finale Gleichung

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_i [(V_G - V_{Th}) V_D - \frac{1}{2} V_D^2] \quad (3)$$

ergibt. Dabei ist W die Breite des Transistor–Kanals, L die Länge des Kanals, μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und V_D die angelegte Source–Drain–Spannung. Ausgehend von Gleichung (3) lassen sich (für $V_G > V_{Th}$) zwei verschiedene Bereiche für die Transistoren unterscheiden. Für eine ausreichend kleine Source–Drain–Spannung ($V_D \ll V_G$) vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_i (V_G - V_{Th}) V_D \quad (4)$$

Aus dieser vereinfachten Gleichung, lässt sich eine direkte lineare Abhängigkeit des Stroms I_D von der Gate–Spannung, sowie der Drain–Spannung erkennen. Diesen Betriebsbereich eines Transistors nennt man dementsprechend lineares Regime. Erhöht sich die Source–Drain–Spannung, so dass diese in den Bereich der Gate–Spannung gelangt ($V_D \geq V_G$), kommt es zu einem „*pinch-off*“ des Ladungsträgerkanals. Im Bereich der Drain–Elektrode verarmt der Kanal an Ladungsträgern ($Q_{mob} = 0$ für $V(x) = V_D = V_G$ in Gleichung (1)) und die *gradual channel approximation* kann nicht mehr angewendet werden. Für diesen Fall lässt sich der Strom beschreiben durch:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_{Th})^2 \quad (5)$$

¹ Annahme: Das Potential fällt entlang des gesamten Kanals linear ab.

Im Sättigungsbereich hängt damit die Wurzel des Source–Drain–Stroms linear von der Gate–Spannung ab. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der beiden Bereiche mit einer Illustration des Ladungsträger–Kanals (dunkelblau).^{16,21,22}

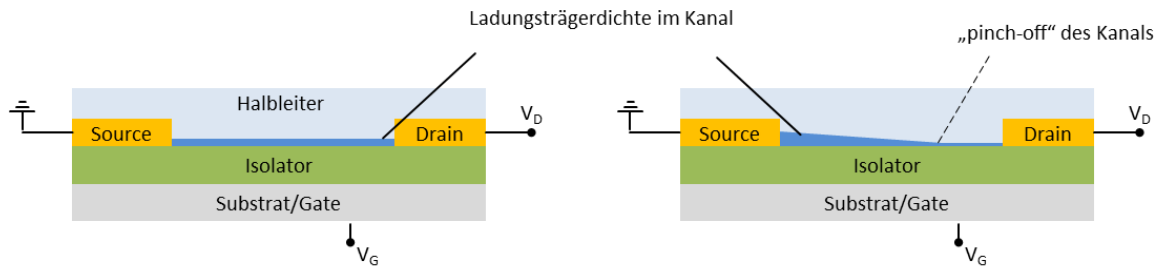


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des linearen Bereichs ($V_D \ll V_G$, links) mit linearer Abhängigkeit des Source–Drain–Stroms von V_G , sowie des Sättigungsbereichs ($V_D > V_G$, rechts) mit Wurzelabhängigkeit des Source–Drain–Stroms von V_G . Die Ladungsträgerdichte im Kanal ist durch den dunkelblauen Bereich visualisiert.

Aus diesen unterschiedlichen Bereichen lassen sich die Kenngrößen des Transistors ermitteln. Aus den jeweiligen graphischen Auftragungen (I_D vs. V_G , bzw. $\sqrt{I_D}$ vs. V_G) lassen sich die Mobilitäten aus der Steigung und die Schwellspannung aus dem x–Achsenabschnitt ermitteln. Was dabei meist vernachlässigt wird, ist die Tatsache, dass die so ermittelten Werte keinen absoluten Charakter haben, sondern durch den Kontaktwiderstand an den Elektroden beeinflusst sind. Um einen möglichst geringen Einfluss der Kontakte auf die Effizienz des Bauteils zu erreichen, sollte dieser Widerstand so gering wie möglich ausfallen. Der Kontaktwiderstand ergibt sich aus der energetischen Lage des Halbleiters relativ zum verwendeten Elektrodenmaterial. In der einfachsten Betrachtung bildet sich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Halbleiter ein Schottky–Mott–Kontakt aus. Die Vakuumlevel der beiden Materialien gleichen sich an. Abhängig von der Lage der beiden Fermilevel kommt es in der Grenzschicht zu Ladungsdiffusion (Ausbildung einer Raumladungszone) und durch das entstandene elektrische Feld zu einer Verbiegung der Bandstruktur des Halbleiters. Die Injektionsbarrieren für Ladungsträger lassen sich in dieser Betrachtung direkt aus den Unterschieden zwischen der Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials und dem Ionisationspotential bzw. der Elektronenaffinität des Halbleiters ablesen. Das Schottky–Mott–Modell betrachtet dabei zwei ideale Systeme ohne Oberflächen–/Grenzflächenzustände, wie sie in realen Systemen auftreten. Bereits bei der Anlagerung von – an sich inerten – Molekülen auf die Oberfläche eines Metalls mit hoher Austrittsarbeit tritt der „push–back–“ oder auch „pillow–“ Effekt auf. Durch diesen Effekt werden Elektronen (welche eine endliche

Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Metalloberfläche aufweisen) durch das Adsorbat in das Metall „zurückgedrängt“. Durch das Zurückdrängen der Elektronen wird der Oberflächendipol des Metalls (Trennung der Elektronen außerhalb der Oberfläche und der positiven Atomrümpfe in der Oberfläche) verringert, was wiederum Einfluss auf die Austrittsarbeit hat. Weicht man nun noch die Annahme eines inerten Adsorbats auf, kann dieses mit der Metalloberfläche interagieren. Durch diese Interaktion, die durchaus unterschiedlicher Natur sein kann (Ausbildung ionisierter Spezies im Halbleiter, chemische Reaktionen des Halbleitermaterials mit Oberflächenmolekülen, Polarisierung der Moleküle an der Grenzschicht, ...), entstehen in der Bandlücke des Halbleiters besetzbare Grenzflächenzustände. Die Besetzung dieser Zustände „pinnt“ das Fermilevel auf dieses Niveau und die Injektionsbarriere wird nicht mehr von den unterschiedlichen *bulk*-Eigenschaften der Materialien (Austrittsarbeit und Elektronenaffinität bzw. Ionisationspotential) bestimmt, sondern von der energetischen Lage dieser Grenzschichtzustände.^{18,23–28}

Eine makroskopische Abschätzung der Injektionsbarriere kann aus den Kennwerten von Transistoren unterschiedlicher Kanallängen gewonnen werden (*Transfer Line Method*, TLM, Abbildung 2.3). Der Gesamtwiderstand eines Bauteils kann durch eine Reihenschaltung zweier Widerstände ausgedrückt werden, dem Kontaktwiderstand an den Elektroden und dem Kanalwiderstand. Der Kanalwiderstand sollte dabei direkt von der Kanallänge abhängen, während der Kontaktwiderstand – bei unveränderter Elektroden-Geometrie – konstant bleibt. Aus der Auftragung des Gesamtwiderstandes gegen die Kanallänge und Ermittlung des y-Achsenabschnitts des linearen Fits kann der Kontaktwiderstand direkt ermittelt werden. Der so erhaltene Kontaktwiderstand ist noch von der Geometrie der Elektroden und damit in erster Linie von der Breite des Kanals abhängig und wird häufig in der korrigierten Form $R_{\text{Kontakt}} \cdot W$ [$\Omega \cdot \text{cm}$] angegeben.²⁹

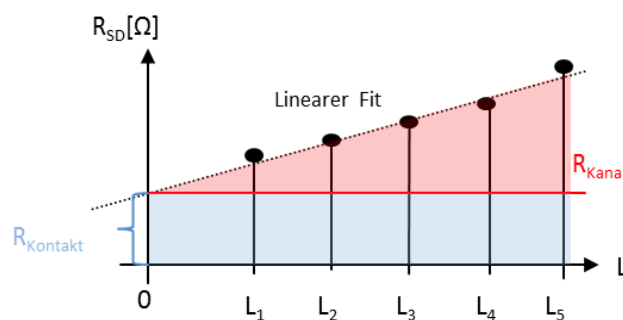


Abbildung 2.3: Idealierte Darstellung des TLM-Verfahrens. Der Kanalwiderstand ist direkt von der Länge des Kanals (L_1 , L_2 , ...) abhängig, der Kontaktwiderstand bleibt konstant.

2.2 Instrumente und Methodik

2.2.1 Benetzbarkeit von Oberflächen (Wetting Envelope)

Die Benetzbarkeit von Oberflächen spielt in der Flüssigphasen–Prozessierung organisch–elektronischer Bauteile (insbesondere bei der Entwicklung von Hochdurchsatz–Druckverfahren) eine wichtige Rolle. Das Verhalten einer Flüssigkeit auf einer gegebenen Oberfläche wird maßgeblich von deren freier Oberflächenenergie bestimmt. Das Zusammenspiel von Oberflächenspannung der Flüssigkeit (σ_l), der freien Oberflächenenergie (σ_s) sowie der Grenzflächenspannung (σ_{sl}) (Abbildung 2.4) wird (für ideale Oberflächen und Flüssigkeiten) durch die Young–Gleichung beschrieben (θ bezeichnet dabei den Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Oberfläche):³⁰

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta \quad (6)$$

Aus der Young–Gleichung und dem messbaren Kontaktwinkel lässt sich die freie Oberflächenenergie einer Oberfläche bestimmen. Dazu muss zunächst die zweite Unbekannte, die Grenzflächenspannung, bestimmt werden. Nach Fowkes und Owens, Wendt, Rabel, Kaelble (OWRK) lässt sich die Grenzflächenspannung als Ausdruck der beiden Energien σ_l und σ_s beschreiben zu:^{31–34}

$$\sigma_{sl} = \sigma_l + \sigma_s - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) \quad (7)$$

σ_s^d und σ_l^d bezeichnen dabei den dispersiven Part (London–Dispersionskraft), σ_s^p und σ_l^p den polaren Anteil der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Komponenten. Gleichung (7) in Gleichung (6) eingesetzt liefert uns eine, von der gesamten freien Oberflächenenergie σ_s unabhängige Gleichung:

$$0 = \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) + \sigma_l \cos\theta \quad (8)$$

Durch Vermessung der Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten (mit bekanntem dispersivem und polarem Anteil) auf der betreffenden Oberfläche kann ein

Gleichungssystem aufgestellt werden, aus dem wiederum σ_s^d und σ_s^p extrahiert werden können. Gleichung (8) kann weiter umgeformt werden zu

$$\frac{(1+\cos(\theta))\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_s^p} \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} \quad (9)$$

Für diese Gleichung lässt sich nun der Grenzfall der perfekten Benetzung formulieren ($\theta = 0$). Mit bekannten σ_s^d und σ_s^p aus den Kontaktwinkelmessungen und $\sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p$ nimmt die Gleichung die Form

$$\frac{x+y}{\sqrt{x}} = C_1 + C_2 \sqrt{\frac{y}{x}} \quad (10)$$

an. Eine Visualisierung dieser Gleichung liefert den sogenannten *Wetting Envelope*. In Abbildung 2.4 ist eine solche Visualisierung beispielhaft gezeigt (für eine Oberfläche mit 10 mN/m, bzw. 20 mN/m polarem bzw. dispersivem Anteil der freien Oberflächenenergie (rot) sowie jeweils doppelt so großem Anteil (grün)). Die erhaltene Kurve bezeichnet demnach alle Zusammensetzungen aus polarem und dispersivem Anteil einer Flüssigkeit, bei welchen der Kontaktwinkel genau 0 wird, also eine vollständige Benetzung stattfindet. Ebenso werden alle Kombinationen, welche von dieser Kurve eingeschlossen werden, eine vollständige Benetzung zeigen. Kombinationen außerhalb dieser Kurve werden ein deutlich schlechteres Benetzungsverhalten aufweisen.

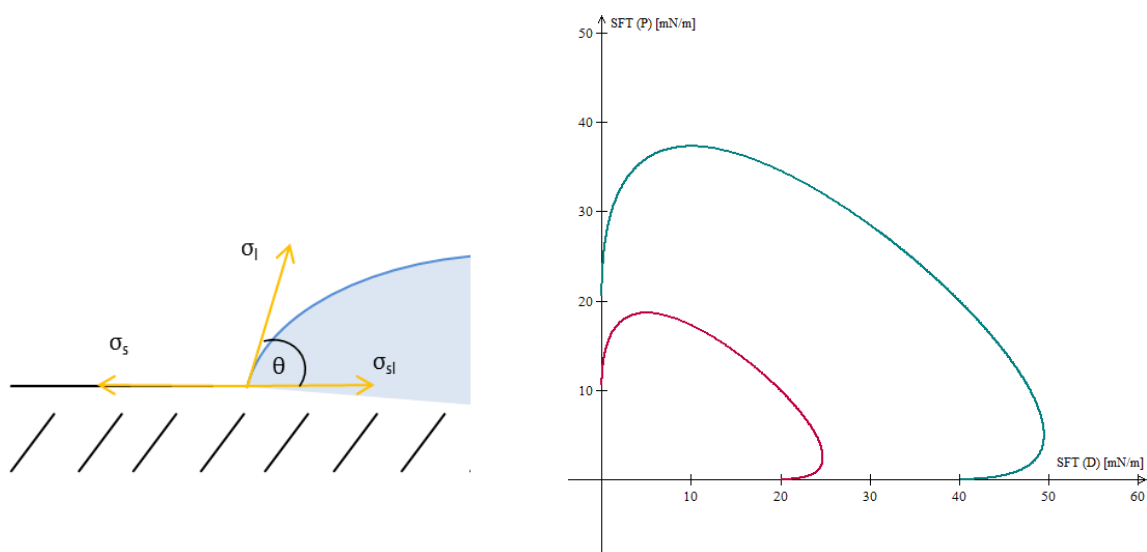


Abbildung 2.4: Links: Visualisierung der in der Young Gleichung auftretenden Größen: Oberflächenspannung der Flüssigkeit (σ_l), freie Oberflächenenergie (σ_s), Grenzflächenspannung (σ_{sl}) und Kontaktwinkel θ . Rechts: Visualisierung des *Wetting Envelopes* für $\sigma_s^d = 20$, $\sigma_s^p = 10$ (rot) und für die doppelten Werte (grün).

2.2.2 Infrarot–Spektroskopie an SAMs

Zur Charakterisierung von dünnen Schichten wie Selbst-Assoziierten Monolagen (SAMs) auf reflektierenden Oberflächen eignet sich die Reflektions–Absorptions–Infrarot–Spektroskopie (IRRAS). Bei dieser Messmethode wird die Infrarot (IR) Strahlung an einer mit dem Analyten bedeckten Oberfläche reflektiert und aus der reflektierten Strahlung das Absorptions–Spektrum der Adsorbatschicht ermittelt. Durch die Reflektion gelten für diese Messmethode einige Besonderheiten. Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine Oberfläche mit beweglichen Ladungsträgern (wie ein Metall), so interagieren diese Ladungsträger mit dem einfallenden elektrischen Feld. Ein elektrisches Feld parallel zur Oberfläche erzeugt dabei durch Polarisation der reflektierenden Oberfläche einen entgegengesetzten Dipol, bis sich beide Felder annullieren. Ein elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche dagegen induziert einen Dipol in paralleler Richtung, was eine Nettoverstärkung des Feldes senkrecht zur Oberfläche bedingt (vgl. Abbildung 2.5). Als Folge davon kann nur der senkrecht zur Oberfläche orientierte Anteil der Strahlung mit dem Analyten wechselwirken. Um eine unnötige Belastung des Detektors zu vermeiden, wird daher meist nur mit senkrecht zur Oberfläche polarisierter (p–polarisierter) Strahlung gemessen. Um den senkrechten Anteil der Strahlung möglichst hoch zu halten, wird bei IRRAS mit Einfallswinkeln von bis zu 80° gemessen. Das erhaltene IR–Spektrum wird ebenso durch diese Ausschlussregeln dominiert.

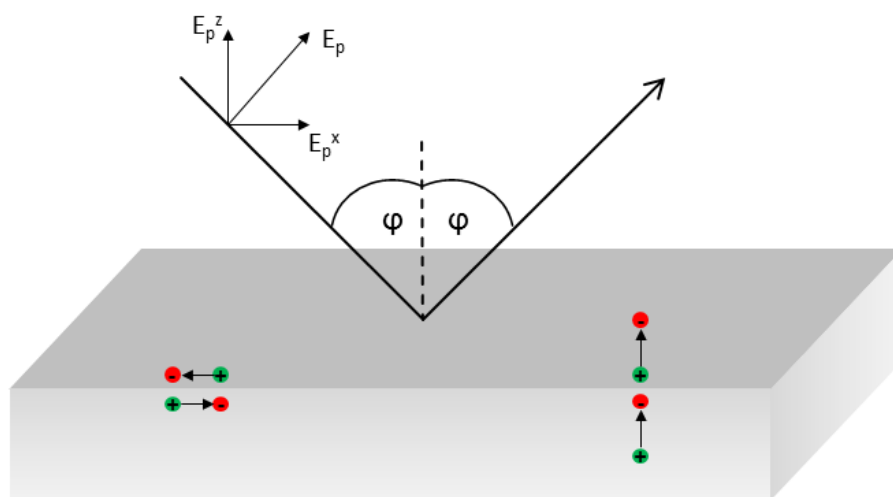


Abbildung 2.5: Messgeometrie zur Messung von IRRAS–Spektren mit der einfallenden Strahlung E_p (aufgeteilt in senkrechte und parallele Komponenten) und dem Einfallswinkel φ . Zusätzlich sind die durch elektromagnetische Strahlung induzierten Dipole schematisch dargestellt.

Die Infrarot–Strahlung kann nur mit Übergangsdipolmomenten wechselwirken, welche einen senkrecht zur Oberfläche orientierten Anteil aufweisen. Aus dem Verhältnis der Intensitäten dieser Wechselwirkung zur „ursprünglichen“ Wechselwirkung mit dem Gesamtübergangsdipolmoment (bekannt aus *bulk*–IR–Spektren) kann die Lage dieses Übergangsdipolmomentes im Raum bestimmt werden und daraus wiederum die Orientierung des Moleküls relativ zur Oberfläche. Meist werden mehrere Übergänge innerhalb eines Moleküls zur Bestimmung der Orientierung herangezogen, um Fehler zu minimieren.

2.2.3 Photoemissionsspektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie (PES) beruht auf dem von Einstein 1905 beschriebenen externen photoelektrischen Effekt.³⁵ Dieser beschreibt, dass eine gegebene Probe unter Bestrahlung mit Photonen (vorausgesetzt die Energie der Photonen übersteigt die Ionisierungsenergie des Materials) Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie emittiert (Abbildung 2.6). Aus dem Unterschied zwischen der Energie der einfallenden Strahlung und der kinetischen Energie der Elektronen lässt sich auf die Bindungsenergien der Elektronen schließen. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Spektrometers sowie der Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer (bedingt durch die elektrisch leitende Verbindung der beiden) lässt sich die Bindungsenergie E_{Bind} durch

$$E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - WF_s + (WF_s - WF_{\text{spek}}) = h\nu - E_{\text{kin}} - WF_{\text{spek}} \quad (11)$$

beschreiben mit der eingestrahlten Photonenenergie $h\nu$, der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} , der Austrittsarbeit der Probe WF_s und der Austrittsarbeit des Spektrometers WF_{spek} . Die Ermittlung der Bindungsenergie ist also (bekannte WF_{spek} vorausgesetzt) unabhängig von der Austrittsarbeit der zu vermessenden Probe. Abhängig von der Energie der eingestrahlten Photonen wird noch in Röntgen–Photoemissionsspektroskopie (XPS) und Ultraviolett–Photoemissionsspektroskopie (UPS) unterschieden. Der Unterschied dieser beiden Bestrahlungsarten (abgesehen von der Energie der Strahlung) liegt im Informationsgehalt der erhaltenen Spektren. Durch die hochenergetische Röntgenstrahlung können Rumpfelektronen aus der Probe gelöst werden. Die kinetischen Energien dieser Elektronen weisen eine

scharfe Geschwindigkeitsverteilung auf und sind elementspezifisch. Leichte Verschiebungen können durch die direkte chemische Umgebung der Moleküle induziert werden (z.B. durch Erhöhung der Elektronendichte und dadurch Verringerung der Bindungsenergie oder *vice versa*). Durch XPS kann somit die molekulare Zusammensetzung einer Oberfläche genau bestimmt werden. Neben der Oberflächenzusammensetzung kann durch XPS auch die Schichtdicke dünner Schichten auf einer gegebenen Oberfläche ermittelt werden. Die Informationstiefe der XPS-Messungen korreliert mit der mittleren freien Weglänge der ausgelösten Elektronen in dem jeweiligen Material und beträgt normalerweise einige Monolagen.³⁶ Die Elektronen der weiter unten liegenden Schichten haben dabei eine größere Wahrscheinlichkeit gestreut zu werden, die entsprechenden Banden verlieren dadurch an Intensität. Durch Vergleiche der verminderten Intensität mit nicht bedeckten Referenzproben kann die Schichtdicke einer (dünnen) Adsorbatschicht ermittelt werden. Durch XPS-Spektroskopie können auch Informationen über Zustände mit niedrigerer Bindungsenergie erhalten werden, allerdings ist der Wirkungsquerschnitt aufgrund der hohen Energiedifferenz eher gering. Einen höheren Wirkungsgrad erhält man, indem man zu niederenergetischer Strahlung, sprich UPS-Messungen, wechselt.

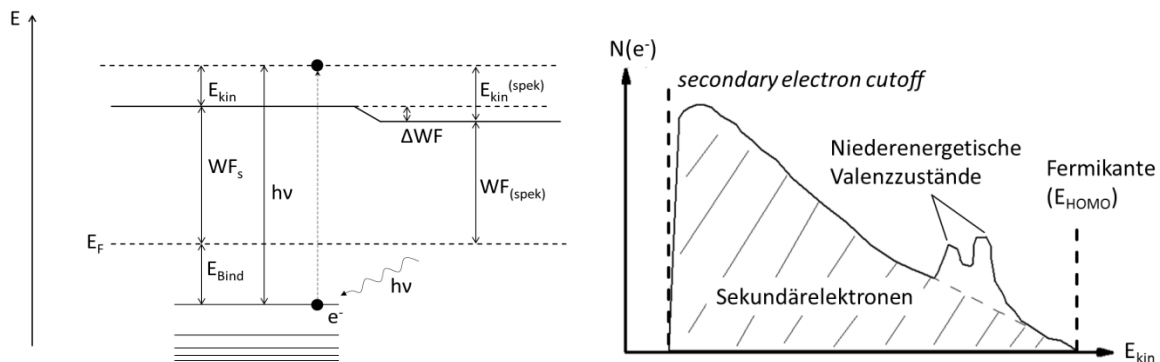


Abbildung 2.6: Links: Schematische Darstellung des äußeren photoelektrischen Effekts und Messprinzip für PES. Rechts: Schematische Darstellung eines UPS-Spektrums (Anzahl detektierter Elektronen ($N(e^-)$) gegen deren kinetische Energie E_{kin}). Mit gestrichelten Linien wurden secondary electron cutoff (SE) sowie die Fermikante gekennzeichnet.³⁷

UPS-Messungen sind in der Lage, unterschiedliche chemische Zustände eines Moleküls (z.B. durch *Charge-Transfer* Phänomene an einer Grenzfläche) aufzulösen. Diese hohe Auflösung ist allerdings nur im Bereich niedriger Bindungs-

energien zu beobachten. Mit zunehmender Verschiebung hin zu hohen Bindungsenergien steigt der Anteil inelastisch gestreuter Sekundärelektronen und das erhaltene Spektrum wird zunehmend von deren „Rauschen“ dominiert (vgl. Abbildung 2.6). Ab einer bestimmten Bindungsenergie jedoch fällt dieses Kontinuum abrupft auf 0 zurück, es werden keine Elektronen mehr jenseits dieser Bindungsenergie detektiert. Dieser Abfall wird auch als *Secondary Electron Cutoff* (SE) bezeichnet. Aus dem SE lässt sich die folgende Bedingung formulieren: Die Voraussetzung, dass keine Elektronen mehr detektiert werden, muss dadurch begründet sein, dass die Elektronen nach Aufnahme der Photonenenergie noch immer zu wenig Energie besitzen, um das Material zu verlassen. Im Grenzfall des SE bedeutet das, dass die auf das Vakuumlevel angeregten Elektronen keine weitere Energie mehr besitzen, die in kinetische Energie umgewandelt werden könnte ($E_{kin} = 0$). Daraus ergibt sich, dass die Differenz aus eingestrahelter Energie und der höchsten messbaren Bindungsenergie ($E_{Bind}(SE)$) (relativ zum Fermilevel der Probe, vgl. Abbildung 2.6) der Austrittsarbeit der Probe WF_s entspricht.³⁷⁻³⁹

$$\text{für } E_{kin} = 0: \quad WF_s = h\nu - E_{Bind}(SE) \quad (12)$$

2.3 Selbstassoziierende Monolagen (SAMs)

Die ersten Beobachtungen von selbstassoziierenden Monolagen (SAMs) wurden bereits im 18. und 19. Jahrhundert an hydrophilen Molekülen auf Wasseroberflächen getätigt.^{40–44} Anfang des 20. Jahrhunderts wurden die ersten dünnen, organischen Filme auf Oberflächen von Blodgett untersucht.^{45,46} Ebenfalls seit Anfang des 20. Jahrhunderts werden selbst assoziierte Filme im Bergbau zur Abtrennung edler Metalle aus Aufschlämmungen verwendet.^{47,48} Die ersten systematischen Untersuchungen zu SAMs wurden Mitte des 20. Jahrhunderts von Zisman vorgenommen.^{49–51} Seit diesen ersten Untersuchungen wurde das System der SAMs gründlich analysiert.^{52–57}

Die Deposition von SAMs auf Oberflächen erfolgt meist aus Lösung, aus welcher sich die Moleküle spontan zu einer SAM zusammenlagern. Ein typisches SAM-Molekül besteht aus einer Ankergruppe, einem Molekül-Rückgrat sowie einer Kopfgruppe (Abbildung 2.7). Die Ankergruppe befähigt das Molekül zur Chemisorption an das verwendete Substrat und muss auf dieses abgestimmt sein. Für Metalle (Gold, Silber, Kupfer,...) werden häufig Thio-Verbindungen verwendet. Für oxidische Oberflächen (Siliciumdioxid (SiO_2), Indium-Zinnoxid (ITO), Zinkoxid (ZnO), ...) sind Phosphonsäuren gängige Ankergruppen.^{58,59}

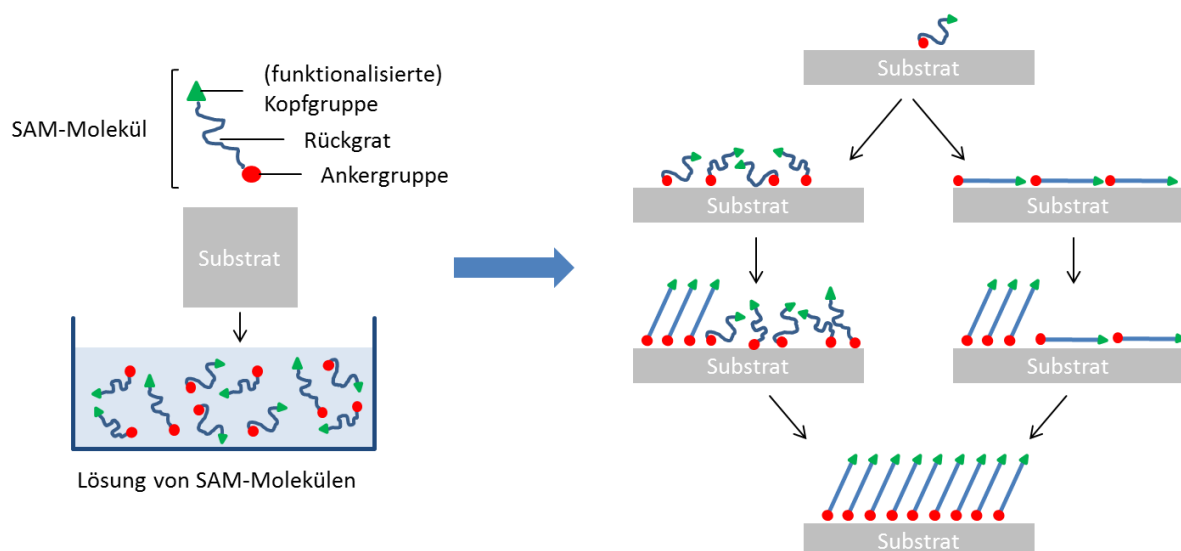


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Bildung einer SAM. Die Assoziation zu einer hoch geordneten Monolage kann dabei über eine dicht gepackte, ungeordnete Phase erfolgen (links) oder über eine geordnete „lying-down“-Phase (rechts).

Das Molekürückgrat kann in Länge und Natur variiert werden. Das Standardsystem besteht aus längeren Alkylketten, allerdings sind auch kurze, aromatische Systeme bekannt.⁶⁰ Die Variation der Kopfgruppe reicht von einer einfachen Methyleinheit über Heteroatome zur Kontrolle der Benetzbarkeit hin zu funktionellen Gruppen, die weitere Reaktionen an der Oberfläche erlauben. Während der Assoziierung werden mehrere Phasen durchlaufen. Die erste Phase besteht aus vereinzelt, auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen. Diese Phase geringer Ordnung geht mit zunehmender Moleküldichte auf der Oberfläche in höher geordnete Phasen über. Die höhere Ordnung kann dabei entweder nur durch die erhöhte Moleküldichte induziert werden (Abbildung 2.7, linker Mechanismus) oder es bildet sich eine „lying-down“-Phase aus, in welcher die Moleküle geordnet auf der Oberfläche zu liegen kommen (Abbildung 2.7, rechter Mechanismus). Aus dieser Zwischenphase beginnen sich die Moleküle durch intermolekulare Wechselwirkungen zu ordnen und aufzurichten. Als Endpunkt erhält man eine hochgeordnete SAM auf der Oberfläche.⁵⁵ Die Adsorption selbst findet dabei auch in zwei konsekutiven Schritten statt (Abbildung 2.8). Durch die Annäherung der Moleküle an die Oberfläche erfolgt zunächst eine Physisorption. Aus dem physisorbierten Zustand erfolgt der Übergang in die Chemisorption. Im Falle einer Thiol-Ankergruppe erfolgt die Chemisorption als dissoziative Adsorption unter homolytischer Spaltung der S–H–Bindung. Der Verbleib der abgespaltenen Wasserstoffmoleküle ist noch nicht vollständig geklärt, es wird jedoch vermutet, dass diese die Oberfläche wieder als molekularer Wasserstoff verlassen.⁵⁷

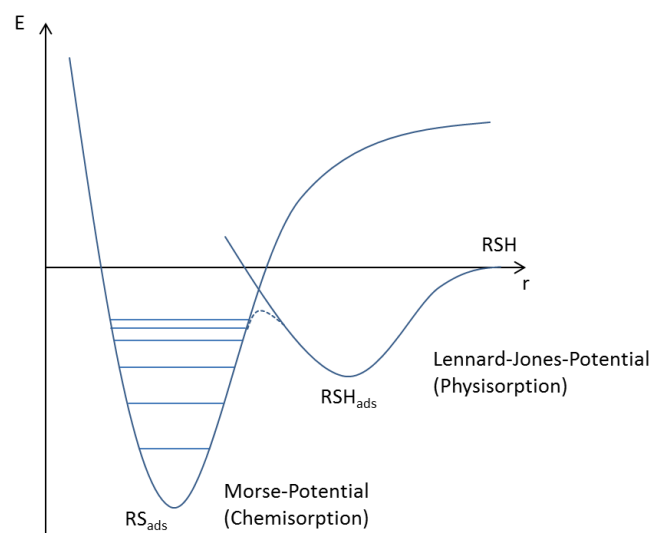


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Energieprofils einer Chemisorption an einer Oberfläche mit Thiol-Ankergruppe. Bei Annäherung an die Oberfläche erfolgt zunächst Physisorption (RSH_{ads}), welche unter homolytischer Spaltung der S–H–Bindung in Chemisorption übergeht (RS_{ads}).

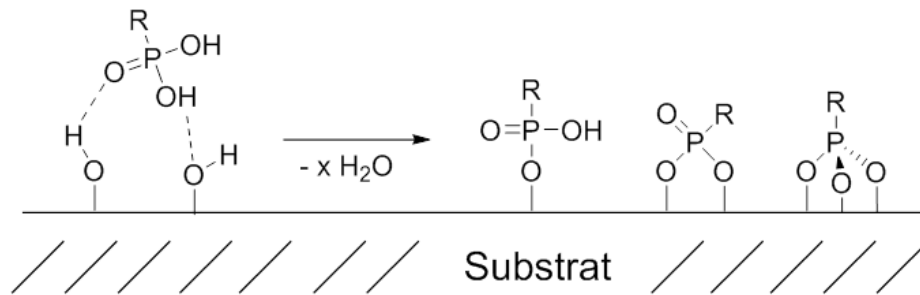


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der SAM-Bildung von Phosphonsäuren auf einer oxidischen Oberfläche. Gezeigt ist die Anlagerung über Wasserstoffbrückenbindungen sowie die häufigsten Bindungsmodi der Phosphonsäure auf der Oberfläche.

Während für Thiol-Systeme auf Metallen der Übergang zum chemisorbierten Zustand meist spontan verläuft, muss im Falle von Phosphonsäuren auf oxidischen Oberflächen nachgeholfen werden. Während der SAM-Prozessierung bilden Phosphonsäuren, analog zu den Thiolen, eine physisorbierte Phase. Diese Physisorption ist allerdings deutlich stärker als die der Thiole auf Metall, da in diesem Fall Wasserstoffbrückenbindungen eine dominierende Rolle spielen. Trotz dieser starken Physisorption benötigt der Übergang in die chemisorbierte Phase, da in diesem Fall eine Kondensationsreaktion erfolgt (Abbildung 2.9), zusätzliche Energie. Im Allgemeinen werden durch Phosphonsäuren zu modifizierende Oberflächen nach der Physisorption gewaschen, um lose gebundene Moleküle zu entfernen, und im Anschluss erhitzt, um die durch Wasserstoffbrücken gebundenen Moleküle in Substrat-Phosphonate zu überführen und gleichzeitig das erzeugte Wasser zu entfernen. Die benötigte Temperatur ist dabei vom Substrat abhängig. Mitunter wird auf weniger aktive Substrate (wie SiO_2) eine nanometerdicke Schicht aktiveres Material (z.B. ZnO) aufgebracht, um die Anlagerung der Phosphonsäuren zu erleichtern.

2.3.1 Energetische Betrachtung von SAMs

Neben den herkömmlich bei SAMs untersuchten Parametern (Adsorptionskinetik, *odd-even*-Effekte, etc.) erhielt auch die energetische Betrachtung von SAMs und durch SAMs definierter Grenzflächen zunehmend Beachtung. Von Ishii wurden die grundlegenden theoretischen Betrachtungen zum Verhältnis der Energien an Metall–Organik–Grenzflächen formuliert.¹⁸ Aufbauend auf diesen Formulierungen wurden SAMs (insbesondere aromatische Thiole auf Gold) von Heimel *et al.* theoretisch beschrieben.^{61–65}

Um die energetischen Einflüsse einer SAM auf eine Metalloberfläche zu beschreiben, ist es dienlich, zuerst die SAM–Moleküle als frei stehende, unendlich ausgedehnte Monolage (also ohne Metall) zu modellieren. In vereinfachter Betrachtung kann diese als frei stehende Dipolschicht beschrieben werden. (vgl. Abbildung 2.10). Eine solche Dipolschicht erhält man, indem man an einer fiktiven Grenzfläche mit uniformer Ladungsverteilung eine definierte Ladungsmenge von der einen Seite der Grenzfläche („links“) auf die andere („rechts“) transferiert. Die resultierende Ladungsdichte wird durch $\rho(z)$ (z bezeichnet die Achse senkrecht zur Grenzfläche) ausgedrückt.

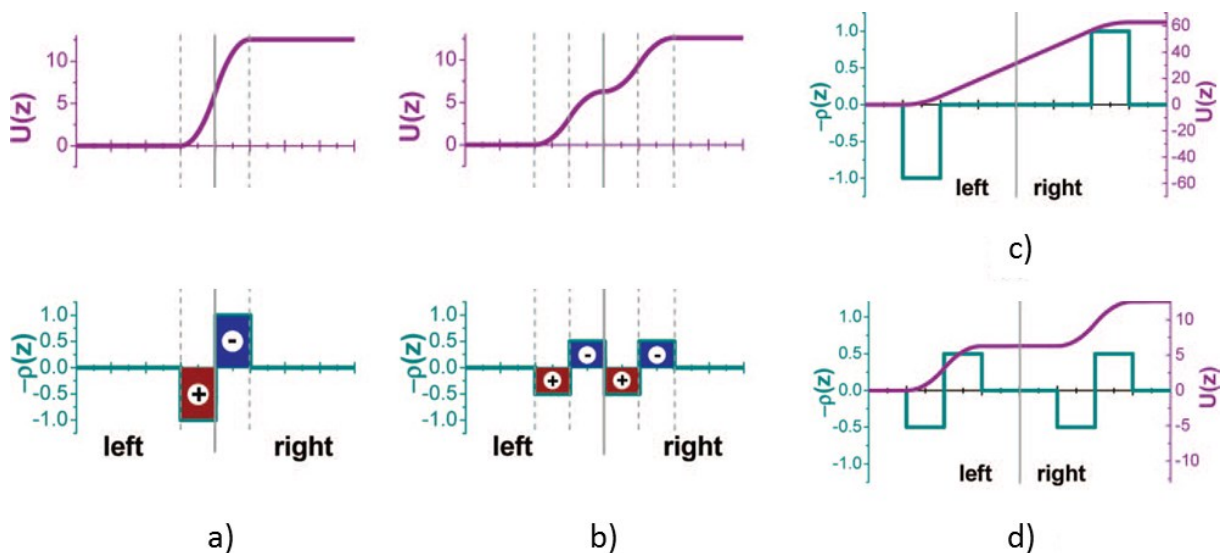


Abbildung 2.10: Darstellung der Ladungsdichte (ρ) und der potentiellen Energie (U) beim Durchqueren einer unendlichen Dipolschicht (a und c) bzw. einer doppelten Dipolschicht (b und d) (z -Achse entspricht der Normalen auf der Schicht). Nachgedruckt (angepasst) mit Erlaubnis von Heimel, G. *et al.* The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 721–729. Copyright (2008) American Chemical Society.

Durch die inhomogene Ladungsverteilung wird ein elektrisches Feld $E(z)$ induziert, dessen Stärke durch die (zeitunabhängige) eindimensionale Maxwell-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\frac{dE(z)}{dz} = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho(z) \quad (13)$$

mit der elektrischen Feldkonstante ε_0 . Jedes Feld kann auch als negative Ableitung seines Potentials $V(z)$ beschrieben werden:

$$E(z) = -\frac{dV(z)}{dz} \quad (14)$$

Aus diesem Potential lässt sich die potentielle Energie $U(z)$ durch Multiplikation mit der Elementarladung erhalten ($U(z) = -eV(z)$), wie sie in den oberen Diagrammen in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, führt die inhomogene Ladungsverteilung zu einer Potentialstufe mit unterschiedlichen potentiellen Energien links bzw. rechts der Grenzfläche. Um die Höhe dieser Stufe zu bestimmen (ΔV), können Gleichung (13) und Gleichung (14) kombiniert werden. Die Ladungsdichte $\rho(z)$ kann dabei durch das Flächendipolmoment der Schicht (Dipolmoment μ pro Fläche A) ausgedrückt werden:

$$\Delta V = -\frac{\mu}{\varepsilon_0 A} \quad (15)$$

In Abbildung 2.10 b) wird derselbe Fall mit einer leichten Variation dargestellt. Die Ladungsdichte wurde dabei nicht über die (fiktive) Grenzfläche verschoben, sondern innerhalb der jeweiligen Seiten variiert. Um die Vergleichbarkeit zu wahren, wurden so zwei Dipolschichten mit jeweils der Hälfte der ursprünglichen Ladungsverchiebung (über die Grenzfläche) erzeugt. Wie auch hier am Verlauf von $U(z)$ zu erkennen ist, ist es für die Höhe der Potentialstufe unerheblich, ob diese über einen Schritt oder über mehrere konsekutive Dipolschichten erfolgt. Abbildung 2.10 c) und d) zeigen eine weitere Variation dieses Falles, in dem die veränderten Ladungsdichten lateral zur Grenzfläche verschoben sind. Zu erkennen ist hierbei, dass für die Höhe der Potentialstufe eine laterale Trennung der Dipole in der doppelten Dipolschicht (Abbildung 2.10 c) keine Rolle spielt (ΔV ist wegunabhängig), eine weitere laterale Trennung der unterschiedlichen Ladungsdichten (Abbildung 2.10 c)

dagegen einen direkten Einfluss aufweist. Die erhöhte Trennung der Ladung verstärkt das elektrische Feld und beeinflusst damit die Potentialstufe.⁶¹

Dieses vereinfachte Konzept lässt sich mit wenigen Anpassungen auf eine frei stehende Monolage dipolarer Moleküle übertragen. Die inhomogene Ladungsdichte wird dabei vom Dipolmoment des Moleküls bestimmt. Für eine reelle Betrachtung müssen für das wirksame Dipolmoment sowohl der Neigungswinkel des Moleküls zur Oberflächennormalen⁶⁶ (nur der senkrecht zur Oberfläche orientierte Teil des Dipolmoments ist wirksam) als auch Depolarisationseffekte⁶⁷ (durch benachbarte dipolare Moleküle induzierte gegenläufige Dipolmomente) in Betracht gezogen werden. Daher muss das Dipolmoment μ in Gleichung (15) in das effektive Dipolmoment μ_{eff} umgewandelt werden. Der Unterschied zum intrinsischen Moleküldipol hängt dabei stark von der tatsächlichen Struktur der SAM ab. Abbildung 2.11 a) zeigt die berechnete potentielle Energie einer solchen Schicht bestehend aus Thio-Biphenylen mit einer Amino- (**016**) sowie einer Cyano-Kopfgruppe (**015**). Durch die beiden unterschiedlichen Kopfgruppen besitzen die Moleküle einander entgegen gerichtete Dipolmomente. Somit sollte auch der Effekt auf die potentielle Energie gegenläufig ausfallen.⁶¹

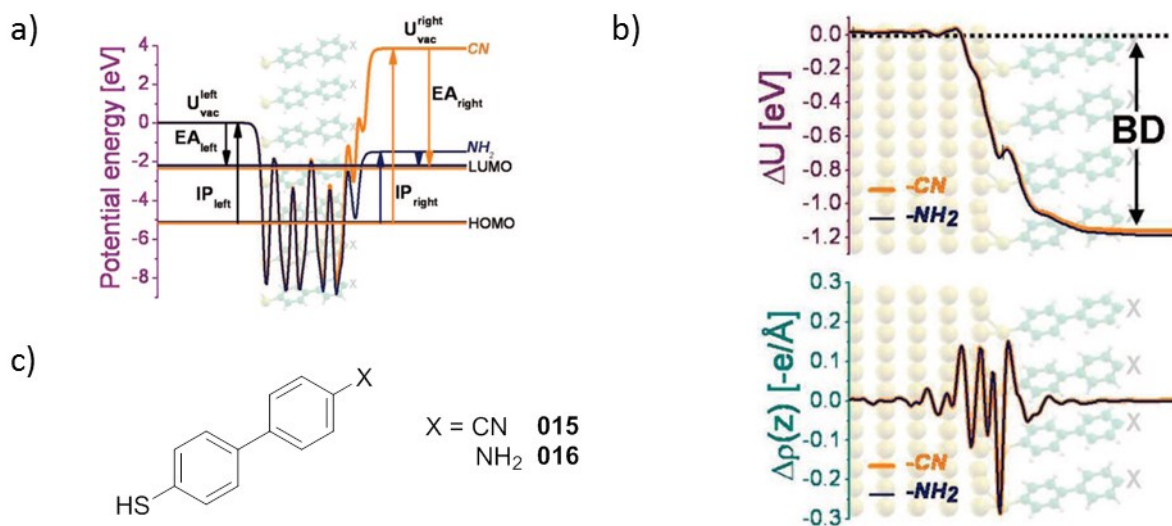


Abbildung 2.11: a) Betrachtung der potentiellen Energie (U) einer frei stehenden Monolage (ohne Metall) zweier Thio-Biphenyle mit unterschiedlichen Kopfgruppen ($-\text{NH}_2$, blau und $-\text{CN}$, orange). Zusätzlich gezeigt ist die Elektronenaffinität (EA), das Ionisationspotential (IP), sowie HOMO und LUMO der SAM-Moleküle. b) Darstellung der Änderung der potentiellen Energie (ΔU) sowie der Änderung der Ladungsdichte ($\Delta \rho$) durch die Bindung der SAM an eine Metalloberfläche (Gold). BD bezeichnet dabei den entstehenden Bindungsdipol. c) Struktur der für die Rechnung verwendeten Moleküle. Nachgedruckt (angepasst) von Heimel, G. *et al.* The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 721–729. Copyright (2008) American Chemical Society.

Der Kurvenverlauf der potentiellen Energie zeigt, dass sich auch hier wieder zwei Seiten bilden („links“, Thiol-Seite und „rechts“, Kopfgruppenseite). Weiterhin lässt sich erkennen, dass die potentielle Energie auf der Seite der Kopfgruppen stark variiert, wohingegen die Thiol-Seite der beiden Moleküle identisch verläuft. Der Effekt der Kopfgruppe ist elektrostatisch von der Thiol-Seite entkoppelt. Eine frei stehende SAM-Schicht entspricht also am ehesten dem Modell mehrerer isolierter Dipolschichten (vgl. Abbildung 2.10 d). Ebenfalls zu erkennen sind die unterschiedlichen Ionisationspotentiale (IP) und Elektronenaffinitäten (EA). Während diese auf der Thiol-Seite wiederum für beide Moleküle nahezu identisch sind, differieren sie (gemäß den Erwartungen) auf Seiten der Kopfgruppen. Bringt man nun diese frei stehende SAM-Schicht in Kontakt mit einer Metalloberfläche wird eine weitere Umverteilung der Ladungsdichte induziert (Abbildung 2.11 b). Diese Umverteilung hat ihren Ursprung zum einen in dem bereits weiter oben beschriebenen *push-back*-Effekt (Seite 7), zum anderen in dem Ersatz der Schwefel-Wasserstoff- gegen eine Schwefel-Gold-Bindung. Die daraus resultierende, lokalisierte Dipolschicht (Bindungsdipol, BD) hat wiederum den gewohnten Einfluss auf die potentielle Energie der Oberfläche. Da die Thiol-Seite beider SAM-Schichten identische potentielle Energien aufweisen, fällt auch der Effekt des Bindungsdipols identisch aus. Insgesamt setzt sich der Effekt einer SAM-Schicht auf die potentielle Energie einer Metalloberfläche (entspricht der Austrittsarbeit) aus dem (für gleiche Ankergruppen identischen) Bindungsdipol und dem effektiven Dipolmoment der SAM-Schicht bzw. dessen Einfluss auf die potentielle Energie zusammen (Abbildung 2.12).⁶¹

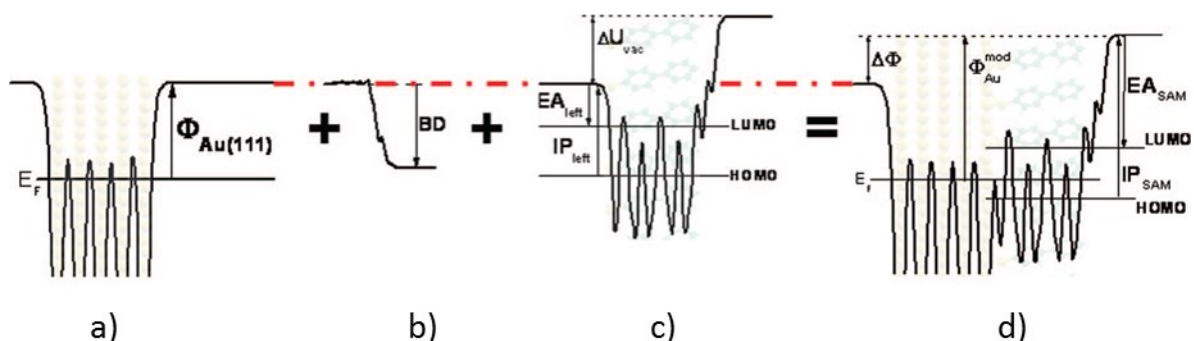


Abbildung 2.12: a) Potentielle Energie der Goldoberfläche. b) Bindungsdipol durch kovalente Anbindung der SAM. c) Potentielle Energie der SAM-Schicht. d) Die Gesamtwirkung der SAM-Schicht auf die potentielle Energie einer Oberfläche. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Heimel, G. *et al.* The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 721–729. Copyright (2008) American Chemical Society.

Für die Änderung der Austrittsarbeit der Metalloberfläche gilt demnach

$$\Delta\phi = \Delta U_{vac} + BD \quad (16)$$

An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass das hier beschriebene Modell für dicht gepackte und ausreichend hohe SAMs gilt. Wird eine Packung geringerer Dichte erhalten oder werden SAM-Moleküle mit kürzerem Rückgrat verwendet, kann die elektrostatische Entkopplung der Kopfgruppen-Dipole von der Thiol-Seite nicht mehr als gegeben gesehen werden.⁶¹ Werden nun nicht-ideale Monolagen betrachtet, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen Bedeckung und dem Effekt der Monolage. Dabei sind wiederum verschiedene Effekte zu berücksichtigen. So sind die beobachtbaren Depolarisationseffekte direkt von der Bedeckung und der Polarisierbarkeit der Moleküle selbst abhängig.⁶⁸ Mit abnehmender Bedeckung sollte demnach die Depolarisierung abnehmen und das effektive Dipolmoment zunehmen. Dem entgegen steht, dass die SAM-Moleküle bei einer geringeren Bedeckung die Stabilisierung der dichten Packung verlieren und zu höheren Neigungswinkeln tendieren, was wiederum den senkrechten Anteil des Moleküldipols verringert. Bei geringen Bedeckungsgraden wird der Effekt der Oberflächenbedeckung dadurch zunehmend vom *push-back*-Effekt bestimmt und ähnelt dabei immer mehr einer physisorbierten Bedeckung.⁶⁹

Für SAMs auf oxidischen Oberflächen gilt dasselbe Prinzip der additiven Zusammensetzung der Austrittsarbeitsänderung (vgl. Gleichung (16)). Im Gegensatz zu den Gold-Thiol-SAMs kommt hierbei dem Bindungsdipol eine größere Bedeutung zu. Für Phosphonsäure-SAMs auf einer oxidischen Oberfläche konnte gezeigt werden, dass die Orientierung der SAM-Moleküle im Wesentlichen von der Bindungsgeometrie der Phosphonsäuregruppe (und deren Interaktion mit dem Substrat) bestimmt wird und nicht von Molekül-Molekül-Interaktionen.⁷⁰ Der Bindungsmodus der Phosphonsäure (bidentat/tridentat vgl. Abbildung 2.9) kann dagegen einen wesentlichen Einfluss auf die Oberflächenenergie des Substrats besitzen. Durch Wood *et al.* konnte (rechnerisch) gezeigt werden, dass aromatische Phosphonsäuren, abhängig von ihrem Bindungsmodus, unterschiedlich starke Änderungen der SAM-Dipolmomente und damit der Austrittsarbeit hervorrufen.⁷¹ In der Praxis können diese Unterschiede nur schwer nachvollzogen werden, da bi- und tridentate Spezies zumeist nebeneinander vorliegen.⁷²

2.3.2 Reale Systeme

Zum Schluss sollen nun noch einige reale Systeme und deren Einfluss auf die Austrittsarbeit betrachtet werden. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht ausgewählter Systeme, wobei der Schwerpunkt auf der Erniedrigung der Austrittsarbeit liegt.

Alloway *et al.* untersuchten eine recht große Bandbreite an aliphatischen Systemen auf einer polierten Goldoberfläche.^{73,74} Wie die Auswahl in Tabelle 1 (Nr. 1–6) zeigt, lassen sich an diesen Messungen gut die oben beschriebenen theoretischen Aussagen bestätigen. Die unsubstituierten Alkylketten (1–4) verringern die

Tabelle 1: Übersicht ausgewählter literaturbekannter Systeme und deren Auswirkung auf die Austrittsarbeit (WF shift) von Gold.

Nr.	Struktur	WF shift ^{II} [eV]	Goldoberfläche	Referenz
1	HS(CH ₂) ₂ CH ₃	1,01	Polierte Goldfolie (mirror finish)	<i>Alloway</i> ^{73,74}
2	HS(CH ₂) ₉ CH ₃	1,27		
3	HS(CH ₂) ₁₇ CH ₃	1,28		
4	HS(CH ₂) ₁₅ CH ₃	1,35		
5	HS(CH ₂) ₁₅ CF ₃	0,12		
6	HS(CH ₂) ₆ (CF ₂) ₉ CF ₃	-0,46		
7	HS(CH ₂) ₁₅ CH ₃	0,8	Polykristallines Gold	<i>deBoer</i> ⁷⁵
8	HS(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	-0,6		
9	HS(CH ₂) ₉ CH ₃	0,46	Polykristallines Gold	<i>Boudinet</i> ⁷⁶
10	HS(CH ₂) ₂ NH ₂	0,07		
11	<i>P</i> -Aminothiophenol	0,11		
12	<i>P</i> -Methylthiophenol	0,47		
13	<i>P</i> -Methoxythiophenol	0,51		
14	<i>P</i> -Methoxythiophenol	0,29	Polykristallines Gold	<i>Zehner</i> ⁷⁷
15	HS-Ph-Ethin-Ph-OMe	0,04		
16	HS-Ph-(Ethin-Ph) ₂ -OMe	0,09		

^{II} Bedingt durch die negative Definition der Austrittsarbeit bezeichnen positive Werte eine Verringerung der Austrittsarbeit, negative Werte eine Erhöhung der Austrittsarbeit.

Austrittsarbeit durch ihren eigenen Dipol sowie den entstehenden Bindungsdipol (beide wirken in dieselbe Richtung). Die tatsächliche Kettenlänge hat auf die Höhe der Änderung keinen großen Einfluss. Das entspricht den Erwartungen, da der Moleküldipol an der Thiol–Einheit lokalisiert ist und mit zunehmender Kettenlänge kaum variiert. Die Unterschiede innerhalb dieser Gruppe sind auf unterschiedlich dichte Packungen auf der Oberfläche zurückzuführen. Die teilweise fluorierten Alkylketten (Tabelle 1, Nr. 5,6) zeigen ebenfalls das erwartete Verhalten. In diesem Fall muss allerdings das Dipolmoment des fluorierten Parts zunächst den Thiol–Kohlenstoff–Dipol kompensieren. Eine Erhöhung der Austrittsarbeit ist erst bei ausreichender Fluor–Substitution erkennbar. Unterschiede in der Austritts–arbeitsänderung können auch in der Präparation des Substrats liegen, wie der Vergleich zu de Boer *et al.* zeigt.⁷⁵ Das gleiche Molekülsystem unterscheidet sich merklich in der Austritts–arbeitsänderung wenn es auf gedampftem, polykristallinem Gold (Tabelle 1, Nr.7) oder auf zuvor poliertem Gold (Tabelle 1, Nr.4) aufgebracht wird. Dies ist insofern verständlich, als dass bei unbehandeltem, polykristallinem Gold eine höhere Rauheit der Oberfläche und somit eine größere Unordnung der SAM–Schicht zu erwarten ist.

Abweichungen von den theoretischen Beschreibungen lassen sich feststellen, wenn das System zu kurzen, funktionalisierten Molekülen übergeht. Während die alkylierten Systeme von Boudinet *et al.* noch mit den Erwartungen übereinstimmen, versagt die Theorie bei Aminoethylthiol (Tabelle 1, Nr.10).⁷⁶ Zu erwarten wäre eine deutlich höhere Änderung der Austrittsarbeit als die der alkylierten Systeme, da ein weiteres Dipolmoment in dieselbe Richtung wirkt. Allerdings ist das Gegenteil der Fall. Die Austrittsarbeit wird kaum beeinflusst. Ein ähnliches Bild zeigt sich für *p*–Aminothiophenol (Tabelle 1, Nr. 11). Ebenso zeigen *p*–Methylthiophenol und *p*–Methoxythiophenol (Tabelle 1, Nr. 12/13) Austritts–arbeitsänderungen die hinter den Erwartungen zurück bleiben (wenn auch nicht so stark wie im Falle der Amine) und bewegen sich im Bereich der unsubstituierten Alkylketten. Zehner *et al.* führten schließlich eine Studie durch, in welcher sie die Abstandsabhängigkeit der Substituenten von der Thiol–Ankergruppe untersuchten.⁷⁷ Dafür erweiterten sie das *p*–Methoxythiophenol durch Einführung von Ethinyl–Phenyl–Einheiten (Tabelle 1, Nr. 14–16). Zu erwarten wäre anhand der theoretischen Modelle mindestens eine vergleichbare, wenn nicht erhöhte Änderung der Austrittsarbeit mit zunehmendem Abstand. Interessanterweise brach bei diesen Studien jedoch die Austritts–arbeits–

änderung schon nach Einführung der ersten Ethinyl–Phenyl–Einheit ein und erholte sich auch nicht bei zunehmendem Abstand (Nr. 15/16, Tabelle 1). Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die theoretischen Betrachtungen für einfache Systeme (unsubstituierte Alkylketten) gut nachzuvollziehen sind. Für Systeme mit Substituenten in Nähe der Goldoberfläche hingegen scheinen die Annahmen (z.B. elektrostatische Entkopplung der SAM–Kopfgruppe) nicht mehr anwendbar. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die tatsächliche Wirkung einer SAM (kleiner, funktionalisierter Moleküle) auf die Oberfläche von den experimentellen Voraussetzungen abhängt (insbesondere der Beschaffenheit der Goldoberfläche) und nur schwer durch theoretische Betrachtungen vorhergesagt werden kann.

Auch bei SAMs auf oxidischen Oberflächen sind teilweise ähnliche Verhaltensweisen zu erkennen. So zeigte sich in einer Arbeit von Kim *et al.*, dass eine Amino–terminierte, Silyl–gebundene SAM auf ITO einen deutlich geringeren Einfluss auf die Änderung der Austrittsarbeit aufweist als eine Methyl–terminierte.⁷⁸ Amino–terminierte Phosphonsäuren wiesen in einer anderen Studie einen noch geringeren Einfluss auf die Austrittsarbeitänderung auf.⁷⁹ Auf Zinkoxid–Oberflächen hingegen sind Studien bekannt, in welchen Amino–substituierte Phosphonsäuren die Austrittsarbeit im Vergleich zu unsubstituierten Phosphonsäuren um bis zu 300 meV weiter verringern.^{80,81} Es ist erkennbar, dass die Wirkung der SAMs auf oxidische Oberflächen sowohl von der Ankergruppe als auch vom verwendeten Substrat abhängt. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Kombinationen ist eine komparative Betrachtung an dieser Stelle nicht möglich.

2.4 Eigene Arbeiten

Dieses Themengebiet war bereits Grundlage einer Masterarbeit im Arbeitskreis Bunz.⁸² Im Zuge dieser Arbeit wurden Moleküle mit unterschiedlichen Dipolmomenten synthetisiert und ihre Wirkung auf die Austrittsarbeit von polykristallinem Gold untersucht (Abbildung 2.13).

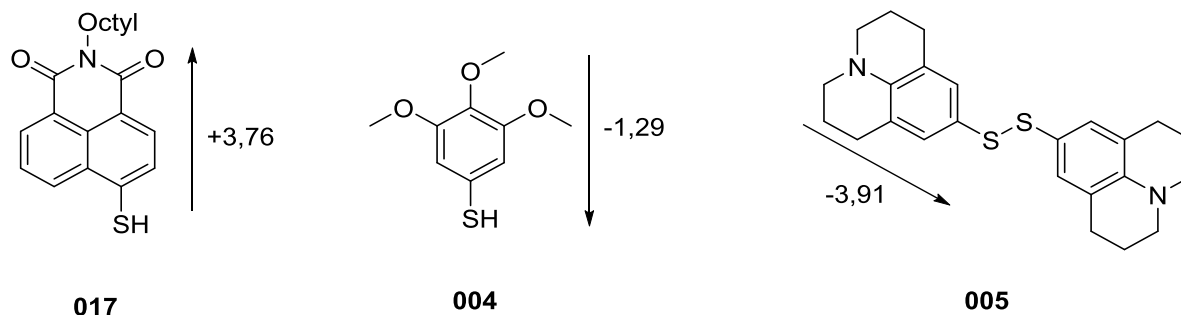


Abbildung 2.13: Auszug der in der Masterarbeit⁸² untersuchten Moleküle mit ihren errechneten Dipolmomenten^{III}: *N*-Octyl-4-thionaphthalinmonoimid (**017**), Bisjulolidydisulfid (**005**) und 3,4,5-Trimethoxythiophenol (**004**). Dipolmomente in Debye (Db).

Die synthetisierten Moleküle wurden aus einer 1 mM Lösung in Ethanol (99%) auf gedampften Goldsubstraten prozessiert. Die Wirkung auf die Austrittsarbeit wurde durch Messung der Kontaktpotentiale gegen eine Standardelektrode in einer Kelvin-Probe-Apparatur (unter atmosphärischen Bedingungen) untersucht. Als Referenz diente eine unbehandelte Gold-Probe. Durch die Architektur des Messplatzes ließen sich während dieser Arbeit nur vorläufige Aussagen über die Verschiebung der Austrittsarbeit treffen. Wie diese vorläufigen Messungen zeigten, ließ sich die Austrittsarbeit der Goldoberfläche entsprechend der Richtung der Molekül-Dipolmomente verschieben. Das Naphthalinmonoimid **017** erhöhte die Austrittsarbeit um 120 meV, wohingegen Trimethoxythiophenol (**004**) und Bisjulolidydisulfid (**005**) die Austrittsarbeit um etwa 150 meV senkten. Während der allgemeine Trend der Verschiebungen den Erwartungen entsprach, blieb die Höhe der Verschiebungen hinter den Erwartungen zurück. Insbesondere **005** und **004** wiesen bei einem um 2.7 Db unterschiedlichem Dipolmoment einen fast identischen *shift* der Austrittsarbeit auf. Berücksichtigt man jedoch mögliche systematische Fehler dieser Messmethode (insbesondere durch die atmosphärischen Bedingungen und damit verbundenen

^{III} DFT-Rechnungen mit B3LYP6-311++G**-Basissatz, ausgeführt mit Spartan V.1.1.0

möglichen Oberflächenverunreinigungen der Probe) und vergleicht diese Werte mit den literaturbekannten Systemen (300 meV bis 500 meV für *p*-Methoxythiophenol),^{76,77,83,84} scheinen diese Systeme recht vielversprechend zu sein. Eine weitere interessante Beobachtung betrifft den Einfluss der Thiol-Ankergruppe der funktionellen Moleküle hinsichtlich der chemischen Stabilität. Während bei Verbindung **017** bereits nach einigen Tagen bei verminderter Temperatur eine vollständige Degradation stattfand und auch bei **004** mit der Zeit Degradationserscheinungen zu beobachten waren, ist das Disulfid **005** auch über lange Zeiträume hinweg unter Standardbedingungen stabil und weist keine Zerfallserscheinungen auf. Damit erweist sich die Disulfid-Spezies als eine lagerstabile Form der Thiole. Auch im Hinblick auf die Bildung der SAM besitzen (symmetrische) Disulfide gegenüber freien Thiolen keinen Nachteil. Bei der Ausbildung der SAM wird die Disulfidbrücke (statt der S-H-Bindung) gespalten. Die erhaltenen SAMs unterscheiden sich nicht von SAMs die aus freien Thiolen hergestellt wurden.

3 Zielsetzung

Zur Ermöglichung komplementärer Schaltungen mit organischen Halbleitern sind n-Kanal-OFETs nach wie vor ein wichtiger Bestandteil der Forschung. Neben der Synthese neuer n-Kanal-Halbleiter kommt der Grenzfläche zwischen Elektrode und Halbleitermaterial eine entscheidende Bedeutung zu. Um langzeitstabile Bauteile zu erhalten, ist die Verwendung von edlen Elektrodenmaterialien (Ag/Au) vorteilhaft, was wiederum, durch die Energieunterschiede zwischen Fermilevel und LUMO-Level der Halbleitermaterialien, eine hohe Injektionsbarriere beinhaltet.

Ein Weg, die Elektrodenenergie anzupassen, sind Thiol-basierte SAMs. Bei reiner Betrachtung der Elektrostatik lassen sich mit einfachen Alkylthiolen bereits beachtliche Ergebnisse erzielen (vgl. 2.3.2). Alkyl-SAMs weisen allerdings auch einige Nachteile auf. So behindern sie durch ihre isolierende Natur den Durchtritt von Ladungsträgern durch die SAM. Bereits ab einer Kettenlänge von ca. 10 Kohlenstoffatomen beginnt die isolierende Natur den gewonnenen elektronischen Vorteil zu übertreffen, wobei mit abnehmender Kettenlänge auch die Ordnung der SAM abnimmt.⁸⁵ Ein weiterer Nachteil, insbesondere für gedruckte OFETs, ist die schlechte Benetzbarkeit von Alkyl-SAM-Oberflächen. Für eine erfolgreiche Deposition eines Halbleitermaterials aus Lösung kann die Benetzbarkeit der Elektrodenoberflächen eine entscheidende Rolle spielen. Kurze funktionalisierte Alkylketten, welche beide Probleme adressieren würden, zeigen starke Abweichungen vom erwarteten Verhalten (vgl. 2.3.2). Alternativ dazu bilden auch substituierte Aromaten SAMs aus. Das aromatische System bietet dabei den tunnelnden Ladungsträgern weniger Widerstand als eine Alkylkette, bietet aber gleichzeitig ausreichend zwischenmolekulare Wechselwirkungen, um eine geordnete SAM zu formen.⁸⁵ Allerdings muss hier erwähnt werden, dass auch in aromatischen SAMs Abweichungen vom erwarteten Verhalten auftreten (vgl. 2.3.2).

Als Alternative zur Verwendung von SAMs können auch „*insertion layers*“ zwischen Elektrode und Halbleiter eingeführt werden. Möglich sind dabei dünne Schichten von Metalloxiden oder organischen Molekülen. Die Metalloxide bieten zwar eine weite Bandbreite an Optimierungsmöglichkeiten, sind im Allgemeinen aber recht aufwendig in der Formulierung und zeigen komplizierte Interaktionen mit der Elektrodenoberfläche.⁸⁵ Die organischen *insertion layer* erhalten momentan zunehmend

Aufmerksamkeit, insbesondere seit mit Polyethylenimin (PEI) und ethoxyliertem Polyethylenimin (PEIE) Austrittsarbeitsänderungen von über 1 eV auf unterschiedlichen Materialien erzielt werden konnte.^{86–88} Trotz dieser beachtlichen Leistung besitzt PEIE einige Nachteile. Zum einen besitzt das Polymergerüst wiederum isolierende Eigenschaften, was den Ladungstransport hindert. Des Weiteren wird PEIE nur relativ schwach an der Oberfläche gebunden, was in Hinsicht auf lösungsprozessierte Druck–Anwendungen zu Diffusion in das Halbleitermaterial führen kann. Zu guter Letzt wird PEIE meist durch *spin–coating* auf die Elektrodenoberflächen aufgebracht. Eine solche Schichtprozessierung ist, insbesondere bei sehr dünnen Schichten, anfällig für Varianzen in der Schichtdicke und damit für Varianzen in der Bauteileffizienz. Darüber hinaus kann die Oberfläche einer solchen amorphen Polymerschicht nicht weiter beeinflusst werden. Zusätzlich zu diesen Nachteilen ist die genaue Wirkungsweise von PEI noch nicht vollständig verstanden.⁸⁹ Im Gegensatz dazu zeigt eine SAM eine hoch geordnete Struktur mit semikovalenter (S–Au) bis kovalenter (Oxid–Phosphonsäure) Anbindung an die Oberfläche. Selbst zuvor auf der Oberfläche vorhandene Kontaminationen werden durch die Bildung der SAM verdrängt.⁹⁰ Die Schichtdicke einer SAM ist dabei exakt auf eine Monolage begrenzt und reproduzierbar herzustellen. Durch die hochgeordnete Struktur einer SAM ist es darüber hinaus möglich, durch gezielte Modifikationen der SAM–Moleküle die neu entstehende Grenzschicht zum Halbleiter zu kontrollieren. Durch die Kontrolle der Grenzfläche lässt sich beispielsweise die Morphologie des Halbleiters (zumindest in der Nähe der Elektroden) beeinflussen.^{91,92} Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass eine SAM–Modifizierung von Elektroden einige entscheidende Vorteile gegenüber ihren Alternativen aufweist. Diese Arbeit soll daher weiter zur Entwicklung der SAM–Modifikation von Elektroden (bezüglich n–Kanal–Halbleitern) beitragen. Aus den oben genannten Gründen sollen die SAM–Moleküle dabei aus kompakten, aromatischen Systemen bestehen. Durch geeignete Substitution dieser Systeme soll ein großes molekulares Dipolmoment erzeugt werden, um die bereits weiter oben angesprochenen Effekte (vgl. 2.3.2) zu kompensieren und die Wirkung auf die Austrittsarbeit zu verstärken. Bereits während der Masterarbeit konnten viel versprechende Strukturen identifiziert und erste Daten gesammelt werden (vgl. 2.4).⁸² In dieser Arbeit soll durch Aufskalierung der Synthese ausreichend reines Material für weitere, aussagekräftigere Daten zu den bereits erhaltenen Strukturen gesammelt und darüber hinaus die bestehenden Motive

weiterentwickelt werden (vgl. Abbildung 3.1). Dabei steht die Maximierung des intrinsischen Dipolmoments im Vordergrund.

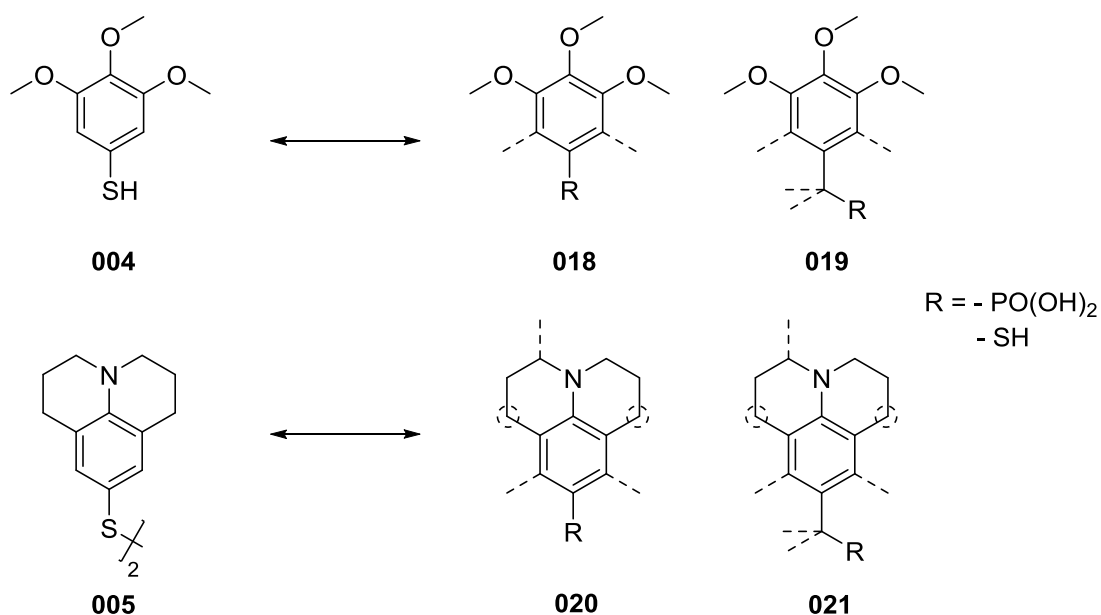


Abbildung 3.1: Angestrebte Erweiterungen des Trimethoxybenzol-Grundgerüsts (oben) und sowie des Julolidin-Grundgerüsts (unten) ausgehend von den beiden bereits synthetisierten Vertretern **004** und **005**. Gestrichelte Markierungen zeigen mögliche Substitutionsstellen zur Entwicklung neuer Moleküle an.

Die Kombination des Trimethoxy-Motivs mit dem Julolidin-Motiv scheint dabei recht vielversprechend. Eine weitere Modifikation betrifft den Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Oberfläche. Tao *et al.* konnte zeigen, dass sich der Neigungswinkel eines aromatischen SAM-Moleküls beeinflussen lässt, indem die Anbindung nicht direkt am aromatischen System, sondern an einem Linker erfolgt. Ein Methyllinker sollte demnach bereits ausreichen, um ein Aufrichten der SAM zu erlauben.⁹³ Als Letztes soll noch die Kontrolle der Grenzfläche bei gleichzeitiger Kontrolle der Grenzflächenenergetik angegangen werden. Dazu sollen die vorhandenen Motive, ohne Beeinträchtigung der energetischen Eigenschaften, erweitert werden, um einen möglichst ungehinderten Kontakt zum Halbleiter zu ermöglichen. Die Weiterentwicklung der Materialien soll dabei in enger Abstimmung mit Bauelementdaten der Kooperationspartner erfolgen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese

4.1.1 Trimethoxybenzol-Derivate

Retrosynthetische Überlegungen

Das Trimethoxy-Motiv bietet verschiedene mögliche Schnittstellen für retrosynthetische Überlegungen (Abbildung 4.1, links). Die Hauptschnittstelle ist mit der Nummer **1** bezeichnet (identisch mit **4** für $n = 0$). Sie teilt das Molekül an einer gut zugänglichen Stelle in sinnvolle Bausteine. Für $n = 1$ ergeben sich weitere Überlegungen, beispielsweise ob und zu welchem Zeitpunkt die übrigen Schnittstellen ihre Anwendung finden. So könnte ein bereits doppelt substituiertes Methylen-Synthon verwendet werden, um mit der Einführung der Methylengruppe zugleich die Funktionen einzuführen (erst **1**, dann **4** und **5**, Abbildung 4.1, rechts oben). Die Funktionalisierung kann allerdings auch erst nach Einführung der Methylengruppe erfolgen (erst **4** und **5**, dann **1**, Abbildung 4.1, rechts unten). Schnittstellen **2** und **3** können vernachlässigt werden, da Trimethoxybenzol-Derivate leicht kommerziell erhältlich sind. Der synthetische Aufwand für deren Darstellung über Einführung der Methoxygruppen oder Methylierung von Pyrogallol steht in keinem Verhältnis zu einem etwaigen Nutzen.

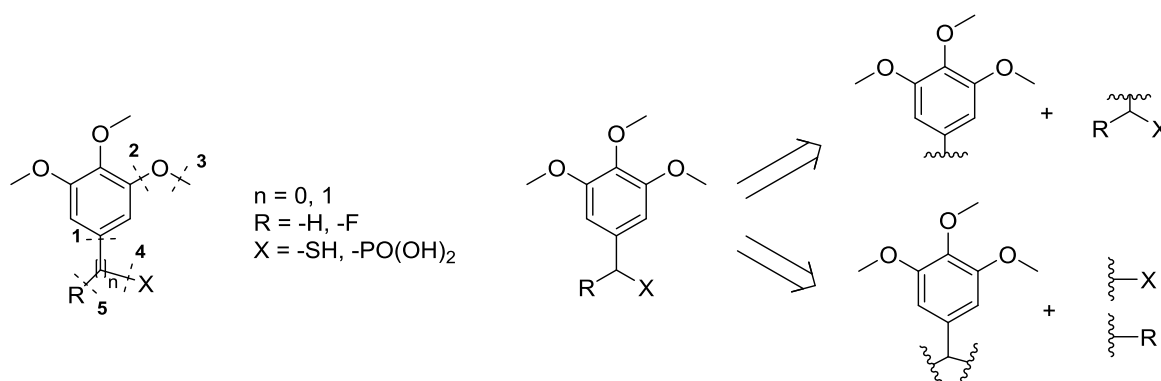
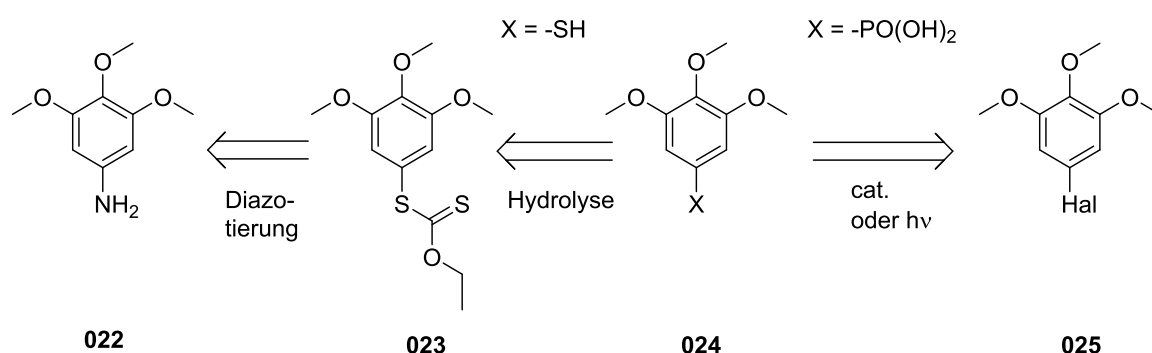


Abbildung 4.1: Links: Systematische Darstellung der möglichen Trimethoxybenzol-Derivate. Mögliche retrosynthetische Schnittstellen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet und fortlaufend nummeriert. Rechts: Visualisierung der beiden möglichen synthetischen Abfolgen.

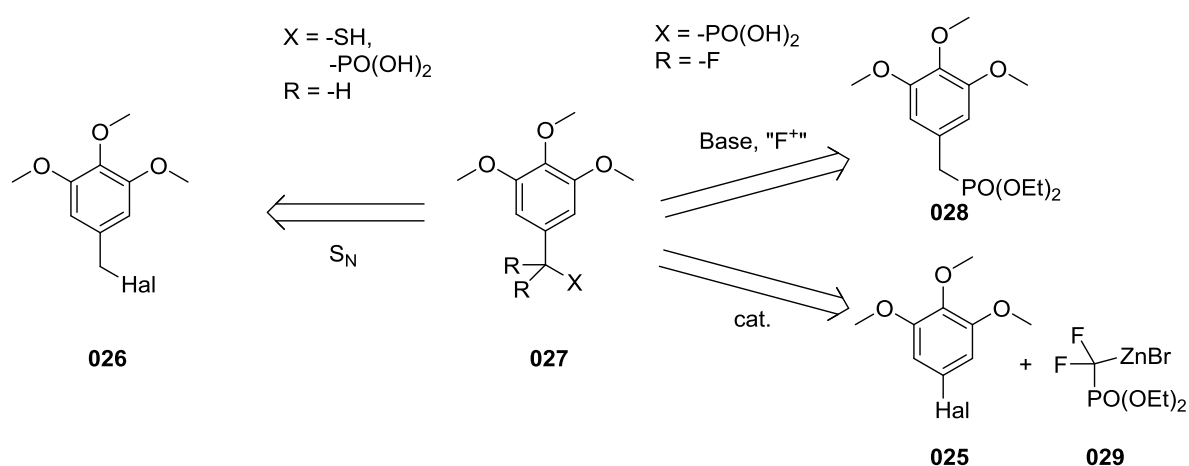
Das Derivat mit $n = 0$ und $X = -SH$ wurde bereits in der vorangegangenen Masterarbeit *via* einer Diazotierung des entsprechenden Anilin-Derivats und anschließender Substitution eines Thiol-Vorläufers realisiert (Schema 4.1).⁸² Für $X = PO(OH)_2$ ist ein analoger Syntheseweg denkbar. Allerdings sind für die Einführung von Phosphonsäureestern in aromatische Systeme auch direkte Umsetzungen halogensubstituierter Aromaten, entweder mittels Katalysator^{94–102} oder durch Bestrahlung der Reaktionsmischung mit UV-Strahlung,^{103–107} bekannt, was eine deutliche Verkürzung des Syntheseweges zur Folge hätte. Darüber hinaus sind halogenierte Trimethoxybenzol-Derivate gut kommerziell verfügbar.



Schema 4.1: Syntheschema für direkt funktionalisierte Trimethoxy-Derivate ($n = 0$). Der Reaktionsweg über die Diazotierung mit anschließender Substitution (links) wurde bereits während der Masterarbeit realisiert.⁸²

Für $n = 1$ ergeben sich, wie bereits weiter oben angesprochen, weitere Überlegungen, insbesondere die Reihenfolge der Funktionalisierungen betreffend. Für $R = -H$ dürfte die Einführung der Ankergruppe X direkt am fertigen Molekül die vielversprechendste Möglichkeit sein, da auch Trimethoxybenzyl-Halogenide leicht kommerziell erhältlich und ausreichend reaktiv sind, um sie direkt zu funktionalisieren. Möglich wären dabei einfache S_N -Reaktionen mit Schwefel-Nucleophilen ($X = -SH$) oder die Arbuzov-Reaktion ($X = -PO(OH)_2$).^{108–110} Für $X = -F$ hingegen könnte die Einführung einer bereits präfunktionalisierten Methyleneinheit Vorteile bringen. So ist die Funktionalisierung von Benzylphosphonsäuren durch Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) und *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI) bekannt,¹¹¹ allerdings benötigt diese Reaktionsführung eher harsche Konditionen und empfindliche Reagenzien. Eine Alternative bietet die Shibuya Reaktion,^{112–114} welche die Substitution aromatischer Halogenide durch Diethyl-(difluoromethyl)-phosphonat

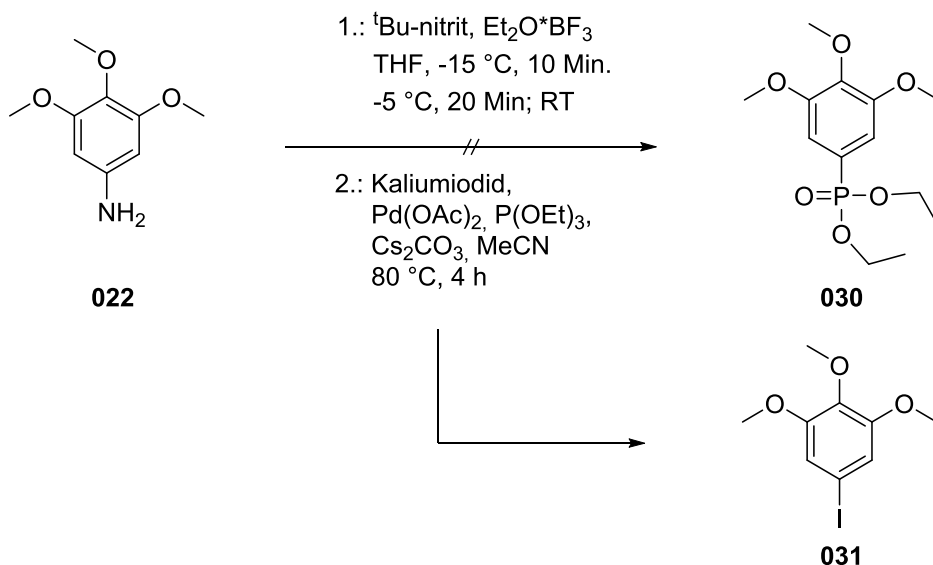
mittels Kupfer–Katalyse erlaubt (Schema 4.2, rechts unten). Diese Reaktionsführung würde den synthetischen Aufwand deutlich reduzieren. Die Bandbreite der möglichen Substrate beschränkt sich jedoch hauptsächlich auf Akzeptor–substituierte Aromaten. Bereits bei Anwesenheit eines Donor–Substituenten fällt die Ausbeute deutlich geringer aus. Der Wert dieser Reaktion für das gewählte molekulare Motiv bleibt demnach fraglich. Für $X = -SH$ ist eine ähnliche Reaktion nicht bekannt. Allerdings ist in diesem Falle ($x = -SH$, $R = -F$) durch die vicinale Anordnung der leicht eliminierbaren Fluoride zur elektronenreichen Thiogruppe die Stabilität fraglich. Während α –Fluor substituierte Sulfonsäuren bekannt sind,¹¹⁵ existiert kein bekanntes α –Difluorobenzylthiol.



Schema 4.2: Mögliche Retrosyntheseschritte für den Aufbau von substituierten Trimethoxybenzyl–Derivaten mit $n = 1$.

(3,4,5–Trimethoxyphenyl)phosphonsäure (TMP–PA, 002)

Die Implementierung der Phosphonsäure–Gruppe in organische Moleküle erfolgt meist durch Reaktion von alkylgeschützten Vorläufern wie Triethylphosphit (vgl. Arbuzov–Reaktion) mit anschließender Abspaltung der Alkylgruppen. Das Arbeiten in organischen Lösungsmitteln wird durch die Alkyl–Schutzgruppen dank erhöhter Löslichkeit deutlich vereinfacht. Ein weiterer Vorteil ist die Beständigkeit des Substrates gegenüber Basen.



Schema 4.3: Reaktionsschema für die Umsetzung von 3,4,5–Trimethoxyanilin (**022**) mit Triethylphosphit und Palladium–Katalysator.

Die Umsetzung zum Dialkylphosphonat **030** sollte zunächst auf katalytischem Wege erfolgen. Der Literatur folgend wurde 3,4,5–Trimethoxyanilin (**022**) mit Palladium–acetat zur Reaktion gebracht (Schema 4.3).⁹⁷ Hierzu wurde das Anilin **022** *in situ* mit Bortrifluorid diethyletherat und *tert*–Butylnitrit in das entsprechende Diazonium–tetrafluoroborat überführt. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in trockenem Acetonitril aufgenommen. Kaliumiodid, Palladiumacetat, Triethylphosphit und Cäsiumcarbonat wurden zugefügt und die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt (Schema 4.3). Die gaschromatographisch–massenspektrometrische (GC–MS) Analyse der nicht weiter aufgereinigten Reaktionsmischung ergab jedoch lediglich 3,4,5–Trimethoxyphenyl–iodid (**031**) als einziges Reaktionsprodukt (Abbildung 4.2).

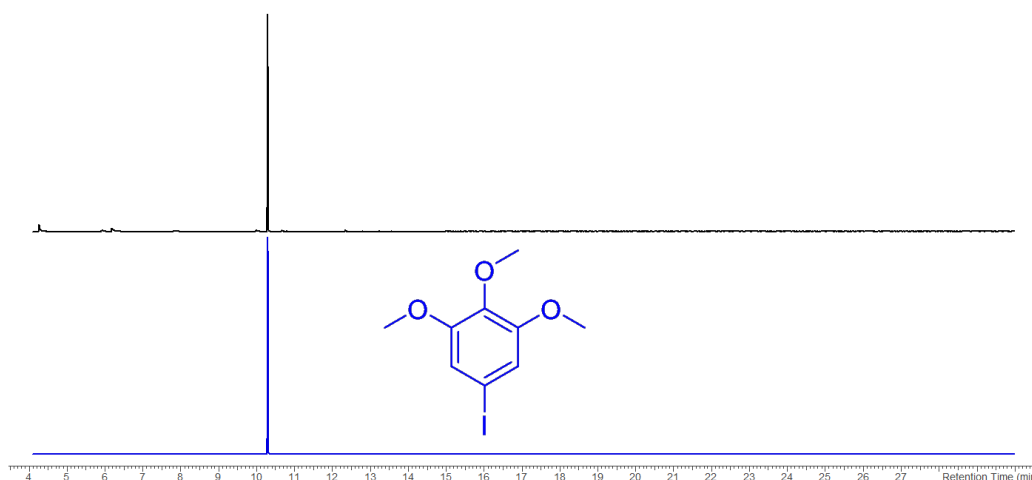
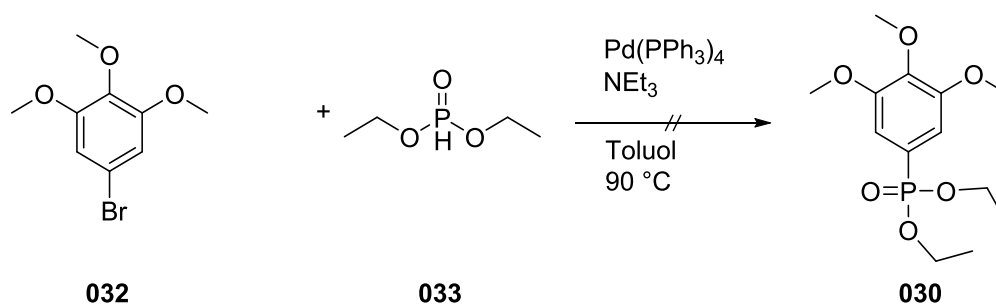


Abbildung 4.2: GC–MS–Chromatogramm ($20^\circ\text{C}/\text{min.}$, $25 - 300^\circ\text{C}$) der Reaktionsmischung nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit EE. 3,4,5–Trimethoxyphenyl–iodid ist das einzig identifizierbare Produkt.

Die Beobachtungen der vorangegangenen Reaktion legen nahe, dass die Diazoniumspezies als Zwischenstufe zu reaktiv ist und direkt mit dem verwendeten Kaliumiodid abreagiert. Die Literaturergebnisse konnten somit nicht nachvollzogen werden.

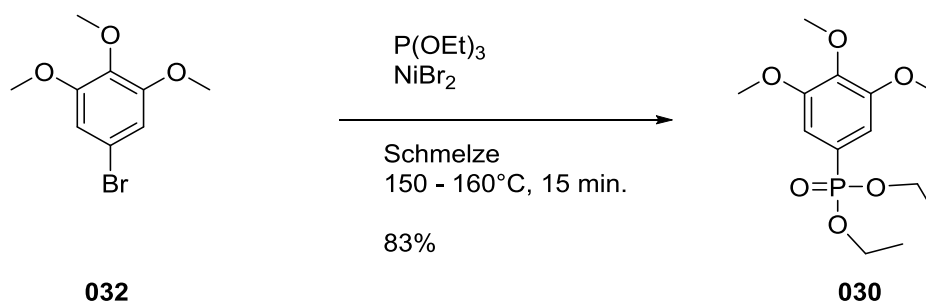
Als Konsequenz wurde eine alternative Herangehensweise gewählt, um die Diazoverbindung als Zwischenschritt zu umgehen (Schema 4.4).¹⁰¹ 3,4,5-Trimethoxyphenylbromid (**032**) wurde als alternatives Edukt gewählt. Daher wurde das Bromid **032** zu einer entgasten Lösung von Diethylphosphit (**033**), Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium und Triethylamin in Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 90°C erhitzt und der Fortschritt der Reaktion durch DC-Messungen beobachtet. Als nach 6 Tagen bei 90°C noch immer kein Umsatz beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion abgebrochen.



Schema 4.4: Reaktionsschema für die katalytische Umsetzung von 3,4,5-Trimethoxyphenylbromid (**032**) mit Diethylphosphit (**033**).

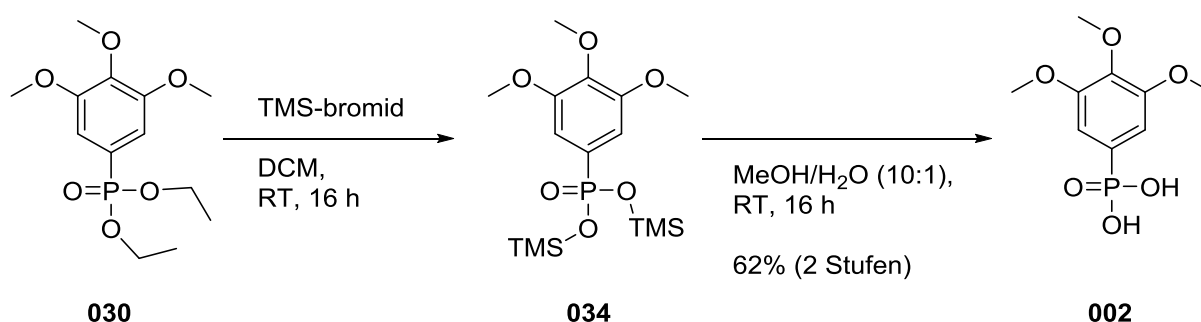
Nachdem auch bei harschen Bedingungen keinerlei Anzeichen einer Umsetzung nachgewiesen werden konnte, wurde ein alternatives Katalysatorsystem gewählt. Es ist bekannt, dass Arylhalogenide durch Nickel-Katalyse in die entsprechenden Arylphosphonate überführt werden können,¹⁰² daher wurde das Bromid **032** als Edukt beibehalten. Für die Reaktionsführung wird 3,4,5-Trimethoxyphenylbromid (**032**) zusammen mit – zuvor im Vakuum getrocknetem – Nickelbromid zur Schmelze gebracht und weiter auf 150 – 160°C erhitzt. Zu dieser Schmelze wird Triethylphosphit tropfenweise zugegeben (Schema 4.5). Die zuvor farblose Schmelze reagiert unter heftiger Gasentwicklung und färbt sich instantan dunkellila. Nach erfolgter Zugabe des Triethylphosphits wird die Mischung für weitere 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Gegen Ende der Reaktionszeit wechselt die Farbe der Lösung zu einem hellen Braun. Die erkaltete Reaktionsmischung

konnte durch Säulenchromatographie aufgetrennt und das Produkt **030** in 83%iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.5: Reaktionsschema für die Umsetzung von 3,4,5–Trimethoxyphenylbromid (**032**) mit Nickelbromid.

Für die gleiche Reaktion mit – an sich reaktiverem – Nickeltriflat statt Nickelbromid ist keine Reaktion erkennbar, unabhängig von den genauen Reaktionsparametern. Es konnte unter verschiedenen Bedingungen (Schmelze oder verschiedene Lösungsmittel) kein Anzeichen für den markanten Farbumschlag beobachtet werden. Der vermutete Mechanismus der Katalyse verläuft über den tetrasubstituierten (stark gefärbten) Nickelkomplex $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]$,¹¹⁶ aus welchem zunächst Ethylbromid reaktiv eliminiert wird, um die aktive Spezies zu generieren.¹⁰² Ein Ausbleiben der Färbung in den vorgenommenen Reaktionen lässt darauf schließen, dass Nickeltriflat nicht in der Lage ist, den aktivierten Zwischenkomplex zu bilden. Um das nun zugängliche Diethylphosphonat **030** als SAM–Material einsetzen zu können, muss der Phosphonsäureester in die entsprechende Phosphonsäure überführt werden.



Schema 4.6: Reaktionsschema für die Überführung des Phosphonats **030** in die entsprechende Phosphonsäure **002**.

Dies kann durch Bortribromid, Trimethylsilylbromid (TMS–bromid) oder Kochen in Salzsäure geschehen.^{117–120} Die Entscheidung fiel auf die Umesterung mit TMS–

bromid und anschließender Hydrolyse der labileren Silylester. Dazu wurde das Phosphonat **030** in trockenem DCM gelöst und TMS–bromid zugegeben (Schema 4.6). Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingengt. Der Rückstand wurde zur Hydrolyse mit nassem Methanol versetzt. Bei Zugabe des Methanols wird eine Hitzeentwicklung beobachtet. Die Phosphonsäure **002** fällt instantan als weißer Niederschlag in guter Reinheit aus (vgl. Abbildung 4.3). Für die SAM–Formulierungen wurde das erhaltene Produkt zusätzlich aus Methanol umkristallisiert.

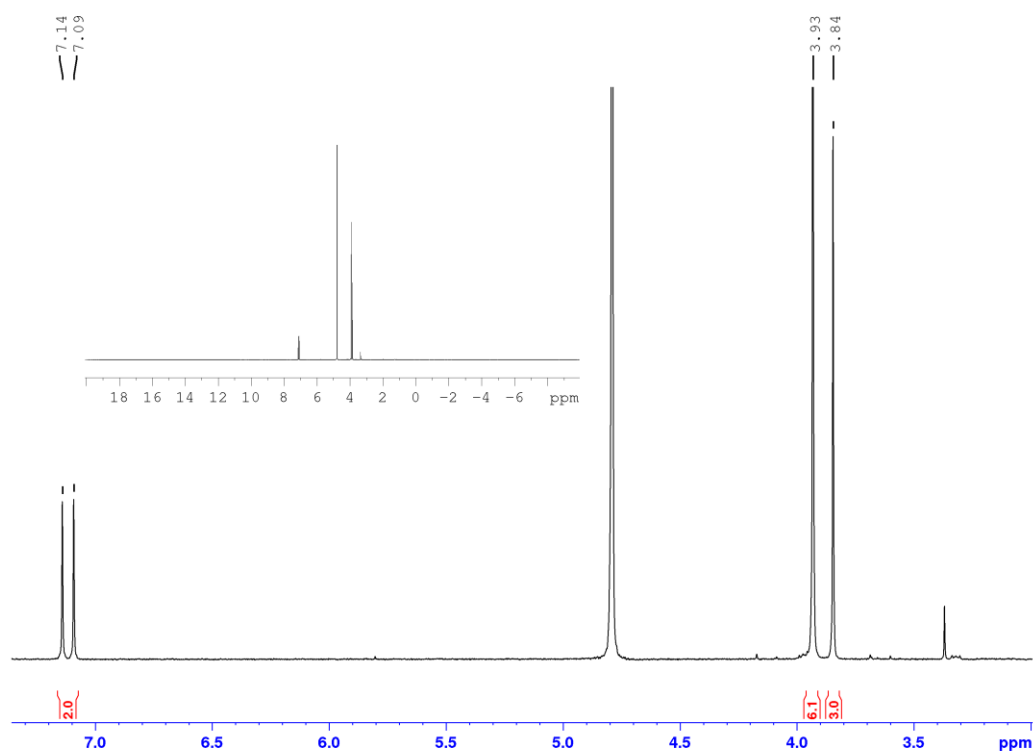
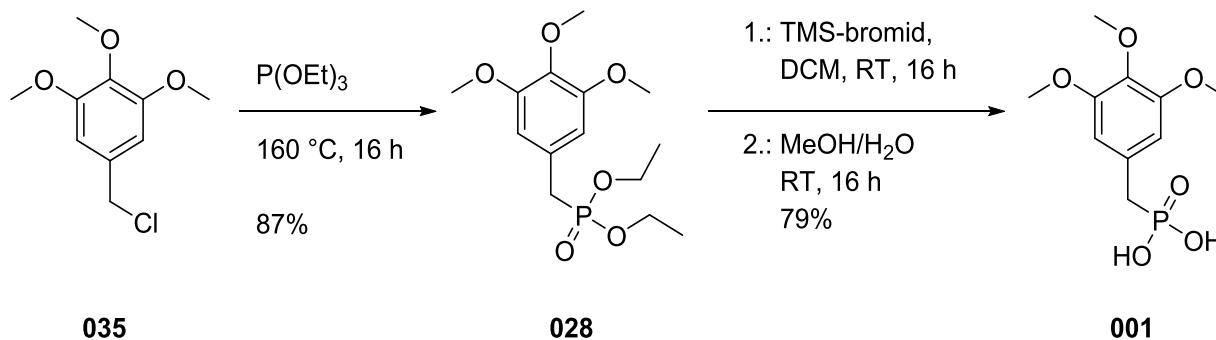


Abbildung 4.3: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ –Spektrum (D_2O) des ausgefallenen Produktes **002** ohne weitere Aufreinigung. Das *Inlet* zeigt die Übersicht über den gesamten Messbereich.

(3,4,5-Trimethoxybenzyl)phosphonsäure (TMP-CH₂-PA, 001)

Die Synthese der benzylichen Phosphonsäure **001** erwies sich im Gegensatz zu ihrem phenylischen Pendant als unkompliziert. Ausgehend von kommerziell erhältlichem 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid (**035**) wurde eine Arbuzov-Reaktion durchgeführt (Schema 4.7).

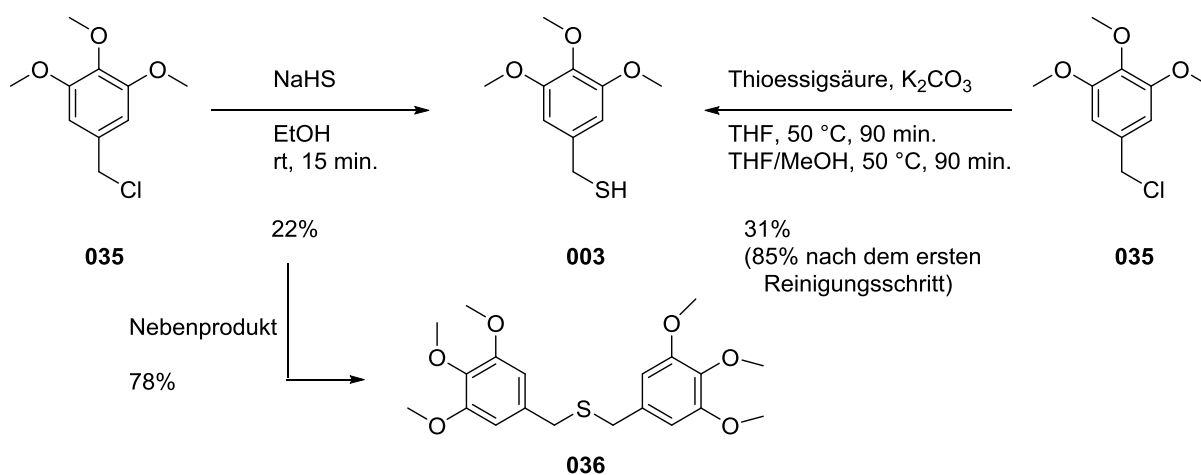


Schema 4.7: Reaktionsschema der Arbuzov-Reaktion an 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid (**035**) mit anschließender Entschützung.

Dazu wurde **035** in Triethylphosphit gelöst und für 16 h auf 160°C erhitzt. Die Entschützung des isolierten Dialkylesters **028** geschah analog zum phenylischen Derivat durch TMS-bromid und nassem Methanol. Im Gegensatz zur vorangegangenen Entschützung fällt die Phosphonsäure **001** nicht direkt als farbloser Feststoff aus. Während der Zugabe des TMS-bromids verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach Entfernen des Methanols bleibt ein brauner, öliges Rückstand zurück, in welchem sich mit der Zeit bräunliche Kristalle bilden. Die Zugabe von Acetonitril beschleunigt diesen Vorgang. Die bräunlichen Kristalle wurden aus Acetonitril umkristallisiert, um das Produkt **001** als farblose Nadeln zu erhalten.

3,4,5-Trimethoxyphenylmethanthiol (TMP-CH₂-SH, **003**)

Die Synthese von 3,4,5-Trimethoxyphenylmethanthiol (TMP-CH₂-SH, **003**) ist gut durchführbar. 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid (**035**) ist kommerziell erhältlich und kann durch eine einfache S_N²-Reaktion in das entsprechende Thiol überführt werden. In der Literatur sind dafür verschiedene schwefelhaltige Substrate bekannt.^{121–124} Während sich die Reaktionsführung bei den jeweiligen Reaktionen nicht erheblich unterscheidet, konnte ein Unterschied im Endprodukt festgestellt werden. Nachdem erste Versuche mit Natriumsulfid als Nukleophil keine Reaktivität zeigten, wurden die Reaktionsführungen mit Natriumhydrogensulfid¹²⁵ und Thioessigsäure¹²⁶ untersucht (Schema 4.8)



Schema 4.8: Reaktionsschema für die Darstellung von Benzylthiol **003** über Natriumhydrogensulfid (links) und Thioessigsäure (rechts).

Der Hauptunterschied der beiden Reaktionsführungen besteht darin, dass im Falle der Thioessigsäure der Umweg über das Thioacetat als Zwischenstufe gewählt wird. Dies sollte einen Vorteil gegenüber der Umsetzung mit Hydrogensulfid darstellen, da das durch Hydrogensulfid gebildete Thiol, bzw. Thiolat direkt wieder als Nukleophil agieren und einen bis(trimethoxybenzyl)-thioether bilden kann. Dies wird durch den Umweg über das Thioacetat verhindert. So ist es auch nicht verwunderlich, dass die Ausbeute der Hydrogensulfid-Route eher gering ausfällt. Nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließender chromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt als farbloser Feststoff in nur 22%iger Ausbeute erhalten werden. Das restliche Edukt wurde zum Thioether **036** umgesetzt. Im Gegensatz dazu wird die Thioessigsäure-Route in zwei konsekutiven Schritten durchgeführt. Zunächst wird der benzyliche Thioacetester durch Rühren bei 50 °C gebildet, welcher

anschließend ebenfalls bei 50°C hydrolysiert wird. Nach wässriger Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung konnte ein Feststoff als Produkt isoliert werden. NMR–Untersuchungen zeigten, dass es sich durchaus um das erwünschte Benzylthiol **003** handelte und das, laut NMR–Spektren, auch in guter Reinheit (vgl. Abbildung 4.4).

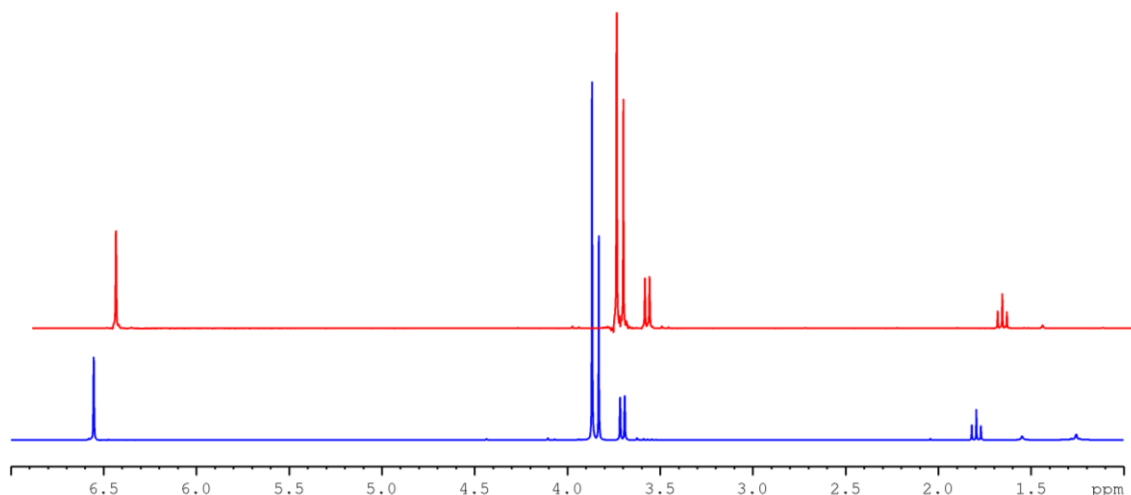
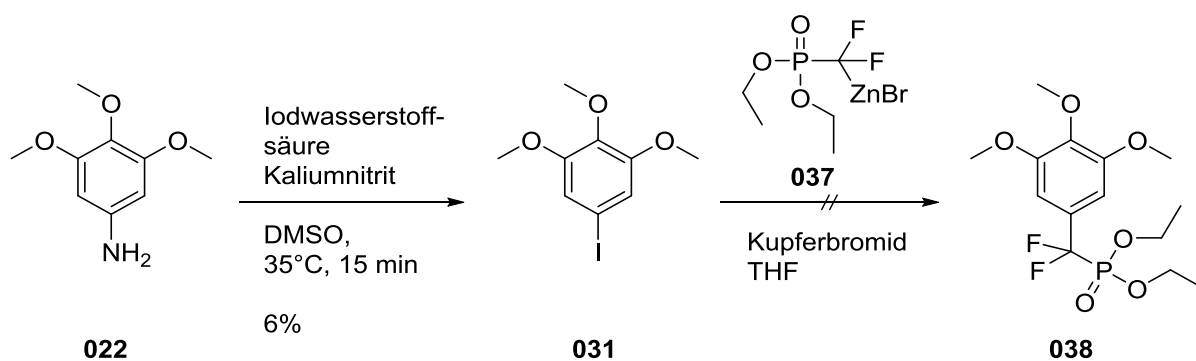


Abbildung 4.4: Vergleich der ¹H–NMR–Spektren (CDCl₃, Auszug) der auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Benzylthiole **003**. Rote Kurve (oben): Hydrogensulfid–Route (farbloser Feststoff); blaue Kurve (unten): Thioacetat–Route (orange–rötlicher Feststoff). Die angezeigte Skala bezieht sich auf die blaue NMR–Kurve.

Der entstandene Feststoff wich im Aussehen allerdings erheblich von dem zuvor erhaltenen ab. Während die Hydrogensulfid–Route einen farblosen Feststoff ergab, resultierte die Thioacetat–Route in einem rötlich–orangenen Feststoff. Diese Färbung zeugt von einer, im NMR nicht erkennbaren, Verunreinigung. Diese Verunreinigung konnte durch mehrfache Chromatographie deutlich reduziert, aber nicht entfernt werden. Schließlich wurde das verunreinigte Produkt gelöst, mit Aktivkohle erhitzt und anschließend filtriert. Selbst diese Reinigungsmethode ließ eine leichte orangene Färbung im erhaltenen Feststoff zurück. Durch die wiederholten Reinigungsschritte verringerte sich die ehemals gute Ausbeute (~85%) auf gerade mal 31%, wobei noch immer keine zufriedenstellende Reinheit erreicht werden konnte. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Hydrogensulfid–Route, trotz ihrer geringeren Ausbeute, wegen ihrer Simplität in Bezug auf Durchführung sowie Aufreinigung einen deutlichen Vorteil gegenüber der Thioacetat–Route hat. Insbesondere für Moleküle, die in organisch–elektronischen Bauteilen eingesetzt werden sollen, ist die Reinheit von Bedeutung, weswegen die Thioacetat–Route verworfen wurde.

[Difluoro(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl]phosphonsäure (TMP-CF₂-PA, 039)

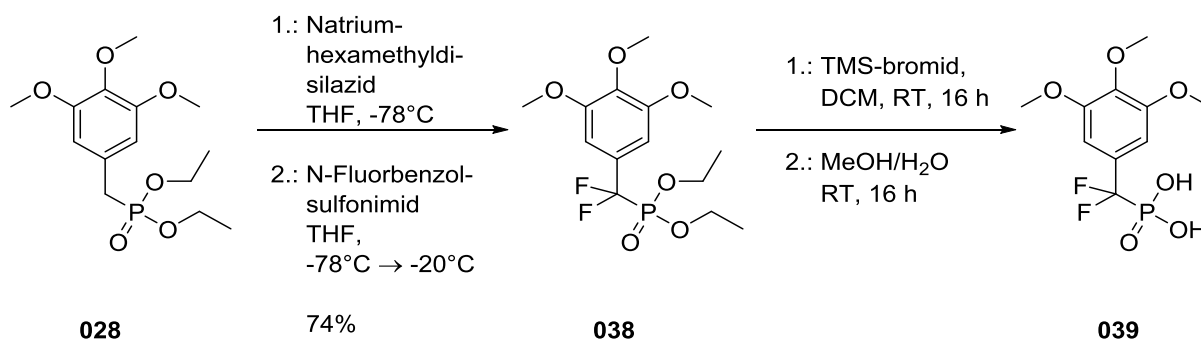
Um das Dipolmoment der Strukturen zu erhöhen, sollten in die benzyliche Phosphonsäure **001** zwei Fluor-Substituenten in α -Position zur Phosphonsäure eingeführt werden. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist der direkte Aufbau der Difluor-Phosphonat-Gruppe. Die, bereits weiter oben erwähnte, Shibuya-Reaktion bietet dafür einen attraktiven Ansatz, da der synthetische Aufwand auf eine Stufe beschränkt wird. Bekannt ist diese Reaktion allerdings hauptsächlich für akzeptor-substituierte Systeme; bereits bei Anwesenheit eines Donors vermindert sich die erhaltene Ausbeute.^{112–114} Trotzdem wurde – aufgrund der Attraktivität der Synthese – versucht, die Shibuya-Reaktion auf das Trimethoxy-Motiv anzuwenden. (Schema 4.9).



Schema 4.9: Reaktionsführung für die Synthese von **038** als Vorstufe der freien Difluorophosphonsäure **039** durch Kupferbromid-Vermittlung.

Um diese Reaktion durchführen zu können, musste zunächst das Trimethoxy-iodbenzol **031** hergestellt werden. Nachdem eine Diazotierung mit gefolgter Umsetzung mit Natriumiodid¹²⁷ keinerlei Umsatz zeigte, konnte die Iodierung durch das stärkere, *in situ* gebildete Ioddimethylsulfonium als Iodquelle realisiert werden, wenn auch in nur geringer Ausbeute.¹²⁸ Das Iodid **031** wurde anschließend unter Zugabe von Kupferbromid und dem Difluorophosphonat **037** in THF gelöst.¹¹² Nachdem bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurden die Reaktionsbedingungen schrittweise modifiziert. Allerdings konnte weder durch Erhitzen der Reaktionslösung noch durch Zuhilfenahme einer Mikrowellen-Reaktionsapparatur die gewünschte Reaktion initiiert werden. Es konnte lediglich der Zerfall des Reagenzes beobachtet werden. Die Anwendung der Shibuya-Reaktion bietet demnach keine mögliche Syntheseroute für das Trimethoxy-System.

Ein alternativer Ansatz führt über das bereits zuvor erfolgreich synthetisierte Benzylphosphonat **028**. Das Phosphonat **028** kann durch Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) in α -Stellung zur Phosphonatfunktion deprotoniert werden. Das so erzeugte Anion kann durch *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI) *in situ* elektrophil fluoriert werden (Schema 4.10).¹²⁹



Schema 4.10: Reaktionsschema zur Darstellung der Difluorophosphonsäure **039** durch elektrophile Fluorierung und anschließende Entschützung.

Dieser Reaktionsweg ergab das Difluorophosphonat **038** in guter Ausbeute (74%), welches nach dem schon bekannten Mechanismus mit TMS-bromid (vgl. Seite 40) entschützt werden sollte. Die Existenz der freien Phosphonsäure **039** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden (Abbildung 4.5), eine Isolation in nennenswerten Mengen konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden.

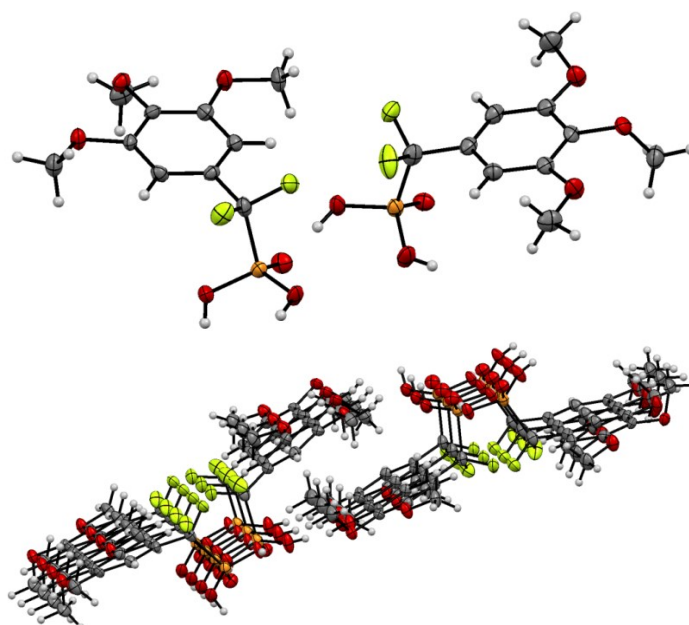


Abbildung 4.5: Kristallstruktur der Phosphonsäure **039**. Die einzelnen Moleküle formen eine Kettenstruktur, wobei die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Phosphonsäuregruppen untereinander sowie zu benachbarten Methoxygruppen strukturbestimmend sein dürften. Grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; orange: Phosphor; grün: Fluor.

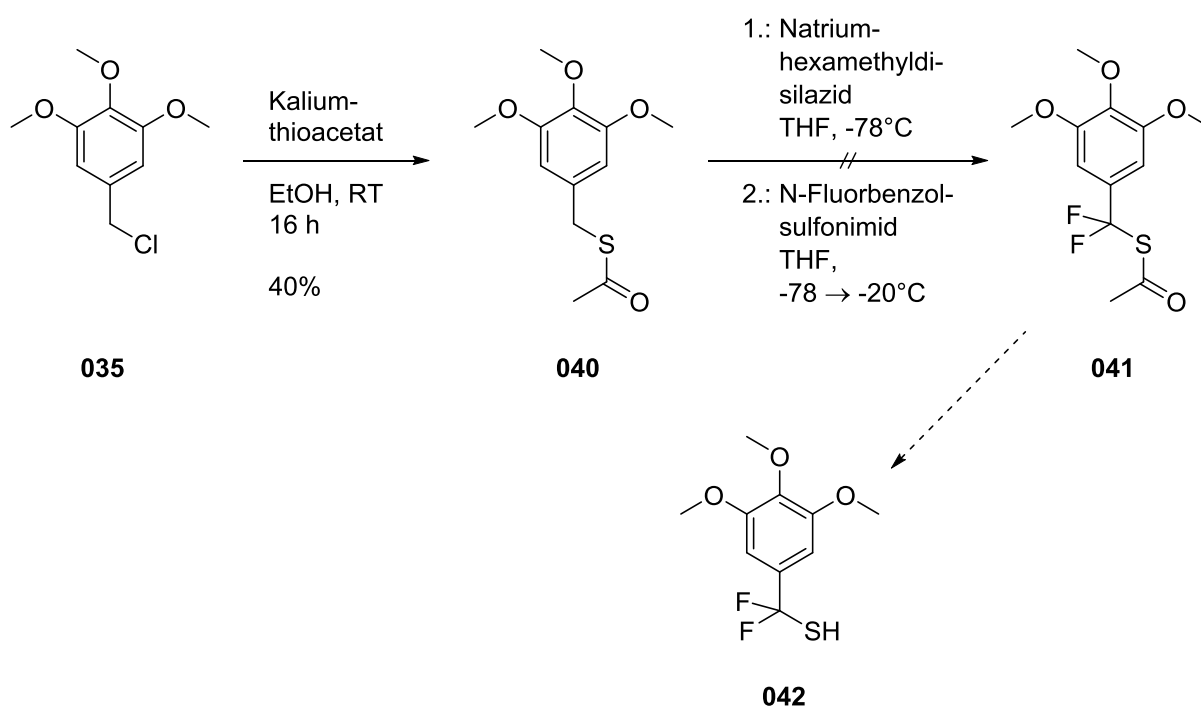
Während die Kristallisation des vermessenen Kristalls aus einem Mikroansatz gelang, konnte dieses Isolationsprinzip nicht auf größere Ansätze übertragen werden. Eine Kristallisation des Produktes konnte auch durch verschiedenste Lösungsmittelgemische und „Einfrieren“ nicht induziert werden. Ein Destillationsversuch über eine Kugelrohr-Apparatur resultierte in der Zersetzung des Produktes. Aufgrund der hohen Polarität der Verbindung wurde als weitere Reinigungsmethode eine säulenchromatographische Trennung über *reversed phase* Silikagel versucht. Über diese Methode ließ sich das Produkt von den meisten Nebenprodukten abtrennen. Beim Entfernen des Laufgemisches am Rotationsverdampfer allerdings konnte wiederum nur der Zerfall des Produktes beobachtet werden. Das Entfernen des Lösungsmittels über eine Gefriertrocknungs-Apparatur blieb ebenfalls erfolglos, da das Produkt interessanterweise ebenfalls sublimierte und sich mitsamt dem Lösungsmittel in der Vorlage wiederfand.

Eine Erklärung für dieses Verhalten lässt sich aus der erhaltenen Kristallstruktur ableiten. Wie in Abbildung 4.5 zu erkennen ist, bildet die freie Phosphonsäure einen hoch geordneten Kristall. Die Phosphonsäuregruppen bilden dabei über Wasserstoff-Brückenbindungen starke Wechselwirkungen untereinander sowie zu benachbarten Methoxy-Gruppen aus und formen dadurch eindimensionale Ketten von einander gegenüberstehenden Molekülpaaren. Die hohe Ordnung dieser Struktur lässt auf starke Wechselwirkungen schließen. In Lösung treten diese Wechselwirkungen naturgemäß auch zu polaren Lösungsmitteln (Wasser/Methanol) auf. Die so gebundenen Lösungsmittelmoleküle können für das interessante Verhalten der Phosphonsäure verantwortlich sein.

Weshalb die Kristallisation im Mikromaßstab gelang, konnte nicht geklärt werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Phosphonsäure **039** existiert, auf dem beschriebenen Weg hergestellt, aber bislang nur im Mikromaßstab isoliert werden kann.

Difluoro(3,4,5-trimethoxyphenyl)methanthiol (TMP-CF₂-SH, **042**)

Trotz der bereits in der Einführung thematisierten Bedenken bezüglich der Stabilität von α -Difluorothiol-Verbindungen sollte ein Versuch unternommen werden, das Derivat **042** herzustellen. Hierzu wurde zunächst das acetylgeschützte Trimethoxybenzylthiol **040** über die bereits zuvor verwendete Route hergestellt (vgl. Seite 40). Um eine möglichst hohe Stabilität der Thiofunktion zu bewahren, wurde das Thioacetat nicht zum Thiol hydrolysiert, sondern analog der Umsetzung der Benzylphosphonsäure **028** mit NaHMDS und NFSI (Seite 43) umgesetzt, um eine elektrophile Fluorierung zu induzieren (vgl. Schema 4.10). Die Reaktionsbedingungen wurden dabei unverändert übernommen (Schema 4.11). Die Zugabe des NaHMDS zur Erzeugung des Nucleophils in α -Stellung zur Thiofunktion verlief ohne Auffälligkeiten. Bei der Zugabe des NFSI jedoch begann sich das Edukt sofort zu braun-schwarzem Material zu zersetzen. Nach sofortigem Abbruch der Reaktion konnte weder Edukt noch Produkt nachgewiesen werden. Diese Beobachtung zeigt die Instabilität der α -Difluorothiol-Kombination. Weitere Synthesebemühungen wurden nicht unternommen.



Schema 4.11: Reaktionsführung für die versuchte Darstellung des Difluorobenzylthiols **042**.

4.1.2 Julolidin–Derivate

Retrosynthetische Überlegungen

Das Julolidin–Motiv bietet gegenüber dem Trimethoxy–Motiv weitaus mehr synthetische Variationsmöglichkeiten. Um die Übersicht zu wahren, werden die verschiedenen Möglichkeiten im Folgenden in vereinfachte Fälle unterteilt (Abbildung 4.6). Die „Basis“ stellt dabei die Einführung der Ankergruppe dar, entweder in phenylischer oder in benzyli-scher Position (Abbildung 4.6, Schnittstellen **1/2**, 2. von links). Neben der Einführung der Ankergruppe kann das Julolidin–Motiv auf zweierlei Arten weiter modifiziert werden. Eine Möglichkeit ist, zusätzlich zu dem vorhandenen Dipolmoment einen Linker zu einem möglichen Halbleitermaterial bereitzustellen (Abbildung 4.6, Schnittstelle **8**), Eine weitere Möglichkeit besteht im Einfügen funktioneller Gruppen, um das intrinsische Dipolmoment zu verstärken (Abbildung 4.6, Schnittstellen **3 – 7**).

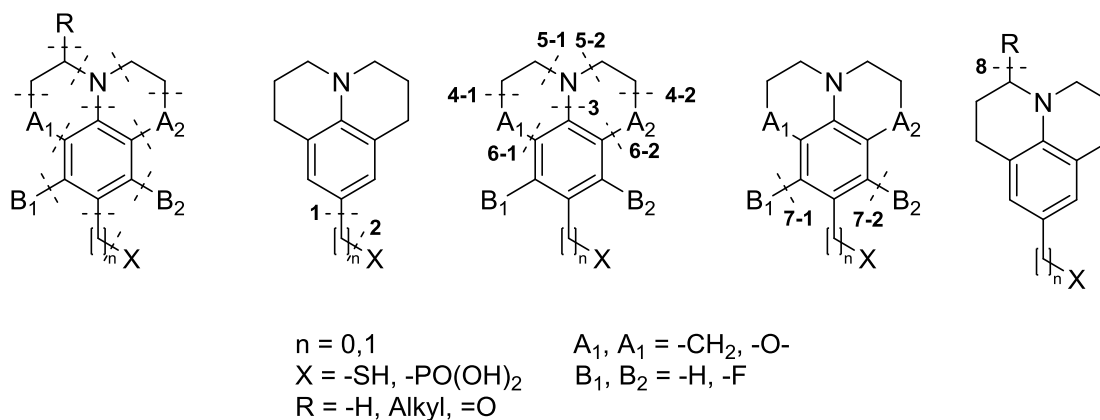
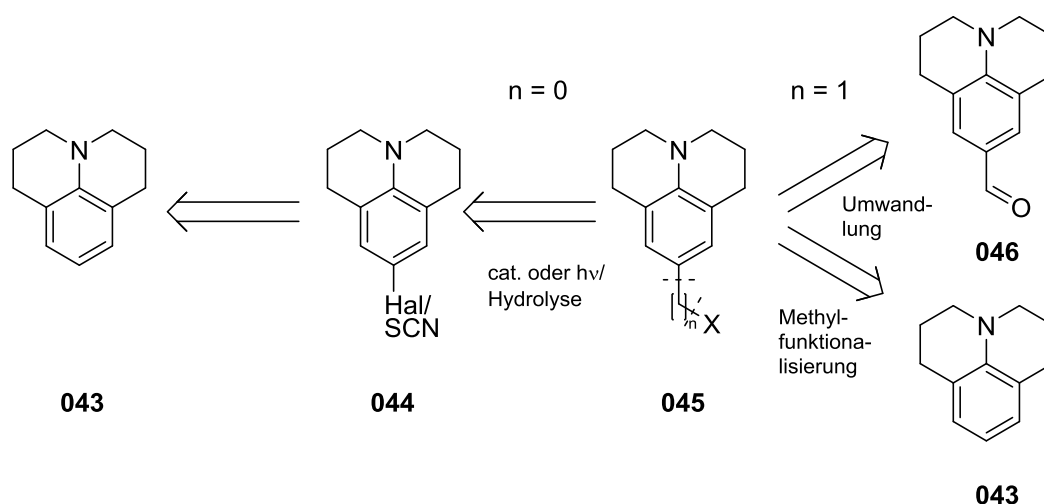


Abbildung 4.6: Mögliche Schnittstellen zum Aufbau der Julolidin–Derivate (links) und deren Unterteilung in vereinfachte Modelle. Die möglichen Schnittstellen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet und fortlaufend nummeriert.

Für den einfachsten Fall (Schnittstellen **1** und **2**) ergeben sich ähnliche Überlegungen wie für die entsprechenden Trimethoxy–Derivate. Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, wurde das Julolidin mit $n = 0$ und $X = -SH$ im Zuge einer Masterarbeit realisiert und als Disulfid–Dimer isoliert.⁸² Wie sich währenddessen zeigte, dimerisiert Julolidin nach Einführung der Thiofunktion spontan zum Disulfid–

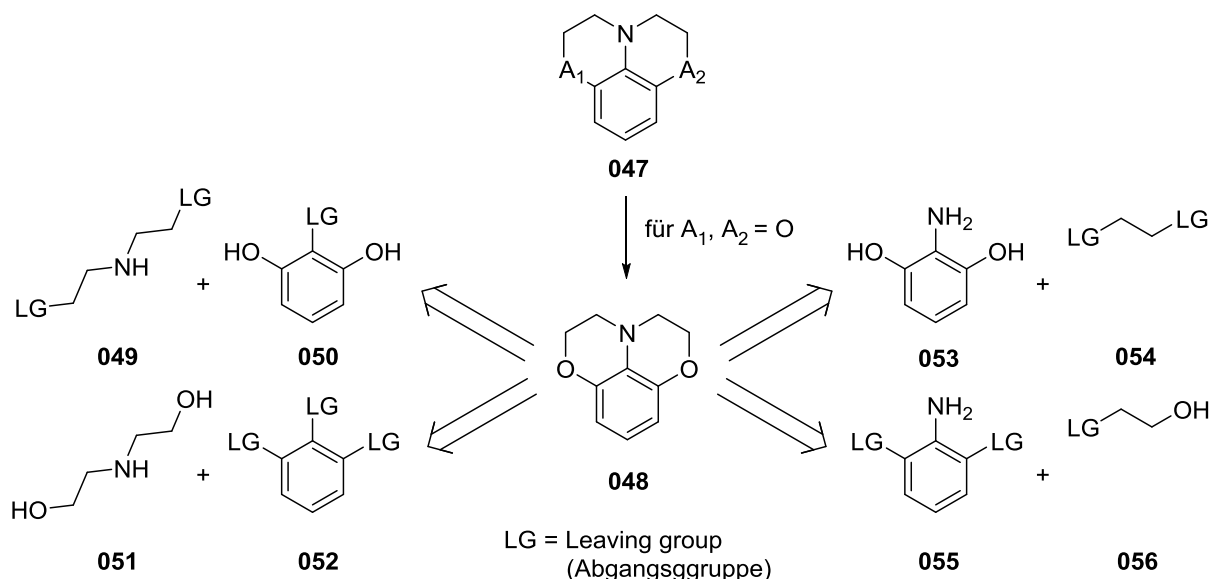
Dimer. Selbst gezielte Versuche das Thiol–Monomer herzustellen (Ausschluss von Licht und Luftsauerstoff), resultierten im Disulfiddimer. Für $n = 0$ und $X = \text{PO}(\text{OH})_2$ gelten die gleichen Überlegungen wie für die entsprechenden Trimethoxy–Derivate (vgl. Abschnitt 4.1.1).



Schema 4.12: Mögliche retrosynthetische Schritte für die Einführung der Ankergruppe X als phenylische (links) oder als benzyliche (rechts) Substitution. Die Reaktionsführung für $X = -\text{SH}$ und $n = 0$ konnte bereits im Rahmen einer Masterarbeit realisiert werden.⁸²

Unsubstituiertes Julolidin kann gut elektrophil angegriffen werden. So gelingt die Einführung der Thio–Funktion über eine Thiocyanatisierung unter Zuhilfenahme von Brom.^{82,130} Die Einführung eines Halogenids sollte demnach keine große Herausforderung darstellen, was wiederum Zugang zu den weiter oben erwähnten Katalyse– oder Photoreaktionen gewährt. Für $n = 1$ muss die Reihenfolge der Bindungsknüpfung in Betracht gezogen werden. So existieren kommerziell erhältliche substituierte Julolidinderivate wie Julolidin–carboxaldehyd (**046**), was als Ausgangssubstanz für die gewünschte Funktionalisierung dienen kann. Auf der anderen Seite sind einige Umsetzungen des unsubstituierten Julolidins bekannt, unter anderem auch die zum Carboxaldehyd führende Vilsmeier–Haack Reaktion.¹³⁰ Bislang unbekannt sind allerdings Julolidine mit benzylicher Halogen–Substitution, was vermutlich auf die hohe Elektronendichte und damit hohe Reaktivität des Julolidins zurückzuführen ist. So ist die Existenz des Julolidin–Methylalkohols bekannt, allerdings zersetzt sich dieser unter atmosphärischen Bedingungen recht schnell nach dessen Isolation (vgl. ref.¹³⁰).

Für die Modifikation des Dipolmomentes stehen hier mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Eine Möglichkeit, das Dipolmoment zu erhöhen, ist die Substitution der Alkyl-Linker durch elektronenschiebende Gruppen (A_1 , A_2 , Abbildung 4.6). Es ist allerdings erstrebenswert, die Alkylbrücken als solche zu erhalten, da sie mit zum Dipolmoment beitragen. Vergleicht man den Dipolmoment von Julolidin (1,75 Db) mit (2,5-Dimethyl)-dimethylanilin (0,9 Db) zeigt sich, dass das Dipolmoment des verbrückten Julolidins um 0,85 Db höher liegt als der des „offenen“ (2,6-Dimethyl)-dimethylanilins.^{131,132} Die Diskrepanz zwischen beiden Dipolmomenten kann nicht durch den elektronischen Effekt des verbrückenden C-Atoms erklärt werden, vielmehr ist davon auszugehen, dass die Verbrückung das Dipolmoment durch Einschränkung der Konformationsfreiheit beeinflusst. Eine Möglichkeit, diese beiden Konzepte zu vereinen, ist die Einführung einer Ether-Verknüpfung an den Positionen A_1 und/oder A_2 (Schema 4.13). Eine Verknüpfung über Stickstoff Funktionalitäten ist auch denkbar. Ein Nachteil einer Stickstoff-Verknüpfung wäre allerdings deren höhere Reaktivität im Vergleich zu Ether-Brücken, was der Stabilität des gesamten Moleküls abträglich wäre.

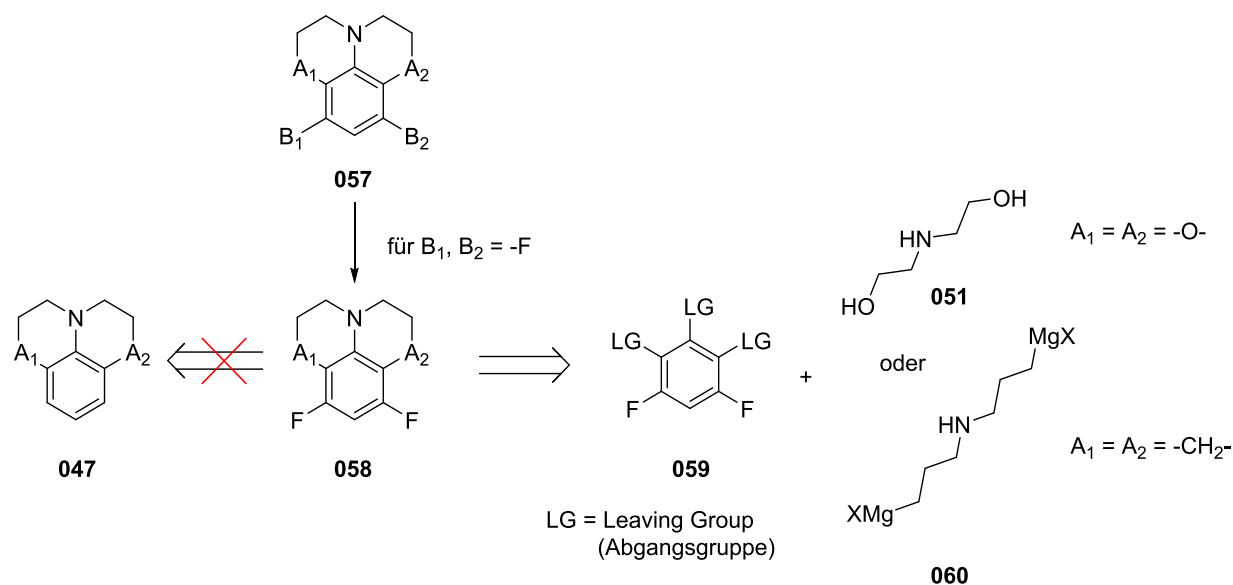


Schema 4.13: Verschiedene Möglichkeiten, das modifizierte Julolidingerüst aufzubauen.

Bei solch tiefgreifenden Änderungen der Molekülstruktur kann naturgemäß nicht mehr vom Julolidin als Grundgerüst ausgegangen werden, vielmehr muss das Julolidin-Gerüst im Zuge der Reaktion aufgebaut werden. Dabei kann die

Aminofunktion des Julolidins entweder ausgehend von Anilin-Derivaten (**053**, **055**) aufgebaut werden oder durch Dialkylamin-Reagenzien in entsprechend funktionalisierte Aromaten (**052**, **050**) eingeführt werden (Schnittstellen **3** und **5**, Abbildung 4.6). Für die letztere Variante wäre ein Aromat mit stark elektronenziehenden Substituenten von Nöten, um den nukleophilen Angriff des Stickstoffs zu ermöglichen, was wiederum die allgemeine Reaktivität herabsetzt. Im Gegensatz dazu weisen Anilin-Derivate eine hohe Reaktivität auf und sind auch in großer Variation kommerziell erhältlich. Die Alkylierung von Anilinen selbst kann leicht durch Alkylhalogenide realisiert werden. Die nächste Überlegung muss dann dem Schließen der Brücke gelten, was wiederum auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen kann. Den Unterschied bildet dabei die Positionierung der Abgangsgruppe. Entweder man bedient sich 2,6-Dihydroxyanilin (**053**) als Ausgangsstoff und positioniert die Abgangsgruppe an der Alkylkette (**054**, Schnittstelle **4**, Abbildung 4.6), oder man positioniert die Hydroxyfunktion an der Alkylkette (**056**) und wählt ein Anilin mit entsprechenden Abgangsgruppen in 2- und 6-Position als Ausgangsmaterial (**055**, Schnittstelle **6**, Abbildung 4.6). Auch hier ist die zweite Variante durch die Wahl einer geeigneten Abgangsgruppe und die resultierende Herabsetzung der Reaktivität limitiert. Im Allgemeinen scheint die Reaktionsführung über Dihydroxyanilin-Derivate die vielversprechendere Route zu sein.

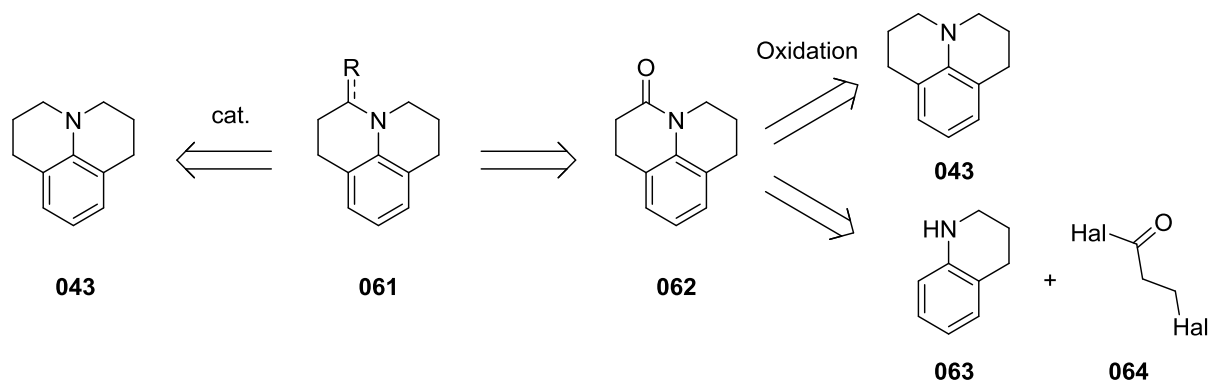
Eine weitere Möglichkeit das Dipolmoment (weiter) zu erhöhen, stellt die Kernsubstitution des Julolidins durch elektronenziehende Gruppen dar (Schema 4.14). Insbesondere eine Substitution durch Fluor ist erstrebenswert, um einen möglichst hohen elektronenziehenden Effekt zu erzeugen. Durch seine geringe Größe sollte sich auch keine sterische Hinderung während der SAM-Bildung ergeben. Die Substitution eines Aromaten mit Fluor kann etwa durch die Baltz-Schiemann-Reaktion erfolgen.¹³³ Für die Durchführung dieser Reaktion wäre allerdings ein Julolidin-bis(diazoniumtetrafluoroborat)-Derivat notwendig. Alleine bei einer kurzen Betrachtung dieses Moleküls wird klar, dass die Stabilität unzureichend sein wird. Die beiden, an sich bereits zur Explosivität neigenden Diazonium-Gruppen, gepaart mit einem sehr elektronenreichen Aromaten-Kern, lässt eine stark instabile Natur erwarten. Darüber hinaus nimmt die Ausbeute deutlich ab, wenn elektronenschiebende Substituenten in *ortho*-Position vorhanden sind.¹³⁴



Schema 4.14: Retrosynthetische Überlegungen zur Einführung elektronenziehender Substituenten am Julolidin-Kern. Die direkte Implementation (links) ist nicht wahrscheinlich.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Umsetzung mit elementarem Fluor, wobei auch diese Reaktion nur mit elektronenarmen Aromaten bekannt ist.¹³⁵ Im Allgemeinen ist keine Reaktion bekannt, bei welcher ein Fluorid-Substituent in ein dem Julolidin ähnelndes System (*o*-methoxy- und *m*-Dialkylamino-Aromat) eingeführt werden kann. Ohne die Möglichkeit, das Julolidin-Gerüst direkt zu funktionalisieren, bleibt nur, die Reihenfolge umzukehren und das Julolidin-Gerüst aus einem bereits funktionalisierten Aromaten aufzubauen. Dies führt uns zu den gleichen Überlegungen, wie sie bereits im Abschnitt zuvor besprochen wurden. In diesem Fall dürfte der gangbarste Weg über einen penta(hexa-)Halogenaromaten (**059**) führen, welcher durch ein geeignetes Substrat wie Di(hydroxyethan)amin (**051**) substituiert wird. Durch die 5-fache Substitution mit elektronenziehenden Gruppen sollte eine ausreichende Reaktivität gegeben sein, um den Aromaten nukleophil anzugreifen. Tatsächlich sollte in diesem Fall die Kombination mit weiteren elektronenschiebenden Komponenten im Gerüst (vgl. oben) leichter zu realisieren sein als das unmodifizierte, da hier bereits eine ausreichend starke nukleophile Gruppe vorhanden ist. Für das nicht modifizierte Gerüst ($A_1 = A_2 = \text{CH}_2$) könnte ein Umweg über eine Grignard-Reaktion zum Ziel führen, wobei hier die Darstellung des Reagenzes in Anwesenheit der zu koppelnden Gruppe eine Herausforderung darstellt. In Schema 4.14 sind die obigen Überlegungen zusammengefasst.

Eine weitere mögliche Modifikation des Julolidins, welche nicht mit dem Dipolmoment des Moleküls zusammenhängt, besteht darin, einen geeigneten Kontakt für Halbleitermoleküle zu schaffen (Schema 4.15).

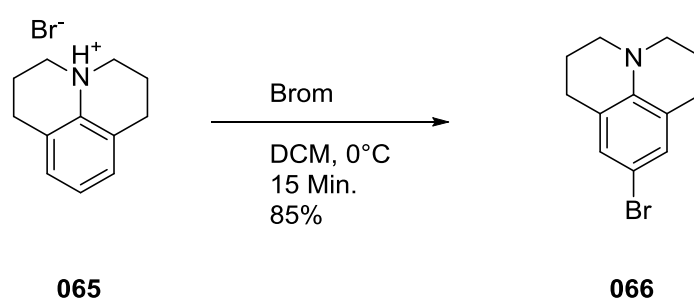


Schema 4.15: Retrosynthetische Überlegungen zur Implementierung eines geeigneten Halbleiterkontaktes.

Sinnvoll wäre hier, einen dem entsprechenden Halbleiter ähnlichen Baustein zu verwenden, um eine möglichst gute Interaktion zwischen SAM und Halbleiter und damit einen ungehinderten Ladungsfluss zu gewährleisten. Um eine Verbindung mit diesem Baustein herstellen zu können, muss der Alkyl-Linker des Julolidin-Gerüsts funktionalisiert werden. Eine direkte Substitution von Aminoalkanen in α -Position zum Amin kann durch verschiedene Übergangsmetall-Katalysatoren bewerkstelligt werden.^{136–138} Gewöhnlich wird hierdurch eine Strecker-Synthese katalysiert, welche eine Cyano-Gruppe zur weiteren Funktionalisierung (Hydrolyse, Veresterung...) erschafft. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, erst eine funktionelle Gruppe in den Alkyling einzubauen. Eine Halogenierung des Systems könnte zum Erfolg führen, allerdings sind die zu erwartenden Ausbeuten eher gering, da zunächst die benzyllischen Positionen angegriffen würden und nicht die eigentlich gewünschte α -Amino-Position. Als Alternative bietet sich der Einbau einer Keto-Gruppe in α -Position (also die Überführung des Amins in ein Amid) an. Ein Alkylamin kann durch Oxidation mit Kaliumpermanganat in ein Amid überführt werden.¹³⁹ Die Umsetzung mit Permanganat setzt allerdings eine recht hohe Stabilität des Substrats voraus. Eine weitere Möglichkeit besteht wiederum darin, das Alkylgerüst mitsamt funktioneller Gruppierung aufzubauen. Hierfür bietet sich die Umsetzung einer Amino-Spezies (063) mit einem entsprechenden Säurechlorid (064) an, um das Amid zu generieren.^{140,141} Das Amid kann – eine entsprechende Aktivierung vorausgesetzt – durch eine Michael-artige Reaktionsführung in den gewünschten Linker überführt werden.¹⁴²

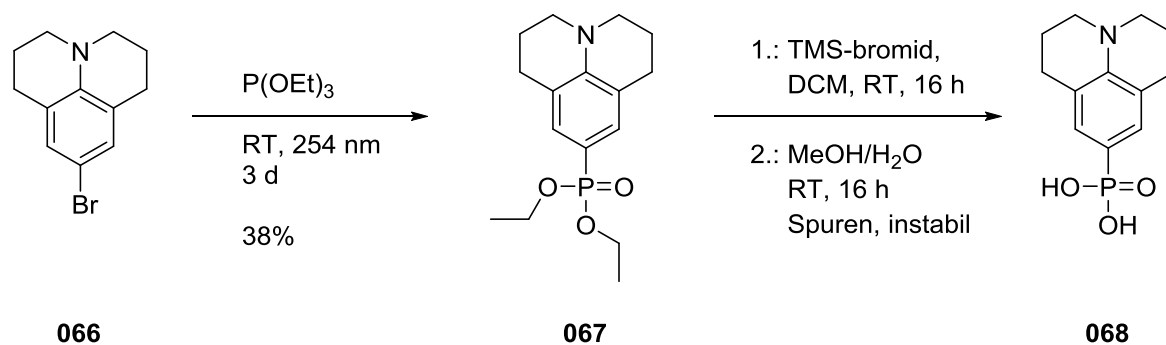
Julolidin-phosphonsäure (Juls-PA, 068)

Zunächst wurde die Realisierung der Julolidinphosphonsäuren angegangen. Hierfür musste das Julolidingerüst funktionalisiert werden, um einen Angriffspunkt für die weitere Synthese zu schaffen. In Anlehnung an die Synthese des Julolidindisulfids⁸² konnte die Funktionalisierung durch eine Bromierung von Julolidinhydrobromid (**065**) mit elementarem Brom in DCM bei 0°C (15 Minuten) erreicht werden (Schema 4.16). Die Funktionalisierung erfolgt dabei selektiv *para* zur Aminofunktion des Julolidins. Nicht umgesetztes Edukt kann leicht säulenchromatographisch abgetrennt werden.



Schema 4.16: Funktionalisierung des Julolidin-Gerüsts durch eine einfache Bromierung. Die Funktionalisierung erfolgt selektiv in der *para*-Position zur Aminogruppe.

Für die weitere Umsetzung des Bromids **066** in das entsprechende Phosphonsäure-Derivat gelten die gleichen Überlegungen wie bei den Trimethoxy-Derivaten (siehe oben). Ausgehend von den dort gesammelten Erfahrungen wurde direkt die bereits erfolgreiche Umsetzung des Bromids **066** mit Nickelbromid und Triethylphosphit angestrebt. Diese Reaktionsführung erwies sich jedoch als nicht für Julolidin-Derivate geeignet, da sich diese bereits vor dem Erreichen der nötigen Reaktionstemperatur zersetzen. Eine andere in der Literatur beschriebene Methode zur Darstellung von Phosphonaten beinhaltet die Phosphorylierung von Arylhalogeniden (meist Chloride) mit Hilfe von UV-Strahlung (254 nm).^{103–107} Der Literatur folgend wurde das Bromid **066** mit einem Überschuss an Triethylphosphit in einem UV-Reaktor mit 254 nm für drei Tage bei RT bestrahlt. Die Umsetzung zum Diethylphosphonat **067** konnte auf diese Weise bewerkstelligt werden (Schema 4.17). Die Abspaltung der Ethylengruppen zur freien Phosphonsäure **068** konnte realisiert werden, allerdings erwies sich das Produkt als zu instabil um isoliert werden zu können.



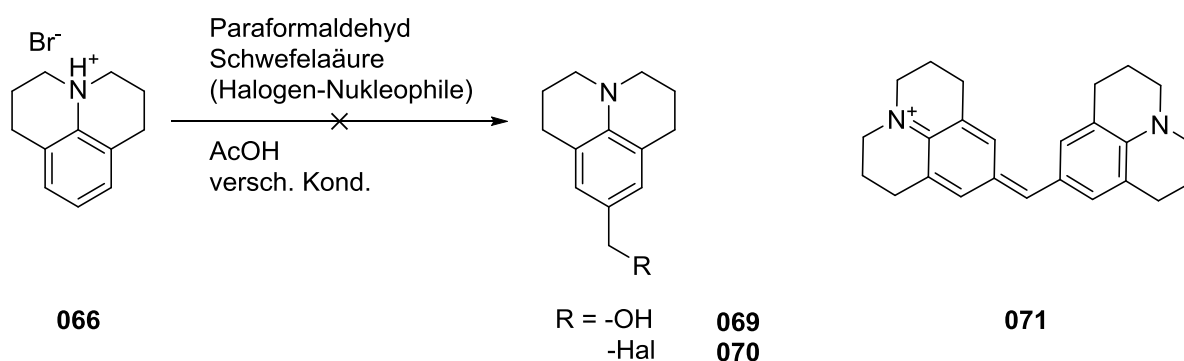
Schema 4.17: Substitution des Arylbromids durch ein Diethylphosphonat mittels UV–Strahlung.

Während bei Probenahmen direkt aus der Reaktionslösung das Vorhandensein des Produktes **068** nachgewiesen werden konnte, wurde bereits während der Aufarbeitung der Reaktion die Degradation des Produktes beobachtet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels konnte bereits kein Produkt mehr nachgewiesen werden. Ebenso wenig konnten die Degradationsprodukte identifiziert werden. Übrig blieb lediglich eine schwarze, teerartige Substanz.

Julolidin–benzylphosphonsäure (Juls–CH₂–PA)

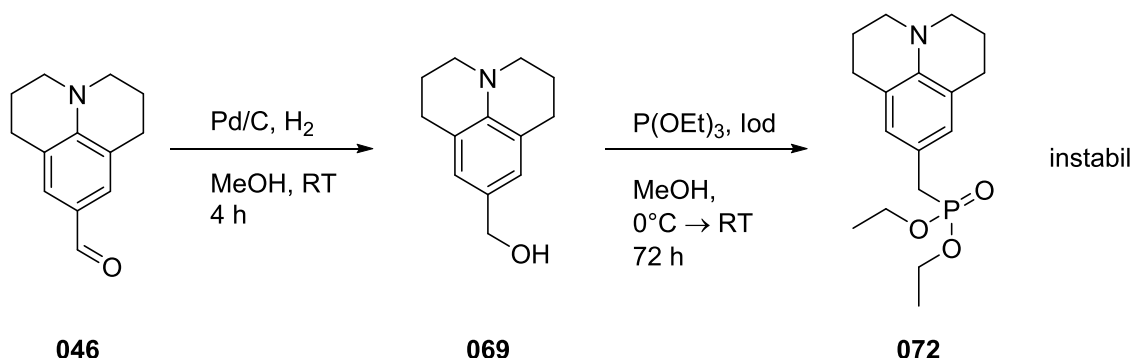
Neben der phenylischen Phosphonsäure **068** sollte versucht werden, das benzyliche Pendant zu synthetisieren. Wie bereits während der retrosynthetischen Überlegungen geschildert, sind benzyliche Julolidin–Derivate als zum Teil instabil bekannt.¹³⁰ Die beste Möglichkeit, um Probleme mit Instabilitäten von Zwischenstufen zu begegnen, ist deren *in situ*–Erzeugung mit direkter Umsetzung zu stabileren Spezies. Daher sollte ausgehend von Julolidinhydrobromid (**065**) die Methyleneinheit eingeführt und direkt weiter zum (vermutlich stabilen) Phosphonat umgesetzt werden. Aus den vorangegangenen Experimenten war bekannt, dass Julolidin (**043**) sich gut durch elektrophile Substitution funktionalisieren lässt. Als Elektrophil wurde durch Säure aktiviertes Formaldehyd gewählt, welches weiter zum Bromid und anschließend zum Phosphonat umgesetzt werden sollte. Dieser Plan scheiterte allerdings bereits an der Hydroxymethylierung des Julolidins. Während bei niedrigen Temperaturen (RT) keine Reaktion beobachtet werden konnte, reagierte das Substrat bei entsprechender Temperaturerhöhung (~100°C, abhängig von den gewählten Reagenzien) direkt zu einem stark farbigen Nebenprodukt ohne Hinweis

auf das gewünschte Produkt (Schema 4.18). Die genaue Struktur dieses Nebenproduktes konnte nicht aufgeklärt werden, allerdings ist eine Fusion mehrerer Julolidin-Moleküle zu einem dem Kristallviolett ähnlichen Farbstoffmolekül **071** wahrscheinlich. Das legt nahe, dass diese Reaktionsführung bereits an den benötigten Konditionen scheitert.



Schema 4.18: links: nicht erfolgreiche Funktionalisierung des Julolidins durch Hydroxymethylierung, rechts: wahrscheinliche Zusammensetzung des stark farbigen Nebenproduktes.

Aufgrund dieser Erkenntnisse musste ein alternativer Weg zu benzylichsch funktionalisiertem Julolidin mit milderen Reaktionsbedingungen gefunden werden. Als milde Darstellungsweise wurde, trotz der bekannten Instabilität des benzylichschen Hydroxy-Derivats,¹³⁰ die Reduktion des (wenn auch nur spärlich) kommerziell erhältlichen Julolidincarboxyaldehyds (**046**) als Alternative verfolgt. Gelingt es, das labile Hydroxymethyljulolidin **069** ausreichend lange zu stabilisieren, kann die benzylichsche Hydroxyfunktion durch elementares Iod und Triethylphosphit in das entsprechende Phosphonat überführt werden (Schema 4.19).¹⁴³



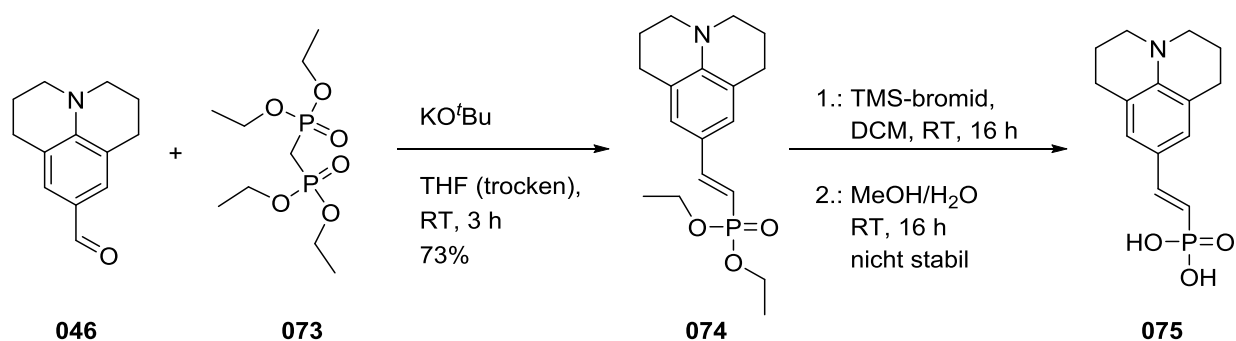
Schema 4.19: Reaktionsfolge zur Synthese des Diethylphosphonats **072**. Die Zwischenstufe **069** ist nur in verdünnter methanolischer Lösung stabil, das Produkt **072** ist nicht stabil, konnte aber in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Während die Reduktion mit Natriumborhydrid nur langsam und unvollständig ablief, konnten mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff in Methanol zufriedenstellende

Ergebnisse erzielt werden. In diesem Zusammenhang konnte auch eine interessante Beobachtung bezüglich der Stabilität von **069** gemacht werden. In methanolischer Lösung (recht stark verdünnt durch die der Reduktion folgende Filtration) bleibt das Hydroxymethylderivat **069** unter atmosphärischen Bedingungen stabil. Selbst nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur und Sauerstoffatmosphäre konnte keine nennenswerte Degradation des Derivates **069** festgestellt werden. Dies bedeutet allerdings nicht, dass die Literatur in diesem Punkt falsch liegt. Versucht man, das Derivat **069** zu isolieren, kann schon während des Entfernens des Lösungsmittels die beginnende Degradation beobachtet werden. Bis das Lösungsmittel komplett entfernt ist, kann bereits kein **069** mehr nachgewiesen werden. Auch ein Arbeiten in der Kälte und unter Ausschluss von Licht hat keinen Einfluss auf das Ergebnis der Isolationsversuche. In diesem Falle scheint die Instabilität direkt mit der Konzentration des Stoffes zu korrelieren. Vermutlich bildet das Methanol eine solvatisierende Hülle, welche die Moleküle daran hindert, sich gegenseitig zu den, bereits oben erwähnten, dem Kristallviolett ähnlichen Molekülen zu zersetzen. Ausgehend von dieser temporär stabilen Form des Hydroxymethyljulolidins (**069**) konnte nun die Synthese des Phosphonats **072** angegangen werden. Die methanolische Lösung wurde hierfür bei 0°C mit Triethylphosphit und elementarem Iod versetzt (Schema 4.19). Nach einer halben Stunde wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter reagieren lassen.¹⁴³ Die Entstehung des Phosphonats **072** konnte durch *Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (UPLC-MS) Messungen der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum phenylischen Derivat **067** erwies sich das benzyliche Derivat **072** bereits auf der Stufe der geschützten Phosphonsäure als instabil. Bereits während des Entfernens des Lösungsmittels konnte die Degradation des Produktes durch deutliche Braunfärbung beobachtet werden. Das Produkt konnte nicht in reiner Form isoliert werden.

Julolidin-Vinylphosphonsäure (Juls-Vin-PA, 075)

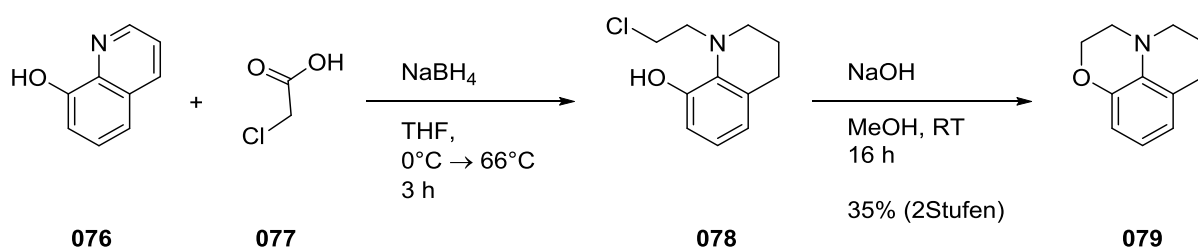
Als letzte Möglichkeit für die Realisierung einer Julolidinphosphonsäure sollte ein Vinyl-Spacer zwischen Julolidin und der Phosphonsäure integriert werden. Ausgehend von Julolidincarboxaldehyd (**046**) kann der Vinyl-Linker durch eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (HWE-Reaktion) eingebracht werden. Durch geschickte Wahl des HWE-Reagenzes, Methylenbis[(diethyl)phosphonat] (**073**), kann hierdurch direkt in einem Schritt ein Vinylphosphonat an das Julolidin gekuppelt werden (Schema 4.20). Das Vinyldiethylphosphonat **074** erweist sich als einigermaßen stabil, auch wenn sich nach einiger Zeit bereits hier Degradationserscheinungen bemerkbar machen. Die Entschützung zur freien Phosphonsäure zeichnet ein ähnliches Bild wie die beiden bereits zuvor synthetisierten Julolidin-Phosphonsäuren. Während die Existenz der freien Phosphonsäure in der Reaktionslösung über *UPLC-MS*-Messungen nachweisen lässt, ist sie zu instabil um isoliert zu werden. Auch hier bildet sich wieder eine dunkelbraune, teerartige Substanz.



Schema 4.20: Reaktionsschema für die Insertion eines Vinylphosphonats in das Julolidin-Gerüst. Die freie phosphonsäure **039** ist nicht stabil und zersetzt sich unter atmosphärischen Bedingungen.

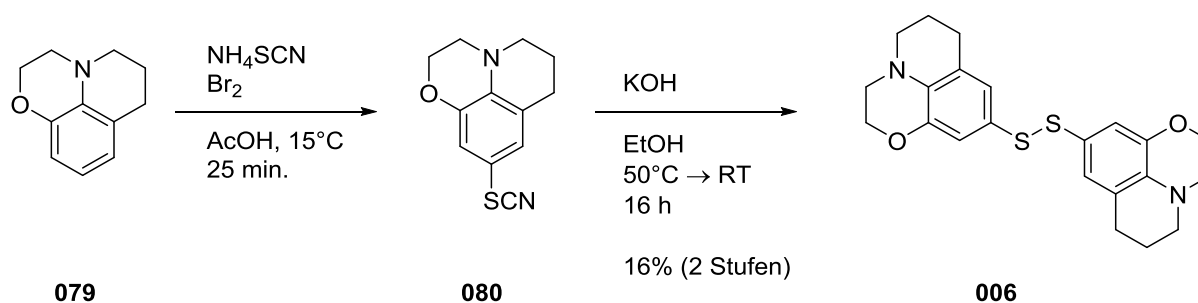
Monooxojulolidindisulfid (Oxojuls, 006)

Neben dem Wechsel der Ankergruppe zu Phosphonsäuren war auch die Weiterentwicklung des Julolidin–Motivs Teil dieser Arbeit. Wie bereits weiter oben beschrieben, sollten dazu weitere elektronenschiebende Gruppen in das Grundgerüst eingebaut werden, um das Dipolmoment weiter zu verstärken. Hierzu konnte naturgemäß nicht mehr von Julolidin als Grundstoff ausgegangen werden.



Schema 4.21: Reaktionsfolge zur Implementierung eines zusätzlichen Sauerstoffmoleküls in das Julolidin–Grundgerüst.

Für den einseitigen Einbau eines Sauerstoffmoleküls eignet sich 8–Hydroxychinolin (076, Schema 4.21) als Edukt. Der Literatur folgend wurde 076 mit Chloressigsäure (077) und Natriumborhydrid zur Reaktion gebracht.¹⁴⁴ Das intermediär entstehende Tetrahydrochinolin 078 wird dabei ohne weitere Aufreinigung direkt mit Natriumhydroxid deprotoniert, um zum geschlossenen System 079 zu gelangen.



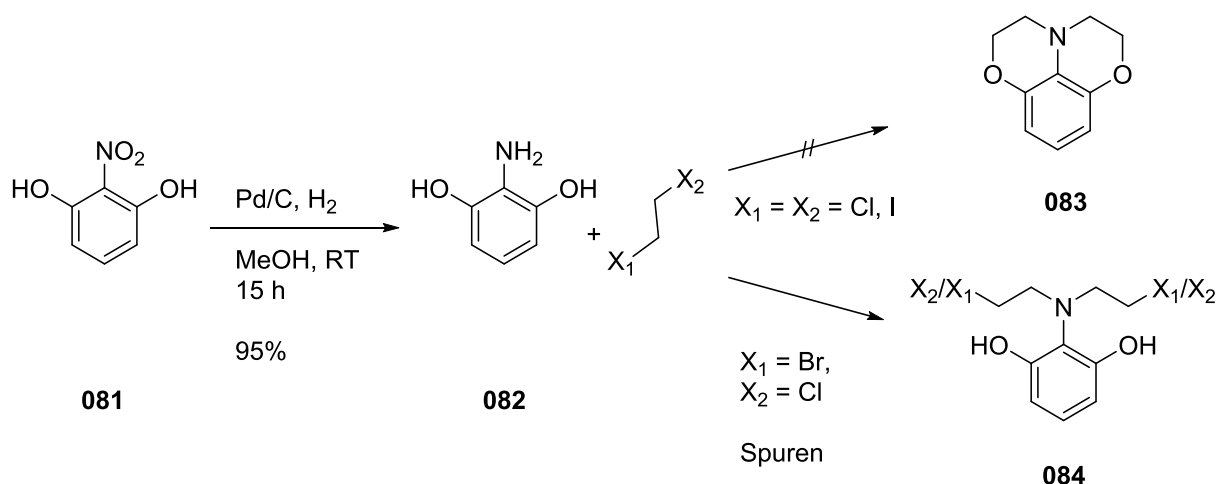
Schema 4.22: Einführen der Thiol–Ankergruppe in das Sauerstoff–substituierte Julolidin 079.

Das so zugängliche Sauerstoff–substituierte Julolidin 079 konnte analog der Synthese des unsubstituierten Julolidindisulfids in das Disulfid 006 überführt werden. Dazu wurde 079 mit Brom und Ammoniumthiocyanat zur Reaktion gebracht. Das

entstandene Thiocyanat **080** wurde ohne weitere Aufreinigung in warme ethanolische Kaliumhydroxid-Lösung gegeben. Nach Hydrolyse der Thiocyanatgruppe oxidiert das intermediär entstandene Thiol, analog zum unsubstituierten Julolidin, spontan zum Disulfid **006**.

Dioxojulolidindisulfid (Dioxojuls, 097)

Auf den obigen Ergebnissen aufbauend sollte Dioxojulolidindisulfid (**097**) in analoger Weise synthetisiert werden. Um eine ähnliche Implementierung der Thio-Funktion zu erlauben, sollte ausgehend von 2,6-Dihydroxynitrobenzol (**081**, Schema 4.23) der Aufbau des Ringsystems **083** erfolgen. Das Nitrobenzol **081** wurde dafür zunächst mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff zum entsprechenden Amin **082** reduziert. Die Überbrückung sollte durch doppelte Substitutionsreaktion an disubstituierten Ethan-Derivaten erfolgen.

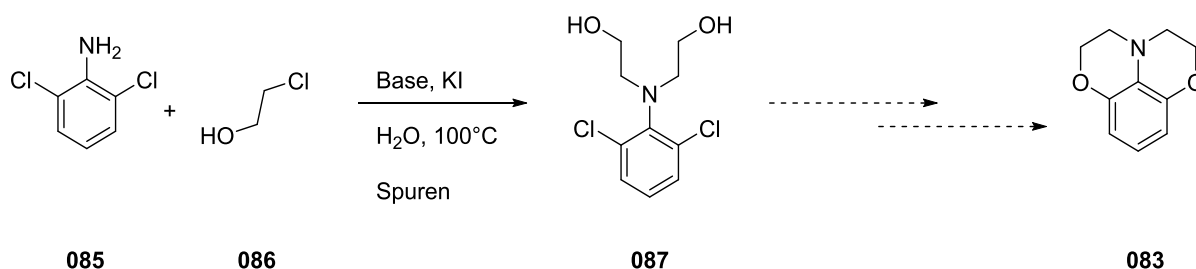


Schema 4.23: Versuchte Synthese des geschlossenen Ringsystems **083** über doppelte S_N^2 -Reaktionen.

Zunächst wurde 1,2-Dichlorethan als Reagenz gewählt. Als Konditionen wurden, in Anlehnung an vorhandene Literatur, Calciumcarbonat als Base und Wasser als Lösungsmittel gewählt.¹⁴⁵ Allerdings konnte selbst in der Siedehitze keine nennenswerte Reaktion beobachtet werden. Um ein Löslichkeitsproblem als Ursache der ausbleibenden Reaktion auszuschließen, wurde das System von Wasser auf THF umgestellt. Auch hier konnte keine Reaktion beobachtet werden. Auch ein Wechsel der verwendeten Base zur deutlich stärkeren Natronlauge brachte keine

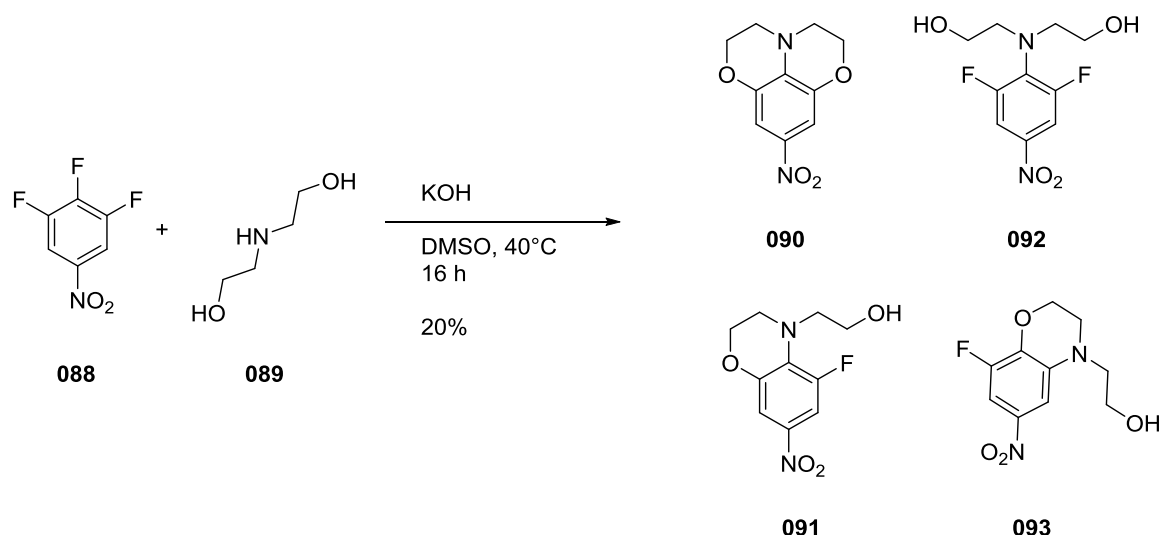
Verbesserung. Als letzte Stellschraube wurde das Reagenz zum reaktiveren 1,2-Diodethan gewechselt. Nun konnte tatsächlich eine Reaktion beobachtet werden, allerdings handelte es sich hierbei nicht um die gewünschte Amino-Substitution, sondern vielmehr um eine nicht näher aufgeklärte Degradationsreaktion des Diiodethans, das unter den gegebenen Konditionen nicht ausreichend stabil zu sein scheint. Als Kompromiss zwischen Reaktivität und Stabilität wurde schließlich noch 1-Brom-2-Chlorethan als Reagenz verwendet. In diesem Fall konnte eine Reaktion zum gewünschten aminosubstituierten Zwischenprodukt **084** beobachtet werden. Interessant war hierbei zu beobachten, dass die Substitution nicht, wie erwartet, ausschließlich über das Bromid erfolgte, sondern ebenso – wenn auch in geringerem Maße – über das Chlorid, welches sich zuvor als unreaktiv dargestellt hatte. Dies führte zu einem Produktgemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte. Darüber hinaus war die Ausbeute der Reaktion so gering, dass nur Spuren des Produktgemisches entstanden sind (< 1% Ausbeute). Ein Grund für die schlechte Ausbeute und Reaktivität könnte in der Stabilität des Eduktes **082** zu finden sein. Elektronenreiche Aromaten wie **082** tendieren bei härteren Reaktionsbedingungen, wie sie hier Anwendung fanden, zur Instabilität.

Als Alternative zum obigen Reaktionsweg sollte die Funktionalisierung der Reaktionspartner umgekehrt werden. 2,6-Dichloranilin (**085**) wurde dafür als Edukt und 2-Chlorethanol als Reagenz gewählt. Zunächst wurde wiederum Calciumcarbonat und Wasser als Reaktionsparameter gewählt. Nach mehrtägigem Erhitzen am Rückfluss konnten Spuren des Produktes **087** in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Durch Wechsel der Base zu konzentrierter Natronlauge konnte ein geringer Umsatz zum Zwischenprodukt **087** forciert werden. Die Ausbeute der Reaktion blieb dabei allerdings wiederum weit hinter den Erwartungen zurück (4%). Hinzu kommt, dass die beobachtete geringe Reaktivität der Reagenzien einen erfolgreichen Ringschluss durch aromatische Substitution unwahrscheinlich erscheinen lassen. So wurde dieser Reaktionsweg schlussendlich verworfen.



Schema 4.24: Alternativer Reaktionsweg mit teilweise invertierter Reaktivität.

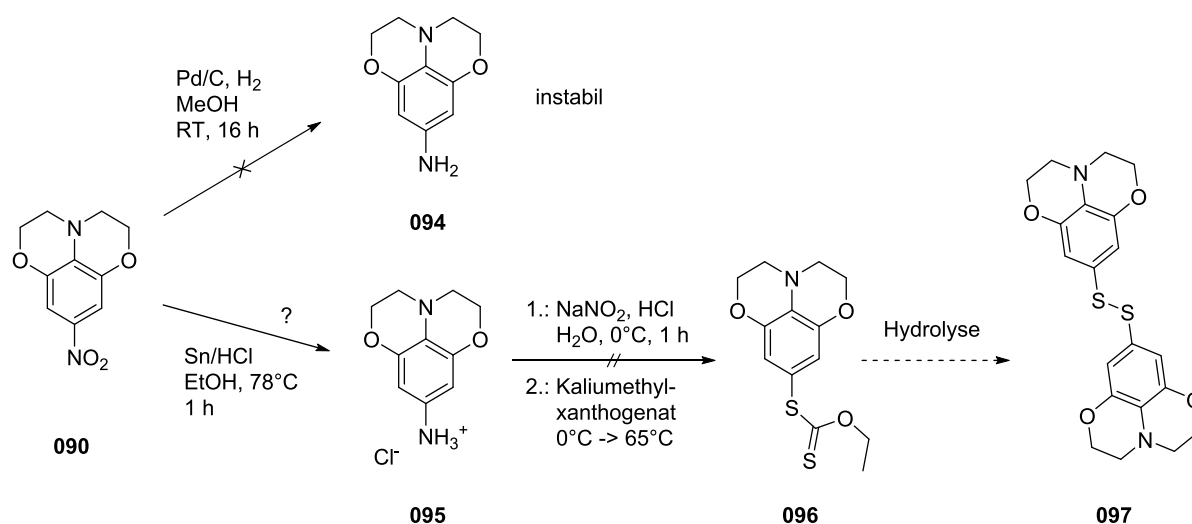
Nachdem die Synthesebemühungen über relativ elektronenreichen Aromaten zu *p*-unsubstituiertem Julolidin zu gelangen (um einen Syntheseweg analog zu Oxojuls (**079**) zu ermöglichen) als nicht praktikabel erwiesen hatten, wurden nun elektronenarme Aromaten als Edukt betrachtet. In der Literatur ist ein Verfahren beschrieben, durch welches sich 3,4,5-Trifluornitrobenzol in das Dioxojulolidin **090** überführen lässt (vgl. Schema 4.25).¹⁴⁴ Die Reaktion läuft dabei in zwei konsekutiven Schritten ab. Während die initiierende Substitution des Diethanolamins unmittelbar mit der Zugabe des Eduktes ablief, so benötigten die Substitutionen der beiden verbleibenden Fluor-Atome etwa 16 Stunden bei 40°C. Die Ausbeute des zweifach geschlossenen Produktes **090** lag mit 20% etwas unter der Literatursausbeute (32%).¹⁴⁴ Zusätzlich zum erwünschten, zweifach geschlossenen Produkt konnten ebenso das einfach geschlossene (**091**) sowie das offene (**092**) Kopplungsprodukt isoliert werden. Die Ausbeute konnte auch nicht durch Zugabe von Kaliumhydroxid im Überschuss oder verlängerte Reaktionszeiten verbessert werden. Die isolierten, teilweise geschlossenen Nebenprodukte konnten allerdings in einem neuen Reaktionsansatz teilweise zum doppelt geschlossenen System umgewandelt werden. Der Rest des einfach geschlossenen Nebenproduktes **091** besteht vermutlich zu großen Teilen aus dem möglichen Regioisomer **093**. Da die verlängerte Reaktionszeit keine Ausbeuteverbesserung brachte, der nicht umgesetzte Teil allerdings in einem neuen Ansatz umgewandelt werden konnte, scheint der limitierende Faktor aus einer Art Gleichgewichtseinstellung in der Reaktionsführung zu bestehen. Um dieses Gleichgewicht aufzubrechen, sollten die entstehenden Fluoridionen durch die Zugabe von Calciumchlorid gebunden und maskiert werden. Diese Maßnahme hatte allerdings die gegenteilige Wirkung. Anstatt die Ausbeute zu verbessern blieb die Reaktion auf der Stufe des geöffneten Systems **092** stehen. Vermutlich werden die Calciumionen vom Diethanolamin-Substituenten komplexiert und hindern die Hydroxyfunktionen somit an der weiteren Reaktion.



Schema 4.25: Reaktionsschema für die Synthese des substituierten Dioxajulolidins **090**.

Trotz der eher geringen Ausbeute wurde der Versuch unternommen, das funktionalisierte Dioxajulolidin **090** in das entsprechende Disulfid **097** zu überführen. Hierzu wurde auf eine bereits erfolgreich erprobte Methode zurückgegriffen (Schema 4.26). Das bereits während der Masterarbeit synthetisierte 3,4,5-Trimethoxythiophenol (**004**) konnte ausgehend von dem entsprechenden Anilin durch Diazotierung, darauf folgende Substitution mit Xanthogenat und anschließender Hydrolyse realisiert werden.⁸²

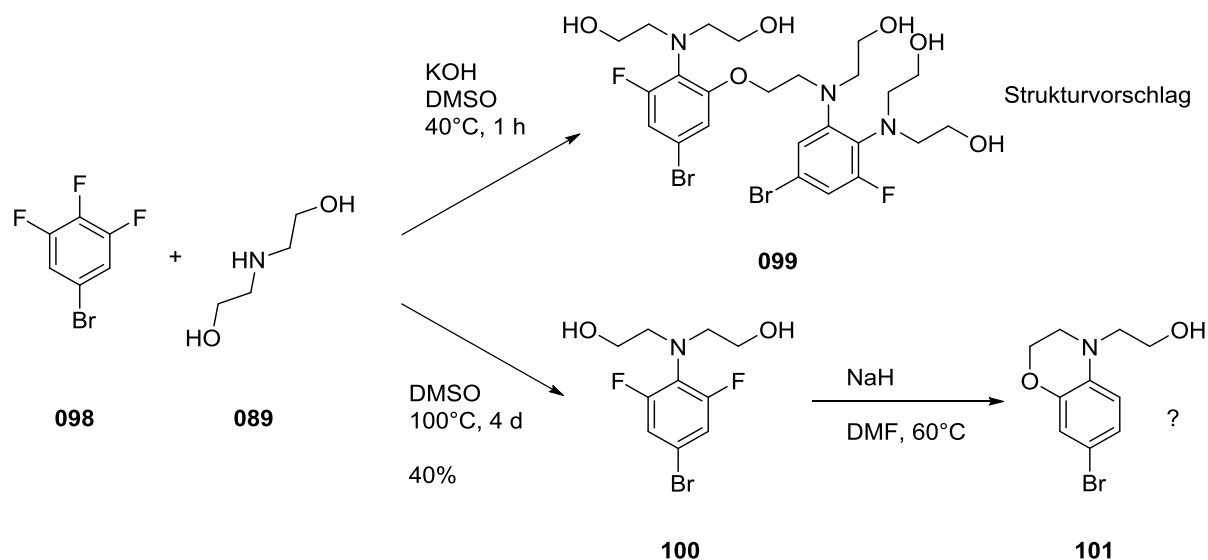
Um diese Reaktionsfolge auf das vorliegende Problem anwenden zu können wurde zunächst die Nitrospezies **090** mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff zum



Schema 4.26: Versuchte Implementierungen der Thiol-Funktion zum Disulfid **097**.

Anilin **094** reduziert. Das vermutlich intermediär entstandene Anilin **094** konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionslösung färbte sich bereits bei der Filtration der Aktivkohle stark rot/violett, ohne dass Spuren des Eduktes oder Produktes nachgewiesen werden konnten. Diese starke Färbung trat bereits zuvor bei Degradationen von elektronenreichem Julolidin auf (vgl. „Juls-CH₂-PA“, Seite 54) und besteht vermutlich aus Kristallviolett-analogen Julolidin-Dimeren. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Reduktion erfolgreich verlief, das gebildete Anilin **094** jedoch zu instabil ist, um isoliert zu werden. Um diese Instabilität zu umgehen wurde beschlossen, die Reduktion in saurem Medium durchzuführen und *in situ* das Hydrochlorid **095** zu erzeugen. Das sollte die Stabilität des Intermediates deutlich erhöhen. Hierzu wurde **090** in Ethanol vorgelöst und mit Salzsäure und Zinn versetzt. Während der Reaktion konnte kein Anzeichen auf Degradation des Julolidins festgestellt werden. Allerdings erwies sich die Isolierung und Charakterisierung des Intermediates **095** als schwierig, da die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln deutlich herabgesetzt wurde. Da im folgenden Schritt jedoch ohnehin in wässrigem, saurem Medium gearbeitet werden sollte, wurde beschlossen, eine direkte Umsetzung ohne vorherige Isolation des Zwischenproduktes anzustreben. Die filtrierte Reaktionslösung wurde dafür auf die bekannte Weise mit Natriumnitrit und Kaliummethylxanthogenat umgesetzt (Schema 4.26). Nach diesem Schritt konnte allerdings kein Beweis für eine gelungene Umsetzung gefunden werden. Auf welcher Stufe diese Reaktionsfolge versagte, konnte nicht geklärt werden.

Da die Syntheserouten über die Nitroverbindung **090** nicht erfolgreich waren, wurde 3,4,5-Trifluorbrombenzol (**098**) als alternatives Edukt gewählt. Der Wechsel auf einen Bromsubstituenten erlaubt alternative Reaktionswege, ohne eine instabile Anilin-Spezies involvieren zu müssen. Wird jedoch versucht, das Brombenzol **098** unter den gleichen Konditionen mit Kaliumhydroxid in DMSO umzusetzen, können lediglich über Diethanolamin verbundene Dimere wie **099** nachgewiesen werden, was für eine deutlich höhere Reaktivität der Bromspezies **098** spricht. Verzichtet man dagegen auf die Zugabe von Kaliumhydroxid zur Reaktion, kann das geöffnete Intermediat **100** erhalten werden (Schema 4.27).



Schema 4.27: Adaptierte Reaktionsfolge mit **098** als Edukt. Die gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor ergab lediglich das Dimer **099** (genaue Struktur nicht aufgeklärt) Die Struktur **101** konnte aufgrund Instabilität auch nicht abschließend bestätigt werden.

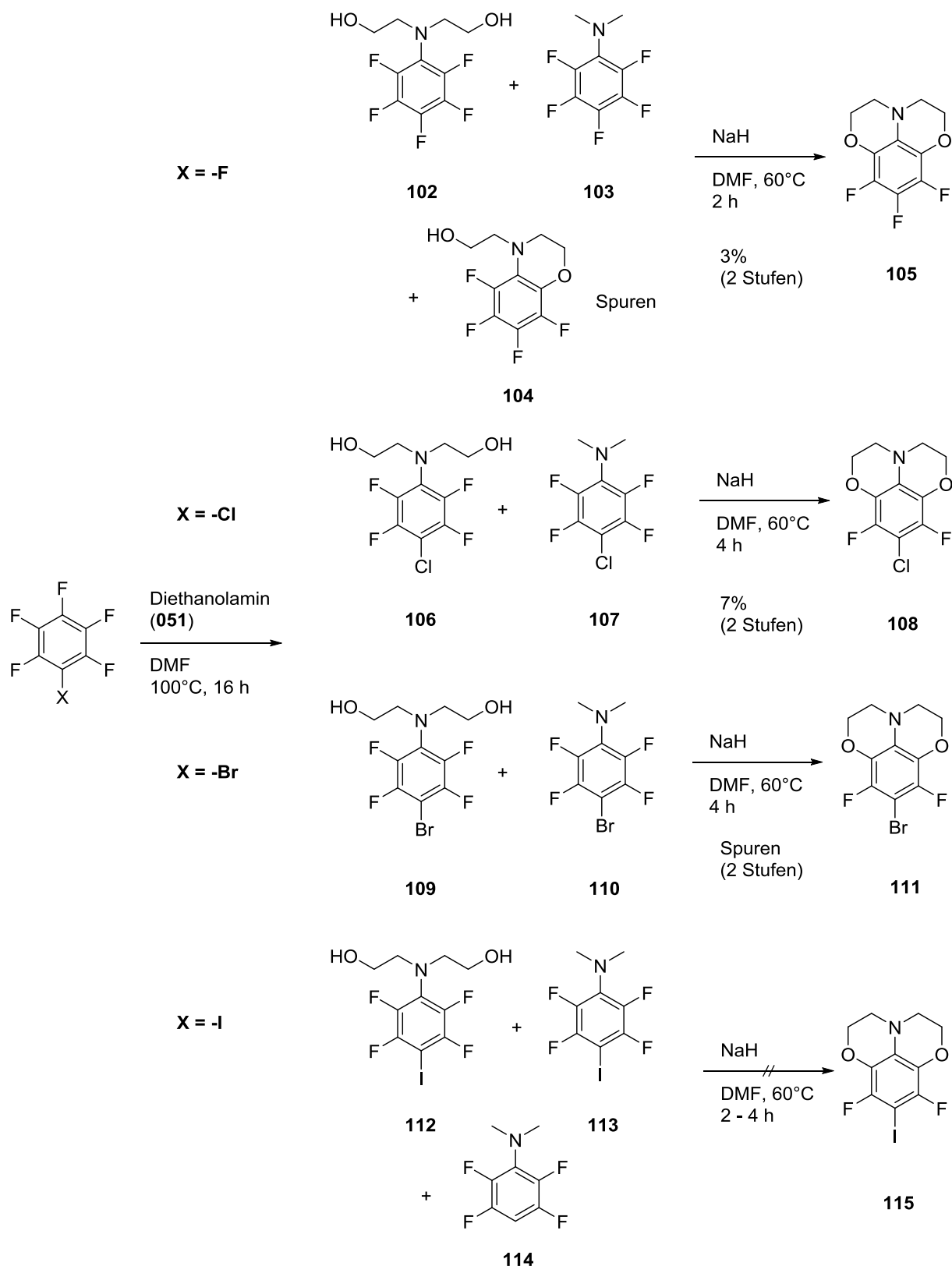
Durch die geringere Aktivität des Reaktionssystems muss dafür allerdings für mehrere Tage auf 100°C erhitzt werden. Um den Ringschluss des Systems zu induzieren wurde **100** mit Natriumhydrid deprotoniert und auf 60°C erwärmt. Die Überprüfung der Reaktionslösung mittels GC-MS zeigte eine vollständige Umsetzung des Eduktes. Allerdings wich die erhaltene Masse um den Wert 2 von dem für das doppelt geschlossene Produkt erwarteten Wert ab. Eine mögliche Erklärung wäre, dass einer der zuvor geschlossenen Ringe durch Folgereaktionen wieder geöffnet wurde. Die Struktur dieses unerwünschten Produktes konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, da auch hier wieder bei Isolationsversuchen die bereits bekannten Degradationserscheinungen auftraten und eine schlüssige Analyse somit nicht mehr möglich war. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde diese Syntheseroute schlussendlich aufgegeben.

Dioxodifluorjulolidindisulfid (Dioxodifluorjuls, 133)

Betrachtet man die bisherigen Synthese-Bemühungen, so fällt auf, dass das Julolidin immer auf einer Stufe mit hoher Elektronendichte zu Instabilität neigte und sich selbst zersetzte. Als Schlussfolgerung sollte daher versucht werden, die Elektronendichte des π -Systems zu verringern ohne den Dipolmoment des Moleküls zu schwächen. Die beste Möglichkeit dies zu erreichen, schien dabei die Implementation elektronenziehender Substituenten am Julolidinkern. Dabei fiel die Wahl auf Fluorsubstituenten. Die Fluoratome besitzen nicht nur eine hohe Elektronegativität, sie zeichnen sich auch durch ihre geringe Größe aus. Die geringe Größe sollte eine ungehinderte SAM-Bildung erlauben, während die hohe Elektronegativität den Kern stabilisieren sollte. Das Dipolmoment des Moleküls sollte durch die stärkere Ladungstrennung sogar noch zunehmen.

In der Literatur ist eine ähnliche Vorgehensweise wie oben für das Nitro-Dioxojuls **090** mit perfluorierten Chlorbenzolen als Edukt bekannt.¹⁴⁶ Die fluorierten Chlorbenzole werden dabei mit Diethanolamin ohne weitere Reaktanden über längere Zeit erhitzt (Schema 4.28). Die Originalliteratur sieht Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) als Lösungsmittel vor. Um der akuten Toxizität dessen zu entgehen wurde das System auf DMF umgestellt. Des Weiteren wurden neben den bekannten perfluorierten Chlorbenzolen auch Fluor-, Brom-, sowie Iodbenzole untersucht (Schema 4.28).

Die Auswirkungen des Lösungsmittelwechsels zu DMF zeigten sich recht deutlich. Während die Literatur von einer Ausbeute von ca. 20% (über 2 Stufen) ausgeht, konnten mit DMF als Lösungsmittel maximal 7% erreicht werden. Der Grund hierfür liegt im ersten Reaktionsschritt, dem nukleophilen aromatischen Angriff des Diethanolamins (**051**). Neben den erwarteten Substitutionsprodukten (**102**, **106**, **109**, **112**) fanden sich in den Reaktionslösungen die Konkurrenzprodukte **103/104**, **107**, **110**, **113/114**, welche sich auf den Zerfall von DMF zu Dimethylamin und der daraus resultierenden Konkurrenzreaktion zurückführen lassen. Das Verhältnis der beiden Produkte verhält sich, mit Ausnahme des perfluorierten Benzols ($x = -F$) für die Reaktionen ähnlich (ca. 1 : 1,5 Produkt zu Konkurrenzprodukt). Die perfluorierten Derivate wiesen sogar ein Verhältnis von 1 : 3 auf.

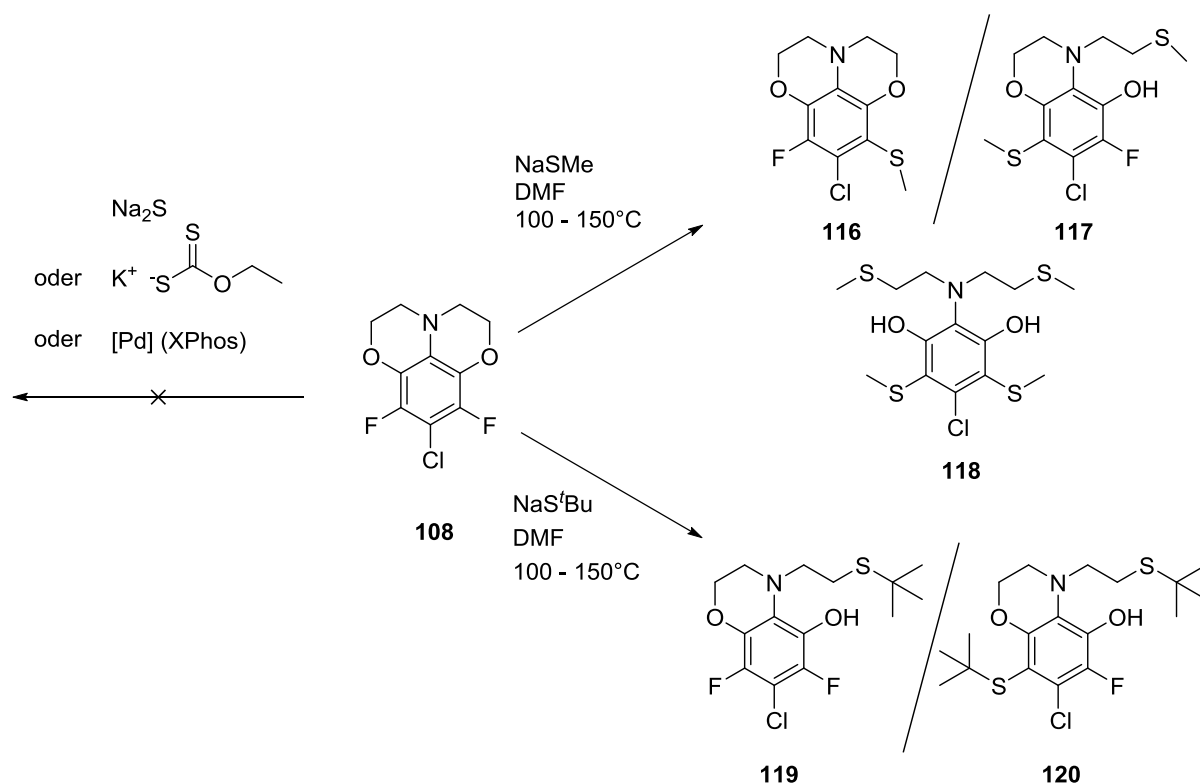


Schema 4.28: Übersicht der Reaktionen von perfluorierten Halogenaromaten mit Diethanolamin zu den geschlossenen Julolidderivaten.

Dass die perfluorierten Spezies für nukleophile Angriffe (und damit für die Konkurrenzreaktion) stärker aktiviert sind als die restlichen Substrate zeigt sich in der Tatsache, dass hier bereits nach der ersten Stufe Spuren des einfach geschlossenen **104** gefunden werden konnten. Das perfluorierte Iodbenzol ($X = I$) zeigte dagegen bereits auf der ersten Stufe, dass hier Stabilitäten durchaus eine Rolle spielen. Neben den beiden Substitutionsprodukten **112** und **113** fand sich in der Reaktionsmischung die Spezies **114**, vermutlich Produkt einer Folgereaktion von **113**, aus welchem das Iodid abgespalten wurde. Die Stabilitäten der Substrate spielten im zweiten Syntheseschritt eine noch größere Rolle. So konnte der Ringschluss am Iodderivat **112** nicht erfolgreich realisiert werden. Auch das Bromderivat **109** erwies sich als nicht stabil genug, um den Ringschluss erfolgreich zu realisieren. Zwar konnte das doppelt geschlossene Produkt **111** in Spuren gefunden werden, allerdings war die Menge für eine Isolation nicht ausreichend. Das Chlorderivat **106** sowie das Fluorderivat **102** konnten dagegen erfolgreich zum doppelt geschlossenen System **108**, bzw. **105** umgesetzt werden. In späteren Experimenten konnte durch Wechsel des Lösungsmittels im ersten Reaktionsschritt zu DMSO die unerwünschte Konkurrenzreaktion zu den Dimethylanilinen **103** und **107** vermieden werden (was ein weiterer Hinweis dafür ist, dass die Konkurrenzreaktion aus dem Zerfall des DMFs stammt, siehe oben). Die Gesamtausbeute konnte dadurch signifikant gesteigert werden (15% für **108** und 19% für **105**, jeweils über zwei Stufen).

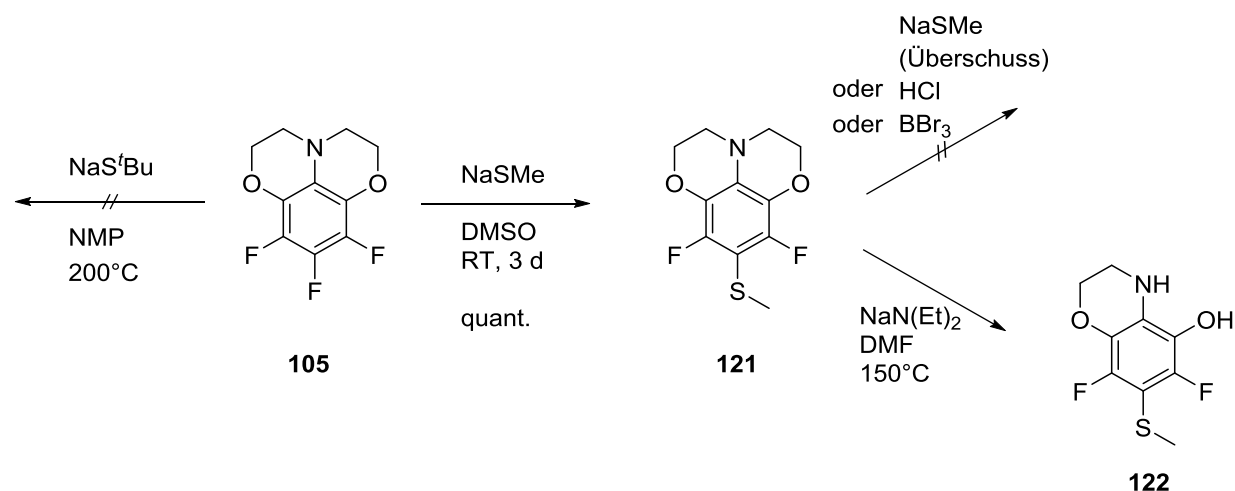
Die Implementierung der Thio-Funktion sollte zunächst über eine aromatische Substitution erfolgen. Das Chloro-Dioxojuls **108** wurde dafür mit verschiedenen Nukleophilen zur Reaktion gebracht, um eine möglichst selektive Substitution des Chlorids gegen eine Schwefelspezies zu erreichen (Schema 4.29). Nachdem Reaktionsmischungen mit Natriumsulfid sowie Kaliummethylxanthogenat auch unter harschen Bedingungen keine Reaktion zeigten und auch eine Palladiumkatalyse¹⁴⁷ nicht erfolgreich verlief, konnte mit Natriummethylthiolat¹⁴⁸ schließlich eine Reaktion erzielt werden. Die Substitution fand allerdings nicht am Chlorosubstituenten, sondern an allen anderen Positionen statt. Nach der einfachen Substitution eines Fluorids durch Methylthiolat (**116**) ist die Öffnung des Rings zum halbgeschlossenen **117** der nächste Angriffspunkt bis hin zum doppelt geöffneten, doppelt Fluorid-substituierten **118**. Lediglich der Chlorid-Substituent bleibt unangetastet. Auch der Wechsel zum selektiveren *tert*-Butylthiolat¹⁴⁹ brachte keine Verbesserung. Interes-

santerweise wird in diesem Fall sogar der Ring primär angegriffen und erst danach ein Fluorid-Substituent ersetzt. Das Chlorid bleibt allerdings wiederum unangetastet.



Schema 4.29: Übersicht der verschiedenen versuchten Syntheserouten zur Implementierung der Thiofunktion.

Ausgehend von diesen Beobachtungen konnte argumentiert werden, dass sich das aus Hexafluorbenzol synthetisierte Julolidin **105** besser zur Implementierung der Thiofunktion eignen sollte, da die Fluoridsubstituenten augenscheinlich bereitwillig durch Thio-Nukleophile angegriffen werden können. Zunächst sollte die Reaktion mit dem selektiveren *tert*-Butylthiolat realisiert werden. Entgegen den bisherigen Beobachtungen konnte selbst bei einer Temperatur von über 200°C (NMP im Rückfluss) keinerlei Reaktion festgestellt werden. Umso verwunderlicher stellte sich die anschließende Umsetzung von **105** mit Natriummethylthiolat heraus (Schema 4.30). Während *tert*-Butylthiolate gänzlich unreaktiv erscheinen, lässt sich **105** bereits bei Raumtemperatur in quantitativen Ausbeuten, wenn auch recht langsam, in das thiosubstituierte **121** umwandeln.

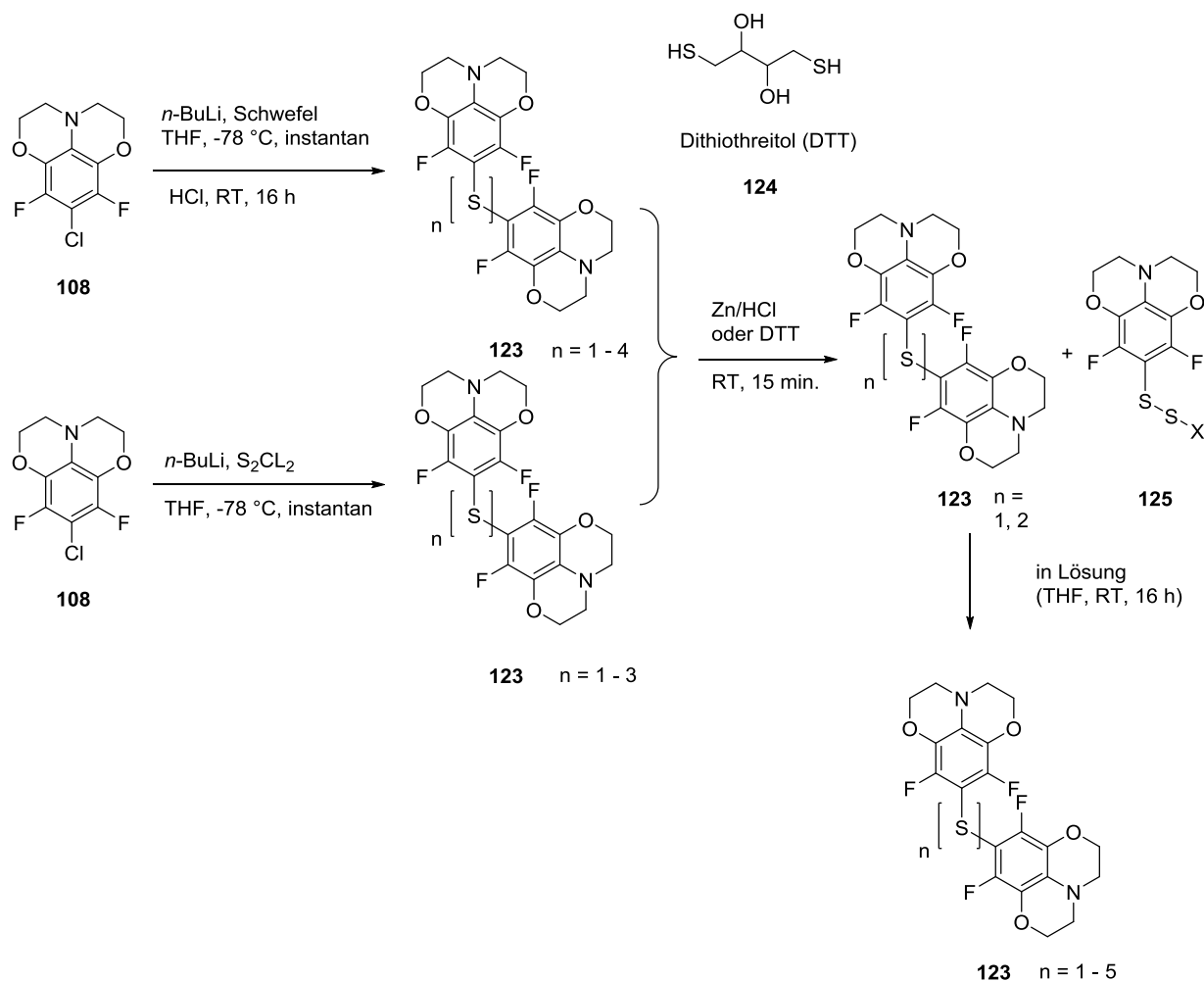


Schema 4.30: Erfolgreiche Synthese des Methylthiojulolidins **121** und Bemühungen zur Entschützung desselben.

Zur Spaltung von Thioethern, im Besonderen von Arylmethylthioethern, wurden verschiedene Wege untersucht. Ein Überschuss an Methylthiolat, der, wie in der Literatur beschrieben,¹⁴⁸ *in situ* das freie Arylthiol sowie Dimethylthioether erzeugen soll zeigte ebenso wenig Erfolg wie das Kochen (100°C) in konzentrierter Salzsäure, welches bei anderen Thioethern bereits deren Spaltung induzierte. Auch eine Spaltung der Methyl–Thio–Bindung durch Bortribromid zeigte selbst bei harschen Reaktionsbedingungen (Rückfluss in THF) keine Reaktion mit dem Edukt **121**. Lediglich die Zersetzung des Bortribromids konnte beobachtet werden. Ein anderer, vielversprechender Ansatz bedient sich des gleichen Mechanismus wie das überschüssige Methylthiolat, mit dem Unterschied, dass als Nukleophil für die Thioetherspaltung Natriumdiethylamin verwendet wird.¹⁵⁰ Der Vorteil dieser Methode sollte laut Literatur in der Selektivität gegen Thioether im Vergleich zu „normalen“ Ethern liegen. Tatsächlich konnte unter diesen Reaktionsbedingungen (*in situ* dargestelltes $\text{NaN}(\text{Et})_2$, DMF, 100°C) eine Reaktion beobachtet werden. Allerdings wurde in diesem Falle nicht, wie erwartet, der Thioether angegriffen, sondern vielmehr die Sauerstoff–Etherbrücke, was zu einer Öffnung des Ringes und schlussendlich zur Abspaltung der überbrückenden Ethyleneinheit und zum geöffneten Nebenprodukt **122** führte.

Die obige Route erlaubte zwar die Synthese des Methylthiojulolidins **121**, allerdings ist dieser Syntheseteilerfolg ohne eine funktionierende Thioetherspaltung nicht zielführend. Daher wurde für einen weiteren, alternativen Ansatz wieder auf das Difluorchlorojulolidin **108** zurückgegriffen. Durch Halogen–Metall–Austausch über

Buthyllithium sollte **108** selektiv aktiviert und die lithiierte Spezies anschließend mit Schwefelsubstraten abgefangen werden (Schema 4.31).



Schema 4.31: Umsetzung von **067** mit Buthyllithium und Schwefelspezies und darauf folgenden Reduktionsbemühungen.

Der Halogen–Metall Austausch wurde dabei bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF durchgeführt. Mit diesen Reaktionsbedingungen befindet man sich bereits im obersten möglichen Bereich. Bereits Erwärmung auf ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultierte in sichtbarem Zerfall des Zwischenprodukts. Die lithiierte Spezies wurde entweder mit Schwefelpulver oder mit Schwefelchlorid abgefangen. Im Falle des Schwefelpulvers konnte aus der Reaktionslösung ein Arylbutylthioether nachgewiesen werden, der sich durch Zugabe konzentrierter Salzsäure spalten ließ. Aus beiden Reaktionsstrategien wurde eine Mischung aus Dimeren, verbrückt über eine unterschiedliche Anzahl an Schwefelatomen isoliert. Aus dem Schwefelpulver wurde neben Thioether und Disulfid auch Tri– sowie Tetrasulfid gewonnen, während sich die Schwefelchlorid–Route auf Thioether, Di– sowie Trisulfid beschränkte. Eine chromatographische

Auftrennung dieser verschiedenen Spezies war nicht möglich. Um dennoch eine Auftrennung zu erreichen, sollten die Schwefel–Schwefel–Bindungen reduktiv gespalten werden. Wie sich in vorherigen Arbeiten zeigte, neigen Julolidin–Thiole dazu, spontan zum Disulfid zu dimerisieren. Wird nun die Mischung der verschiedenen Oligosulfide bis zu den freien Thiolen reduziert, so sollten sich diese wiederum zum gewünschten Disulfid zusammenlagern. Die Reduktion konnte mit Zink/Salzsäure oder mit, in der Biologie gebräuchlichem, Dithiothreitol (**124**, DTT) erreicht werden. Die Ergebnisse dieser Reduktion überraschen allerdings ein weiteres Mal. Während Tri- und Tetrasulfide reduziert werden, wird das Disulfid unter den gegebenen Bedingungen nicht, oder nicht bevorzugt, angegriffen. Des Weiteren werden die Oligosulfide nicht, wie erwartet, zum Thiol reduziert, sondern behalten vielmehr eine intakte Schwefel–Schwefel–Bindung (Peak bei 2,62 in Abbildung 4.7; $m/z = 276.05$). Erst nach längeren Reaktionszeiten und einem Überschuss an Reduktionsmittel wird auch das Disulfid zu dieser Spezies reduziert (Abbildung 4.7 c). Der Thioether bleibt als einziges inert gegenüber den hier verwendeten reduzierenden Bedingungen. Eine Isolation dieser reduzierten Spezies konnte allerdings nicht erreicht werden, nach chromatographischen Aufreinigungsversuchen konnte sie nicht mehr nachgewiesen werden. Die vorhandenen (UPLC–MS)–Daten zeigen allerdings eine Auffälligkeit. Das erhaltene Signal zeigt, dass die Reduktion zumindest teilweise unter Erhalt einer Disulfidbindung verläuft. Die Masse des betreffenden Peaks (276,05) entspricht dabei allerdings nicht einem protonierten Disulfid, sondern vielmehr dem eines positiven Disulfidradikals. Die Entstehung eines freien, positiven, in Lösung unter atmosphärischen stabilen Disulfid–Radikals ist eher unwahrscheinlich (wenn auch nicht komplett ausgeschlossen). Wahrscheinlicher ist die Entstehung einer Disulfidspezies mit so schwach gebundenem Rest, dass bereits unter APCI–Bedingungen (UPLC–MS) die Bindung gespalten wird. Das wiederum lässt Rückschlüsse auf die Stabilität der Schwefel–Schwefel–Bindung zu. Diese scheint im vorliegenden Fall außergewöhnlich hoch zu sein. Dies zeigt sich auch im Massenspektrum des Disulfids (Abbildung 4.8). Das erste stabile Fragment, neben dem Molpeak, besteht auch hier aus einem Disulfidradikal. Anstatt der erwarteten Spaltung der Schwefel–Schwefel–Bindung zu Thiol–Radikalen wird also eine Schwefel–Kohlenstoffbindung gespalten, was auf eine außerordentliche Stabilität der Disulfidbindung hinweist.

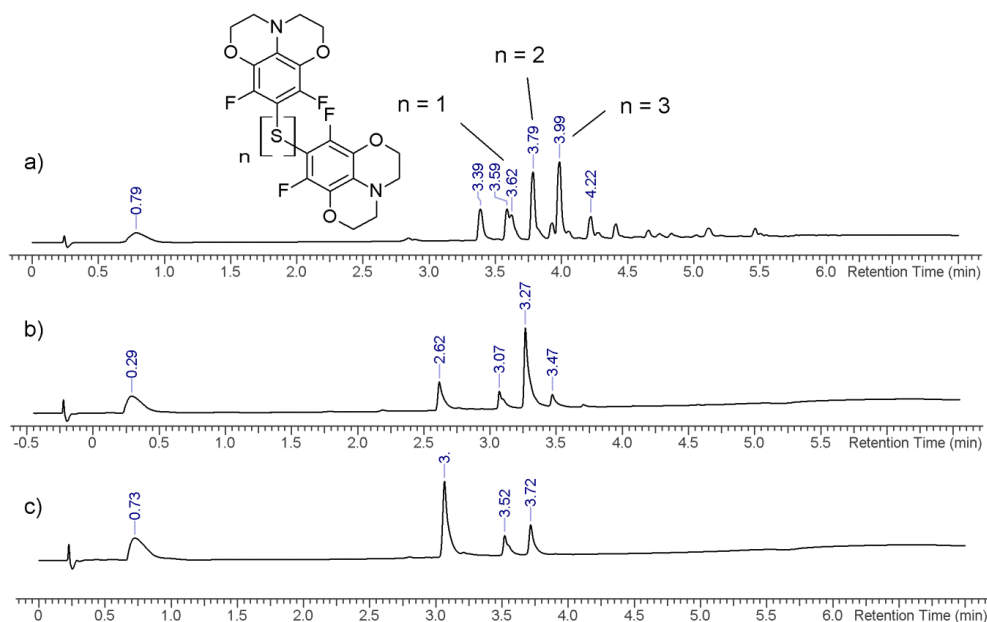


Abbildung 4.7: Vergleich der UPLC–MS–Chromatogramme der nicht aufgereinigten Reaktionsmischung (a), nach 24 h mit DTT (b) und nach 48 h DTT–Reduktion (Überschuss, c).

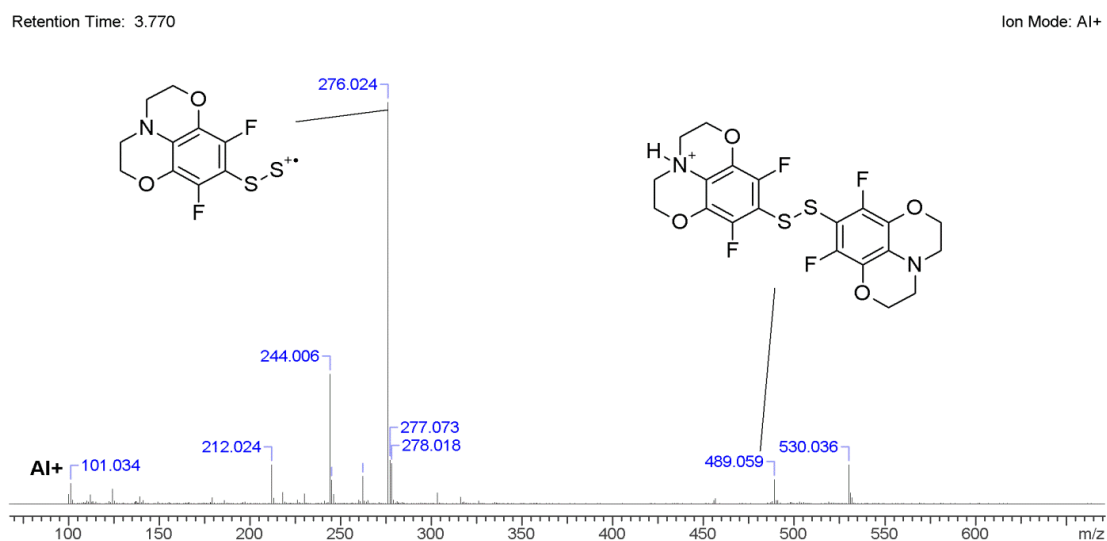


Abbildung 4.8: Ausschnitt des Massenspektrums (APCI, positive ion detection) der Disulfidspezies. Der Molpeak (m/z 489, $\text{mol} + \text{H}^+$) ist kaum vorhanden, während das Fragment mit intakter Disulfidbindung den Hauptpeak ausmacht.

Abgesehen von der überraschenden Stabilität der Disulfidbindung konnte durch die Reduktion der Reaktionsmischung die größeren Nebenprodukte eliminiert werden. Die Abtrennung des Thioethers konnte allerdings noch immer nicht realisiert werden. Während das Laufverhalten des Stoffgemisches auf Reversed Phase Silica und Aluminiumoxid nicht im Entferntesten an eine chromatographische Reinigung denken lassen, ist das Laufverhalten auf Silikagel auch alles andere als optimal. Das enorme „schmier“ konnte selbst durch Zusatz von Essigsäure nicht eingedämmt werden. Eine Langzeitstabilität des Disulfids **133** konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

Da die meisten SAM-Prozessierungen eine Stabilität des Substrates in Lösung über einen längeren Zeitraum voraussetzen, wurde das, noch leicht verunreinigte, Disulfid in THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Wie in Abbildung 4.9 zu erkennen ist, spaltet sich das Disulfid in eine Reihe höherer Sulfide auf, wie sie in ähnlicher Weise bereits bei der ursprünglichen Reaktion beobachtet wurden (Abbildung 4.7 a). Allerdings ist die Bandbreite der Verbindungen deutlich erhöht. Während in der ursprünglichen Reaktion hauptsächlich Tri- und etwas Tetrasulfide auftraten, reicht die Bandbreite nach der Umlagerung in THF bis hin zu Hexasulfiden. Durch diese Instabilität in Lösung ist eine Anwendung als SAM-Material fraglich.

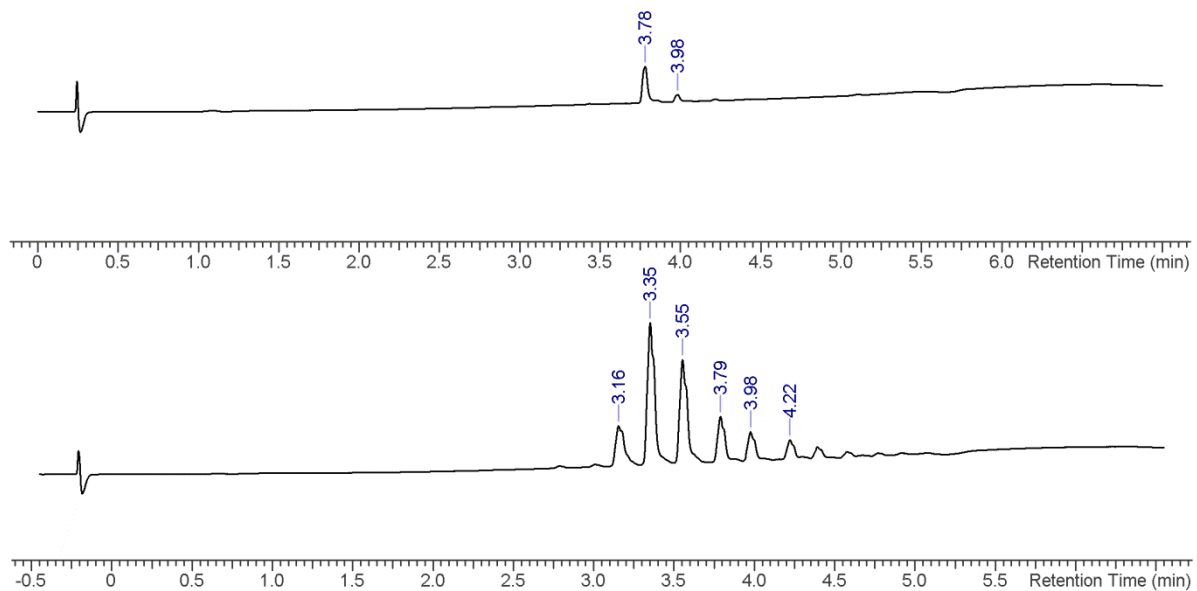
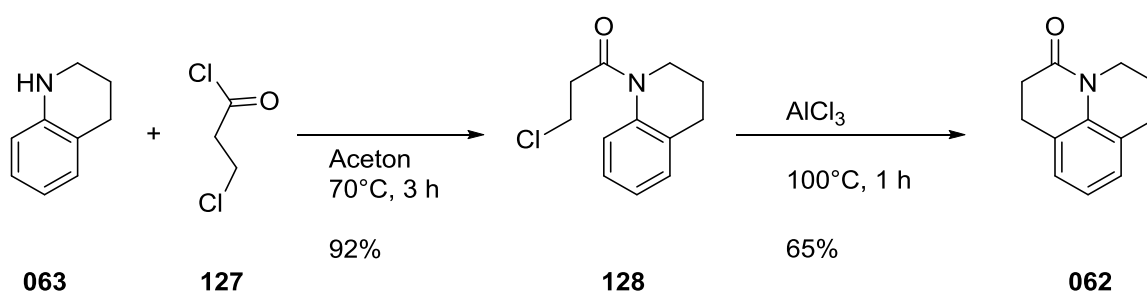


Abbildung 4.9: UPLC-MS Chromatogramm des teilweise aufgereinigten Disulfids **133** direkt nach der Aufreinigung (oben) und nach 16 h in THF (unten).

Julolidingerüstes aus präfunktionalisierten Edukten realisiert werden. In der Literatur sind Möglichkeiten beschrieben, cyclische Amide durch Alkyl-Nukleophile zu substituieren (ähnlich einer Aldol-Substitution).^{141,142} Der Aufbau eines Julolidinamids **062** ist ebenso bereits in der Literatur beschrieben.^{140,151,152} Dieser Vorgehensweise folgend, wurde die Amidfunktion durch Reaktion von Tetrahydrochinolin **063** mit dem substituierten Säurechlorid **127** aufgebaut. Der Ringschluss zum Julolidinamid **062** gelingt durch (lösungsmittelfreie) Aktivierung des Chlorids durch AlCl_3 mit einer Gesamtausbeute (2 Stufen) von 60% (Literatur: 51%, Schema 4.33).¹⁵²



Schema 4.33: Reaktionsschema zur Darstellung des Julolidinamids **062**.

Das erhaltene Amid **062** konnte durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt werden, um ein farbloses Öl als Produkt zu erhalten. Die Originalliteratur findet zwar einen farblosen, kristallinen Feststoff, allerdings erst nach mehreren Tagen bei -78°C .¹⁵² Umso erstaunlicher ist es, dass das nicht aufgereinigte Produkt (nach Quenchen und Extrahieren) als polykristallin (bis amorph), beige bis rot-braun gefärbter Feststoff vorliegt. Während nach der Kugelrohrdestillation keine Kristallisation forciert werden konnte, konnte aus dem nicht aufgereinigten Feststoff zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Amids **062** gewonnen werden (Abbildung 4.10). Die Moleküle fügen sich im Kristall zu gegenläufigen Doppelschichten zusammen, Wasserstoffbrückenbindungen werden dabei keine ausgebildet. Ausgehend vom Amid **062** wurde die Umwandlung der Amid-Funktion in einen Alkyl-Linker verfolgt. Dafür wurde die Amidfunktion durch Bortrifluorid-diethyletherat aktiviert und aus *tert*-Butylacetat (**129**) durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) ein geeignetes nukleophiles Substrat erzeugt (Schema 4.34).¹⁴² Wie sich zeigte, muss bei dieser Reaktion in zwei Fälle unterschieden werden, nämlich die Reaktionsführung mit gereinigtem Edukt **062** oder nicht gereinigtem Edukt. Die Umsetzung aus nicht gereinigtem, festen Amid

062 zeigte die erwünschte Reaktion und das Produkt **130** konnte zuverlässig in 20%–30% Ausbeute (ohne Korrektur hinsichtlich des Reinheitsgrades des Edukts) erhalten werden.

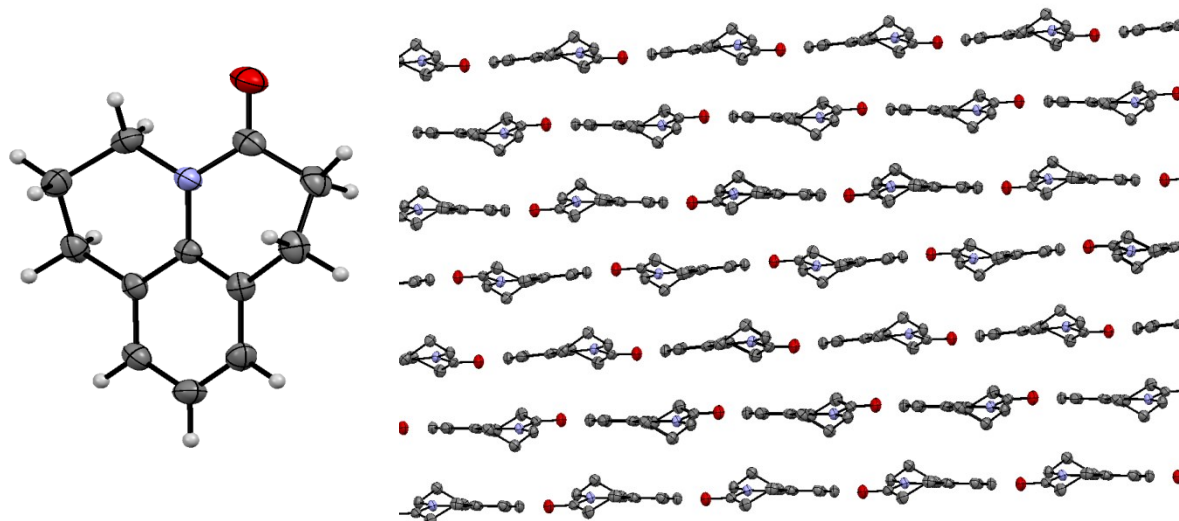
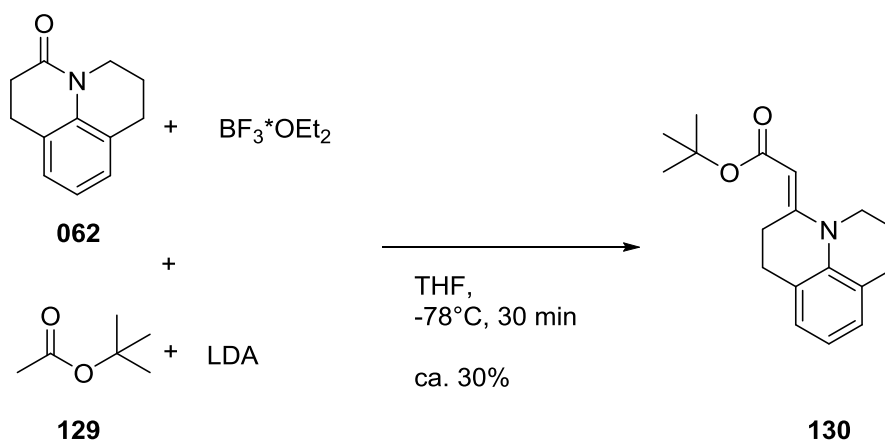


Abbildung 4.10: Kristallstruktur von Julolidinamid **062**. Die Moleküle ordnen sich in einander gegenläufigen Doppelschichten an. Dunkelgrau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, hellgrau: Wasserstoff (in der rechten Darstellung nicht gezeigt).



Schema 4.34 Allgemeines Reaktionsschema zur Überführung des (unaufgereinigten) Amids **062** in das Alkyl-Linker substituierte Julolidin **130**.

Wird diese Reaktion allerdings in identischer Weise mit dem durch Kugelrohrdestillation gereinigtem Edukt durchgeführt, lässt sich keinerlei Reaktion erkennen. Als Folge dessen wurden zunächst die Reaktionsparameter variiert. Ein Überschuss an aktivierendem Bortrifluoriddiethyletherat („Anpassen“ an unaufgereinigte Verhältnisse) zeigte ebenso wenig Wirkung wie Variationen des LDAs (*in situ* erzeugt oder

als kommerzielle Lösung). Selbst ein Wechsel des Aktivierungsreagenz auf die aktivere Trifluormethansulfonsäure (OTf) zeigte keinerlei Auswirkung auf die Reaktion. Daraufhin wurde versucht, den Erfolg der Reaktion aus nicht aufgereinigtem Edukt zu ergründen. Die beiden markanten Unterschiede zwischen den beiden Edukt-Formen sind zum einen der Aggregatzustand (polykristalliner/amorpher Feststoff gegen Öl), zum anderen das Vorhandensein von Nebenprodukten oder Verunreinigungen aus dem vorhergehenden Ringschluss. Betrachtet man die erhaltene Kristallstruktur (Abbildung 4.10), erscheint es unwahrscheinlich, dass der Aggregatzustand ausschlaggebend für das unterschiedliche Verhalten ist. Es können keine besonderen aktivierenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen erkannt werden, nicht einmal Wasserstoffbrückenbindungen werden ausgebildet. Die andere, wahrscheinlichere Möglichkeit sind aktivierende Verunreinigungen aus dem vorhergehenden Schritt. Am wahrscheinlichsten sind dabei Aluminium-Verunreinigungen. Es ist bekannt, dass Aluminium als Lewis-Säure aktivierend wirken kann. Um zu überprüfen wie stark ausgeprägt eine eventuell bereits vorhandene Aktivierung vorliegt, wurde die Reaktion erneut ohne zusätzliches Aktivierungsreagenz durchgeführt. In dieser Versuchsanordnung konnte allerdings keine Reaktion beobachtet werden. Durch Zugabe von Bortrifluorid zu dieser Mischung konnte die bekannte Reaktion gestartet werden. Das lässt den Schluss zu, dass eine eventuell vorhandene Aktivierung nicht ausreichend stark sein kann, um die Reaktion von sich aus zu ermöglichen. Das zeigte sich auch in einer analogen Reaktionsführung, in welcher zur weiteren Aktivierung kein Bortrifluorid, sondern Aluminiumtrichlorid zugegeben wurde. In diesem Fall konnte keine Reaktion beobachtet werden. Diese Beobachtungen legen nahe, dass das Vorhandensein der Verunreinigung die Reaktion begünstigt, ohne direkt am Mechanismus beteiligt zu sein. Am wahrscheinlichsten besteht die Verunreinigung aus Aluminiumhydroxid-Spezies welche eine koordinative Bindung zum Amid **062** eingehen (evtl. Komplexierung des freien Stickstoff-Elektronenpaars) und dadurch die Reaktion ermöglichen.

Die tatsächliche Ursache des unterschiedlichen Verhaltens von gereinigtem und nicht gereinigtem Amid **062** konnte nicht abschließend geklärt werden.

4.3 Messungen

Die hier beschriebenen Messungen wurden im Rahmen des MORPHEUS-Projektes in Kooperation mit den Projektpartnern der InnovationLab GmbH in Heidelberg durchgeführt, namentlich Iva Angelova für quantenmechanische Rechnungen, Janusz Schinke und Valentina Rohnacher für XPS/UPS-Messungen und Benetzungseigenschaften, Sabina Hillebrandt für IR-Messungen an SAM-Oberflächen und Milan Alt für Transistorenbau und -charakterisierung.^{38,153–156} Die Charakterisierung der Phosphonsäuren war Gegenstand einer Bachelorarbeit, durchgeführt von Ramos-David Bwalya, ebenfalls in der InnovationLab GmbH in Heidelberg.¹⁵⁷

Abbildung 4.11 zeigt eine Übersicht der hier vermessenen Moleküle mit den dazugehörigen Kurznamen. Julolidindisulfid (**005**) und 3,4,5-Trimethoxythiophenol (**004**) wurden bereits während der vorangegangenen Masterarbeit synthetisiert. Während dieser Zeit konnten allerdings nur *Kelvin Probe* Messungen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden.

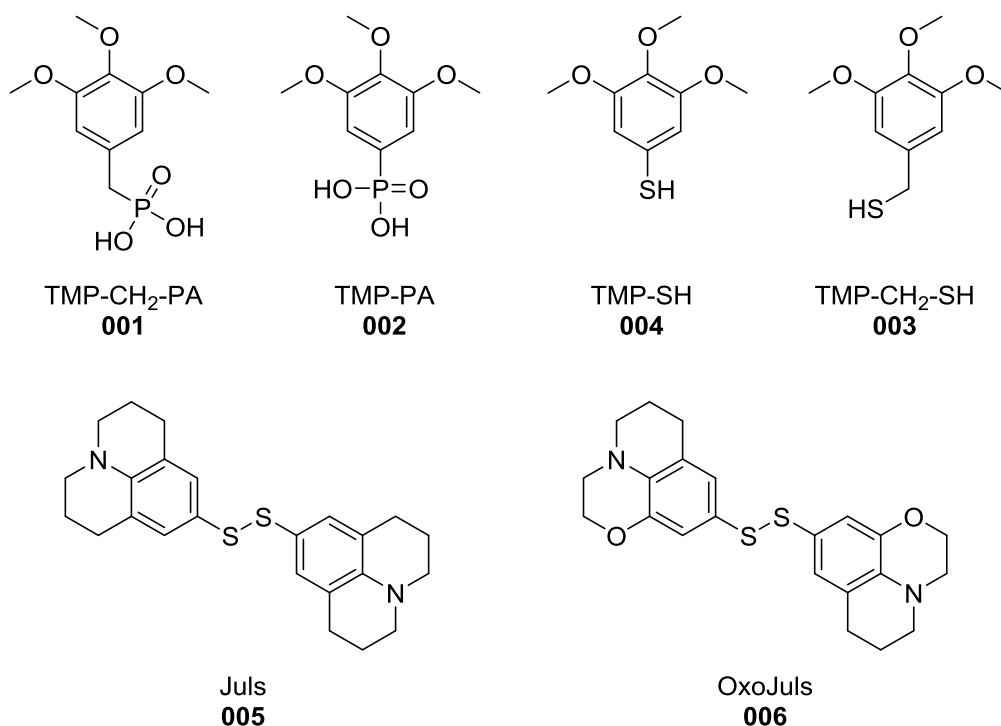


Abbildung 4.11: Übersicht über die hier vermessenen Moleküle. Der Einfachheit halber werden die Kurznamen Juls und OxoJuls sowohl für das dimere *bulk*-Material als auch für die gesplattene Modifikation auf der Oberfläche verwendet.

4.3.1 Phosphonsäuren

Die beiden synthetisierten Phosphonsäuren TMP-PA (**002**) und TMP-CH₂-PA (**001**) konnten erfolgreich auf Indium-Zinn-Oxid-Substrate (ITO) aufgebracht und charakterisiert werden. Als Substrat diente amorphes ITO, um eine möglichst glatte Oberfläche und somit einheitliche SAM-Schicht zu erhalten.¹⁵⁸ Die Austrittsarbeiten wurden unter atmosphärischen Bedingungen an einer *Kelvin-Probe*-Apparatur ermittelt. Tabelle 2 fasst die erhaltenen Werte zusammen. Für die Änderung der Austrittsarbeit konnte für beide Phosphonsäure-SAMs ein nahezu identischer *shift* von ca. 1,3 eV gegen unbedeckte ITO-Oberflächen als Referenz ermittelt werden.

Tabelle 2: Änderung der Austrittsarbeit (WF) von ITO durch Phosphonsäure-SAMs und PEIE. Die Messungen wurden unter atmosphärischen Bedingungen durch Kelvin-Probe-Messungen durchgeführt. Die absoluten Austrittsarbeiten wurden mit HOPG als Referenz ermittelt.

Oberfläche	WF- <i>shift</i> ^{IV} [meV]	WF [eV]
ITO (Plasma)	–	–4,92
PEIE (7.2 nm)	≈ 1900	≈ –3,02
TMP-PA (002)	≈ 1330	≈ –3,59
TMP-CH ₂ -PA (001)	≈ 1316	≈ –3,60

Dieser Wert überschätzt allerdings die Wirkung der SAMs, da die unbedeckten ITO-Proben, analog zu den SAM-behandelten, vor der Messung einem Sauerstoffplasma ausgesetzt wurden. Diese Plasmabehandlung führt zu unnatürlich hohen Austrittsarbeiten der ITO-Referenz. Um ein realistisches Bild der Austrittsarbeit zu erhalten wurde *highly ordered pyrolytic graphene* (HOPG, weist eine stabile und reproduzierbare Austrittsarbeit auf) als weiterer Standard verwendet. Die Austrittsarbeiten der SAM-beschichteten Proben konnte damit auf ca. 3,6 eV ermittelt werden. Der identische *shift* der beiden SAMs kann unterschiedliche Ursachen haben. Eine Möglichkeit ist, dass die beiden Moleküle in unterschiedlichen Konfigurationen an die Oberfläche binden (vgl. Abbildung 2.9) und sich die entstehenden Effekte gegenseitig aufheben. Eine weitere, und wahrscheinlichere, Möglichkeit besteht darin, dass die Änderung der Austrittsarbeit von der Bindung der

^{IV} Bedingt durch die negative Definition der Austrittsarbeit bezeichnen positive Werte eine Verringerung der Austrittsarbeit, negative Werte eine Erhöhung der Austrittsarbeit.

Phosphonsäure auf der Oberfläche dominiert wird und der Effekt des Methyl-Linkers in dieser Konfiguration nicht zum Tragen kommt. Zusätzlich bleibt der Effekt der SAMs auf die Austrittsarbeit hinter dem literaturbekannteren System (PEIE) zurück. Trotzdem wurden Versuche durchgeführt, die SAMs in Solarzellen mit ITO-Elektroden zu verwenden. Die Implementierung der SAMs erwies sich jedoch als nicht durchführbar. Die Standard-Variante für den Bau von Solarzellen sah vor, die ITO-Elektrode mit einer dünnen Schicht Zinkoxid als Haftvermittler zu versehen. Das Aufbringen der SAMs auf diese Oberfläche hatte zur Folge, dass die Zinkoxid-Schicht von den SAM-Molekülen angegriffen und zerstört wurde. Es war damit nicht möglich, eine funktionierende Solarzelle zu erhalten.

Durch diese Schwierigkeiten, zusammen mit den Instabilitäten der Julolidin-Phosphonsäuren (siehe oben) und den vergleichsweise geringen *shifts* der erhaltenen SAM-Moleküle wurde beschlossen, dieses Themengebiet ruhen zu lassen.

4.3.2 Thiole und Disulfide

Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden durchgeführt, um eine Voraussage der Moleküleigenschaften, sowie deren Verhalten als SAM zu erhalten. Die Ermittlung der Moleküleigenschaften (insbesondere Dipolmomente) wurde an Geometrieoptimierten Molekülen in der Gasphase mit BP/def2-TZVP als Basissatz ermittelt. Um das Verhalten der Moleküle als SAM zu bestimmen, wurde eine Gold(111) Oberfläche simuliert. Um den Einfluss des *Bulk*-Materials nicht zu vernachlässigen, wurden die ersten 5 Lagen an Gold-Atomen simuliert und deren Positionen eingefroren (Abbildung 4.12).

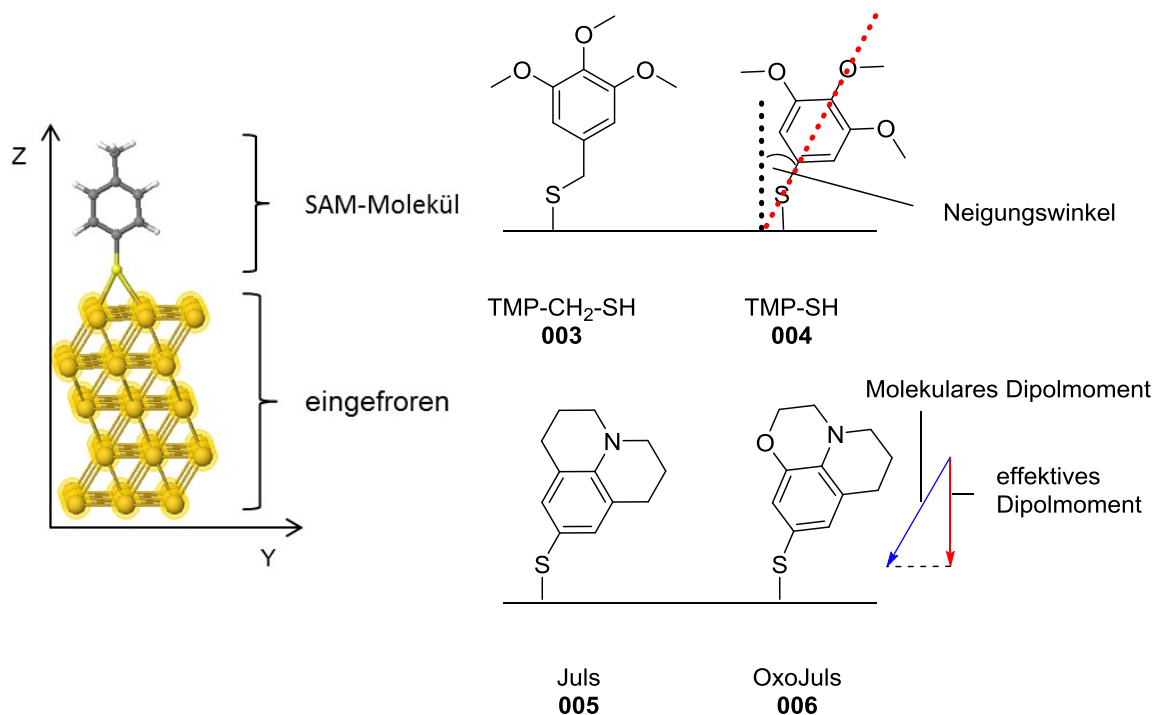


Abbildung 4.12: Links: Schematische Darstellung des Rechen-Setups. In Gelb: die ersten 5 Lagen des Gold-*Bulk*-Materials, in Grau: schematische Darstellung eines SAM-Moleküls auf der Oberfläche. Rechts: Übersicht der vermessenen Moleküle mit Illustration der errechneten Parameter.

Auf dieser Goldoberfläche wurden die jeweiligen Moleküle simuliert und energetisch optimiert.^V Hieraus wurde die bevorzugte Packung auf der Oberfläche, der Neigungswinkel der Moleküle zur Oberflächennormalen, das effektive Dipolmoment

^V Für detaillierte Informationen zu den Modalitäten der Rechnungen siehe 6.1, Seite 95.

(Anteil des Dipolmoments orthogonal zur Oberfläche) sowie die erwartete Änderung der Austrittsarbeit errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen. Bevorzugte Packung, Neigungswinkel, Gasphasen–Dipolmoment, effektives Dipolmoment sowie der erwartete Einfluss auf die Austrittsarbeit sind aufgeführt.

	TMP–SH (004)	TMP–CH₂–SH (003)	Juls (005)	Oxojuls (006)
Bevorzugte Packung	$2\sqrt{(3 \times 3)}$	$2\sqrt{(3 \times 3)}$	2x2	n\ a ^{VI}
Neigungswinkel [°]	23	12	27	n\ a
Dipolmoment (Gasphase) [Db]	1,48	1,42	4,20	4,8
Effektives Dipolmoment [Db]	1,04	0,97	2,45	n\ a
Austrittsarbeitsänderung [eV]^{VII}	0,43	0,31	1,3	n\ a

Nach diesen Ergebnissen sollte Juls (**005**) mit 1,3 eV den größten Einfluss auf die Austrittsarbeit haben im Vergleich zu den Trimethoxyderivaten **004** und **003** mit 0,43 eV und 0,31 eV. Für Oxojuls (**006**) konnte nur das molekulare Dipolmoment ermittelt werden.^{VI} Diese Beobachtung korreliert auch mit den errechneten Dipolmomenten, sowohl für die Gasphase als auch für das effektive Dipolmoment. Interessanterweise fällt die Wirkung des benzyllischen Trimethoxyderivats **003** auf die Austrittsarbeit geringer aus als die des phenylischen Derivats **004**. Der Theorie folgend sollte der Benzyl linker dem Molekül erlauben, sich orthogonal zur Oberfläche auszurichten und somit das effektive Dipolmoment vergrößern. Während der errechnete Neigungswinkel mit dieser Theorie übereinstimmt (12° vs. 23°) nimmt das effektive Dipolmoment entgegen der Theorie in beiden Fällen in gleichem Maße ab (ca. 0,44 eV). Als Folge davon liegen auch die erwarteten Änderungen der Austrittsarbeit in einem ähnlichen Bereich.

^{VI} Durch Beendigung der Kooperation der für die Rechnungen verantwortlichen Kooperationspartner konnten die entsprechenden Rechnungen für Oxojuls nicht durchgeführt werden.

^{VII} Bedingt durch die negative Definition der Austrittsarbeit bezeichnen positive Werte eine Verringerung der Austrittsarbeit, negative Werte eine Erhöhung der Austrittsarbeit.

PES–Untersuchungen

Durch die Ergebnisse der Rechnungen bestärkt, wurden die synthetisierten Moleküle durch PES– (XPS– und UPS–) –Messungen untersucht, um zum einen die Bildung der SAM zu bestätigen (XPS) und zum anderen die Effekte auf die Austrittsarbeit zu untersuchen (UPS). Dazu wurde durch Aufdampfen eine Goldoberfläche auf einem Glassubstrat generiert, auf welchem die Moleküle als SAM abgeschieden wurden. Die Deposition der SAM geschah dabei aus wasserfreier, ethanolischer Lösung mit unterschiedlichen Einlegezeiten. Abbildung 4.13 zeigt eine repräsentative Auswahl der erhaltenen PES–Spektren. Die Spektren am rechten Rand der Abbildung zeigen dabei den *secondary electron cutoff* (SE–*cutoff* oder SE–*Edge*), aus welchem sich die makroskopische Austrittsarbeit der Oberfläche bestimmen lässt. Die linken Spektren zeigen Ausschnitte der XPS–Spektren bei charakteristischen Bindungsenergien (Kohlenstoff und Sauerstoff, bzw. Stickstoff für die Julolidinderivate) und, wenn möglich, eine Zuordnung zu den im Molekül vorhandenen Kernen. Es ist deutlich zu sehen, dass bereits nach einer Einlegezeit von nur 5 s die SAM–Moleküle auf der Oberfläche nachweisbar sind. Die charakteristischen Bindungsenergien zeigen einen abrupten Anstieg. Ebenso kann bereits nach 5 s eine Änderung der Austrittsarbeit festgestellt werden, welche sich auch für höhere Einlegezeiten nicht mehr merklich ändert. Es konnte jedoch ein geringer Unterschied zwischen den Trimethoxy–derivaten **004** und **003** und dem Julolidindisulfid **005** beobachtet werden. Während bei Ersteren der Effekt auf die Austrittsarbeit im Laufe der Zeit etwas nachlässt, nimmt dieser im Falle des Julolidins **005** noch zu. Für dieses Verhalten existieren zwei mögliche Erklärungen. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die Einlegezeit von 22 h bereits ausreicht, um eine Degradation des gelösten SAM–Moleküls zuzulassen. Da allerdings keine Zerfallsprodukte aus der Lösung nachgewiesen werden konnten und eine Degradation der bereits chemisorbierten Moleküle nicht sehr wahrscheinlich ist, wird dieser Möglichkeit eine untergeordnete Relevanz zugewiesen. Die zweite, wahrscheinlichere Möglichkeit liegt im Bildungsmechanismus der SAM. Während sich anfangs schnell einzelne, locker angeordnete Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren, wird mit wachsender Schicht und damit Moleküldichte eine Neuordnung der Moleküle induziert. Im Falle der Trimethoxyderivate **004** und **003** müsste diese

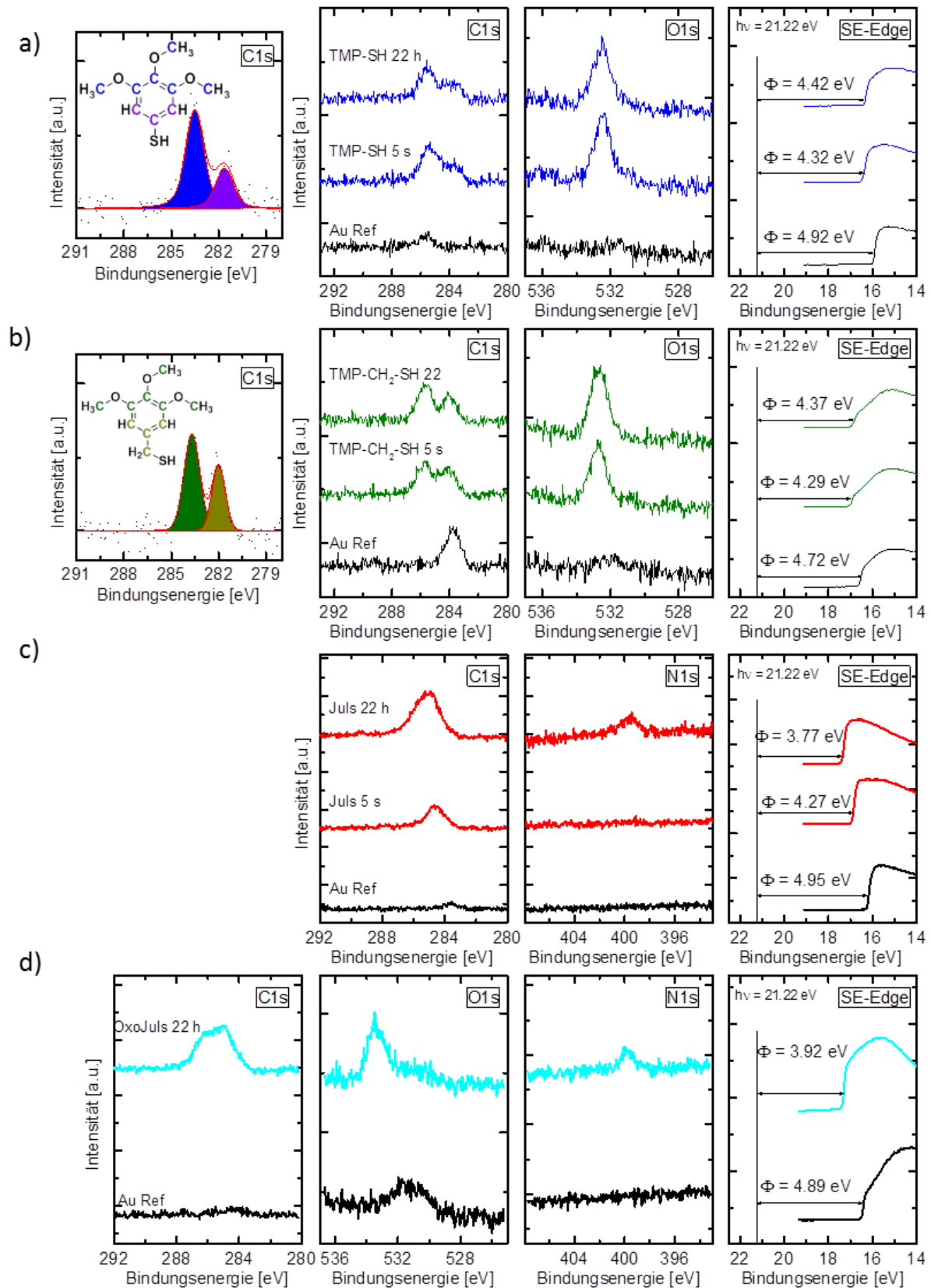


Abbildung 4.13: XPS/UPS-Messungen der TMP-SH (a), TMP-CH₂-SH (b), Juls (c) und Oxojuls (d) modifizierten Goldoberfläche nach 5 s und 22 h Einlegezeit (22 h für Oxojuls). Die unbehandelte Goldreferenz ist zusätzlich in schwarz angegeben. Auf der linken Seite der Grafik ist die Zuordnung des C1s-Aufspaltungsmusters der Trimethoxyderivate gezeigt.

Neuordnung durch Vergrößerung des Neigungswinkels und damit Verminderung des effektiven Dipolmomentes erfolgen, im Falle des Julolidins **005** hingegen durch eine Aufrichtung des Moleküls zu geringeren Neigungswinkeln (vgl. hierzu auch Abbildung 4.14). Für Oxojuls (**006**) wurden (bedingt durch Engpässe in der Verfügbarkeit des Messinstrumentes) nur die Werte für die 22 h Einlegezeiten ermittelt. Als maximale Änderung der Austrittsarbeit konnte für TMP-SH (**004**) ein Wert von 600 meV, für TMP-CH₂-SH (**003**) 430 meV^{VIII} ermittelt werden. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ausgangsenergien der Goldreferenzen (für TMP-CH₂-SH (**003**) um etwa 0,2 eV durch Kontamination erniedrigt) befinden sich die *shifts* der beiden SAM-Moleküle in einem ähnlichen Bereich. Die Unterschiede in der Molekülgeometrie scheinen einen vernachlässigbaren Einfluss auf diesen Wert zu besitzen. Vermutlich ist die Änderung des effektiven Moleküldipols im Vergleich zum Gesamtdipol (inklusive aller Effekte der Bindungsbildung, *push-back*-Effekt, etc.) nicht ausreichend hoch, um merkliche Abweichungen zu erzeugen. Beide Moleküle weisen eine stärkere Verschiebung der Austrittsarbeit auf, als durch die Rechnung prognostiziert wurde. Für Juls (**005**) konnte eine Änderung der Austrittsarbeit von 1,3 eV ermittelt werden und für Oxojuls (**006**) eine Änderung von 0,97 eV. Juls (**005**) liegt damit, im Gegensatz zu den Trimethoxyderivaten, genau auf dem durch die Rechnungen ermittelten Erwartungswert. Auch wenn für Oxojuls (**006**) kein Erwartungswert errechnet werden konnte, ist es verwunderlich, dass der *shift* trotz des höheren molekularen Dipolmoments etwas geringer ausfällt als bei Juls (**005**). Die Werte der Julolidin-Derivate liegen dabei in einem Bereich in welchem sie mit ethoxyliertem Polyethylenimin (PEIE, $\Delta WF = 1,3$ eV auf Gold),⁸⁶ dem momentanen Stand der Technik, durchaus in Konkurrenz treten können ($\Delta WF = 1,3$ eV für Juls (**005**) und 0,97 eV für Oxojuls (**006**)).

Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, an welcher Stelle im Falle der Trimethoxyderivate die Abweichung von den errechneten Werten begründet sein könnte, wurden an diesen SAMs Infrarot-Messungen in Reflektions-Absorptions-Geometrie (IRRAS) vorgenommen. Abbildung 4.14 zeigt die erhaltenen IR-Spektren (*bulk*, und SAM) sowie die für die Zuordnung verwendeten errechneten IR-Spektren. Der Verlauf der Neigungswinkel ist im rechten Teil der Abbildung im Vergleich zu den

^{VIII} Für TMP-CH₂-SH (**003**) wird die Austrittsarbeit etwas unterschätzt, da sich – prozessbedingt – bereits auf der Referenz eine Kohlenstoffkontamination befand. Diese Oberflächenadsorbate werden allerdings von der sich bildenden SAM verdrängt, wie in früheren Messungen gezeigt werden konnte.⁹⁰

errechneten Neigungswinkeln aufgeführt. Während der für TMP-SH (**004**) gemessene Neigungswinkel von $(36\pm 1)^\circ$ im Bereich der Rechnung liegt, weicht der für TMP-CH₂-SH (**003**) erhaltene Wert mit $(63\pm 3)^\circ$ doch deutlich von dem errechneten Wert (12°) ab.

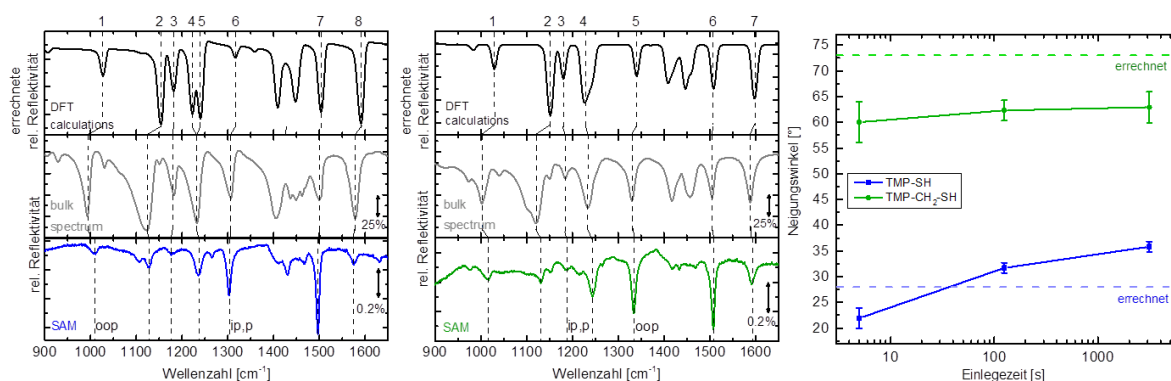


Abbildung 4.14: Links und Mitte: Vergleich der Moden des *bulk*-Spektrums (schwarz, Oben), dem errechneten IR-Spektrum (grau, Mitte) sowie den erhaltenen IRRAS-Spektren der SAM-modifizierten Oberflächen (bunt, Unten). Rechts: Vergleich der ermittelten Neigungswinkel der SAM-Moleküle in Abhängigkeit verschiedener Einlegezeiten. Die errechneten Neigungswinkel wurden ebenfalls eingezeichnet.

Die Erklärung für diese flachere Orientierung des benzylichen Derivats **003** könnte in der Aurophilie des Sauerstoffs, gepaart mit dem zusätzlichen Freiheitsgrad der Benzylgruppe begründet liegen. Während der Benzyl linker das Aufrichten des Moleküls erlaubt, ist auch der entgegengesetzte Fall, ein Niederlegen des Moleküls, durchaus möglich (Abbildung 4.15). Im vorliegenden Fall begünstigt die Anziehung zwischen den Sauerstoffsubstituenten und der Goldoberfläche das Niederlegen des Moleküls. Tatsächlich konnte durch eine erneute Durchführung der Rechnung ein zweites energetisches Minimum mit einem Neigungswinkel von 73° identifiziert werden, welches im Bereich des experimentell erhaltenen Wertes liegt. Das Verhalten des Neigungswinkels in Abhängigkeit zur Einlegezeit stützt die bereits weiter oben angeführte These der Neuordnung der SAM-Moleküle mit wachsender Dichte der Schicht. Ebenso ist zu beobachten, dass TMP-SH (**004**) eine stärkere Veränderung des Kontaktwinkels durchläuft als TMP-CH₂-SH (**003**), was ein weiteres Indiz dafür ist, dass eine verstärkte Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffsubstituenten und der Goldoberfläche stattfindet.

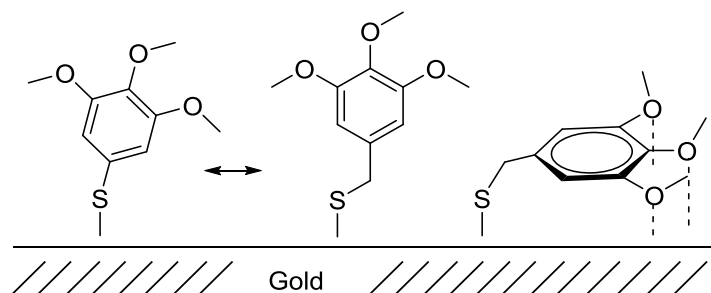


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der möglichen Orientierungen von TMP-SH (**004**, links) und TMP-CH₂-SH (**003**, rechts) auf einer Goldoberfläche.

Für die Julolidinderivate konnte eine Messung des Neigungswinkels mittels IRRAS nicht durchgeführt werden, da diese im *bulk* nur als Dimere (Disulfid) isoliert werden konnten. Eine Zuordnung der IR-Banden des „einzelnen“ Moleküls auf der Oberfläche zu den jeweiligen Schwingungen konnte dadurch nicht ausreichend genau getroffen werden.

Ausgehend von den experimentell bestimmten Neigungswinkeln wurden die quantenmechanischen Rechnungen unter Berücksichtigung dieser Werte erneut durchgeführt. Die erhaltenen Werte lagen mit 420 meV und 170 meV noch immer um die 200 meV unter den experimentell bestimmten Werten. Da die Orientierung des Moleküls zur Oberfläche als Fehlerquelle ausgeschlossen wurde, muss in der Berechnung des Dipolmomentes ein systematischer Fehler implementiert sein, der dazu führt, dass das effektive Dipolmoment unterschätzt wird. Da das im Falle des Julolidins **005** nicht auftritt, ist es wahrscheinlich, dass dieser Fehler mit der Konformation der Methoxy-Substituenten zusammenhängt. Wie bereits weiter oben angesprochen wurde (vgl. Seite 49 f.), kann das Dipolmoment eines Moleküls durch Einschränkung der Konformationsfreiheit der Substituenten erhöht werden. Ein ähnlicher Mechanismus ist auch in der Ausbildung der SAM denkbar. Durch Zusammenlagern der Moleküle werden die Methoxysubstituenten in ihrer Konformationsfreiheit eingeschränkt, was einen *in situ* generierten Anstieg des Dipolmomentes zur Folge hätte. Eine eventuelle Neuordnung der Methoxygruppen innerhalb einer SAM-Schicht, und dadurch Veränderung des Moleküldipols, wird durch die Rechnungen nicht berücksichtigt, was zu den oben beschriebenen Abweichungen führen könnte.

Oberflächeneigenschaften

Um die Anwendung der synthetisierten Moleküle für Druckprozesse abschätzen zu können, wurden die Oberflächeneigenschaften der SAMs bestimmt. Dazu wurden statische Kontaktwinkel von destilliertem Wasser, Diiodmethan, Glycerin sowie Ethylenglycol bestimmt (Tabelle 4). Aus diesen Daten wurde nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) der *wetting envelope* der Oberflächen bestimmt (Abbildung 4.16).^{32–34}

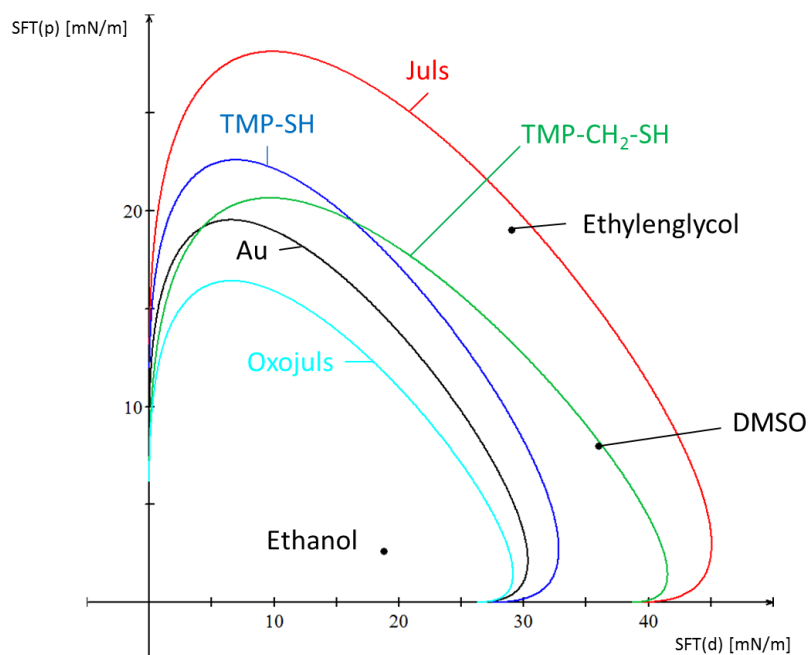


Abbildung 4.16: *Wetting envelope* der unbehandelten Goldoberfläche (schwarz), sowie der mit TMP-SH (004) (blau), TMP-CH₂-SH (003) (grün), Juls (005) (rot) und Oxojuls (006) (cyan) behandelten Oberfläche. Zusätzlich sind die Positionen von Ethanol, DMSO, sowie Ethylenglycol eingetragen.

Der Effekt der SAMs auf den *wetting envelope* der Oberfläche fällt unterschiedlich aus. Während für Juls (005), TMP-SH (004) und TMP-CH₂-SH (003) die Fläche deutlich vergrößert wird, fällt die Fläche für Oxojuls (006) deutlich geringer als die der unbehandelten Oberfläche aus. Eine mögliche Ursache liefert die Betrachtung der Trimethoxyderivate. TMP-SH (004) den *wetting envelope* hauptsächlich in der polaren Region erweitert, wohingegen TMP-CH₂-SH (003) den dispersiven Teil der Auftragung erweitert. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch die unterschiedlichen Neigungswinkel der SAM-Moleküle zur Oberfläche erklärt werden (siehe oben). Das aufrechter stehende TMP-SH (004, 36°) exprimiert an dessen

Oberfläche hauptsächlich dessen polare Methoxy-Gruppen, während der Molekülkörper (das aromatische System) von diesen abgeschirmt wird. Dadurch erfährt das auf diese Oberfläche treffende Lösungsmittel hauptsächlich polare Wechselwirkungen, was den polaren Teil des *wetting envelopes* vergrößert. Die stärker abgewinkelten TMP-CH₂-SH-Moleküle (**003**, 63°) dagegen exprimieren, durch den größeren Neigungswinkel und die dadurch entstehende gegenseitige Verschiebung der Ringsysteme, einen Teil ihres aromatischen Systems. Das auf die Oberfläche treffende Lösungsmittel erfährt dadurch eine stärkere dispersive Wechselwirkung, was zur Erweiterung im dispersiven Part des *wetting envelopes* führt. Überträgt man diese Überlegungen auf die Julolidinsysteme, führt uns das zu der Folgerung, dass Juls (**005**) relativ aufrecht auf der Oberfläche stehen muss und dem Lösungsmittel somit seine hoch-polare Aminofunktion präsentiert, was in einer deutlichen Vergrößerung des *wetting envelopes* resultiert. Im Gegenzug dazu müsste Oxojuls (**006**) eine veränderte Konformation einnehmen. Analog zu den Überlegungen zu den unterschiedlichen Neigungswinkeln der Trimethoxy-Derivate (siehe oben) kann auch für Oxojuls (**006**) die Annahme getroffen werden, dass die zusätzliche Sauerstoff-Substitution das Molekül durch Wechselwirkung mit der Goldoberfläche in eine stärker abgewinkelte Konformation zwingt. Durch die einseitige Substitution ist es wahrscheinlich, dass sich das Molekül nicht „face-on“ der Oberfläche entgegen neigt, sondern „edge-on“ mit der substituierten Seite. Durch eine solche Konformation (Abbildung 4.17) besteht die Oberfläche, welche von einem Lösungsmittel erfahren wird, hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoff-Linkern des Moleküls während die polaren Komponenten abgeschirmt werden, was die Verringerung des *wetting envelopes* erklärt. Zusätzlich erklärt eine solche Konformation den geringeren *shift* der Austrittsarbeit trotz höheren molekularen Dipolmoments (vgl. PES-Untersuchungen, Seite 83 ff.)

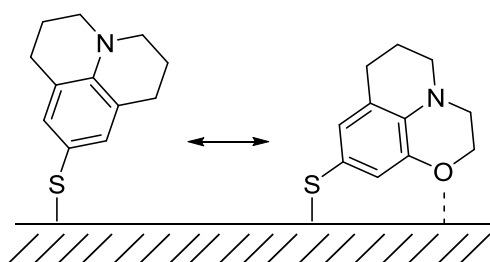


Abbildung 4.17: Mögliche unterschiedliche Konformationen der Julolidin-Derivate

Tabelle 4: Kontaktwinkel von unbehandeltem Gold, sowie für SAM-modifiziertes Gold von Wasser, Diiodmethan, Glycerin und Ethylenglycol.

Oberfläche	Dest. Wasser	Diiodo- methan	Glycerin	Ethylenglycol
Au [°]	74,1 ± 0,79	22,3 ± 2.13	74,8 ± 1,7	47,9 ± 0,07
Au-TMP-SH (004) [°]	57,8 ± 0,27	25,0 ± 0,3	60,0 ± 0,18	44,8 ± 0,09
Au-TMP-CH₂-SH (003) [°]	57,8 ± 0,37	31,9 ± 0,2	50,1 ± 0,13	40,0 ± 0,07
Au-Juls (005) [°]	60,3 ± 0,13	6,7 ± 0,41	76,0 ± 1,52	55,0 ± 0,44
Au-Oxojuls (006) [°]	78,5 ± 0,34	15,3 ± 0,78	67,6 ± 0,61	58,1 ± 0,17

Dünnschichttransistoren

Abschließend wurden die synthetisierten SAM-Moleküle in Dünnschichttransistoren eingebaut, um deren Effekte in elektronischen Bauteilen zu studieren. Die Transistoren wurden in gestapelter *top gate – bottom contact (tgbc)* Architektur gebaut. Als Elektrodenmaterial diente Gold. Als Halbleitermaterial wurde *poly*[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalin-1,4:5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bi-thiophene) (Polyera Active Ink, *N2200*, vgl. Abbildung 4.19) und als Gate-Isolator *Cytop* verwendet. Die Gate-Elektrode wurde aus Silber aufgedampft. Die erhaltenen Transistoren wurden bei 60 V *Source-Drain* Spannung betrieben. *N2200* ist mit berichteten Mobilitäten von bis zu $0,85 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ einer der besten momentan erhältlichen n-Kanal-Halbleiter.¹⁵⁹ Die LUMO-Energien von *N2200* liegen dabei fast ein Elektronenvolt höher als das Fermilevel von Gold, weshalb Gold als Elektrodenmaterial bei der Verwendung von *N2200* eine immense Injektionsbarriere aufweist.¹⁶⁰ Mit den hier beschriebenen SAM-Molekülen und deren bestimmten Änderungen der Austrittsarbeit sollte das Energielevel so weit verschoben werden können, dass die Injektionsbarriere (nach dem Schottky-Mott-Modell) minimiert wird (Abbildung 4.18).

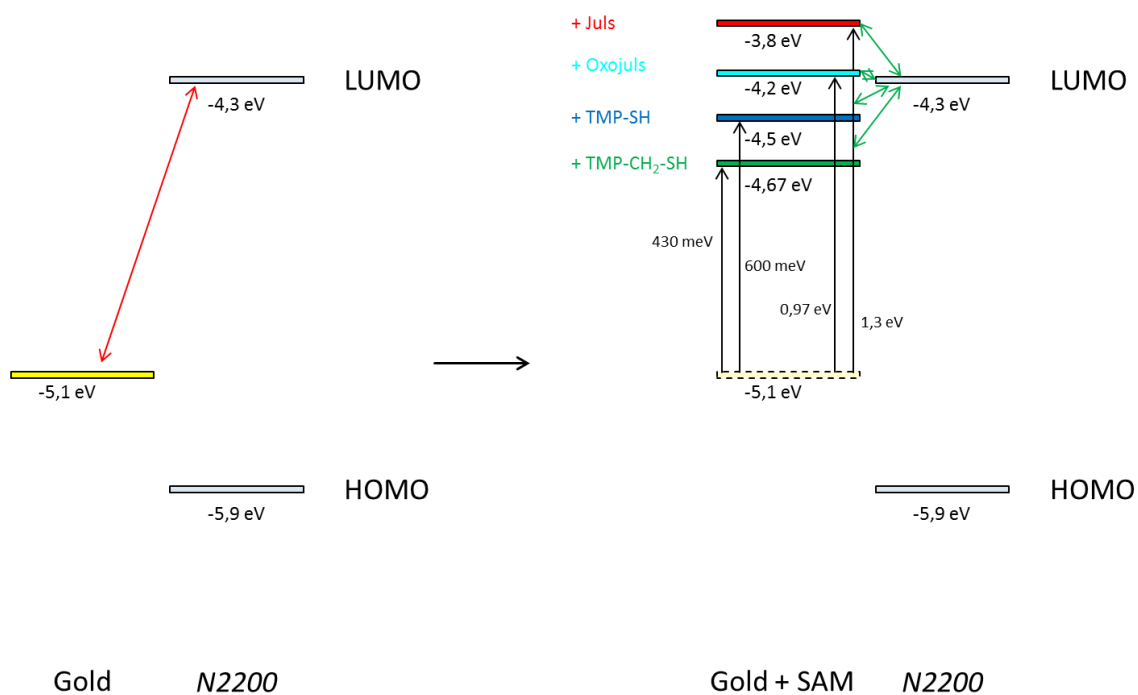


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Energie-Level der SAM-behandelten Goldoberfläche im Vergleich zum Halbleitermaterial *N2200*.

In Abbildung 4.19 sind die erhaltenen Transistor-Werte (ermittelt im Sättigungsbereich) zusammengefasst. Gezeigt sind die Transferkennlinien der Transistoren (a), der durch *Transfer-Line-Measurement* ermittelte Kontaktwiderstand der Elektroden (b), die ermittelten Mobilitäten in Abhängigkeit der Gate-Spannung (c), sowie die verwendete Transistor-Architektur (*tgbc*) und der chemische Aufbau des Halbleitermaterials *N2200* und des Isolator-Materials *Cytop* (d).

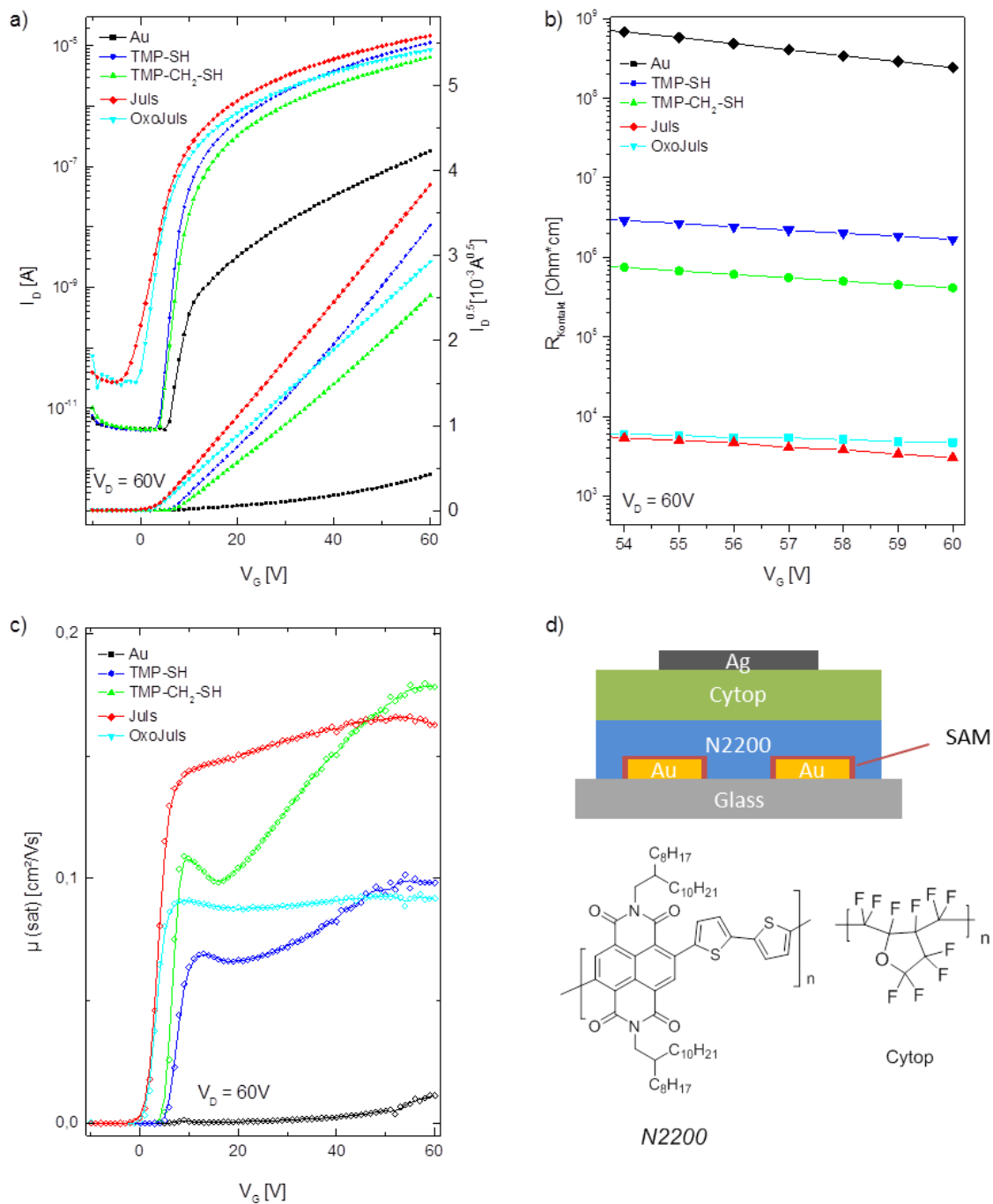


Abbildung 4.19: a) Transfer-Kennlinien der erhaltenen Transistoren. b) Kontaktwiderstand der Elektroden, erhalten aus TLM-Messungen. c) Erhaltene Mobilitäten der Transistoren in Abhängigkeit der Gate-Spannung (d) Architektur der verwendeten Transistoren und chemische Formeln des Halbleitermaterials *N2200*, sowie des Isolator-Materials *Cytop*.

Tabelle 5: Kennwerte der erhaltenen Transistoren. Es sind die *Threshold*-Spannung (V_{Th}), die empirisch ermittelte Anschaltspannung (V_{on}), die maximale Mobilität im saturierten Bereich ($\mu_{max}(sat)$), der Kontaktwiderstand ($R_{Kontakt}$) sowie das an/aus-Verhältnis ($I_{on/off}$) der Transistoren angegeben.

Elektrodenoberfläche	V_{Th} [V]	V_{on} [V]	$\mu_{max}(sat)$ [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	$R_{Kontakt}$ [$\Omega \cdot cm$]	$I_{on/off}$
Au	26,2	6,4	0,005	$2,4 \cdot 10^8$	$4,1 \cdot 10^4$
Au-TMP-SH (004)	6,2	4,2	0,1	$4,1 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^6$
Au-TMP-CH₂-SH (003)	7,1	4,5	0,07	$1,7 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
Au-Juls (005)	3,1	-1,1	0,15	$3,0 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^5$
Au-Oxojuls (006)	2,7	0,9	0,09	$4,7 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^5$

Tabelle 5 fasst die erhaltenen Kennwerte der Transistoren zusammen. Bereits aus den Transferkennlinien ist zu erkennen, dass das Transistorverhalten durch die SAM-Behandlung deutlich verbessert wird. Allein der maximal mögliche Source-Drain-Strom steigt um etwa zwei Größenordnungen. Neben dem erhöhten Stromfluss ist auch deutlich eine Veränderung des Anschalt-Verhaltens zu beobachten. Während die Anschaltspannung (empirisch ermittelte Spannung ab welcher in den Transfer-Kennlinien (Abbildung 4.19 a) ein deutlicher Anstieg des Stromflusses erkennbar ist) für unbehandelte Goldkontakte im Bereich von 6 V liegen, verschiebt sich diese für die Trimethoxyderivate **004** und **003** auf etwa 4 V bis 4,5 V, für die Julolidinderivate **005** und **006** liegt dieser Wert sogar im Bereich von -1 V bis 1 V. Diese Veränderungen in den Transferkennlinien sind bereits deutliches Anzeichen für eine Verminderung der Injektionsbarriere. Noch deutlicher fällt dabei die Ermittlung des Kontaktwiderstandes aus. Dieser wird durch die Trimethoxyderivate um drei Größenordnungen, durch die Julolidinderivate um fünf Größenordnungen vermindert. Das gleiche Bild zeichnet sich auch für die nach dem MOSFET-Modell erhaltenen *Threshold*-Spannungen mit einer Verminderung um mehr als 20 V. Die ermittelten maximalen Mobilitäten der SAM-behandelten Transistoren liegen – ganz im Gegensatz zu den unbehandelten – allesamt in dem für N2200 bekannten Bereich.⁸⁶ Das Kumulieren der Mobilitäten in diesem Bereich ist nicht verwunderlich. Durch die Senkung der Injektionsbarriere durch die SAMs sinkt der Einfluss des Kontaktwiderstands auf die Transistorleistung, wodurch die erhaltene Mobilität von der Leistung des Transistorkanals dominiert wird. Die verbleibenden Mobilitätsunterschiede können wiederum vielfältige Ursachen haben.

So sind beispielsweise Schwankungen in den Prozess- und Charakterisierungsparametern (z.B. Zeit an Luft vor der Vermessung) nicht auszuschließen, aber auch morphologische Unterschiede sind möglich. Da die Zunahme der Mobilität in etwa mit der Zunahme des *wetting envelopes* (Abbildung 4.16) korreliert, ist eine morphologische Ursache an den Elektroden-Kontaktflächen wahrscheinlich. Betrachtet man die erhaltenen Mobilitäten in Abhängigkeit zur angelegten Gate-Spannung (Abbildung 4.19 c) kann ein weiteres Indiz für die Verminderung der Injektionsbarriere abgelesen werden. Während für die Trimethoxy-Derivate die Mobilitäten deutlich von der angelegten Feldstärke abhängen, zeigen die Julolidinderivate nur eine geringe Abhängigkeit. Dies ist ein Indiz dafür, dass im Falle der Julolidinderivate nur wenig feldinduzierte Injektion stattfindet, was wiederum auf eine geringe Injektionsbarriere hindeutet. Diese Indizien passen zu dem in Abbildung 4.18 dargestellten Energiediagramm (unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen Halbleiter und SAM-Oberfläche). Während Juls (**005**) und Oxojuls (**006**) durch die stärker verminderte Austrittsarbeit einen Ohm'schen Kontakt bilden sollten, bleibt bei den Trimethoxyderivaten ein Rest der Injektionsbarriere erhalten, was zu verstärkter feldinduzierter Injektion führen kann. Ein weiterer Unterschied zwischen den verschiedenen SAM-Molekülen kann am *off*-Strom festgestellt werden. Im Falle der Julolidin-Derivate liegt dieser in einem merklich höheren Bereich. Hohe *off*-Ströme sind mitunter ein Anzeichen für Leckströme innerhalb des Bauteils, zum Beispiel zwischen *gate*-Elektrode und *drain*-Elektrode. Da allerdings in dem vorliegenden Fall die *off*-Ströme der TMP-Derivate exakt mit denen der unbehandelten Transistoren übereinstimmen und wiederum die beiden *off*-Ströme der Julolidinderivate miteinander übereinstimmen, kann vermutet werden, dass der vergrößerte *off*-Strom auf die Moleküle selbst zurückzuführen ist. Eventuell adhären die Julolidinmoleküle stärker an die Oberfläche des Glassubstrats und können somit den Reinigungsschritt nach der SAM-Formulierung überdauern. Eine so kontaminierte Glasoberfläche kann als ein konkurrierender Ladungskanal fungieren und bereits bei ausgeschaltetem Transistor Ladungsfluss erlauben.

Eine weitere interessante Entdeckung konnte für die mit Julolidindisulfid (Jul, **005**) modifizierten Transistoren getätigt werden. Neben der bereits realisierten Stabilität des Moleküls an sich (stabil unter atmosphärischen Bedingungen für mehrere Jahre; die in Abbildung 4.19 erhaltenen Transistoren wurden aus einer ca. drei Jahre alten Probe des Julolidins **005** gefertigt) konnte auch eine bemerkenswerte Stabilität der

daraus gefertigten Bauteile beobachtet werden. Abbildung 4.20 sind repräsentative Messwerte zusammengefasst. Die vermessenen Transistoren stammen aus einer älteren Baureihe mit Silber als Elektrodenmaterial und *Parylene-N* als Isolatormaterial. Die im Vergleich zu den oben gezeigten Transistoren (Abbildung 4.19) geringere Leistung ist hauptsächlich auf das verwendete Isolormaterial zurückzuführen (Transistoren mit gleichem Aufbau, aber Goldkontakten zeigten vergleichbare Kennlinien).

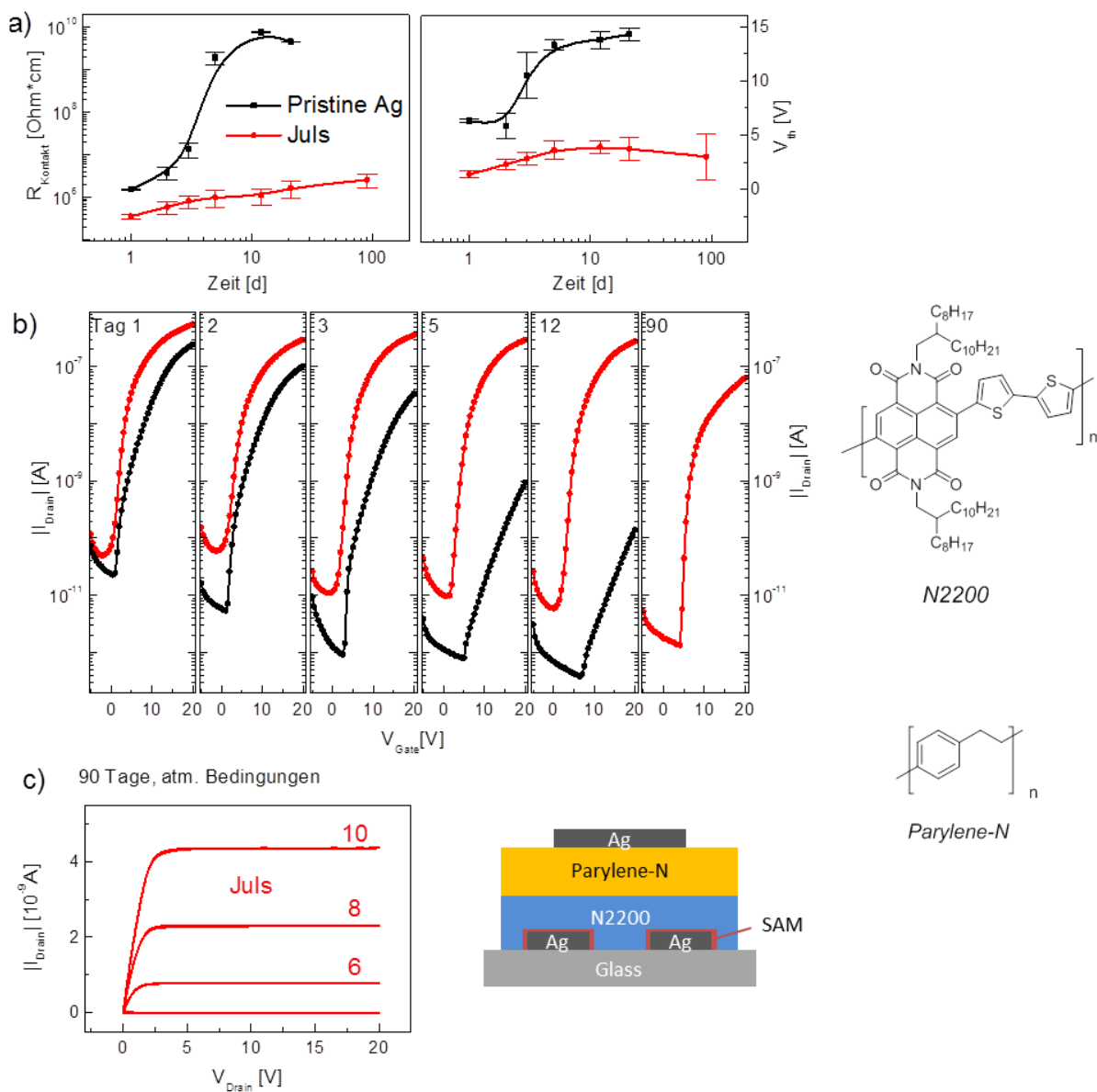


Abbildung 4.20: a) Kontaktwiderstand und Threshold Spannung der gemessenen Transistoren über eine Zeitdauer von 90 Tagen. b) Vergleich der Transfer-Kennlinien derselben Transistoren. c) Output-Kennlinien der mit Juls (005) behandelten Transistoren nach 90 Tagen Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen. Zusätzlich sind die verwendete Architektur, sowie die verwendeten Materialien gezeigt.

Die unbehandelten Transistoren zeigen bereits nach einigen Tagen eine deutliche Zunahme des Kontaktwiderstandes sowie der *Threshold*-Spannung (V_{TH}) und auch die Transfer-Kennlinien zeigen ein deutlich verschlechtertes Transistorverhalten. Nach 90 Tagen konnte keinerlei Transistorverhalten mehr festgestellt werden. Im Gegensatz dazu sieht man eine deutlich erhöhte Stabilität der mit Julolidin (**005**) behandelten Transistoren. Es ist zwar eine zeitliche Abnahme der Transistorleistungen zu erkennen (Abnahme des Maximalstroms um etwa eine Größenordnung), allerdings fällt diese weit geringer aus als bei den unbehandelten Transistoren. Selbst nach 90 Tagen unter atmosphärischen Bedingungen können an den behandelten Transistoren noch stabile *output*-Kennlinien gemessen werden, wohingegen die unbehandelten Transistoren bereits nach 12 Tagen einen Anstieg des Kontaktwiderstandes um drei Größenordnungen aufweisen und nach 90 Tagen kein Transistorverhalten mehr erkennbar ist (Abbildung 4.20 c).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Verbesserung des Kontaktverhaltens zwischen (Edelmetall-) Elektroden und organisch-elektronischen Halbleitern in n-Kanal Bauteilen. Die energetische Anpassung der Austrittsarbeiten luftstabiler Elektrodenmaterialien (Gold, $-4,8 \text{ eV}^{\text{IX}}$ bis $-5,3 \text{ eV}^{\text{X}}$ bzw. ITO, $-4,47 \text{ eV}$)^{17,161–163} an Energieniveaus typischer n-Kanal-Halbleiter ($-3,5 \text{ eV}$ bis $-4,5 \text{ eV}$)^{13–16} stand dabei im Fokus der Bemühungen. Eine entsprechende Verschiebung der Austrittsarbeit lässt sich durch Platzieren gerichteter Dipole auf der Materialoberfläche erreichen. Dies sollte im vorliegenden Fall durch eine SAM-Schicht kleiner, aromatischer Moleküle (um die Ladungsträgerinjektion zu erleichtern) mit molekularem Dipol erreicht werden. Zusätzlich sollte der Einfluss dieser SAM-Schicht auf die Benetzbarkeit der Oberfläche (für Druck-Prozessierung elektronischer Bauteile) untersucht werden. Als weiterer Punkt sollte die Interaktion der SAM-beschichteten Oberfläche (zusätzlich zu den energetischen Modifikationen) mit dem Halbleitermaterial durch Substitution der SAM-Moleküle mit dem Halbleitermaterial ähnlichen Strukturmotiven optimiert werden.

Ausgehend von der zuvor auf demselben Themengebiet getätigten Masterarbeit⁸² wurden zwei unterschiedliche Substanzklassen untersucht. Die erste setzt sich aus Trimethoxybenzol-Derivaten (**004**, Abbildung 5.1) zusammen. Die dreifache Methoxy-Substitution induziert ein geeignetes Dipolmoment, während das Motiv selbst hinreichende Ähnlichkeit zu literaturbekannten Systemen (*p*-Methoxybenzolen) besitzt, um einen Vergleich mit diesen zu ermöglichen. Die zweite Substanzklasse baut auf das Grundgerüst des Julolidins (**005**, Abbildung 5.1) auf. Bereits in der unsubstituierten Form besitzt das Julolidin durch die Überbrückung der Donor-Substituenten mit Alkylkern (und damit Versteifung des Systems) ein größeres Dipolmoment als die Trimethoxybenzol-Derivate. Darüber hinaus bietet es mit seinen alkyllischen Ringsystemen eine breite Angriffsfläche für weitere Substitutionen. Für beide Substanzklassen konnten während der Masterarbeit Beispiele synthetisiert und erste vielversprechende Messungen vorgenommen werden.

^{IX} Polykristallines, gedampftes Gold

^X Au(111)-Oberfläche

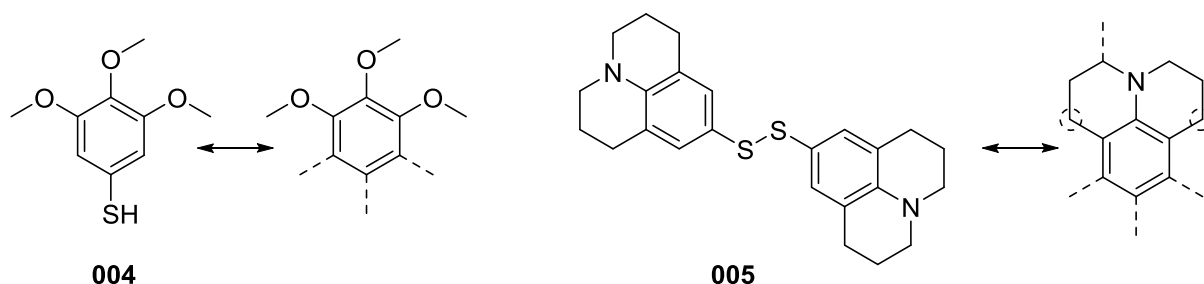


Abbildung 5.1: Grundgerüste für die Synthese: Trimethoxybenzol (links) und Julolidin (rechts) mit den während der Masterarbeit synthetisierten Verbindungen. Mit gestrichelten Linien/Kreisen sind mögliche Substitutions-Stellen gekennzeichnet.

Trimethoxybenzol-Derivate

Die Synthesebemühungen hinsichtlich der Trimethoxy-Derivate beschränkten sich hauptsächlich auf das Einführen eines Methylenlinkers zwischen Benzolring und Ankergruppe sowie auf den Austausch der Ankergruppe von Thiolen hin zu Phosphonsäuren. Abbildung 5.2 gibt eine Übersicht der wichtigsten Synthesen.

Das Trimethoxybenzylthiol **003** konnte ausgehend von Trimethoxybenzylchlorid **035** auf zwei Wegen (mit Natriumhydrogensulfid oder Natriumthioacetat) erfolgreich synthetisiert werden, wobei die Substitution des benzylichen Chlorids durch Natriumhydrogensulfid durch höhere Reinheit für die Anwendung in organisch-elektronischen Bauteilen besser geeignet ist. Für das benzyliche Phosphonsäure-Derivat **001** konnte ebenfalls vom Benzylchlorid **035** ausgegangen werden. Durch eine Arbuzov-Reaktion wird zunächst das geschützte **028** erhalten, welches unter milden Bedingungen durch Umesterung zum Bis-trimethylsilyl-Ether und anschließender Hydrolyse entschützt werden konnte. Für das phenyliche Derivat **002** konnte, nachdem Palladium-katalysierte Synthese-strategien nicht erfolgreich waren, über eine Nickel-Katalyse unter relativ harschen Bedingungen (Schmelze bei 150°C) das Diethylphosphonat **030** erhalten werden, welcher wiederum durch Umesterung und Hydrolyse erfolgreich zur Phosphonsäure **002** entschützt werden konnte. Ausgehend vom benzylichen Diethylphosphonat **028** konnten zudem mit

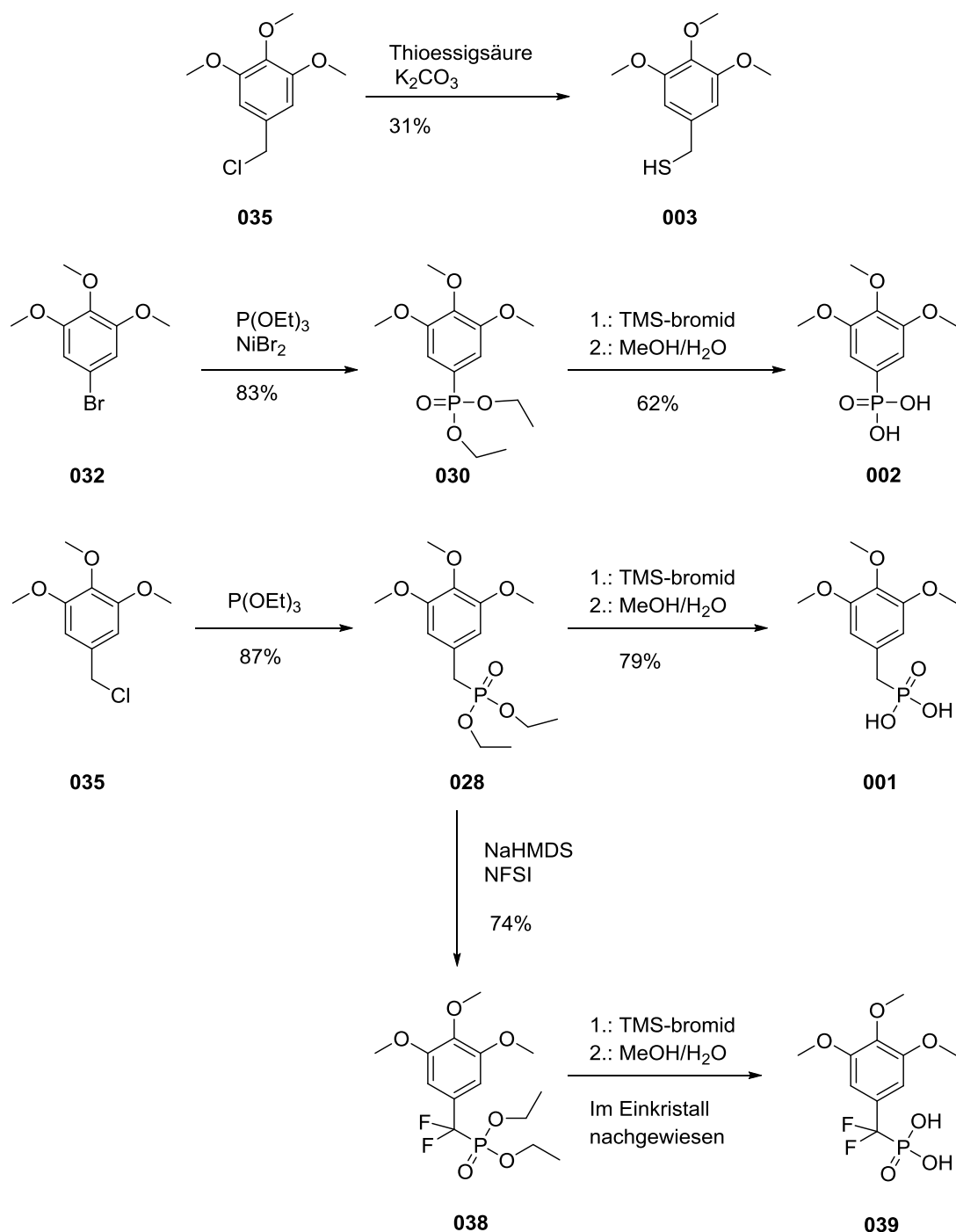


Abbildung 5.2: Übersicht über die erfolgreich durchgeführten Synthesen mit den dazugehörigen Ausbeuten.

NFSI zwei Fluorsubstituenten in benzylicher Stellung eingeführt werden. Während das intermediär vorhandene Diethylphosphonat **038** noch ausreichend nachgewiesen werden konnte, gelang der Nachweis der freien Phosphonsäure **039** ausschließlich über einen einzelnen Einkristall. Eine Isolation in größeren Maßstäben war nicht erfolgreich. Ebenso wenig führte eine analoge Reaktion zur Darstellung von Difluorbenzylthiolen zum Erfolg.

Julolidin-Derivate

Die Julolidin-Derivate zeigten im Gegensatz zu den Trimethoxybenzol-Derivaten ein deutlich komplexeres Reaktionsverhalten (Abbildung 5.3). Während das originäre Julolidindisulfid **005** lagerstabil und synthetisch gut zugänglich ist, erwiesen sich die Phosphon-säurederivate und insbesondere benzyliche End- oder Zwischenstufen als instabil. Die Darstellung des phenylischen Diethylphosphonats **067** gelang noch durch Umsetzung des Bromids **065** mit Triethylphosphit unter UV-Bestrahlung. Die freie Phosphonsäure **068** konnte noch in Spuren direkt aus der Reaktionslösung nachgewiesen werden, zersetzte sich jedoch bei Isolationsversuchen zu nicht weiter identifizierbaren Zersetzungsprodukten. Das benzyliche Derivat **072** zeigte, nachdem es durch *in situ*-Erzeugung des hochreaktiven Hydroxybenzyl-Derivats **069** zugänglich gemacht werden konnte, bereits auf Stufe des Diethylphosphonats die gleiche Instabilität wie die freie phenylische Phosphonsäure **068**. Die Einführung eines Vinyl-Linkers verbesserte die Stabilität so weit, dass das vinyliche Diethylphosphonat **074** zur Isolation hinreichend stabil war. Die freie Phosphonsäure **075** zeigte allerdings wiederum bei Isolation Zersetzung zu nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten.

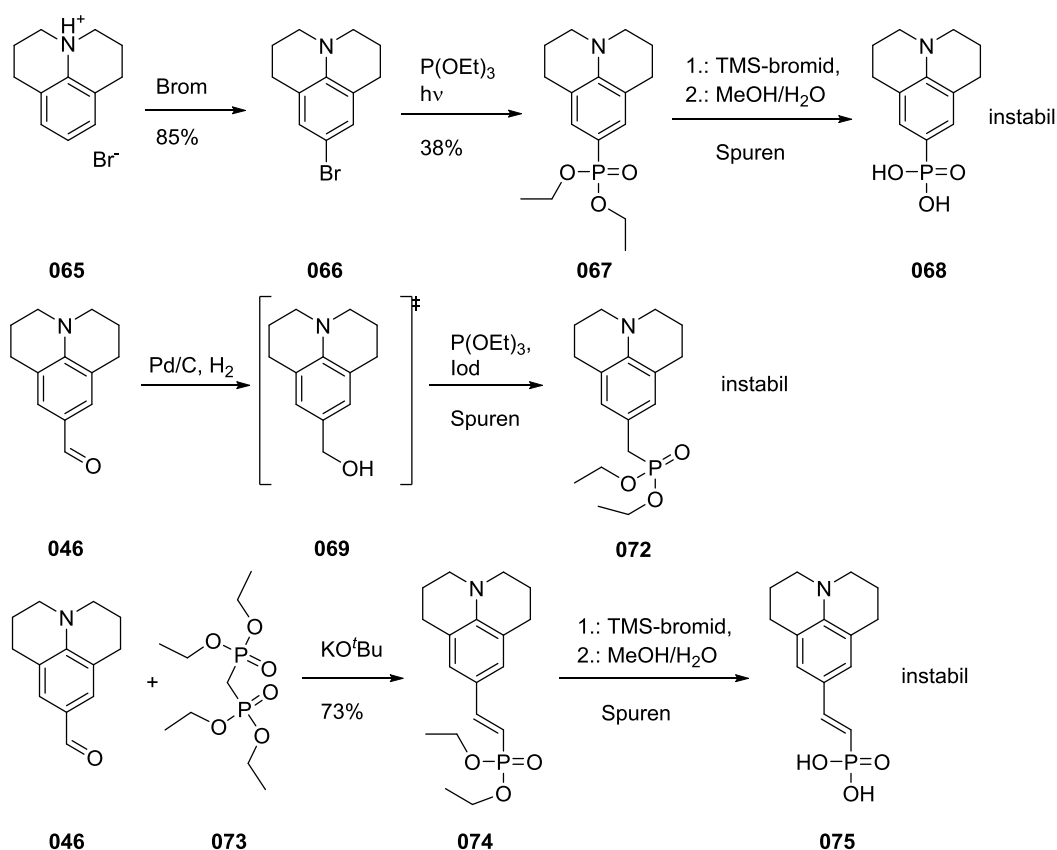


Abbildung 5.3: Übersicht der wichtigsten Synthesen der Julolidin-Phosphonsäuren.

Ein etwas anderes Bild zeichnen die Thiol-Derivate des Julolidins. So gelang der Aufbau des einfach mit Sauerstoff substituierten Julolidingerüsts **079** in recht guter Ausbeute. Dieses Grundgerüst lässt sich analog zu unsubstituiertem Julolidin in das stabile Disulfid **006** überführen. Die Dimerisierung zum Disulfid geschieht dabei, ebenso wie beim Julolidin, spontan und lässt sich auch nicht durch die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre unterdrücken. Ebenso wurden einige zweifach mit Sauerstoff substituierte Julolidin-Derivate erhalten (hier nicht gezeigt), deren Synthesebemühungen wurden allerdings zu Gunsten des (durch ein stärkeres Dipolmoment) attraktiveren Derivats **133** eingestellt. Die Einführung beider Substituentengruppen ($-F$ und $-O$) konnte nach einigen Rückschlägen durch die Reaktion perhalogenierter Benzole mit Diethanolamin erreicht werden. Die Ausbeute konnte dabei vom unteren einstelligen Bereich auf 15% – 19% gesteigert werden. Das so erhaltene Chloro-Difluoro-Derivat **108** konnte anschließend über *n*-Butyllithium in das entsprechende Disulfid-Derivat **133** überführt werden. Die entstehenden Oligosulfide konnten durch Reduktion entfernt werden. Die Disulfidbindung weist dabei eine bemerkenswerte Stabilität auf, da sie selbst unter

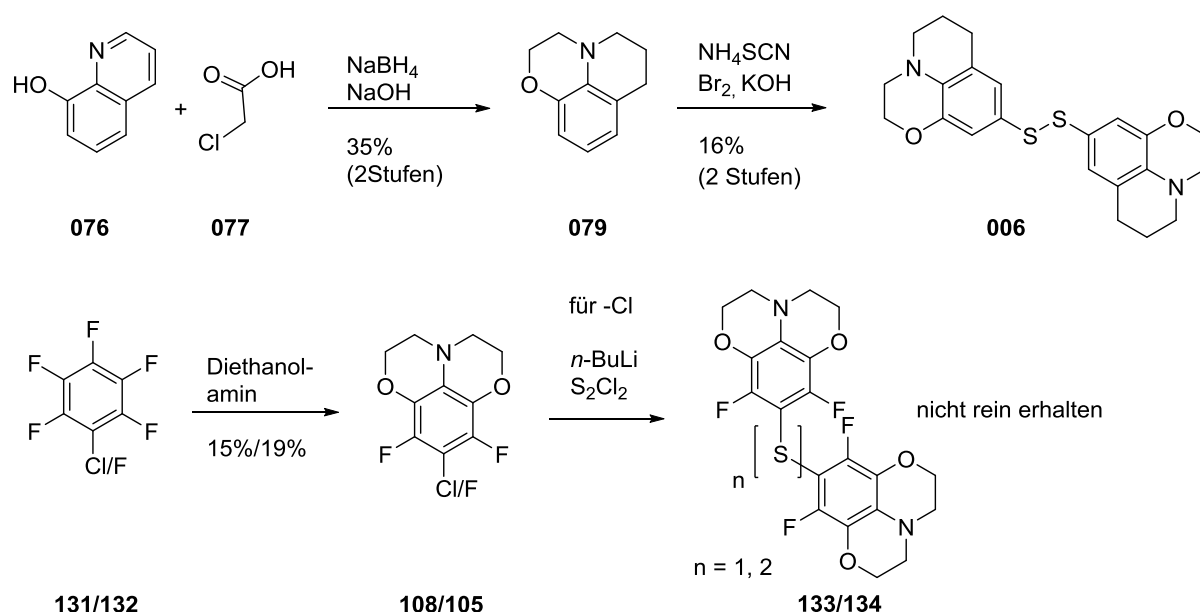


Abbildung 5.4: Übersicht über die wichtigsten Synthesen der Julolidin-Derivate.

recht harschen Reduktionsbedingungen wie Zn/HCl nicht bevorzugt angegriffen wird. Die Trennung der Dimere erfolgt nicht an der Schwefel-Schwefel-Bindung, sondern vielmehr zwischen einem Julolidin-Grundkörper und der Disulfid-Gruppe. Eine

Abtrennung des gewünschten Disulfids vom ebenso vorhandenen Thioether konnte bislang nicht realisiert werden.

Als letzter Punkt sollte die Morphologiekontrolle der Oberfläche realisiert werden. Um das Julolidin-Gerüst als solches zu erhalten (um weiterhin Kontrolle über die Austrittsarbeit ausüben zu können) sollte in das alkyliche Ringsystem ein Alkyllinker eingeführt werden, an welchem wiederum dem Halbleiter ähnliche Struktur motive angebracht werden sollten.

Hierzu wurde die Amin-Funktion des Julolidins zunächst in das Amid **062** überführt und anschließend in einer Aldol-artigen Reaktionsfolge mit einem passenden Nukleophil zur Reaktion gebracht (Abbildung 5.5). Das so erhaltene Derivat **130** lässt sich durch dessen terminale Funktionalisierung leicht weiter zu größeren Systemen umsetzen. Eine entsprechende Funktionalisierung konnte während dieser Arbeit allerdings nicht mehr realisiert werden.

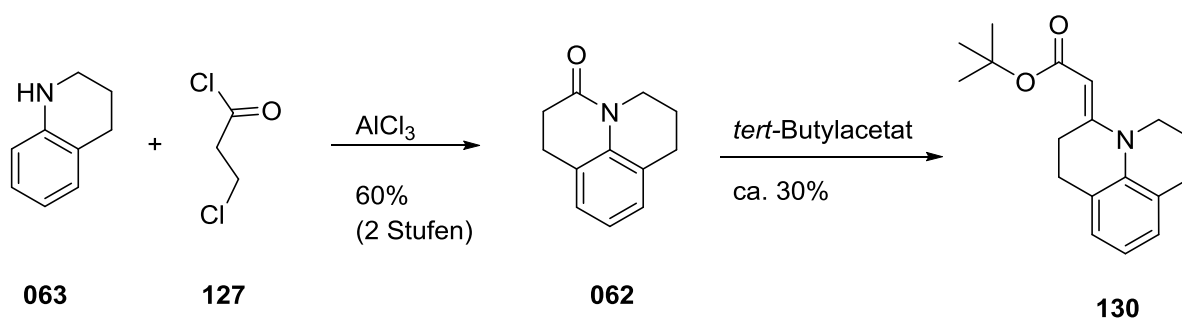


Abbildung 5.5: Bemühungen zur Implementation eines Alkyllinkers in das alkyliche Ringsystem des Julolidin-Gerüsts.

Messungen

Von den synthetisierten Molekülen konnten die in Abbildung 5.6 gezeigten Moleküle in ausreichender Menge und Reinheit hergestellt werden um an ihnen weitergehende Messungen vorzunehmen.

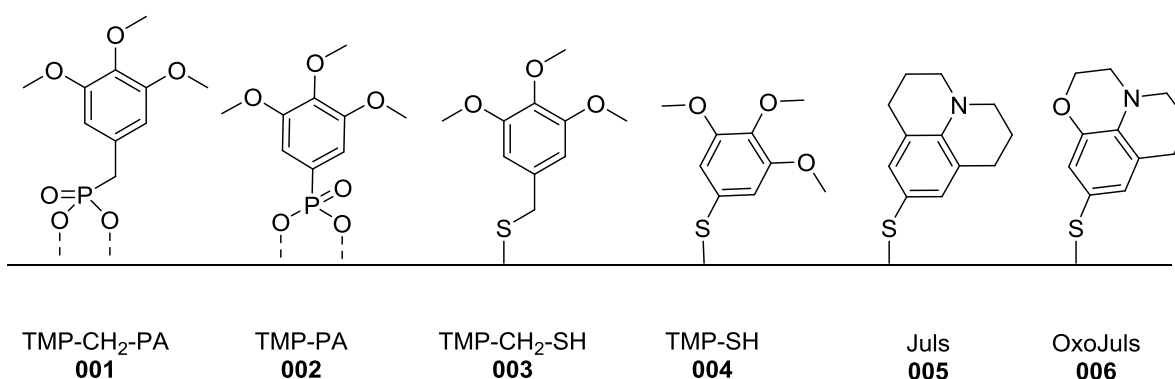


Abbildung 5.6: Übersicht der für die Messungen/Anwendungen verwendeten Moleküle mit den zugehörigen Kurznamen.

Alle Messungen wurden an prozessierten SAM-Schichten durchgeführt. Für die Phosphonsäuren wurde ITO als Substrat verwendet, für die Thiole und Disulfide auf Glaträgern aufgedampfte Gold-Schichten.

An den Trimethoxyphosphonsäuren **001** und **002** wurden *Kelvin-Probe*-Messungen unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Dabei konnten Änderungen der Austrittsarbeit von ca. $1.3 \text{ eV}^{\text{XI}}$ (gegen Plasma-behandeltes ITO) für beide Phosphonsäuren ermittelt werden. Die tatsächliche Austrittsarbeit konnte auf etwa -3.6 eV ermittelt werden, was einer Änderung von 0.6 eV gegen komplett unbehandelte ITO-Oberflächen (ca. $-4,2 \text{ eV}$) entspricht. Es konnte kein Unterschied zwischen dem benzyllischen **001** und dem phenylischen **002** festgestellt werden. Vermutlich wird der *shift* der Austrittsarbeit von der Phosphonsäuregruppe dominiert und die genaue Konformation des Molekülrestes spielt eine untergeordnete Rolle. Eine Verwendung der Phosphonsäuren in organisch-elektronischen Solarzellen konnte nicht realisiert werden, da die Verwendung der SAMs die Architektur der Solarzellen der Aufbringung der SAM nicht standhielt und somit kein funktionierendes Bauteil erhalten werden konnte.

^{XI} Bedingt durch die negative Definition der Austrittsarbeit bezeichnen positive Werte eine Verringerung der Austrittsarbeit, negative Werte eine Erhöhung der Austrittsarbeit.

Im Gegensatz zu den Phosphonsäuren wurden bei den Thio-Verbindungen deutliche Unterschiede im Verhalten festgestellt. Die Änderungen der Austrittsarbeit wurden dabei mittels UPS-Messungen untersucht. Für die Trimethoxybenzol-Derivate wurden dabei Austrittsarbeitsänderungen von 600 meV für TMP-SH (**004**) und 620 meV (korrigiert bezüglich an der Gold-Referenz anhaftender Verunreinigungen) für TMP-CH₂-SH (**003**) erhalten. Der Theorie zufolge sollte allerdings das benzyliche **003** durch Maximierung des effektiven Dipolmoments einen größeren Effekt erzielen. Durch IRRAS-Messungen konnte gezeigt werden, dass diese Abweichung von der Theorie auf einen größeren Neigungswinkel (63° für TMP-CH₂-SH (**003**) gegen 36° für TMP-SH (**004**)) zurückzuführen ist. Die Erhöhung des Neigungswinkels wurde der zusätzlichen attraktiven Wirkung zwischen den Sauerstoffsubstituenten im Zusammenspiel mit dem erhöhten Freiheitsgrad der Benzylgruppe zugeschrieben. Die ermittelten *wetting envelopes* zeigten ebenfalls ein Verhalten, dass sich durch den erhöhten Neigungswinkel erklären lässt. Während TMP-SH (**004**) durch seine polaren Kopfgruppen den polaren Anteil stark erhöht, zeigt das schräg gestellte und damit teilweise exponierte aromatische System des TMP-CH₂-SH's (**003**) eine deutliche Erhöhung des dispersiven Parts.

Für die Julolidin-Derivate wurden Änderungen der Austrittsarbeit von 1,3 eV für Juls (**005**) und 0,97 eV für Oxojuls (**006**) ermittelt. Auch hier verhielten sich die ermittelten Austrittsarbeiten entgegengesetzt der Erwartungen. Zusätzlich konnte hier auch eine immense Diskrepanz in den *wetting envelopes* festgestellt werden. Während Juls (**005**) den *wetting envelope* sowohl im dispersiven als auch im polaren Teil deutlich erweitert zeigt Oxojuls (**006**) sogar einen kleineren *wetting envelope* als die Gold-Referenz. Ausgehend von den Erkenntnissen von den Trimethoxybenzol-Derivaten kann dieses abweichende Verhalten auf ein seitliches Abknicken des Moleküls durch die einseitige Sauerstoffsubstitution zurückgeführt werden. Durch das Abknicken wird der effektive Dipol verringert, was die Diskrepanz in den Änderungen der Austrittsarbeit erklärt. Die Oberfläche einer SAM aus seitlich gekippten Molekülen wird von den alkylichen Ringsystemen dominiert, was wiederum den verringerten *wetting envelope* erklärt.

Zusätzlich zu den analytischen Messungen konnten die Thiol-Derivate erfolgreich in organisch-elektronischen n-Kanal Dünnschichttransistoren zur Anwendung gebracht werden. Im Vergleich zu unbehandelten Goldkontakten konnten dabei die *Threshold*-Spannungen um 20 V bis 25 V gesenkt werden. Die Mobilitäten

verbesserten sich um etwa zwei Größenordnungen in den Bereich von $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und der Kontaktwiderstand des Bauteils konnte um drei bis fünf Größenordnungen gesenkt werden.

Ein weiterer interessanter Effekt konnte an mit Julolidindisulfid **005** modifizierten Transistoren beobachtet werden. Zusätzlich zu der Verbesserung der Transistor-kenndaten konnte in einem Langzeitexperiment nachgewiesen werden, dass mit Juls (**005**) behandelte Transistoren selbst nach 90 Tagen noch nahezu unverändertes Transistorverhalten zeigen während an unbehandelten Kontrollbauteilen bereits nach zwölf Tagen nur noch mit Mühe Transistorverhalten nachzuweisen ist. Die Ergebnisse eines entsprechenden Experiments für Oxojuls (**006**) stehen zu diesem Zeitpunkt noch aus.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die energetischen Eigenschaften einer Edelmetalloberfläche als auch deren Benetzungsverhalten gut durch SAM-Schichten von Trimethoxybenzol- und Julolidin-Derivaten kontrollieren lässt. Insbesondere die Julolidin-Derivate zeigten durch große Effekte auf Austrittsarbeit und Benetzungseigenschaften bei gleichzeitiger Langzeitstabilität unter atmosphärischen Bedingungen, sowohl als Reinstoff als auch in elektronischen Bauteilen, überzeugende Leistungen.

Ausblick

Die erhaltenen Daten zeichnen ein vielversprechendes Bild für die Zukunft der Julolidin-Derivate. Neben überzeugenden Messwerten weist Julolidindisulfid (**005**) eine außerordentliche Stabilität auf. So konnten aus beinahe drei Jahre alten, unter atmosphärischen Bedingungen gelagerten Proben noch immer die gleichen Messwerte wie zu Beginn reproduziert werden. Die realisierten zusätzlichen Modifikationen zur Erhöhung des Dipolmoments hatten bislang eher gegenteilige Effekte. In diesem Zusammenhang gewinnt das synthetisierte, aber nicht in ausreichender Reinheit erhaltene Dioxo-Difluoro-Derivat **133** an Bedeutung. Neben dem stark erhöhten Dipolmoment des Moleküls könnten die *ortho*-ständigen Fluor-substituenten den oben beschriebenen morphologischen Effekten (Abknicken des Moleküls durch Wechselwirkung zwischen Sauerstoffsubstituenten und Goldoberfläche) entgegenwirken und somit eine Maximierung des effektiven Dipolmoments bewirken. Eine entsprechende Untersuchung verspricht weitere Einsichten in das konformationelle Verhalten der Moleküle in einer SAM-Schicht zu gewinnen und gleichzeitig die Austrittsarbeit noch weiter zu senken. Ähnlich interessant wäre eine ausreichende Isolation der Difluorophosphonsäure **039**. Durch den Vergleich zu den vorhandenen Phosphonsäuren könnte der Einfluss der Morphologie des Molekülrestes näher untersucht werden und mit hoher Wahrscheinlichkeit konkurrenzfähige Änderungen der Austrittsarbeiten induziert werden.

Des Weiteren bleibt die Morphologie des Halbleiters an Grenzflächen ein bestimmender Faktor für die Leistung von organisch-elektronischen Bauteilen. Vor diesem Hintergrund ist wiederum das am alkyischen Ringsystem substituierte Julolidin-Derivat **130** von Interesse. Die terminale funktionelle Gruppe ermöglicht es, geeignete Molekül-Bauteile an das Julolidin-Gerüst zu binden und somit morphologische Kontrolle durch das angebaute Fragment mit elektronischer Kontrolle durch den Julolidin-Grundkörper zu vereinen (vgl. Abbildung 5.7). Durch diese weitreichenden Möglichkeiten besitzen die Julolidin-Derivate ein großes Zukunftspotential.

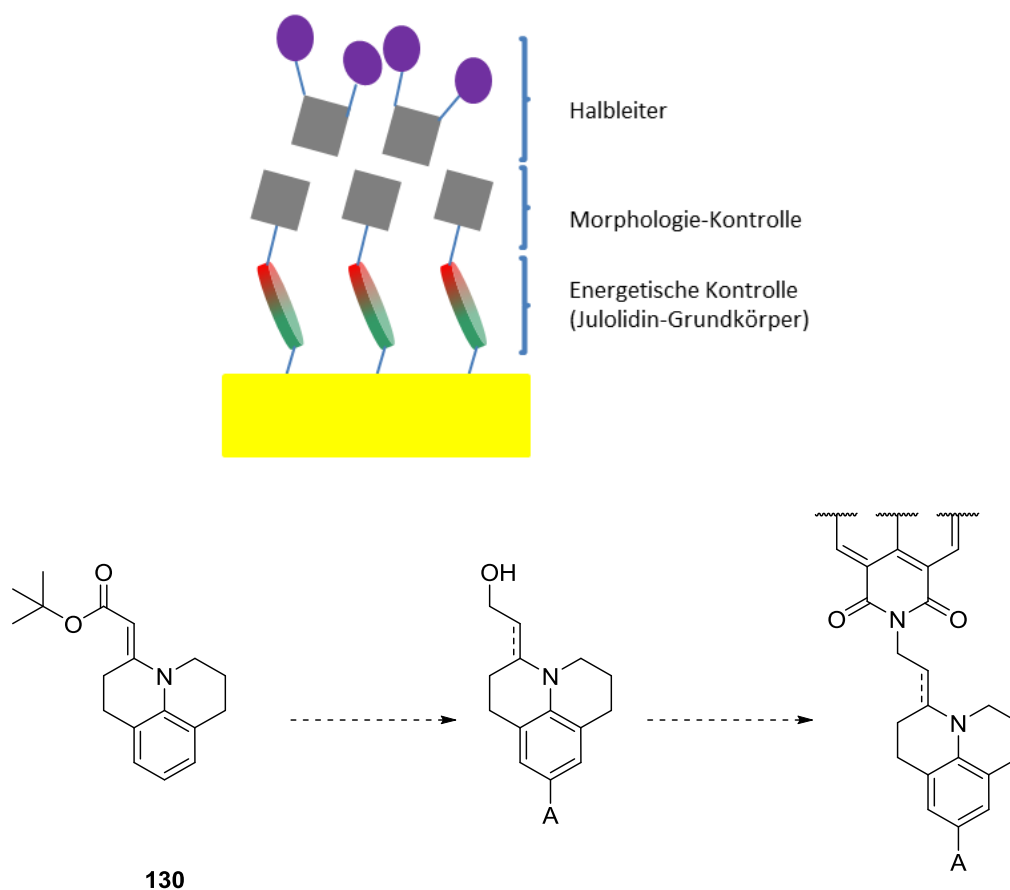


Abbildung 5.7: Oben: Visualisierung der möglichen gleichzeitigen Kontrolle von energetischen sowie morphologischen Gesichtspunkten. Unten: Schema zur möglichen weiteren Modifizierung des Julolidin-Derivats **130**.

6 Experimental

6.1 General conditions

Reactions requiring exclusion of oxygen or moisture were carried out in flame dried glassware under argon atmosphere. Dry solvents were prepared with a MBraun MB SPS-800 solvent purification system or dried manually. UV reactions were performed with a Rayonet UV reactor from Southern New England Ultraviolet Company IUPAC names for the molecules were generated using ACD/ChemSketch (version 12.00) from Advanced Chemical Development, Inc.

Chemicals and solvents

All the chemicals used for syntheses within this work were obtained either *via* the intern chemical store of Heidelberg university or from commercial distributors as *Acros, Aldrich, Fluka, Merck* and *ABCR*. Deuterated solvents for NMR-spectra were purchased from *Deutero GmbH*. If not stated otherwise, all used chemicals were used without further purification.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra

^1H -, ^{19}F -, ^{31}P - and ^{13}C -NMR-Spectra were measured at room temperature using instruments from the *Bruker* company. The following instruments were available: *Bruker DRX200 (199.92 MHz)*, *ARX-250 (250.13 MHz)* and *Bruker Avance 300 (300.13 MHz)*. Calibration was achieved by using signals from the deuterated solvents.¹⁶⁴ Chemical shifts δ are displayed in ppm, coupling constants J in Hertz (Hz). Signal multiplicities are labeled as follows: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, bs = broad singlet. The acquired NMR data was analyzed using the TopSpin software (V. 3.0) from *Bruker*.

The assignment of NMR signals to specific atoms was deducted from COSY, NOESY, HSQC and HMBC experiments. For NMR-signals which could not definitely be assigned to a single atom the ones in question are given, separated by "or" (e.g. H1 or H3; meaning: this signal could not be definitely assigned to proton n° 1 or n° 3). For signals stemming from different protons, the protons in question are given,

divided by a backslash (e.g. signal indicated as H1/H4 is formed by overlapping of the signals from proton n°1 and n° 4). The atom numbering for signal assignment does not necessarily coincide with the IUPAC nomenclature.

Chromatography

Flash column chromatography was carried out using MN Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm) from *Macherey, Nagel & Co. KG*. The chromatography was carried out manually or *via* an automated system (Biotage, Isolera Four 2.0.6). Automated chromatography runs are indicated with “isolera” followed by the solvents, gradient used and the column volumes used (e.g. isolera: DCM/PE, 10%–100%, 16 CV defines an automated chromatography run starting at 10% DCM increasing to 100% over 16 column volumes).

Thin layer chromatography (TLC) was carried out using Polygram Sil G/UV 254 foils with fluorescence indicator purchased from *Macherey, Nagel & Co. KG*. Components were visualized by observation under UV irradiation (245 nm or 365 nm).

Ultra Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry (UPLC–MS)

were conducted at a fully automated Waters Acquity+SQD2 setup consisting of a UPLC–system from Waters coupled with a single quadrupole mass analyzer with ESI and APCI combination ion source. The obtained data was processed using ACD/Spectrus Processor (2012 release) from Advanced Chemistry Development, Inc.

Gas phase chromatography mass spectrometry (GC–MS)

measurements were conducted at a combined setup from Agilent consisting of a 7890A Network GC System SSL apparatus for gas phase chromatography coupled with a 5975C VL MSD apparatus for mass spectrometry. The obtained data was processed using ACD/Spectrus Processor (2012 release) from Advanced Chemistry Development, Inc.

Melting points (m.p.) were determined in open glass capillaries with a melting point apparatus MEL–TEMP (Electrothermal, Rochford, UK) and are uncorrected.

High resolution mass spectroscopy (HR-MS) was conducted at the Organisch-Chemisches Institut of the university in Heidelberg under direction of Dr. J. Gross. All methods were recorded on a Bruker ApexQe hybrid 9.4 T (DART) with FT-ICR detector or JEOL JMS-700 (EI⁺) with magnetic sector detector.

Elemental analysis was performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using a Vario Micro cube machine.

Crystal structure analysis

Analysis of suitable crystals was accomplished on a Bruker Smart CCD or Bruker APEX refractometer with Molybdene K α radiation source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) under the direction of Dr. F. Rominger. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects; an empirical absorption correction was applied using SADABS¹⁶⁵ based on the Laue symmetry of the reciprocal space. All structures were solved by direct methods and refined against F^2 with a full-matrix least-square algorithm using the SHELXTL (Version 2008/4) software package.¹⁶⁶

IR spectra were recorded on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer with a DLATGS detector as neat oil or powder.

6.2 SAM preparation and characterization

Substrate preparation

All silicon substrates with native oxide were cleaned with acetone and 2-propanol in an ultrasonic bath as well as treated with oxygen plasma before thermal evaporation. A thin (5 nm) titanium adhesion layer was deposited, followed by deposition of a 150 nm gold layer. The base pressure of the deposition chamber during evaporation was in the 10^{-6} mbar regime, the evaporation rate was approximately 2 Å/s. All substrates were then cleaned with argon plasma in order to remove organic contaminations without causing an oxidation of the gold layer. Further processing was carried out in a nitrogen atmosphere

SAM preparation

All gold substrates were cleaned with argon plasma treatment prior to use. For IR- and XPS/UPS-measurements, the cleaned gold substrates were immersed in a 1 mmol/l or 0.1 mmol/l solution in dry ethanol (>99.8%, VWR Chemicals) for 5 s, 1 h and 22 h. After the given time the substrates were rinsed with ethanol, dried under nitrogen flow and transferred to the respective analytic tools. For device preparation, the patterned substrates were immersed in a 1 mmol/l or 0.1 mmol/l solution in dry ethanol (>99.8%, VWR Chemicals) for 22 h. After immersion the substrates were rinsed with ethanol and dried under nitrogen flow.

Wetting behavior

The gold substrates were immersed in a 10 mmol/l solution of the compounds in anhydrous ethanol (>99.8%, VWR) for 24 h. The static contact angle determination was carried out on a Drop Shape Analyzer from Krüss – DSA100 using a drop size of 7.5 µl in order to ensure comparability. The wetting envelopes were then calculated with “OWRK” (Owens, Wendt, Rabel und Kaelble) method.

PES-measurements

The PES experiments were performed at the integrated ultra-high vacuum (UHV) system “Clustertool” at the InnovationLab in Heidelberg. A Phi VersaProbe II spectrometer was used equipped with a monochromatized Al-K α X-ray source and an Omicron HIS 13 helium discharge lamp (HeI: $h\nu = 21.22$ eV) as excitation

sources for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV photoelectron spectroscopy (UPS), respectively. All spectra are referenced in binding energy with respect to the Fermi edge and the core level lines of in situ cleaned Au samples. For the evaluation of the measured spectra IGOR PRO ver. 4.09 software was used.

IR-Measurements

The IR spectra of the SAMs in reflection absorption (IRRAS) geometry as well as bulk spectra of the materials in attenuated total reflection (ATR) geometry were measured. IRRAS measurements were performed in the sample compartment of a Bruker Vertex80v Fourier-transform (FT) IR spectrometer at an angle of incidence of 80° with respect to the surface normal using a liquid nitrogen cooled mercury cadmium telluride (MCT) detector. The background pressure during the measurements was 3 mbar. All spectra are the average over 500 scans that were taken with a resolution 1 cm⁻¹. Bulk spectra were obtained using a Jasco FT-IR 4100 spectrometer with an ATR unit (GladiATR, PIKE Technologies) and a DLATGS detector. The bulk data are an average over 100 scans with a resolution of 1 cm⁻¹. In order to assign the experimental absorption bands to the vibrational oscillators, DFT calculations were carried out for the single molecules (cp. Computational Details).

Transistor Measurements

OFET devices were prepared in staggered bottom contact top gate (bctg) architecture on glass substrates. Glass substrates were cleaned with acetone and isopropanol in an ultrasonic bath before thermal evaporation of 60 nm Au source-drain contacts *via* a shadow mask. The n-type semiconductors Active Ink N2200 was spin coated in a nitrogen filled glovebox from an 8 ml/mg Chlorobenzene solution yielding ~75(+/-5) nm thick active layers. Cytop dielectric was prepared as a 600 nm thick layer *via* spin coating. Gate electrodes were prepared by thermal evaporation of 80 nm Ag *via* shadow mask structuring. OFET Characterization was carried out under ambient conditions in a three-probe setup using an Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer. Transfer characteristics were measured by operating OFETs in accumulation mode.

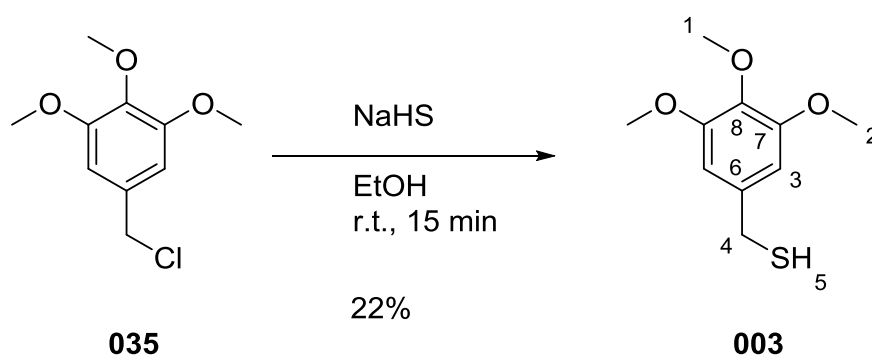
Computational Details

Calculations for the molecular properties (like the dipole moment, IR-spectra for molecules) were performed with the Turbomole suite of programs. The geometry was completely optimized at BP/def2-TZVP level. All frequency analyses at this level were carried out numerically.

For the metal/SAM interfaces, density functional theory (DFT) based slab-type band structure calculations using the VASP code were performed. Exchange and correlation were treated with the generalized gradient approximation (GGA), choosing the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional. The valence Kohn-Sham pseudo wave functions were expanded in a plane-wave basis set with a cutoff of 450 eV. The projector augmented-wave (PAW) method was employed to describe valence interactions. A (8x5x1) Monkhorst-Pack type k-point grid and a Methfessel-Paxton occupation scheme (with a broadening of 0.2 eV) were used. The energy minimization (electronic density relaxation) for a given nuclear configuration was carried out using a Davidson block iteration scheme. The dipole correction was applied to minimize polarization effects caused by asymmetry of the slabs. The long dispersion corrections were taken into account within a DFT-D2 approach of Grimme as implemented in that version of VASP. Van der Waals (vdW) radius R_0 of 40.62 J nm/mol and 1.772 Å were used for the gold atoms. All calculations were done in a spin-restricted manner.

6.3 Synthesis

6.3.1 (3,4,5-Trimethoxyphenyl)methanethiol (**003**) via sodium hydrosulfide



Sodium hydrosulfide (1.85 g; 25.0 mmol; 5.0 eq) was dissolved in 25 ml of ethanol. The solution was purged with nitrogen. 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid (**035**) (1.08 g; 5.00 mmol; 1.0 eq) was dissolved in 25 ml of ethanol and added dropwise to the previously prepared solution over a period of 15 minutes. Upon completion of the addition TLC-analysis showed complete reaction. The mixture was diluted with water and extracted with ethyl acetate. The combined organic layers were washed with brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/EE 5 : 1). The product **003** could be obtained as a colorless, wax-like solid (236 mg; 1.10 mmol; 22% yield). Additionally, the Monosulfid-dimer could be isolated (773 mg).

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 6.55 (s, 2H, H3); 3.87 (s, 6H, H2); 3.83 (s, 3H, H1); 3.70 (d, ³J_{H-H} = 7.45 Hz, 2H, H4); 1.80 (t, ³J_{H-H} = 7.49 Hz, 1H, H5).

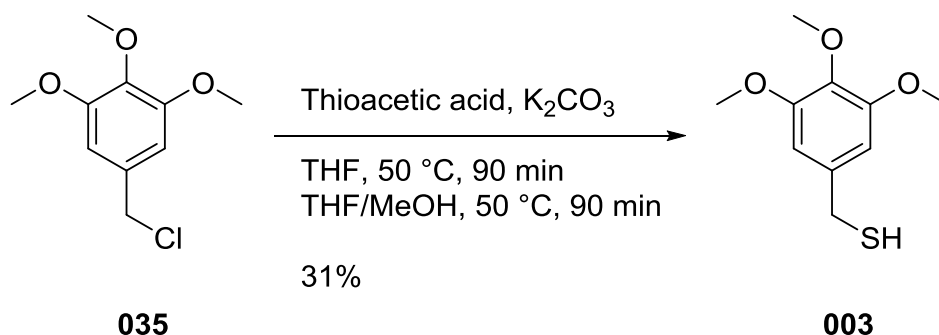
¹³C-{¹H}-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 153.3 (s, C8); 137.0 (s, C7); 136.7 (s, C6); 105.0 (s, C3); 60.87 (s, C2); 56.11 (s, C1); 29.44 (s, C4).

HR-EI-MS: m/z = 214.06592 (Molecule; C₁₀H₁₄O₃S; calculated 214.06582); 181.08635 (Fragment (molecule – SH); C₁₀H₁₃O₃; calculated: 181.08592)

IR (neat): ν [cm⁻¹] = 2934, 2833, 2566, 1588, 1505, 1456, 1417, 1330, 1234, 1105.

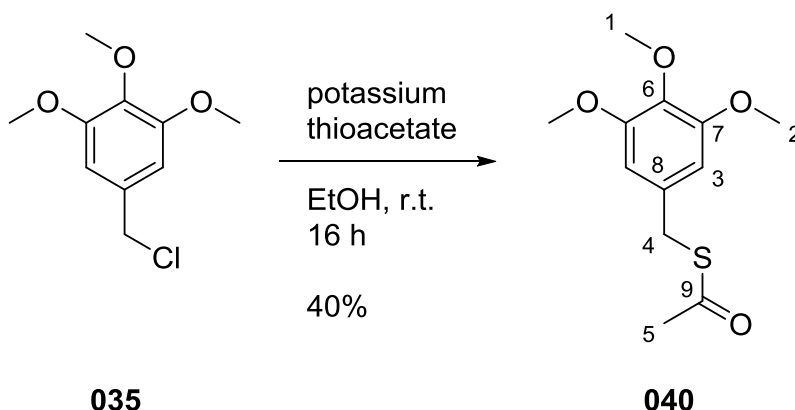
Elemental analysis: exp.: 56.20%C, 6.85%H calc.: 56.05%C, 6.59%H

9°C < m.p. < r.t.

6.3.2 (3,4,5-Trimethoxyphenyl)methanethiol (003) via thioacetic acid

3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid (1.08 g; 5.00 mmol; 1.0 eq) was dissolved in THF (15 ml) and purged with nitrogen. To this solution Thioacetic acid (423 μ l; 6.00 mmol; 1.2 eq) and potassium carbonate (1.52 g; 11.0 mmol; 2.2 eq) were added. The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes and then heated to 50°C for 1.5 h (the solution turned yellow). 15 ml of methanol were added (solution turned red). The mixture was held at 50°C for another 1.5 h. Aqueous workup followed, the aqueous phase was extracted with ethyl acetate and dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine, dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO_2 , PE/EE 5 : 1). The refined product showed a red color and was further purified by a second chromatography run (SiO_2 , PE/EE 2 : 1). The product still obtained an orange color. Thereafter the product was dissolved in a PE/EE-mixture (so it is barely soluble) and charcoal was added. The mixture was heated to reflux for a short time and the charcoal was filtered off. The product remained slightly colored (335 mg; 1.56 mmol; 31%).

Analytical data coincide with 6.3.1 (see above).

6.3.3 S-(3,4,5-trimethoxybenzyl) ethanethioate (040)

3,4,5-Trimethoxybenzylchloride (**035**) (2.17 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in ethanol. Potassium thioacetate (1.26 g, 11.0 mmol, 1.1 eq) was added. The mixture was stirred at room temperature for 16 h. The reaction mixture was diluted with distilled water and extracted using DCM. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified using flash column chromatography (isolera: PE/EE, 5%–40%, 10 CV). The product **040** could be obtained as colorless oil (1.0 g, 3.90 mmol; 40%).

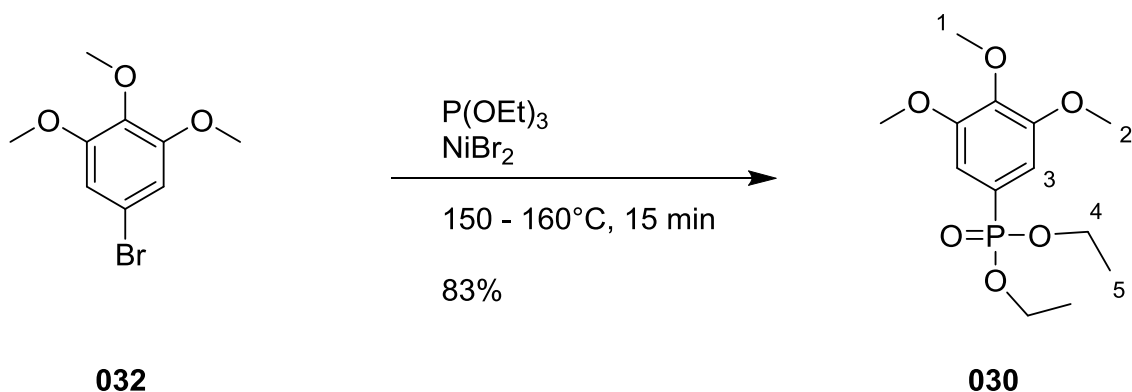
¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 6.51 (s, 2H, H₃), 4.07 (s, 2H, H₄); 3.84 (s, 6H, H₂); 3.82 (s, 3H, H₁); 2.36 (s, 3H, H₅).

¹³C-{¹H}-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 195.1 (s, C₉); 153.3 (s, C₇); 137.3 (s, C₆); 133.2 (s, C₈); 105.9 (s, C₃); 60.80 (s, C₁); 56.12 (s, C₂); 33.90 (s, C₄); 30.32 (s, C₅).

HR-EI-MS: m/z = 256.07595 (Molecule + H⁺; C₁₂H₁₆O₄S; calculated 256.07638); 213.05871 (fragment, molecule – acetate, C₁₀H₁₃O₃S, calculated: 213.05799).

IR (neat): ν [cm⁻¹] = 2938, 2837, 1686, 1590, 1506, 1456, 1420, 1331, 1234, 1122.

Elemental analysis could not be obtained due to unavailability of the micro analysis service.

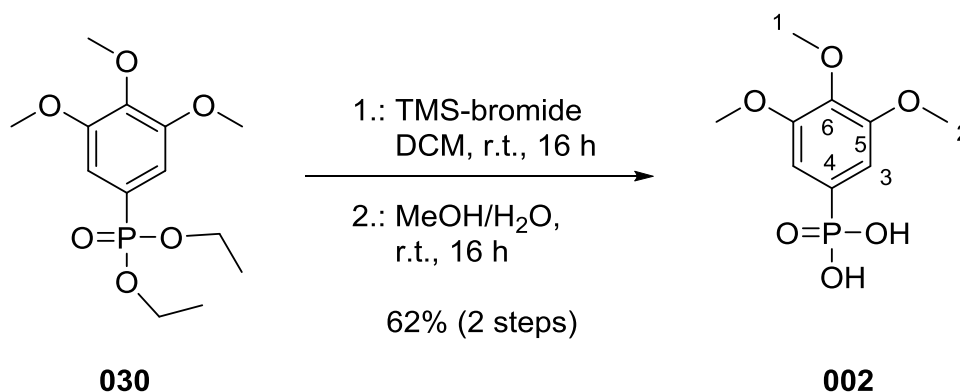
6.3.4 Diethyl (3,4,5-trimethoxyphenyl)phosphonate (030)

Nickel bromide was dried by heating under vacuum and triethyl phosphite was purged with nitrogen prior to use. 3,4,5–Trimethoxybromobenzene (**032**) was dried *in vacuo*. 3,4,5-Triemethoxybromobenzene (**032**) (247 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) and nickel (II) bromide (22.0 mg, 0.10 mmol, 0.1 eq) were heated to 150°C under argon atmosphere until a uniform melt formed. To this melt 0.2 ml of triethyl phosphite (200 mg, 1.20 mmol, 1.2 eq) was added dropwise. The solution turned a dark purple. Violent formation of gas could be observed. The solution was held at 150°C for 15 minutes after which it turned a light brown color. The reaction mixture was purified *via* flash column chromatography (SiO_2 , EE). The product **030** could be obtained as colorless liquid (254 mg, 83%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 7.01 (d, $^3J_{\text{H-P}}$ = 14.93 Hz, 2H, H3); 4.11 (m, 4H, H4); 3.89 (s, 6H, H2); 3.88 (s, 3H, H1); 1.33 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.07 Hz, 6H, H5).

The data obtained coincide with the data found in the literature.⁹⁷

6.3.5 (3,4,5-Trimethoxyphenyl)phosphonic acid (**002**)



Diethyl (3,4,5-trimethoxyphenyl)phosphonate (**030**) (1.40 g, 4.60 mmol, 1.0 eq) was dried *in vacuo* (~1 h) and dissolved in 6 ml dry DCM under argon atmosphere. 1.8 ml Bromotrimethylsilane (2.10 g, 13.80 mmol, 3.0 eq) was added and stirred at room temperature for 16 h. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in 10 ml wet methanol (~10% water). The formation of a colorless precipitate could be observed. The mixture was stirred for another 16 h at room temperature. The (slightly brownish) solid was filtered off and recrystallized from acetonitrile and from methanol to yield the product **002** as beige, crystalline solid (653 mg, 2.63 mmol; 57%).

¹H-NMR (300 MHz; D₂O): δ = 7.09 (d, ³J_{H-P} = 14.65 Hz, 2H, H3); 3.91 (s, 6H, H2); 3.82 (s, 3H, H1).

¹³C-{¹H}-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 152.4 (d, ⁴J_{C-P} = 21.10 Hz, C6); 139.09 (d, ³J_{C-P} = 3.62 Hz, C5); 129.09 (d, ¹J_{C-P} = 182.6 Hz, C4); 107.9 (d, ²J_{C-P} = 11.50 Hz, C3); 60.84 (s, C1); 56.10 (s, C2).

³¹P-{¹H}-NMR (162 MHz, D₂O): δ = 14.47 (s).

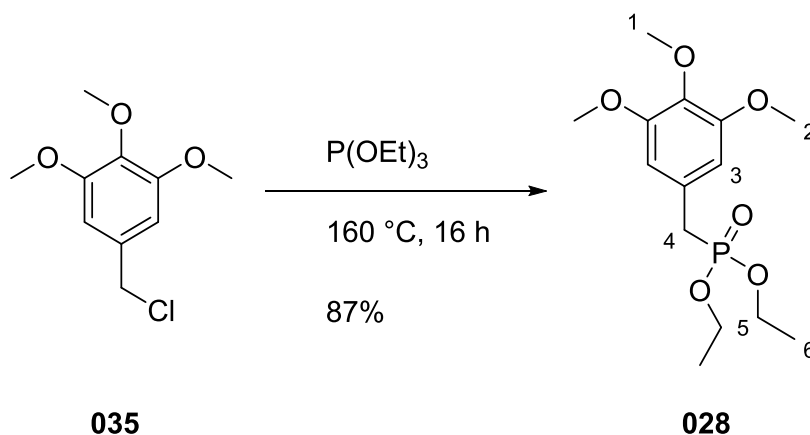
HR-EI-MS: m/z = 248.04441 (molecule⁺, C₉H₁₃O₆P, calculated: 248.04443)

IR (neat): ν [cm⁻¹] = 2943, 2837, 1579, 1505, 1450, 1406, 1317, 1248, 1122, 1067, 1035, 984, 946.

Elemental analysis: exp.: 43.63%C, 5.36%H calc.: 43.56%C, 5.28%H

m.p. 230°C (decomposition)

6.3.6 Diethyl (3,4,5-trimethoxybenzyl)phosphonate (**028**)

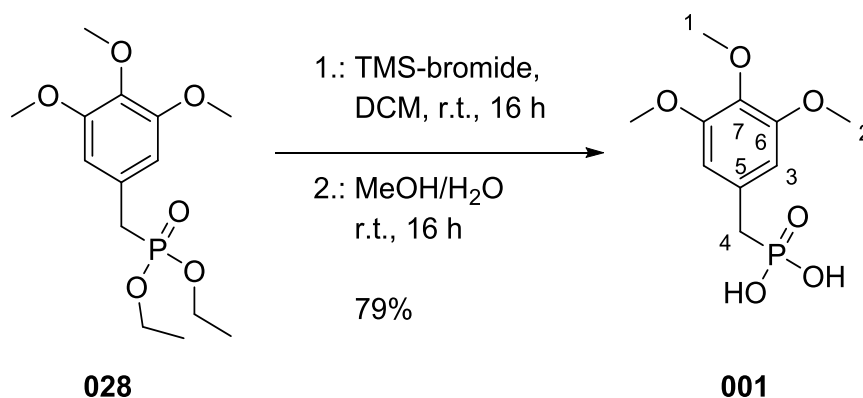


3,4,5-Trimethoxybenzyl chloride (**035**) (2.16 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 50 ml triethylphosphite (excess, 30 eq) and heated to 160°C for 16 h. The excess triethylphosphite was removed *in vacuo*. The crude product was purified *via* column chromatography (SiO_2 , EE). The product **028** could be obtained as colorless liquid (2.78 g, 8.70 mmol; 87%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 6.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.97$ Hz, 2H, H3); 4.02–3.86 (m, 4H, H5); 3.74–3.70 (m, 9H, H1/H2); 3.01–2.93 (m, 2H, H4); 1.19–1.12 (m, 6H, H6)

The data obtained coincide with the data found in the literature.¹⁶⁷

6.3.7 (3,4,5-Trimethoxybenzyl)phosphonic acid (**001**)



Diethyl (3,4,5-trimethoxybenzyl)phosphonate (**028**) was dried *in vacuo* (~2 h) prior to use. 6.6 ml of a 1M sodium bis(trimethylsilyl)amide solution in dry THF (6.6 mmol, 2.2 eq) was cooled to -78°C . A solution of Diethyl(3,4,5-trimethoxybenzyl)phosphonate (**028**) (955 mg, 3.0 mmol, 1.0 eq) in 10 ml ethanol was added. After stirring for 1 h at -78°C a solution of *N*-Fluorobenzenesulfonimide (2.365 g, 7.50 mmol, 2.5 eq) in 5 ml dry THF was added. The mixture was stirred for another hour being allowed to warm to -20°C . Formation of a colorless precipitate could be observed. The reaction was quenched with 100 ml 0.01 M hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with 50 ml 5% aqueous sodium hydrogencarbonate solution and brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified using flash column chromatography (SiO_2 , EE). The pure product **038** could be obtained as colorless liquid (430 mg; 2.21 mmol; 74%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 6.85 (s, 2H, H3); 4.30–4.09 (m, 4H, H4); 3.89 (s, 6H, H2); 3.87 (s, 3H, H1); 1.33 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.10$ Hz, 6H, H5).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ = 153.2 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 1.15$ Hz, C7); 140.0 (d, $^5J_{\text{C-P}} = 2.23$ Hz, C6); 127.7 (dt, $^2J_{\text{C-P}} = 14.32$ Hz, $^2J_{\text{C-F}} = 22.42$ Hz, C8); 117.9 (dt, $^1J_{\text{C-P}} = 219.6$ Hz, $^1J_{\text{C-F}} = 263.9$ Hz, C9); 103.7 (dt, $^3J_{\text{C-P}} = 2.34$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 7.12$ Hz, C3); 63.63 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.90$ Hz, C4); 60.83 (s, C1); 56.28 (s, C2); 16.34 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.57$ Hz, C5).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz; CDCl_3): δ = 6.33 (t, $^2J_{\text{P-F}} = 116.6$ Hz).

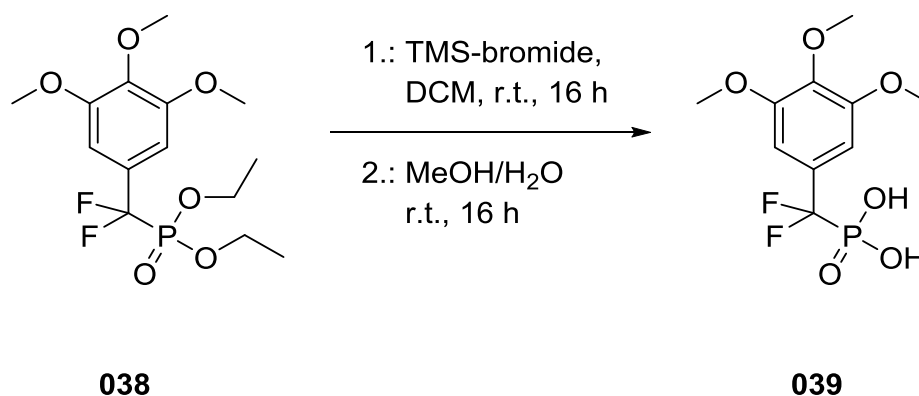
$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz; CDCl_3): δ = -107.3 (d, $^2J_{\text{F-P}} = 117.5$ Hz).

HR-EI-MS: m/z = 354.10422 (Molecule; $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{O}_6\text{P}$; calculated 354.10383); 217.06999 (Fragment 1 (molecule – $\text{PO}(\text{OEt})_2$); $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_3$ calculated: 217.06708).

IR (neat): ν [cm^{-1}] = 2985, 2939, 2913, 2841, 1593, 1508, 1459, 1417, 1339, 1266, 1244, 1167, 1123, 1014, 978.

Elemental analysis could not be obtained due to unavailability of the micro analysis service.

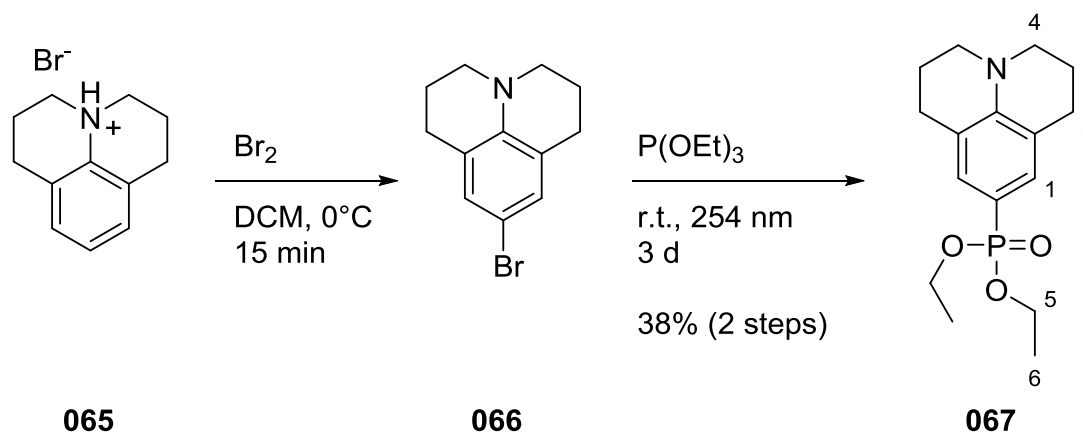
6.3.9 [Difluoro(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl]phosphonic acid (039)



Diethyl-[difluoro-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-methyl]-phosphonate (**038**) (150 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) was dried *in vacuo* (1 h) and dissolved in 1 ml dry DCM under argon atmosphere. 0.17 ml bromotrimethylsilane (195 mg, 1.3 mmol, 3.0 eq) was added and stirred at room temperature for 16 h. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in 1 ml wet methanol (10% water) and stirred for another 16 h at room temperature. The solvent was removed *in vacuo*. From the dark brown residue a single crystal suited for x-ray analysis could be retrieved after several days at 7°C (see 8.2.4, page 188).

Other purification methods did not yield any product. Thus, no further analytical data can be given at this point.

6.3.10 Diethyl 2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-yl-phosphonate (067)



Julolidine hydrobromide (**065**) (6.35 g, 25.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 100 ml DCM and cooled to 0°C. To this solution 1.92 ml bromine (5.99 g, 37.5 mmol, 1.5 eq) was added dropwise and stirred for 30 minutes. The reaction mixture was washed with water and dried over MgSO₄. The solvent was removed to yield an orange solid. The crude intermediate **066** was transferred to a quartz glass round bottomed flask and diluted in triethyl phosphite. This mixture was irradiated at 254 nm for 3 d at room temperature (slight warming due to the irradiation). The excess triethyl phosphite was removed *in vacuo*. The residue was purified over flash column chromatography (isolera: PE/EE, 12%–100%, 15 CV). The product **067** could be isolated as colorless oil (2.40 g; 11.5 mmol; 38%, 2 steps).

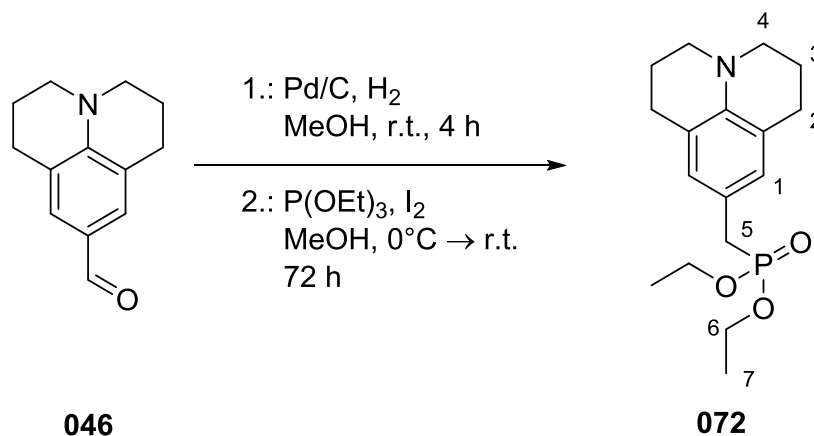
Due to degradation of the product no sufficiently clean spectra could be obtained.

Key-features attributed to the product (selected from more complicated spectra):

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 3.13–3.09 (m, 4H, H2 or H4); 2.77–2.68 (m, 4H, H2 or H4); 2.01–1.90 (m, 4H, H3); 1.21–1.13 (m, 6H, H6); neither the aromatic signal (H1) nor part of the Diethoxyester (H5) could be reasonably assigned to a single signal.

APCI-MS: m/z = 310.21 (Molecule + H⁺; C₁₆H₂₄NO₃P; calculated 310.16).

6.3.11 Diethyl-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-ylmethyl)phosphonate (**072**)



In a flame-dried round bottom flask julolidinecarboxaldehyde (**046**) (1.00 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 20 ml dry methanol. Palladium-loaded carbon (10 mol% Pd loading; 0.027 g; 0.25 mmol; 0.05 eq) was added. The flask was evacuated and flushed with hydrogen several times to produce a pure hydrogen reaction-atmosphere. Within this atmosphere the reaction mixture was stirred for 4 h. The carbon was filtered off using a celite-plug. The remaining solution showed a faint yellow color. The solution was cooled to 0°C. 1.29 ml triethyl phosphite (1.25 g, 7.50 mmol, 1.5 eq) and iodine (640 mg, 5.00 mmol, 1.0 eq) were added. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 72 h at this temperature. The solvent was removed *in vacuo*. During this step the formerly yellowish solution started turning dark brown. The isolation of the pure product **072** could not be realized.

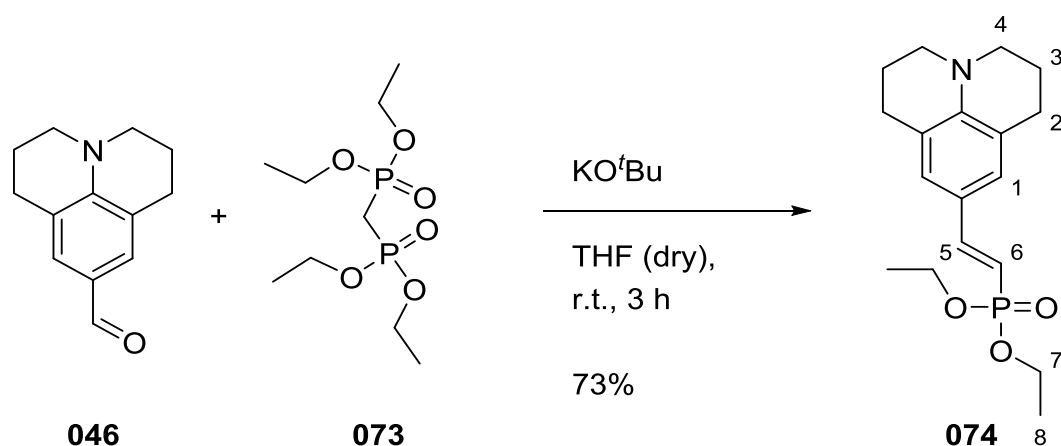
Due to the heavy degradation of the product no sufficiently clean spectra could be obtained.

Key-features attributed to the product (selected from more complicated spectra):

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 6.68 (s, 1H, H1); 4.06–3.99 (m, 4H, H6); 3.09 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.60$ Hz, 4H, H2 or H4); 2.94 (d, $^2J_{\text{H-P}} = 20.8$ Hz, 2H, H5); 2.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.22$ Hz, 4H, H2 or H4); 1.98–1.90 (m, 4H, H3); 1.26 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.10$ Hz, 6H, H7).

APCI-MS: $m/z = 324.27$ (molecule + H^+ ; $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$; calculated 324.17).

6.3.12 Diethyl [(*E*)-2-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)ethenyl]phosphonate (**074**)



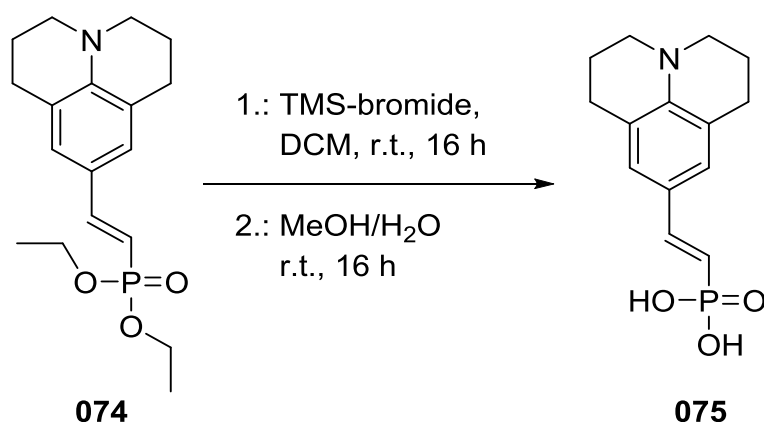
Julolidine carboxaldehyde (**046**) was dried *in vacuo* prior to use. In a flame dried schlenk flask under argon atmosphere, Potassium *tert*-butylate (561 mg, 5.00 mmol, 1.0 eq) was dispersed in 30 ml THF (dry). 1.24 ml tetraethyl methylenediphosphonate (**073**) (1.44 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) was added and the mixture was stirred for 15 minutes. Julolidine carboxaldehyde (**046**) (1.00 g, 5.00 mmol, 1.0 eq) was added. The mixture was stirred at room temperature for 3 h. The reaction mixture showed a distinct red color that could be attributed to oxidized julolidine carboxaldehyde. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified using flash column chromatography (SiO₂, EE) to yield the pure product **074** as a colorless liquid (1.22 g; 3.64 mmol; 73%)

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 7.32 (d, ³J_{H-H} = 17.23 Hz, ²J_{H-P} = 22.31 Hz, 1H, H6); 6.95 (s, 2H, H1); 5.86 (t, ³J_{H-H} = 17.82 Hz, 1H, H5); 4.13–4.03 (m, 4H, H7); 3.21 (t, ³J_{H-H} = 5.66 Hz, 4H, H4); 2.73 (t, ³J_{H-H} = 6.33 Hz, 4H, H2); 1.99–1.91 (m, 4H, H3); 1.32 (t, ³J_{H-H} = 7.13 Hz, 6H, H8).

APCI-MS: m/z = 336.28 (molecule + H⁺; C₁₈H₂₇NO₃P; calculated 336.17).

As stability issues of the product were expected, no further analytical data were collected, the isolated product was directly used as is in the follow-up reaction.

6.3.13 [(*E*)-2-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)ethenyl]phosphonic acid (**075**)

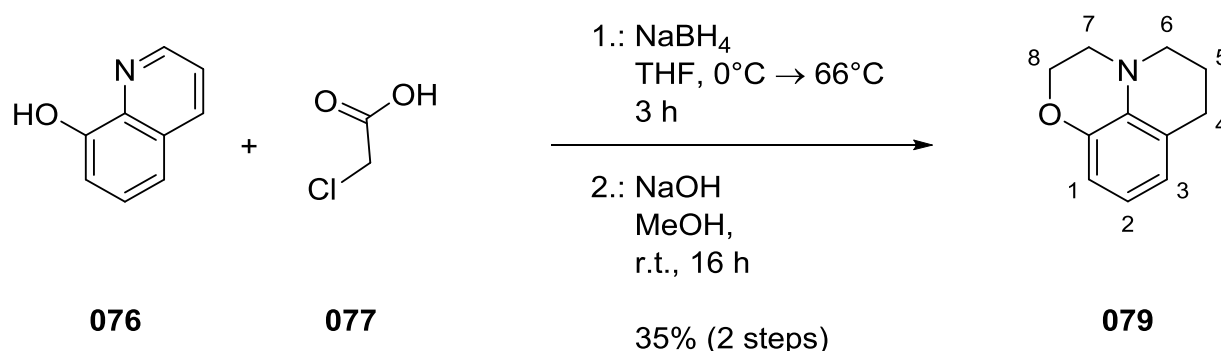


Diethyl [(*E*)-2-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)ethenyl]phosphonate (**074**) (1.34 g, 4.00 mmol, 1.0 eq) was dried *in vacuo* and dissolved in

10 ml dry THF under argon atmosphere. 1.78 ml bromotrimethylsilane (2.50 g, 12.0 mmol, 3.0 eq) was added and stirred at room temperature for 16 h. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in 1 ml wet methanol (10% water) and stirred for another 16 h at room temperature. The solvent was again removed *in vacuo* to yield a green, amorphous solid. Formation of the product could be observed by UPLC–MS spectra of samples taken from the reaction mixture. After solvent removal no trace of the product could be found.

As the product could not be isolated, no analytical data can be given.

6.3.14 2,3,6,7–Tetrahydro–5H–[1,4]oxazino[2,3,4-*ij*]quinolone (079)



8–Hydroxyquinoline (**076**) (5.0 g, 34.5 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 120 ml THF. 2–Chloroacetic acid (**077**) (65.1 g, 689 mmol, 20 eq) was added yielding a yellow colored solution. The solution was cooled to 0°C and sodium borohydride (5.86 g, 155 mmol, 4.5 eq) was added in small portions. Formation of gas could be observed. After the addition was finished (~50 min.) the mixture was allowed to warm to room temperature and heated further to reflux (70°C) for 2 h. The color changed to green. After cooling to room temperature, a color shift to brown could be observed. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was diluted with 200 ml water, neutralized with aqueous sodium carbonate solution and extracted with *tert*-butyl methyl ether. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed. The residue was dissolved in 170 ml of methanol. 17.5 ml of a 2 M aqueous sodium hydroxide solution (35 mmol, 1.0 eq) was added and the mixture was stirred at room temperature for 16 h. The solvent was removed *in vacuo*. The

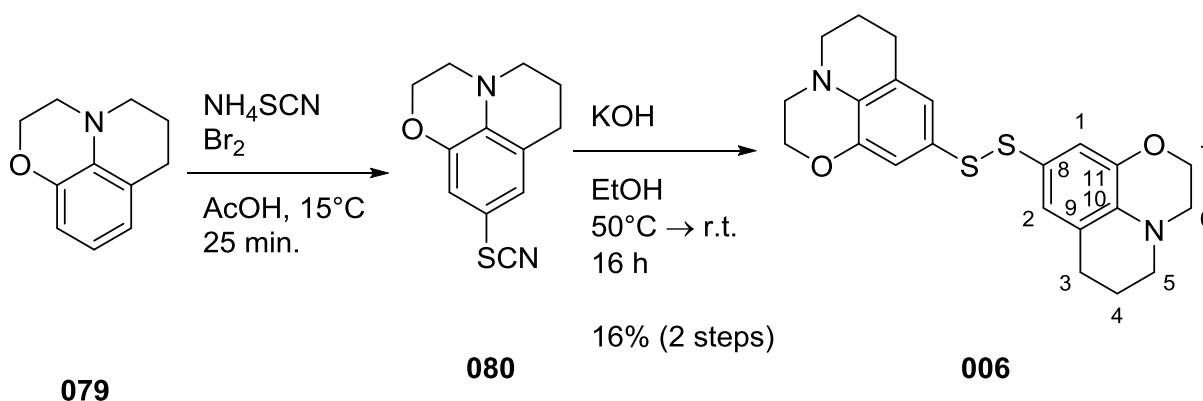
residue was diluted with 200 ml water and extracted with *tert*-butyl methyl ether. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed. The crude product was purified *via* flash column chromatography (SiO₂, DCM). The pure product **079** could be obtained as yellow amorphous solid (2.12 g; 12.1 mmol; 35%).

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 6.62–6.50 (m, 3H, H1/H2/H3); 4.31 (t, ³J_{H-H} = 4.44 Hz, 2H, H8); 3.18 (t, ³J_{H-H} = 4.46 Hz, 2H, H7); 3.08 (t, ³J_{H-H} = 5.53 Hz, 2H, H6); 2.79 (t, ³J_{H-H} = 6.61 Hz, 2H, H4); 2.03 (m, 2H, H5).

APCI-MS: m/z = 176.16 (Molecule + H⁺; C₁₁H₁₄NO; calculated 176.11).

The obtained data coincide with data found in the literature.¹⁶⁸

6.3.15 9,9'-Disulfanediylbis(2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-*ij*]quinoline) (006)



2,3,6,7-Tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-*ij*]quinolone (7.00 g, 40.0 mmol, 1.0 eq) and ammonium thiocyanate pentahydrate (13.3 g, 80.0 mmol, 2.0 eq) were dissolved in 150 ml acetic acid. 2.0 ml bromine (6.32 g, 40.0 mmol, 1.0 eq), diluted in 10 ml acetic acid was added dropwise at 15°C. The reaction mixture was stirred for another 10 min and was poured on 500 ml water forming a brownish precipitate. The solid was filtered off, washed with cold water and dried *in vacuo*. The crude intermediate **080** was deposited in a round bottomed flask equipped with a magnetic stirrer. A solution of excess potassium hydroxide (~4 eq) in 50 ml ethanol was prepared by warming the ethanol to 50°C. The warm solution was poured on the crude educt. The instantaneous formation of a yellow solid could be observed. The mixture was stirred for 16 h under ambient conditions. The yellow solid was filtered off, washed with cold

ethanol and dried *in vacuo*. The crude product was recrystallized from methanol to yield the pure product **006** as a bright yellow solid (1.28 g; 3.10 mmol; 16%, 2 steps).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 6.79–6.79 (m, 2H, H1); 6.74–6.73 (m, 2H, H2); 4.26 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.46$ Hz, 4H, H7); 3.19 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.46$ Hz, 4H, H6); 3.10 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.54$ Hz, 4H, H5); 2.73 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.57$ Hz, 4H, H3); 2.03–1.07 (m, 4H, H4).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 143.3 (C11); 133.0 (C10); 125.0 (C2); 124.5 (C8); 123.1 (C9); 64.7 (C7); 49.1 (C5); 47.4 (C6); 26.6 (C3); 21.7 (C4).

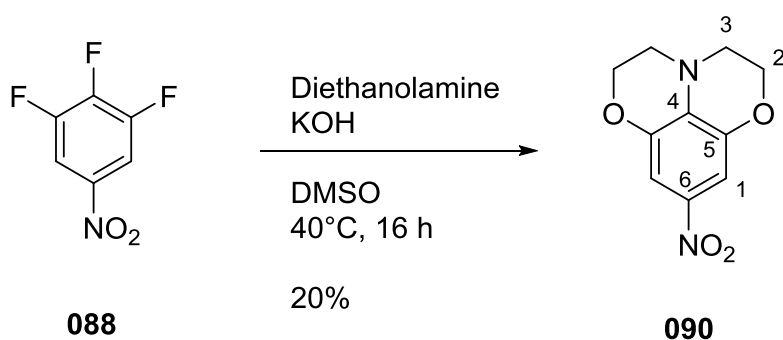
HR-DART-MS (pos, IL8200–2500): $m/z = 413.13408$ (Molecule + H^+ ; $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$; calculated: 413.13520).

IR (neat): ν [cm^{-1}] = 2933, 2889, 2838, 1587, 1566, 1492, 1447, 1420, 1304, 1251.

Elemental analysis: exp.: 63.57% C , 5.84% H , 6.69% N calc.: 64.05% C , 5.86% H , 6.79% N

m.p.: 149°C; Single crystals suitable for x-ray analysis could be gathered (see 8.2.3, page 184)

6.3.16 9-nitro-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-de][1,4]benzoxazine (090)



1.0 ml diethanolamine (**089**) (1.05 g, 10.0 mmol, 2.0 eq) was dissolved in 5 ml DMSO before potassium hydroxide (1.07 g, 19.0 mmol, 3.8 eq) was added under stirring. 0.6 ml 1,2,3-trifluoro-5-nitrobenzene (**088**) (885 mg, 5.00 mmol, 1.0 eq) was added dropwise while the temperature was not allowed to rise above 40°C. The colorless solution turned orange immediately and changed to a dark red with time. The reaction was stirred at 40°C for 16 h. The mixture was diluted with water and extracted

using EE. The combined organic layers were washed with brine several times, dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified *via* flash column chromatography (isolera, PE/EE, 12%–100%, 15 CV). The red solid was recrystallized from THF (-18°C , 4 h) to yield **090** as deeply colored, red–orange solid (225 mg; 1.00 mmol; 20%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 7.35 (s, 2H, H1); 4.35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.43$ Hz, 4H, H2 or H3); 3.32 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.43$ Hz, 4H, H2 or H3).

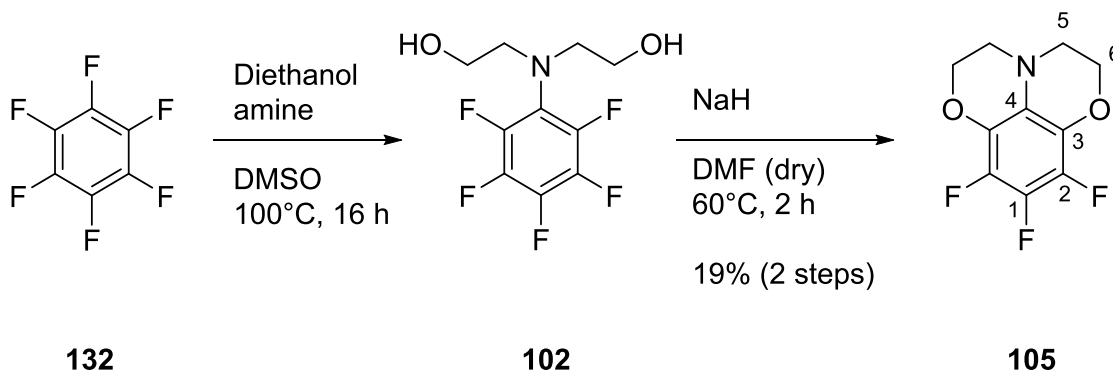
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ = 142.5 (s, C4 or C5); 138.2 (s, C6); 128.5 (s, C4 or C5); 105.6 (s, C1); 64.46 (s, C2 or C3); 46.06 (s, C2 or C3),

HR-EI-MS: m/z = 222.06410 (Molecule, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, calculated: 222.06351).

IR (neat): ν [cm^{-1}] = 3080, 2939, 2901, 2860, 1595, 1497 (br), 1250 (br), 1173, 1089, 1055, 1004, 903, 873, 729.

m.p.: 184°C

6.3.17 8,9,10–trifluoro–2,3,5,6–tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2–*de*][1,4]benzoxazine (**105**)



1.26 ml hexafluorobenzene (**132**) (2.02 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 30 ml DMSO and 1.91 ml diethanolamine (2.10 g, 20.0 mmol, 2.0 eq) was added. The colorless solution was stirred at 100°C for 16 h. The solvent and volatile byproducts were distilled off (80°C , 20 mbar). The intermediate **102** was identified *via* UPLC–MS, dried *in vacuo* and redissolved in 5 ml DMF (dry). Sodium hydride (480 mg, 20.0 mmol, 2.0 eq) was diluted in DMF (dry). To this suspension the before prepared solution of the intermediate **102** was added slowly, so that the temperature did not

exceed 60°C. After completed addition, the reaction mixture was held at 60°C for 2 h. The solution was allowed to cool to room temperature and quenched with ice. The aqueous phase was extracted with EE several times. The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and the solvent was removed. The residue was filtered over a silica plug, using DCM, to yield a yellow solid (445 mg; 1.92 mmol; 19%).

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 4.43–4.40 (m, 4H, H6); 3.18–3.15 (m, 4H, H5).

¹³C-{¹H}-NMR (75.5 MHz; CDCl₃): δ = 136.8–136.4 (m, C1); 133.6–133.0 (m, C2); 128.9–128.6 (m, C3); 118.8–118.6 (m, C4); 65.69 (s, C6); 46.38 (s, C5).

¹⁹F-{¹H}-NMR (283 MHz; CDCl₃): δ = -170.6 (d, ³J_{F-F} = 21.10 Hz, F2); -173.2 (t, ³J_{F-F} = 21.46 Hz, F1).

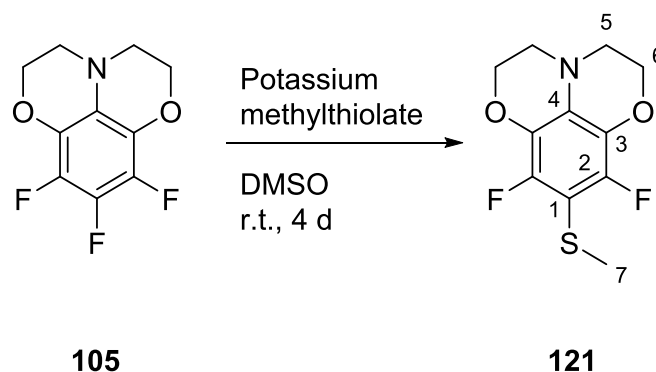
HR-EI-MS: m/z = 231.04917 (molecule, C₁₀H₈F₃NO₂, calculated: 231.05016)

IR (neat): ν [cm⁻¹] = 2997, 2947, 2894, 2848, 1505, 1379, 1347, 1238, 1175, 1090, 1051, 961, 930.

Elemental analysis could not be obtained due to unavailability of the micro analysis service.

m.p.: 158°C

6.3.18 8,10-difluoro-9-(methylsulfanyl)-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-de][1,4]benzoxazine (121)



8,9,10-Trifluoro-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-de][1,4]benzoxazine (**105**) (460 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) was dissolved in DMSO. To this solution, excess potassium methylthiolate (ca. 5 eq) was added. The mixture was stirred at room

temperature for 4 d. After that the brownish solution was diluted with water. The aqueous phase was extracted with EE several times. The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and the solvent was removed. The residue was purified *via* flash column chromatography (isolera; PE/DCM, 12%–20%, 15 CV) to yield **121** as slightly yellow solid (350 mg, 1.35 mmol, 68%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz; CDCl_3): δ = 4.40–4.38 (m, 4H, H6); 3.24–3.23 (m, 4H, H5); 2.35 (s, 3H, H7).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz; CDCl_3): δ = 145.4 (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 235.4$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 5.14$ Hz, C2); 128.6–128.5 (m, C3); 124.6 (t, $^3J_{\text{C-F}} = 5.00$ Hz, C4); 101.3 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 21.1$ Hz, C1); 65.45 (s, C6); 46.57 (s, C5); 19.23 (t, $^4J_{\text{C-F}} = 2.09$ Hz, C7).

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (283 MHz; CDCl_3): δ = –141.4 (s).

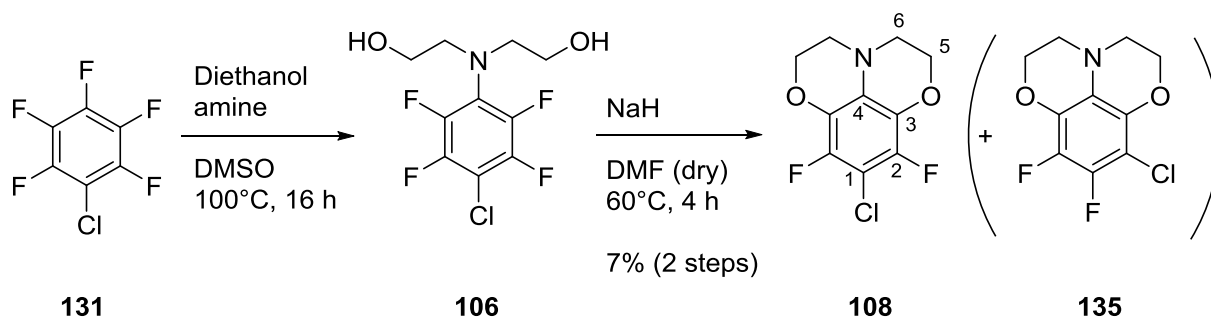
HR-EI-MS: m/z = 259.04667 (Molecule, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{F}_2\text{S}$, calculated: 259.04731); 244.02363 (Fragment, molecule – CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2\text{F}_2\text{S}$, calculated: 244.02383).

IR (neat): ν [cm^{-1}] = 2958, 2920, 2894, 2837, 1723, 1631, 1475, 1453, 1373, 1233, 1173, 1039, 996, 936, 914.

Elemental analysis could not be obtained due to unavailability of the micro analysis service.

m.p.: 112°C

6.3.19 9-chloro-8,10-difluoro-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-*de*][1,4]benzoxazine (108)



1.3 ml chloropentafluorobenzene (2.03 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and 1.9 ml diethanol amine (2.10 g, 20.0 mmol, 2.0 eq) were dissolved in 15 ml DMSO and heated to 120°C for 16 h. After cooling to room temperature, 15 ml water was added. The

mixture was extracted with EE, the combined organic phases were washed with water, and dried over MgSO_4 . The solvent and volatile side products were distilled off (100°C , 0.6 mbar). The residue was purified *via* flash column chromatography (isolera: PE/EE, 2%–20%, 15 CV). The intermediate **106** was dried *in vacuo* (~ 1 h) and diluted in 5 ml DMF (dry). Sodium hydride (600 mg, 25.0 mmol, 2.5 eq) was diluted in 20 ml DMF (dry) under argon atmosphere and heated to 60°C . At this temperature the prepared solution of the intermediate **106** in 5 ml DMF (dry) was added slowly. The formation of gas could be observed. The suspension was stirred at 60°C for another 4 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured on 200 ml of ice and extracted with ethyl acetate. The combined organic extracts were washed with water and brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography (isolera: PE/DCM, 25%–100%, 6 VC) to yield the product as colorless liquid (324 mg; 1.31 mmol; 15%, 2 steps).

^1H -NMR (300 MHz; $\text{DMSO}-\text{D}_6$): $\delta = 4.41\text{--}4.38$ (m, 4H, H5); $3.23\text{--}3.20$ (m, 4H, H6). Additionally, minor signals are observed at $\delta = 4.47\text{--}4.43$ (m); $3.17\text{--}3.14$ (m) attributed to impurities originating from the regioisomer **135**.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz; CDCl_3): $\delta = 141.7$ (dd, $^1J_{\text{C-F}} = 238.8$ Hz, $^3J_{\text{C-F}} = 3.82$ Hz, C2); $128.9\text{--}128.7$ (m, C1); 122.3 (t, $^3J_{\text{C-F}} = 4.28$ Hz, C4); 99.94 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 19.46$ Hz, C3); 65.40 (s, C5); 46.28 (s, C6).

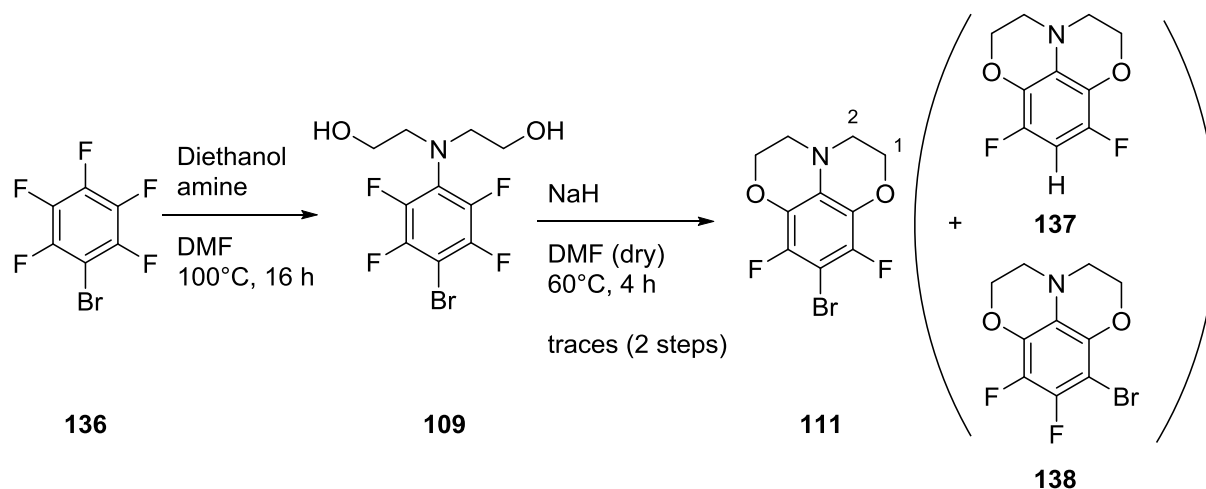
$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (283 MHz; $\text{DMSO}-\text{D}_6$): $\delta = -141.24$ (s). Additionally, minor signals at $\delta = -150.94$ (d, $^3J_{\text{F-F}} = 22.1$ Hz); -169.16 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 22.3$ Hz) were observed attributed to impurities of the regioisomer **135**.

HR-EI-MS: $m/z = 247.01967$ (molecule, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClF}_2\text{NO}_2$; calculated: 247.02061); 249.01711 (molecule, $\text{C}_{10}\text{H}_8^{37}\text{ClF}_2\text{NO}_2$, calculated: 249.01766).

m.p.: 135°C

The impurities could not be removed in this step. The product was used as obtained.

6.3.20 9-bromo-8,10-difluoro-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-*de*][1,4]benzoxazine (111)



1.2 ml bromopentafluorobenzene (2.47 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and 1.9 ml diethanolamine (2.10 g, 20.0 mmol, 2.0 eq) were dissolved in 15 ml DMF and heated to 120°C for 16 h. The solution turned a brownish color (presumably due to DMF-decomposition). After cooling to room temperature, 15 ml water was added. The mixture was extracted with DCM, the combined organic extracts were washed with water, and dried over MgSO₄. The solvent and the volatile side products were distilled off (100°C, 0.6 mbar). The residue was purified *via* flash column chromatography (isolera: PE/EE, 2%–20%, 15 CV). The intermediate was identified by UPLC–MS and dried *in vacuo* (~1 h) and diluted in 5 ml DMF (dry). Sodium hydride (600 mg, 25.0 mmol, 2.5 eq) was diluted in 10 ml DMF (dry) under argon atmosphere and heated to 60°C. At this temperature the prepared solution of the intermediate **109** in 5 ml DMF (dry) was added slowly. The formation of gas could be observed. The suspension was stirred at 60°C for another 4 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured on 20 ml of ice and extracted with ethyl acetate. The combined organic extracts were washed with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified *via* flash column chromatography (isolera: PE/DCM, 25%–100%, 8 CV) to yield the pure product as colorless liquid (traces, 2 steps).

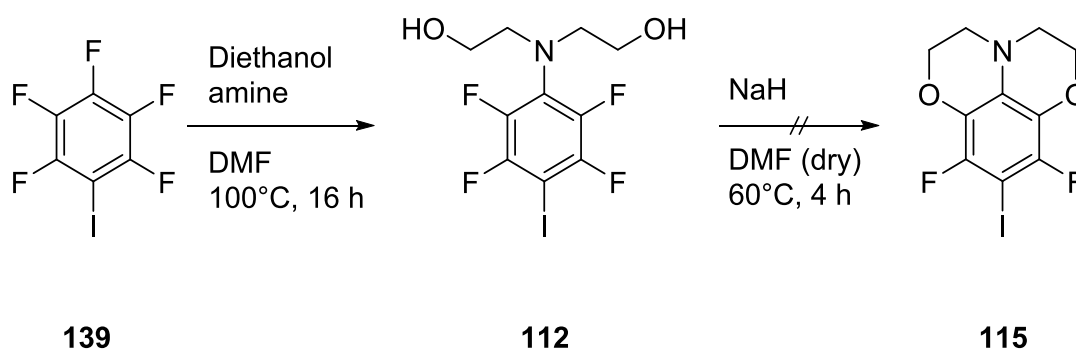
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; DMSO-D_6): $\delta = 4.41\text{--}4.38$ (m, 4H, H1 or H2); $3.24\text{--}3.21$ (m, 4H, H1 or H2). Additionally, minor signals are observed at $\delta = 4.47\text{--}4.43$ (m); $3.18\text{--}3.14$ (m) attributed to impurities stemming from the regioisomer **138**.

$^{19}\text{F-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (283 MHz; DMSO-D_6): $\delta = -141.24$ (s). A minor signal at $\delta = -145.65$ (s) due to the dehalogenated species **137** was observed,^{xii} as well as additional minor signals at $\delta = -142.81$ (d, $^3J_{\text{F-F}} = 23.3$ Hz); -168.37 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 23.4$ Hz) from impurities of the regioisomer **138**.

Single crystals of the intermediate **109**, suitable for x-ray analysis, could be gathered (see 8.2.1, page 174).

Due to the small amount of product no further purification efforts were conducted.

6.3.21 8,10-difluoro-9-iodo-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-de][1,4]benzoxazine (**115**)



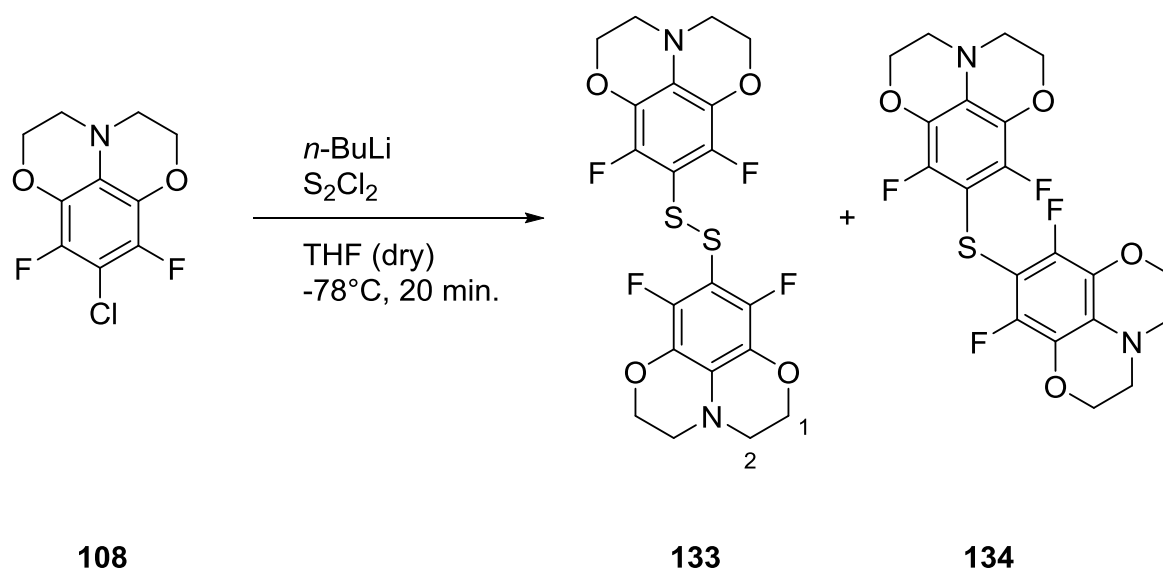
1.3 ml iodopentafluorobenzene (2.94 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and 1.9 ml diethanol amine (2.10 g, 20.0 mmol, 2.0 eq) were dissolved in 15 ml DMF and heated to 120°C for 16 h. The solution turned a brownish color (presumably due to DMF-decomposition). After cooling to room temperature, 15 ml water was added. The mixture was extracted with DCM, the combined organic extracts were washed with water, and dried over MgSO_4 . The solvent and the volatile side products were distilled off (100°C , 0.6 mbar). The residue was purified *via* flash column chromatography (isolera: PE/EE, 20%, 5 CV, 50%, 5 CV, 100%, 5 CV). The

^{xii} The dehalogenated species could be isolated and identified; $^1\text{H-NMR}$ signal of H1 and H2 coincide with **111**.

intermediate was identified by UPLC–MS, dried *in vacuo* (~1 h) and diluted in 5 ml DMF (dry). Sodium hydride (600 mg, 25.0 mmol, 2.5 eq) was diluted in 10 ml DMF (dry) under argon atmosphere and heated to 60°C. At this temperature the prepared solution of the intermediate **109** in 5 ml DMF (dry) was added slowly. The formation of gas could be observed. The suspension was stirred at 60°C for another 4 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured on 20 ml of ice and extracted with ethyl acetate. The combined organic extracts were washed with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. No trace of the product, only the dehalogenated species **137** (see above) could be found.

Single crystals of the intermediate **112**, suitable for x-ray analysis, could be gathered (see 8.2.2, page 178).

6.3.22 8,10-difluoro-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-de][1,4]benzoxazine-9-thiol (**133**)



9-Chloro-8,10-difluoro-2,3,5,6-tetrahydro[1,4]oxazino[4,3,2-de][1,4]benzoxazine (**108**) (163 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) was dried *in vacuo*, dissolved in 5 ml THF (dry) under argon atmosphere and cooled to -78°C (2-propanol/dry ice), To this solution 0.5 ml of a 2.5 M *n*-butyllithium solution in hexane (1.10 mmol, 1.1 eq) was added dropwise forming a faint yellow solution. The reaction mixture was stirred at -78°C

for 15 min. After that 10.0 μl sulfur chloride (15.0 mg, 0.50 mmol, 0.5 eq) was added and the mixture was stirred for another 5 min. The color of the solution darkened with addition of sulfur chloride and turned to red over time. The mixture was allowed to warm to room temperature and was quenched by adding ice. The resulting mixture was extracted with EE, the combined organic phases washed with brine and dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated. The residue was dried *in vacuo*, redissolved in THF (dry) and treated with an excess of dithiothreitol until polysulfide byproducts were no longer visible in UPLC–MS spectra (ca. 48 h, cp. page 72 ff.). The solvent was evaporated and the residue purified using flash column chromatography (isolera: PE/DCM, 16%–100%, 30 CV) Despite several chromatography runs the Monosulfid–byproduct **134** could not be eliminated. Therefore no reaction yield can be given.

Properties attributed to the product **133** (selected from more complex spectra):

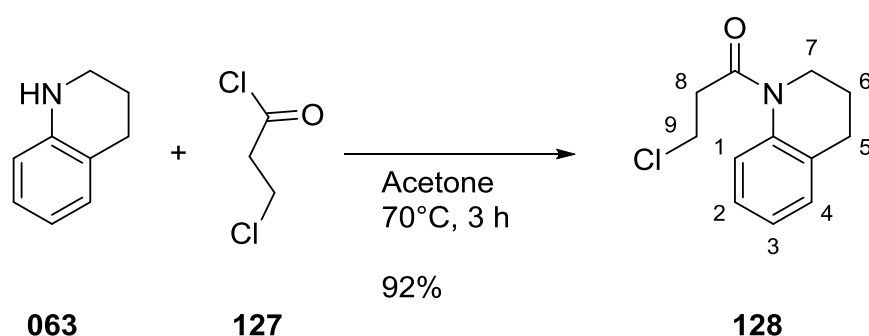
^1H –NMR (300 MHz; $\text{DMSO}-\text{D}_6$): $\delta = 4.31\text{--}4.28$ (m, 8H, H1 or H2); $3.35\text{--}3.32$ (m, 8H, H1 or H2).

^{19}F –NMR (283 MHz; $\text{DMSO}-\text{D}_6$): $\delta = -139.99$ (s). Another, smaller signal at $\delta = -141.04$ ppm is attributed to the thioether byproduct **134**.

^{13}C – $\{^1\text{H}\}$ –NMR spectra could not be obtained in reasonable quality due to poor solubility.

HR–EI–MS: $m/z = 488.04790$ (molecule, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$; calculated: 488.04821); 456.07606 (molecule **134**, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, calculated: 456.07614)

6.3.23 3–chloro–1–(3,4–dihydroquinolin–1(2H)–yl)propan–1–one (128)



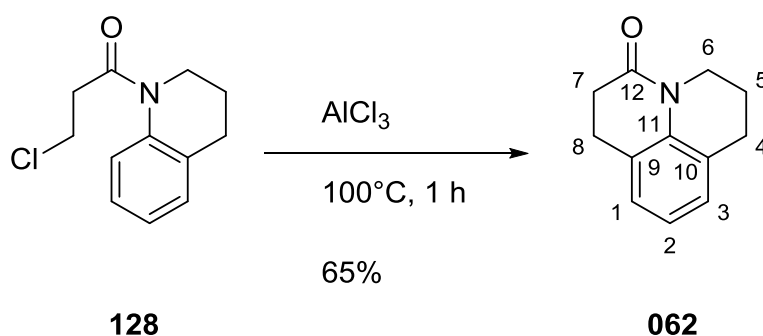
1,2,3,4-Tetrahydroquinoline (**063**) (25.1 g, 200 mmol, 1.0 eq) and 23 ml 3-chloropropionyl chloride (**127**) (30.5 g, 240 mmol, 1.2 eq) were dissolved in 500 ml acetone. The solution was purged with argon for 1 h and heated under argon atmosphere to 70°C for 3 h. The solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in DCM, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and purified *via* flash column chromatography (SiO₂, PE/EE 10 : 1). The product **128** could be obtained as yellow oil (41.3 g; 185 μmol; 92%).

¹H-NMR (300 MHz; CDCl₃): δ = 7.22–7.12 (m, 4H, H1–4); 3.86–3.80 (m 4H, H8/H9); 2.96 (t, ³J_{H-H} = 6.66 Hz, 2H, H7); 2.72 (t, ³J_{H-H} = 6.66 Hz, 2H, H5); 1.97 (p, ³J_{H-H} = 6.67 Hz, 2H, H6).

APCI-MS: m/z = 224.10 (correct isotope pattern) (molecule + H⁺; C₁₂H₁₅ClNO; calculated 224.08).

The obtained data coincide with data found in the literature.¹⁶⁹

6.3.24 2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-5-one (**062**)



3-chloro-1-(3,4-dihydroquinolin-1(2H)-yl)propan-1-one (**128**) (41.4 g, 185 mmol, 1.0 eq) was dried *in vacuo* prior to use and flushed with argon. Aluminum trichloride (74.0 g, 555 mmol, 3.0 eq) was added. Maintaining the argon atmosphere, the mixture was heated to 100°C for 1 h. After cooling to room temperature ~500 ml ice was added to the reaction vessel. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate, the combined organic layers washed with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo* to yield a brownish, amorphous solid. The crude product

062 was purified by kugelrohr distillation (140°C, 0.3 mbar) to yield slightly yellow oil as pure product (22.4 g; 120 mmol; 65%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 7.01–6.88 (m, 3H, H1/H2/H3); 3.90–3.86 (m, 2H, H6); 2.88 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.42$ Hz, 2H, H7); 2.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.25$ Hz, 2H, H4); 2.65 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.44$ Hz, 2H, H8); 1.94 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 6.10$ Hz, 2H, H5).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz; CDCl_3): δ = 169.9 (C12); 135.8 (C11); 127.7 (C1 or C2 or C3); 125.6 (C1 or C2 or C3); 125.4 (C9 or C10); 125.3 (C9 or C10); 122.5 (C1 or C2 or C3); 41.0 (C6); 31.32 (C8); 27.20 (C4); 25.10 (C7); 21.34 (C5).

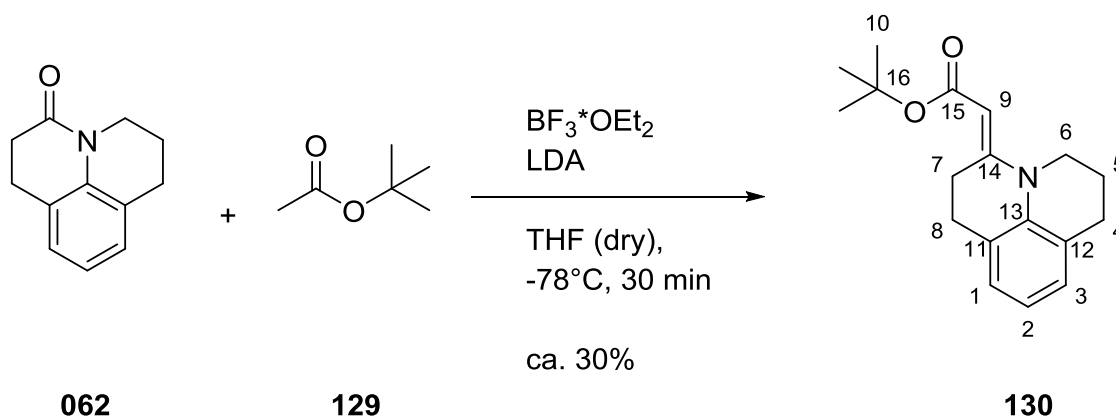
HR-EI-MS: m/z = 187.09925 (Molecule; $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$; calculated 187.09917).

IR (neat): ν [cm^{-1}] = 2943, 2841, 1730, 1663, 1626, 1591, 1470, 1368.

Single crystals suitable for x-ray analysis could be gathered (see 8.2.6, page 198).

Elemental analysis could not be obtained due to unavailability of the micro analysis service.

6.3.25 *tert*-Butyl (2*E*)-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-5-ylideneethanoate (130)



For this reaction the crude educt was used without further purification (cp. 6.3.22 and explanations on page 74 ff). It was dried *in vacuo* prior to use.

900 μl of dry diisopropylamine (0.648 g, 6.40 mmol, 4.1 eq) were dissolved in 6.4 ml THF (dry) and cooled to -78°C under argon atmosphere. 4.0 ml of a 2.5 M solution of *n*-butyllithium in THF (dry) (6.40 mmol, 4.1 eq) was added dropwise. The reaction was stirred at -78°C for 15 minutes. After that, a solution of 900 μl *tert*-butylacetate

(**129**) (774 mg, 6.66 mmol, 4.3 eq) in 6.4 ml THF (dry) was added. The mixture was stirred at -78°C for further 10 minutes. After that, a solution of 2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-5-one (**062**) (290 mg, 1.55 mmol, 1.0 eq) and 1.2 ml boron trifluoride diethyl etherate (excess) in 6.4 ml THF (dry) was added. The mixture was stirred another 30 minutes at -78°C . After warming to room temperature 20 ml ice was added. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate, the combined organic phases were washed with water and brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (SiO_2 , PE/EE 10 : 1). The product could be isolated as an orange, amorphous solid (243 mg; 820 μmol ; 53%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz; CDCl_3): δ = 6.94–6.92 (m (br), 2H, H1/H3); 6.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.38$ Hz, 1H, H2); 4.89 (s, 1H, H9); 3.52 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.24$ Hz, 2H, H6); 3.36 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 13.93$ Hz, 2H, H7); 2.69–2.65 (m, 4H, H4/H8); 2.01 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 6.12$ Hz, 2H, H5); 1.49 (s, 9H, H10).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz; CDCl_3): δ = 168.52 (C15); 157.49 (C14); 136.63 (C13); 127.12 (C11 or C12); 126.99 (C1 or C3); 125.90 (C11 or C12); 125.85 (C1 or C3); 120.95 (C2); 87.94 (C9); 78.34 (C16); 46.16 (C6); 28.63 (C10); 27.32 (C4); 24.82 (C8); 24.38 (C7); 22.42 (C5).

HR-EI-MS: $m/z = 285.1735$ (molecule; $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$; calculated 285.1729).

IR (neat): ν [cm^{-1}] = 2974, 2947, 2890, 2841, 1682, 1605, 1565, 1476, 1457, 1398, 1379, 1361, 1272, 1236, 1210, 1122.

Elemental analysis could not be obtained due to unavailability of the micro analysis service.

m.p.: 64°C

7 References

- (1) *GPS Tracker für Haustiere*. <http://www.radbag.de/gps-tracker-fur-haustiere>. Accessed 2 June 2015.
- (2) *Hi-Call Bluetooth Handschuhe*. <http://www.radbag.de/hi-call-bluetooth-handschuhe>. Accessed 2 June 2015.
- (3) *Remote Pillow - Kissen mit Universal Fernbedienung*. <http://www.radbag.de/remote-pillow-kissen-mit-universal-fernbedienung>. Accessed 2 June 2015.
- (4) *Photovoltaik*. http://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Fragen-Antworten/3_ErneuerbareEnergien/5_photovoltaik/_node.html. Accessed 2 June 2015.
- (5) Hecker K., Breitung S. *Organic and Printed Electronics: Applications, Technologies and Suppliers*, 2015. <http://www.oe-a.org/downloads>. Accessed 1 June 2015.
- (6) *Gebogener OLED-Fernseher mit 55 Zoll ist serienreif*, 2013. <http://www.golem.de/news/lg-55ea9800-gebogener-oled-fernseher-mit-55-zoll-ist-serienreif-1304-99000.html>. Accessed 2 June 2015.
- (7) Hecker K., Fischer B., Kuhl S., Breitung S. *Organic and Printed Electronics: Summary – OE-A Roadmap, 6th Edition*, 2015. <http://www.oe-a.org/downloads>. Accessed 1 June 2015.
- (8) Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (9) Nobel Media AB 2014. *The Nobel Prize in Chemistry 2000*, 2015. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000. Accessed 2 June 2015.
- (10) Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **2007**, *10*, 28–37.
- (11) Klauk, H., Schmid, G., Radlik, W., Weber, W., Zhou, L., Sheraw, C. D., Nichols, J. A., Jackson, T. N. Contact resistance in organic thin film transistors. *Solid-State Electron.* **2003**, *47*, 297–301.

- (12) Anthony, J. E., Facchetti, A., Heeney, M., Marder, S. R., Zhan, X. n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876–3892.
- (13) Usta, H., Facchetti, A., Marks, T. J. n -Channel Semiconductor Materials Design for Organic Complementary Circuits. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501–510.
- (14) Usta, H., Risko, C., Wang, Z., Huang, H., Delimeroglu, M. K., Zhukhovitskiy, A., Facchetti, A., Marks, T. J. Design, Synthesis, and Characterization of Ladder-Type Molecules and Polymers. Air-Stable, Solution-Processable n -Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors via Experiment and Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586–5608.
- (15) Wen, Y., Liu, Y. Recent Progress in n-Channel Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1331–1345.
- (16) Newman, C. R., Frisbie, C. D., da Silva Filho, D. A., Brédas, J.-L., Ewbank, P. C., Mann, K. R. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436–4451.
- (17) Skriver, H., Rosengaard, N. Surface energy and work function of elemental metals. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 7157–7168.
- (18) Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E., Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605–625.
- (19) Hill, I. G., Kahn, A. Interface electronic properties of organic molecular semiconductors. *Proc. SPIE 3476, Organic Light-Emitting Materials and Devices II* **1998**, 168–177.
- (20) Weis, M. Gradual channel approximation models for organic field-effect transistors: The space-charge field effect. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 054506.
- (21) Klauk, H. Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643–2666.
- (22) Zaumseil, J., Sirringhaus, H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296–1323.
- (23) Kahn, A., Koch, N., Gao, W. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2529–2548.
- (24) Ley, L., Smets, Y., Pakes, C. I., Ristein, J. Calculating the Universal Energy-Level Alignment of Organic Molecules on Metal Oxides. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 794–805.

- (25) Natali, D., Caironi, M. Charge Injection in Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors: Physics, Models and Characterization Methods. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1357–1387.
- (26) Braun, S., Salaneck, W. R., Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472.
- (27) Scott, J. C. Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2003**, *21*, 521.
- (28) Hwang, J., Wan, A., Kahn, A. Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *64*, 1–31.
- (29) Boudinet, D., Le Blevenec, G., Serbutoviez, C., Verilhac, J.-M., Yan, H., Horowitz, G. Contact resistance and threshold voltage extraction in n-channel organic thin film transistors on plastic substrates. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 084510.
- (30) Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65–87.
- (31) Fowkes, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 40–52.
- (32) Owens, D. K., Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741–1747.
- (33) Rabel, W. Wetting theory and its application to the study and use of the surface properties of polymers. *Farbe + Lack* **1971**, *77*, 997–1006.
- (34) Kaelble, D. H., Uy, K. C. A Reinterpretation of Organic Liquid-Polytetrafluoroethylene Surface Interactions. *J. Adhes.* **2008**, *2*, 50–60.
- (35) Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
- (36) Gao, Y. Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2010**, *68*, 39–87.
- (37) Scudiero L. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) - 1*.
https://public.wsu.edu/~scudiero/documents/571-UPS-Lecture1_005.pdf.
Accessed 5 June 2015.
- (38) Schinke J. *Processing and Characterization of Organic Thin Films: Self-Assembled Monolayers for Interface Engineering and Semiconductors with Thermally Activated Solubility Reduction*. Dissertation: Braunschweig, 2015.

- (39) Hollas J. M. *Moderne Methoden in der Spektroskopie: Mit 72 Tabellen*; Vieweg: Braunschweig, Wiesbaden, 1995.
- (40) Franklin, B., Brownrigg, W., Farish. Of the Stilling of Waves by means of Oil. Extracted from Sundry Letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1774**, *64*, 445–460.
- (41) Pockels, A. Surface Tension. *Nature* **1891**, *43*, 437–439.
- (42) Rayleigh. XXXVI. Investigations in Capillarity:—The size of drops.—The liberation of gas from supersaturated solutions.—Colliding jets.—The tension of contaminated water-surfaces. *Philosophical Magazine Series 5* **1899**, *48*, 321–337.
- (43) Hardy, W. B. The Tension of Composite Fluid Surfaces and the Mechanical Stability of Films of Fluid. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1912**, *86*, 610–635.
- (44) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- (45) Blodgett, K. B., Langmuir, I. Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties. *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964–982.
- (46) Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007–1022.
- (47) Fuerstenau M. C., Jameson G., Yoon R.-H., Eds. *Froth flotation: A century of innovation*; Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME): Littleton (Colo.), op. 2007.
- (48) Rao S. R. *Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals*; Springer Science+Business Media: New York, NY, 2004.
- (49) Bigelow, W. C., Pickett, D. L., Zisman, W. A. Oleophobic monolayers. *Journal of Colloid Science* **1946**, *1*, 513–538.
- (50) Shafrin, E. G., Zisman, W. Hydrophobic monolayers adsorbed from aqueous solutions. *Journal of Colloid Science* **1949**, *4*, 571–590.
- (51) Bigelow, W. C., Glass, E., Zisman, W. A. Oleophobic monolayers. II. Temperature effects and energy of adsorption. *Journal of Colloid Science* **1947**, *2*, 563–591.
- (52) Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science* **2000**, *65*, 151–257.

- (53) Sellers, H., Ulman, A., Shnidman, Y., Eilers, J. E. Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389–9401.
- (54) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- (55) Schwartz, D. K. Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- (56) Bain, C. D., Troughton, E. B., Tao, Y. T., Evall, J., Whitesides, G. M., Nuzzo, R. G. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- (57) Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- (58) Nuzzo, R. G., Allara, D. L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483.
- (59) Queffelec, C., Petit, M., Janvier, P., Knight, D. A., Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777–3807.
- (60) Tour, J. M., Jones, L., Pearson, D. L., Lamba, Jaydeep J. S., Burgin, T. P., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Parikh, A. N., Atre, S. Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, alpha,omega-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- (61) Heimel, G., Romaner, L., Zojer, E., Bredas, J.-L. The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 721–729.
- (62) Heimel, G., Rissner, F., Zojer, E. Modeling the Electronic Properties of π -Conjugated Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2494–2513.
- (63) Heimel, G., Romaner, L., Brédas, J.-L., Zojer, E. Organic/metal interfaces in self-assembled monolayers of conjugated thiols: A first-principles benchmark study. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4548–4562.
- (64) Heimel, G., Romaner, L., Zojer, E., Brédas, J.-L. Toward control of the metal-organic interfacial electronic structure in molecular electronics: a first-principles study on self-assembled monolayers of pi-conjugated molecules on noble metals. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 932–940.

- (65) Heimel, G., Romaner, L., Brédas, J.-L., Zojer, E. Interface Energetics and Level Alignment at Covalent Metal-Molecule Junctions: π -Conjugated Thiols on Gold. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*.
- (66) Foti, G., Sánchez-Portal, D., Arnau, A., Frederiksen, T. Interface Dipole Effects as a Function of Molecular Tilt: Mechanical Gating of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers? *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14272–14280.
- (67) Gozlan, N., Tisch, U., Haick, H. Tailoring the Work Function of Gold Surface by Controlling Coverage and Disorder of Polar Molecular Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12988–12992.
- (68) Wang, L., Rangger, G. M., Romaner, L., Heimel, G., BucíĀeko, T., Ma, Z., Li, Q., Shuai, Z., Zojer, E. Electronic Structure of Self-Assembled Monolayers on Au(111) Surfaces: The Impact of Backbone Polarizability. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3766–3775.
- (69) Verwüster, E., Hofmann, O. T., Egger, D. A., Zojer, E. Electronic Properties of Biphenylthiolates on Au(111): The Impact of Coverage Revisited. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7817–7825.
- (70) Gliboff, M., Sang, L., Knesting, K. M., Schalnat, M. C., Mudalige, A., Ratcliff, E. L., Li, H., Sigdel, A. K., Giordano, A. J., Berry, J. J., Nordlund, D., Seidler, G. T., Brédas, J.-L., Marder, S. R., Pemberton, J. E., Ginger, D. S. Orientation of phenylphosphonic acid self-assembled monolayers on a transparent conductive oxide: a combined NEXAFS, PM-IRRAS, and DFT study. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 2166–2174.
- (71) Wood, C., Li, H., Winget, P., Brédas, J.-L. Binding Modes of Fluorinated Benzylphosphonic Acids on the Polar ZnO Surface and Impact on Work Function. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19125–19133.
- (72) Timpel, M., Nardi, M. V., Krause, S., Ligorio, G., Christodoulou, C., Pasquali, L., Giglia, A., Frisch, J., Wegner, B., Moras, P., Koch, N. Surface Modification of ZnO(0001)–Zn with Phosphonate-Based Self-Assembled Monolayers: Binding Modes, Orientation, and Work Function. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5042–5050.
- (73) Alloway, D. M., Hofmann, M., Smith, D. L., Gruhn, N. E., Graham, A. L., Colorado, R., Wysocki, V. H., Lee, T. R., Lee, P. A., Armstrong, N. R. Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV-Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11690–11699.

- (74) Alloway, D. M., Graham, A. L., Yang, X., Mudalige, A., Colorado, R., Wysocki, V. H., Pemberton, J. E., Randall Lee, T., Wysocki, R. J., Armstrong, N. R. Tuning the Effective Work Function of Gold and Silver Using ω -Functionalized Alkanethiols: Varying Surface Composition through Dilution and Choice of Terminal Groups. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20328–20334.
- (75) Boer, B. de, Hadipour, A., Mandoc, M. M., van Woudenberg, T., Blom, P. W. M. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 621–625.
- (76) Boudinet, D., Benwadih, M., Qi, Y., Altazin, S., Verilhac, J.-M., Kroger, M., Serbutoviez, C., Gwoziecki, R., Coppard, R., Le Blevenec, G., Kahn, A., Horowitz, G. Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n- and p-channel organic thin film transistors. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 227–237.
- (77) Zehner, R. W., Parsons, B. F., Hsung, R. P., Sita, L. R. Tuning the Work Function of Gold with Self-Assembled Monolayers Derived from X-[C₆H₄-C(C₆H₄-SH)_n] (n = 0, 1, 2; X = H, F, CH₃CF₃ and OCH₃). *Langmuir* **1999**, *15*, 1121–1127.
- (78) Kim, J. S., Park, J. H., Lee, J. H., Jo, J., Kim, D.-Y., Cho, K. Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 112111.
- (79) Appleyard, Susan F. J., Day, S. R., Pickford, R. D., Willis, M. R. Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using SAM derivatized ITO electrodes. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 169–173.
- (80) Lange, I., Reiter, S., Pätzelt, M., Zykov, A., Nefedov, A., Hildebrandt, J., Hecht, S., Kowarik, S., Wöll, C., Heimel, G., Neher, D. Tuning the Work Function of Polar Zinc Oxide Surfaces using Modified Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, n/a.
- (81) Lange, I., Reiter, S., Kniepert, J., Piersimoni, F., Pätzelt, M., Hildebrandt, J., Brenner, T., Hecht, S., Neher, D. Zinc oxide modified with benzylphosphonic acids as transparent electrodes in regular and inverted organic solar cell structures. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 113302.
- (82) Malte Jesper. *Modifikation von Elektrodenoberflächen durch selbst assoziierte Monolagen – Dipolare Thiole auf Gold*: Heidelberg, 2012.

- (83) Gwinner, M. C., Khodabakhsh, S., Giessen, H., Sirringhaus, H. Simultaneous Optimization of Light Gain and Charge Transport in Ambipolar Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4425–4433.
- (84) Risteska, A., Steudel, S., Nakamura, M., Knipp, D. Structural ordering versus energy band alignment: Effects of self-assembled monolayers on the metal/semiconductor interfaces of small molecule organic thin-film transistors. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 3723–3728.
- (85) Liu, C., Xu, Y., Noh, Y.-Y. Contact engineering in organic field-effect transistors. *Materials Today* **2015**, *18*, 79–96.
- (86) Zhou, Y., Fuentes-Hernandez, C., Shim, J., Meyer, J., Giordano, A. J., Li, H., Winget, P., Papadopoulos, T., Cheun, H., Kim, J., Fenoll, M., Dindar, A., Haske, W., Najafabadi, E., Khan, T. M., Sojoudi, H., Barlow, S., Graham, S., Brédas, J.-L., Marder, S. R., Kahn, A., Kippelen, B. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science* **2012**, *336*, 327–332.
- (87) Kim, Y.-H., Han, T.-H., Cho, H., Min, S.-Y., Lee, C.-L., Lee, T.-W. Polyethylene Imine as an Ideal Interlayer for Highly Efficient Inverted Polymer Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3808–3814.
- (88) Falco, A., Zaidi, A. M., Lugli, P., Abdellah, A. Spray deposition of Polyethylenimine thin films for the fabrication of fully-sprayed organic photodiodes. *Org. Electron.* **2015**, *23*, 186–192.
- (89) Fabiano, S., Braun, S., Liu, X., Weverberghs, E., Gerbaux, P., Fahlman, M., Berggren, M., Crispin, X. Poly(ethylene imine) impurities induce n-doping reaction in organic (semi)conductors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 6000–6006.
- (90) Alt, M., Schinke, J., Hillebrandt, S., Hänsel, M., Hernandez-Sosa, G., Mechau, N., Glaser, T., Mankel, E., Hamburger, M., Deing, K., Jaegermann, W., Pucci, A., Kowalsky, W., Lemmer, U., Lovrincic, R. Processing follows function: pushing the formation of self-assembled monolayers to high-throughput compatible time scales. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20234–20241.
- (91) Hutchins, D. O., Weidner, T., Baio, J., Polishak, B., Acton, O., Cernetic, N., Ma, H., Jen, A. K.-Y. Effects of self-assembled monolayer structural order, surface homogeneity and surface energy on pentacene morphology and thin film transistor device performance. *J. Mater. Chem. C* **2012**, *1*, 101.

- (92) Kim, D. H., Park, Y. D., Jang, Y., Yang, H., Kim, Y. H., Han, J. I., Moon, D. G., Park, S., Chang, T., Chang, C., Joo, M., Ryu, C. Y., Cho, K. Enhancement of Field-Effect Mobility Due to Surface-Mediated Molecular Ordering in Regioregular Polythiophene Thin Film Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 77–82.
- (93) Tao, Y.-T., Wu, C.-C., Eu, J.-Y., Lin, W.-L., Wu, K.-C., Chen, C.-h. Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold. *Langmuir* **1997**, *13*, 4018–4023.
- (94) Zhao, Y.-L., Wu, G.-J., Li, Y., Gao, L.-X., Han, F.-S. [NiCl₂(dppp)]-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Halides with Dialkyl Phosphite, Diphenylphosphine Oxide, and Diphenylphosphine. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9622–9627.
- (95) Deng, L., Diao, J., Chen, P., Pujari, V., Yao, Y., Cheng, G., Crick, D. C., Prasad, B. V. V., Song, Y. Inhibition of 1-Deoxy- d -Xylulose-5-Phosphate Reductoisomerase by Lipophilic Phosphonates: SAR, QSAR, and Crystallographic Studies. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 4721–4734.
- (96) Karlstedt, N. B., Beletskaya, I. P. Copper-catalyzed cross-coupling of diethyl phosphonate with aryl iodides. *Russ J Org Chem* **2011**, *47*, 1011–1014.
- (97) Berrino, R., Cacchi, S., Fabrizi, G., Goggiamani, A., Stabile, P. Arenediazonium tetrafluoroborates in palladium-catalyzed C–P bond-forming reactions. Synthesis of arylphosphonates, -phosphine oxides, and -phosphines. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4518.
- (98) Kohler, M. C., Sokol, J. G., Stockland, R. A. Development of a room temperature Hirao reaction. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 457–459.
- (99) Villemin, D., Jaffrès, P.-A., Siméon, F. Rapid and Efficient Phosphonation of Aryl Halides Catalysed by Palladium under Microwaves Irradiation. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *130*, 59–63.
- (100) Yuan, C., Feng, H. Studies on Organophosphorus Compounds XL. An One-Pot Procedure for the Mono- O -Alkylation of Phosphonic Acid: A Facile Synthesis of Alkyl Hydrogen p -Substituted Phenylphosphonates. *Synthesis* **1990**, *1990*, 140–141.
- (101) Hirao, T., Masunaga, T., Ohshiro, Y., Agawa, T. A Novel Synthesis of Dialkyl Arenephosphonates. *Synthesis* **1981**, *1981*, 56–57.
- (102) Tavs, P. Reaktion von Arylhalogeniden mit Trialkylphosphiten und Benzolphosphonigsäure-dialkylestern zu aromatischen Phosphonsäureestern

- und Phosphinsäureestern unter Nickelsalzkatalyse. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2428–2436.
- (103) Kyba, E. P., Liu, S. T., Harris, R. L. A facile synthesis of 1,2-bis(phosphino)benzene and related alkylated species. *Organometallics* **1983**, *2*, 1877–1879.
- (104) Fox, M. A., Chandler, D. A. A semiconductive nickel–phosphine coordination polymer**. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 381–385.
- (105) Reiter, S. A., Assmann, B., Nogai, S. D., Mitzel, N. W., Schmidbaur, H. (Benzene-1,3,5-triyl)tris[phosphine] (C₆H₃(PH₂)₃) and (Benzene-1,3,5-triyl)tris[phosphonic Acid] (C₆H₃[P(O)(OH)₂]₃). Absence of Hydrogen Bonding in Solid Primary Phosphines. *HCA* **2002**, *85*, 1140.
- (106) Reiter, S. A., Nogai, S. D., Schmidbaur, H. Multifunctional Phosphorus Compounds: Molecular Structures of 1,2,4,5-Tetra(phosphinyl)-, Tetra(dimethoxyphosphoryl)-, and Tetra(dihydroxyphosphoryl)benzene. *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 2595–2600.
- (107) Bunnett, J. F., Mitchel, E., Galli, C. The effect of ortho substituents in SRNI reactions. Some synthetic applications. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4119–4132.
- (108) Bhattacharya, A. K., Thyagarajan, G. Michaelis-Arbuzov rearrangement. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415–430.
- (109) Kedrowski, S. M. A., Dougherty, D. A. Room-Temperature Alternative to the Arbuzov Reaction: The Reductive Deoxygenation of Acyl Phosponates. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3990–3993.
- (110) Rajeshwaran, G. G., Nandakumar, M., Sureshbabu, R., Mohanakrishnan, A. K. Lewis Acid-Mediated Michaelis–Arbuzov Reaction at Room Temperature: A Facile Preparation of Arylmethyl/Heteroarylmethyl Phosponates. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1270–1273.
- (111) Taylor, S. D., Dinaut, A., Thadani, A. N., Huang, Z. Synthesis of benzylic mono(α,α -difluoromethylphosponates) and benzylic bis(α,α -difluoromethylphosponates) via electrophilic fluorination. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8089–8092.
- (112) Romanenko, V. D., Kukhar, V. P. Fluorinated Phosponates: Synthesis and Biomedical Application. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3868–3935.

- (113) Feng, Z., Chen, F., Zhang, X. Copper Catalyzed Cross-Coupling of Iodobenzoates with Bromozinc-difluorophosphonate. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1938–1941.
- (114) Cockerill, G. S., Easterfield, H. J., Percy, J. M., Pintat, S. Facile syntheses of building blocks for the construction of phosphotyrosine mimetics. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2591–2599.
- (115) Prakash, G., Hu, J., Simon, J., Bellew, D. R., Olah, G. A. Preparation of α,α -difluoroalkanesulfonic acids. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 595–601.
- (116) Jensen, K. A., Nygaard, B., Elisson, G., Nielsen, P. H., Sjöberg, B., Larsen, E. Reductions with Potassium Graphitite. I. Preparation of Nickel(0) Complexes of Trialkyl Phosphites. *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 768–770.
- (117) Gauvry, N., Mortier, J. Dealkylation of Dialkyl Phosphonates with Boron Tribromide. *Synthesis* **2001**, *2001*, 0553–0554.
- (118) Machida, Y., Nomoto, S., Saito, I. A Useful Method for the Dealkylation of Dialkyl Phosphonates. *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 97–102.
- (119) McKenna, C. E., Schmidhuser, J. Functional selectivity in phosphonate ester dealkylation with bromotrimethylsilane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 739.
- (120) Barycki, J., Mastalerz, P., Soroka, M. Simple synthesis of 2-aminoethylphosphonic acid and related compounds. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3147–3150.
- (121) Märcker, C. Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. *Ann. Chem. Pharm.* **1865**, *136*, 75–95.
- (122) Hoffman, W. S., Reid, E. E. Derivatives of Anthraquinone. Reactions of Anthraquinone Sulfonic Acids with Mercaptans. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1831–1838.
- (123) Han, C.-C., Balakumar, R. Mild and efficient methods for the conversion of benzylic bromides to benzylic thiols. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8255–8258.
- (124) Li, Y., Yu, Y., Giulianotti, M., Houghten, R. A. High Throughput Synthesis of Peptide α -Thioesters Through the Use of “Volatilizable” Support. *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 613–616.
- (125) Bandgar, B. P., Pawar, S. B. Solid Supported Reagents and Reactions. Part 21.1 Rapid and Clean Synthesis of Thiols from Halides Using Polymer-supported Hydrosulfide†‡. *J. Chem. Res.* **1998**, 212–213.

- (126) Sohn, C. H., Chung, C. K., Yin, S., Ramachandran, P., Loo, J. A., Beauchamp, J. L. Probing the Mechanism of Electron Capture and Electron Transfer Dissociation Using Tags with Variable Electron Affinity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5444–5459.
- (127) Barbosa, E. G., Bega, Luis A S, Beatriz, A., Sarkar, T., Hamel, E., do Amaral, Marcos S, de Lima, Dênis Pires. A diaryl sulfide, sulfoxide, and sulfone bearing structural similarities to combretastatin A-4. *European journal of medicinal chemistry* **2009**, *44*, 2685–2688.
- (128) Baik, W., Luan, W., Lee, H. J., Yoon, C. H., Koo, S., Kim, B. H. Efficient one-pot transformation of aminoarenes to haloarenes using halodimethylsulfonium halides generated in situ. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 213–219.
- (129) Hum, G., Lee, J., Taylor, S. D. Synthesis of [Difluoro-(3-alkenylphenyl)-methyl]-phosphonic acids on non-crosslinked polystyrene and Their evaluation as inhibitors of PTP1B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 3471–3474.
- (130) Smith, P. A. S., Yu, T.-Y. Preparation and properties of some substituted Julolidines. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1281–1290.
- (131) Hallas, G., Hepworth, J. D., Jones, P., Ibbitson, D. A., Jones, A. M. A dipole moment study of the ortho-effect in di- and tri-substituted NN-dimethylanilines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 559.
- (132) Hallas, G., Saadatjou, N., Hepworth, J. D., Ibbitson, D. A., Jones, A. M., Keane, T. P., Turton, A. R. Dipole moments of derivatives of 4-phenylazo-NN-diethylaniline and of 9-phenylazojulolidine (9-phenylazo-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[*ij*]quinolizine). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 1292.
- (133) Balz, G., Schiemann, G. Über aromatische Fluorverbindungen, I.: Ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1927**, *60*, 1186–1190.
- (134) Sawaguchi, M., Fukuhara, T., Yoneda, N. Preparation of aromatic fluorides: facile photo-induced fluorinative decomposition of arenediazonium salts and their related compounds using pyridine–nHF. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *97*, 127–133.
- (135) Chambers, R. D., Fox, M. A., Sandford, G., Trmcic, J., Goeta, A. Elemental fluorine. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 29–33.
- (136) Jones, K., Klussmann, M. Oxidative Coupling of Tertiary Amines: Scope, Mechanism and Challenges. *Synlett* **2012**, *2012*, 159–162.

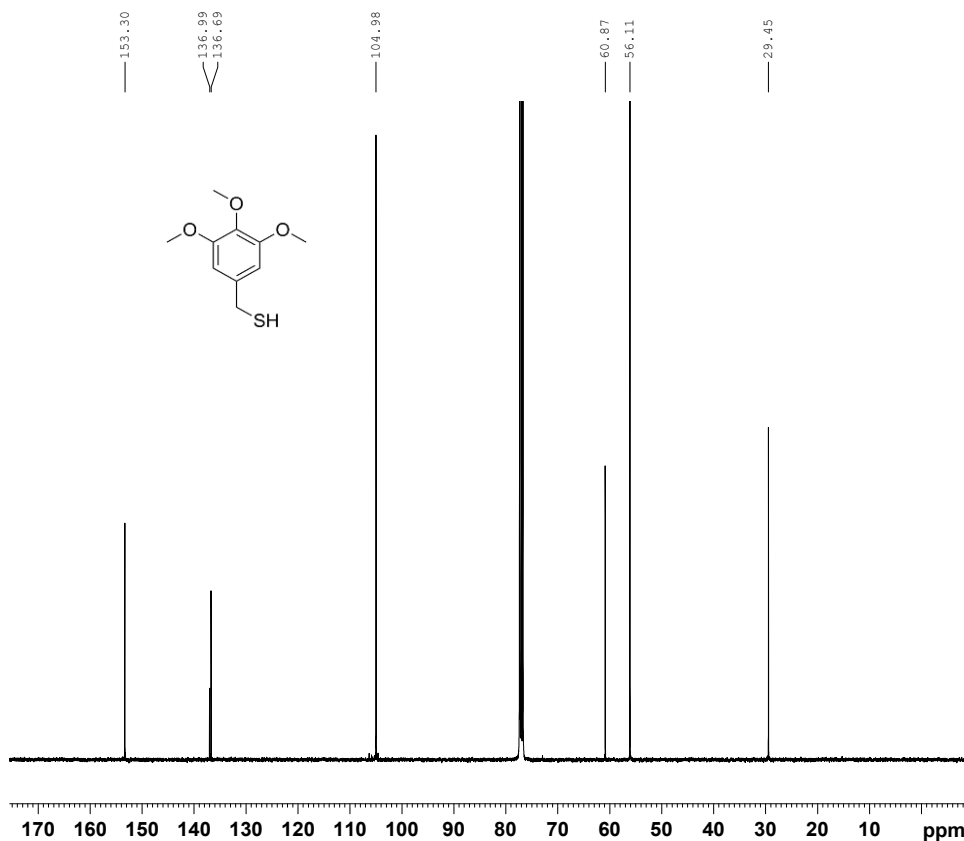
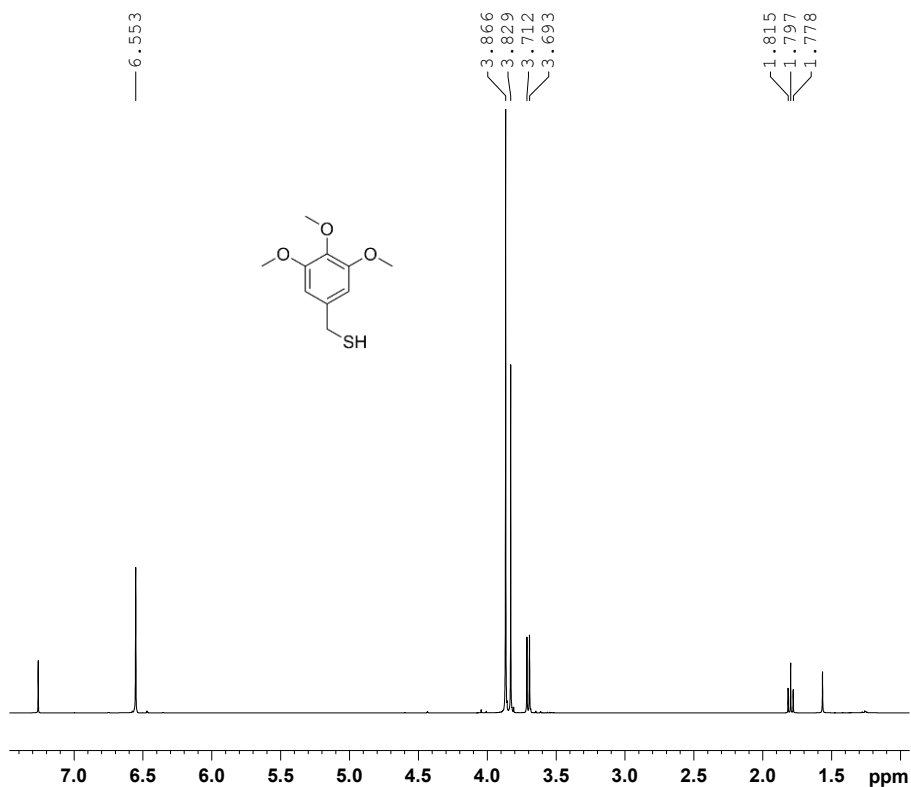
- (137) Wagner, A., Han, W., Mayer, P., Ofial, A. R. Iron-Catalyzed Generation of α -Amino Nitriles from Tertiary Amines. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3058–3070.
- (138) Rueping, M., Zhu, S., Koenigs, R. M. Visible-light photoredox catalyzed oxidative Strecker reaction. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12709–12711.
- (139) Markgraf, J. H., Stickney, C. A. A new synthesis of N-phenyl lactams. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 109–110.
- (140) Lucas, S., Negri, M., Heim, R., Zimmer, C., Hartmann, R. W. Fine-Tuning the Selectivity of Aldosterone Synthase Inhibitors: Structure–Activity and Structure–Selectivity Insights from Studies of Heteroaryl Substituted 1,2,5,6-Tetrahydropyrrolo[3,2,1-ij]quinolin-4-one Derivatives. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2307–2319.
- (141) Varga, T. R., Nemes, P., Mucsi, Z., Scheiber, P. A concise synthetic pathway towards 5-substituted indolizidines. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1159–1161.
- (142) Yamaguchi, M., Hirao, I. A direct synthesis of [(tert-butoxycarbonyl)methylidene]azacycloalkanes. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1975–1977.
- (143) Barney, R. J., Richardson, R. M., Wiemer, D. F. Direct Conversion of Benzylic and Allylic Alcohols to Phosphonates. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2875–2879.
- (144) Groß W., Nemitz R., Giesa H., Kroos A. *Offenlegungsschrift DE 102009001576A1 I*, 2010.
- (145) Lin, S.-W., Sun, Q., Ge, Z.-M., Wang, X., Ye, J., Li, R.-T. Synthesis and structure–analgesic activity relationships of a novel series of monospirocycloperazinium salts (MSPZ). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 940–943.
- (146) Wen-Zheng, G., Li-Qing, H., Wei-Yuan, H. The nucleophilic reaction of polyfluoroaromatic compounds: II. The nucleophilic cyclization of chloropentafluorobenzene. *Acta Chimica Sinica* **1988**, *6*, 238–243.
- (147) Yi, J., Fu, Y., Xiao, B., Cui, W.-C., Guo, Q.-X. Palladium catalyzed synthesis of aryl thiols: sodium thiosulfate as a cheap and nontoxic mercapto surrogate. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 205–208.
- (148) Testaferri, L., Tingoli, M., Tiecco, M. A convenient synthesis of aromatic thiols from unactivated aryl halides. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3099–3100.

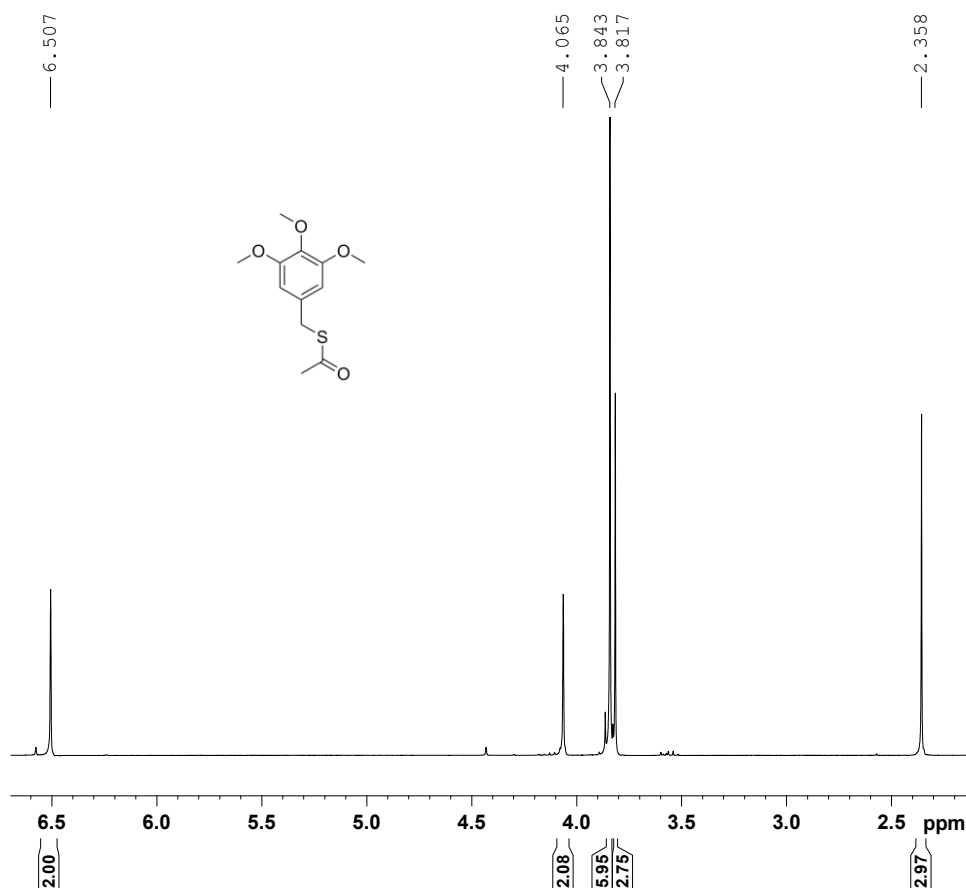
- (149) Shaw, J. E. Preparation of thiophenols from unactivated aryl chlorides and sodium alkanethiolates in N-methyl-2-pyrrolidone. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3728–3729.
- (150) Cabiddu, S., Melis, S., Piras, P. P., Sotgiu, F. Selective Dealkylation of Alkyl Aryl Sulfides. *Synthesis* **1982**, *1982*, 583–584.
- (151) Crabb, T. A., Soilleux, S. L. Microbiological Transformations. Part 9. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5407–5413.
- (152) Smith, P. A. S., Yu, T.-Y. Some Syntheses of Compounds Related to Julolidine 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1096–1098.
- (153) Hillebrandt S. Dissertation: Heidelberg, in progress.
- (154) Rohnacher V. *Charakterisierung selbstorganisierender Monolagen auf Gold und Indiumzinnoxid durch Photoelektronenspektroskopie*. Bachelorarbeit: Heidelberg, 2014.
- (155) Alt M. Dissertation: Karlsruhe, in progress.
- (156) Angelova I. *Modelling self-assembled monolayers for organic electronics*. Dissertation: Jena, 2015.
- (157) Ramos D.-B. *Engineering Interfacial Properties Of Inverted Polymer Solar Cells Through Surface Functionalization*. Bachelorarbeit: Heidelberg, 2014.
- (158) Chockalingam, M., Darwish, N., Le Saux, G., Gooding, J. J. Importance of the indium tin oxide substrate on the quality of self-assembled monolayers formed from organophosphonic acids. *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, *27*, 2545–2552.
- (159) Yan, H., Chen, Z., Zheng, Y., Newman, C., Quinn, J. R., Dötz, F., Kastler, M., Facchetti, A. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **2009**, *457*, 679–686.
- (160) Mori, D., Benten, H., Okada, I., Ohkita, H., Ito, S. Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2939.
- (161) Sachtler, W., Dorgelo, G., Holscher, A. A. The work function of gold. *Surf. Sci.* **1966**, *5*, 221–229.
- (162) Cornil, D., van Regemorter, T., Beljonne, D., Cornil, J. Work function shifts of a zinc oxide surface upon deposition of self-assembled monolayers: a theoretical insight. *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2014**, *16*, 20887–20899.

- (163) Bergmann L., Schaefer C. *Lehrbuch der Experimentalphysik: 6: Festkörper*; Walter de Gruyter & Co. KG: Berlin, 2005.
- (164) Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- (165) Sheldrick G. M. *program SADABS 2012/1 for absorption correction*; Bruker Analytical X-ray Division: Madison, Wisconsin, 2012.
- (166) Sheldrick G. M. *program SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) for structure refinement*, 2008.
- (167) Murias, M., Handler, N., Erker, T., Pleban, K., Ecker, G., Saiko, P., Szekeres, T., Jäger, W. Resveratrol analogues as selective cyclooxygenase-2 inhibitors: synthesis and structure-activity relationship. *Bioorganic & medicinal chemistry* **2004**, *12*, 5571–5578.
- (168) Mizar, P., Hormi, M., Rajbangshi, M., Myrboh, B. Synthesis of 2,3-dihydro-6H-1-oxa-3a-aza-phenalene and its benzo/hetero-fused analog. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, *48*, 1187–1191.
- (169) Wiley Subscription Services, 2015.
<https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>. Accessed 31 July 2015.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen





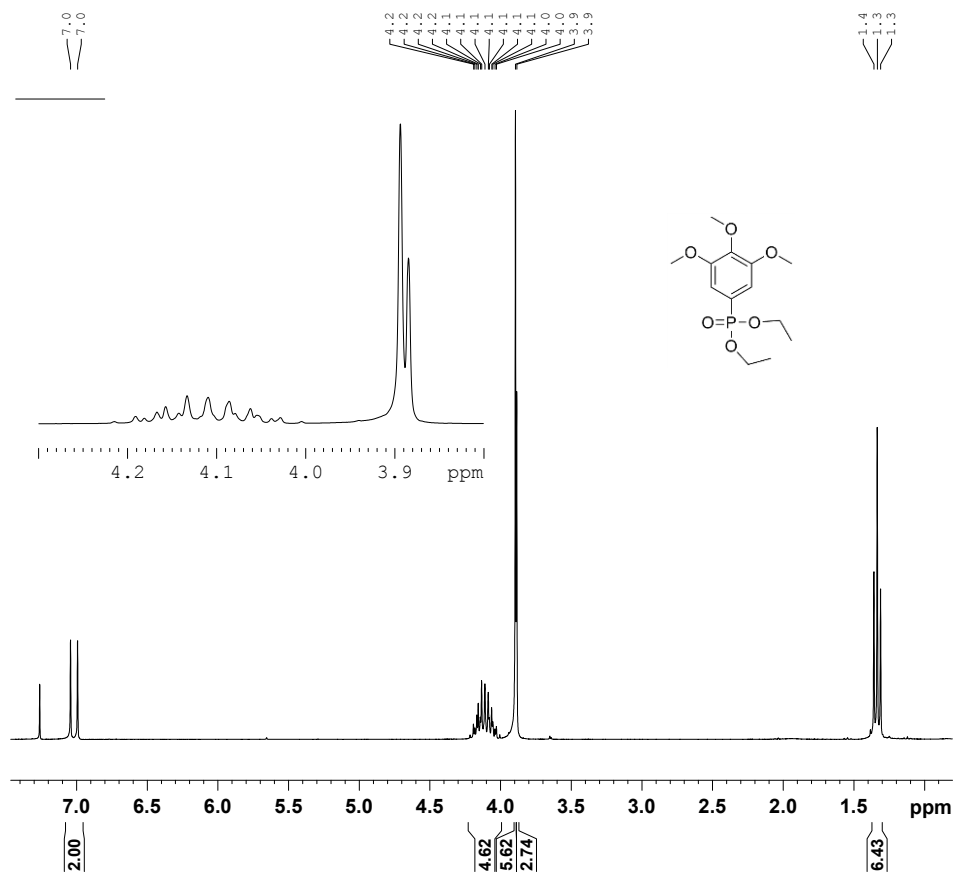
```

Current Data Parameters
NAME      a130712mhmj.114
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130712
Time_    17.37
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  CDC13
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       575
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       300.7 K
D1       0.10000000 sec
TD0      2

===== CHANNEL f1 =====
SF01    300.5115025 MHz
NUC1     1H
P1       9.80 usec
PLW1    16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       300.5100103 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```



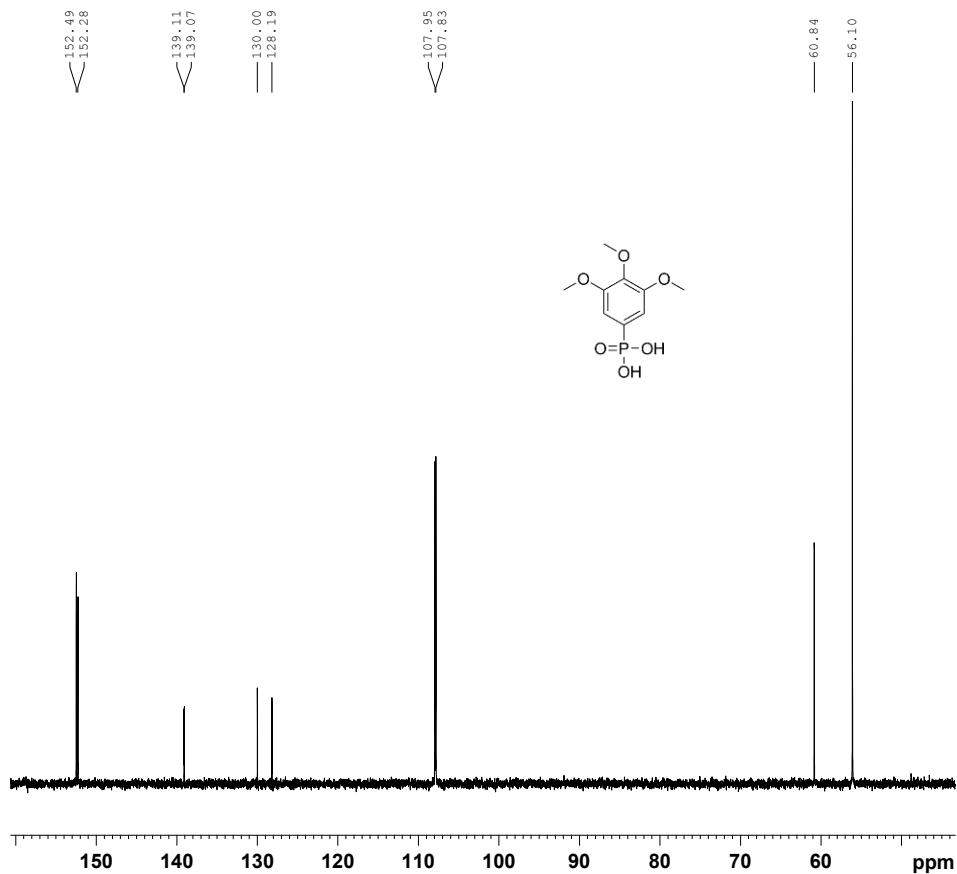
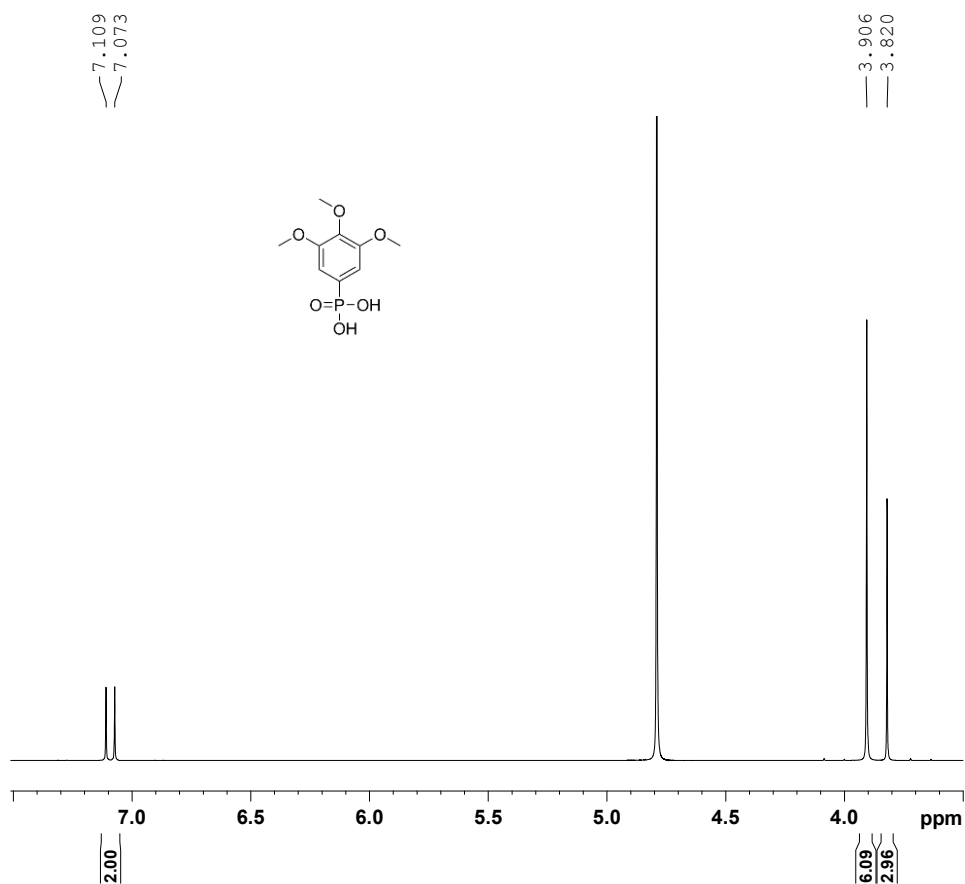
```

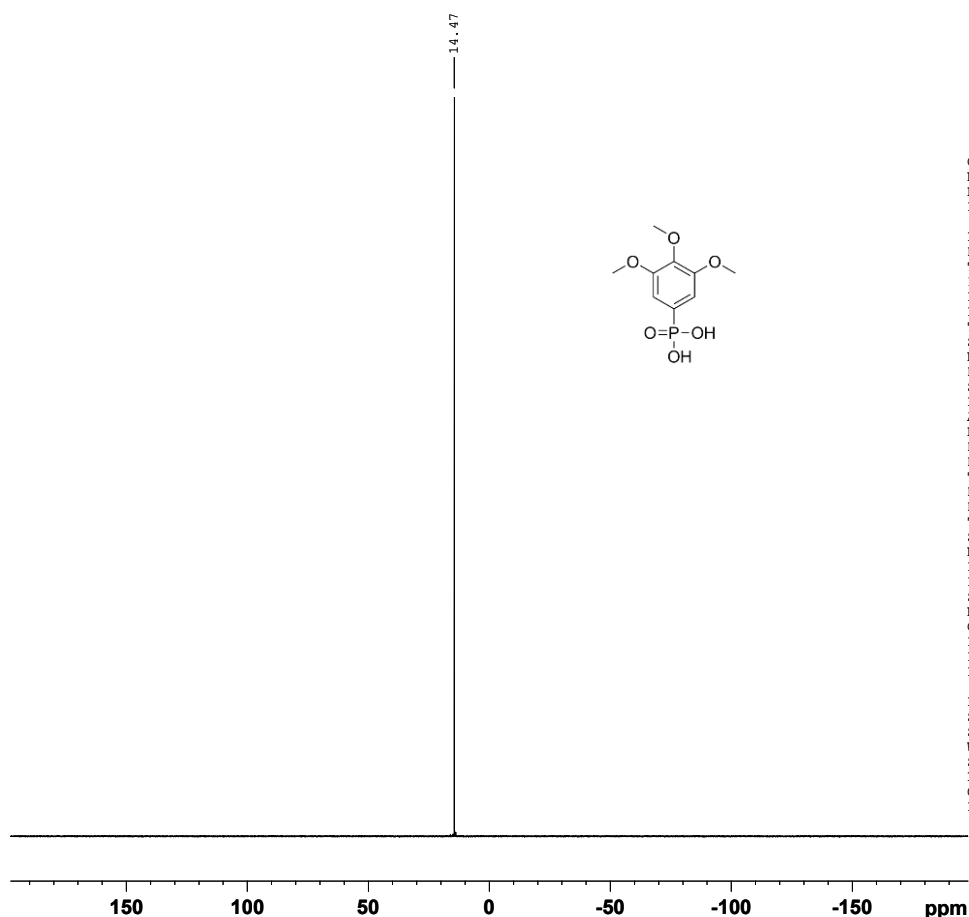
Current Data Parameters
NAME      a121210mhmj.084
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20121210
Time_    10.20
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  CDC13
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       575
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       300.0 K
D1       0.10000000 sec
TD0      2

===== CHANNEL f1 =====
SF01    300.5115025 MHz
NUC1     1H
P1       9.80 usec
PLW1    16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       300.5100104 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```



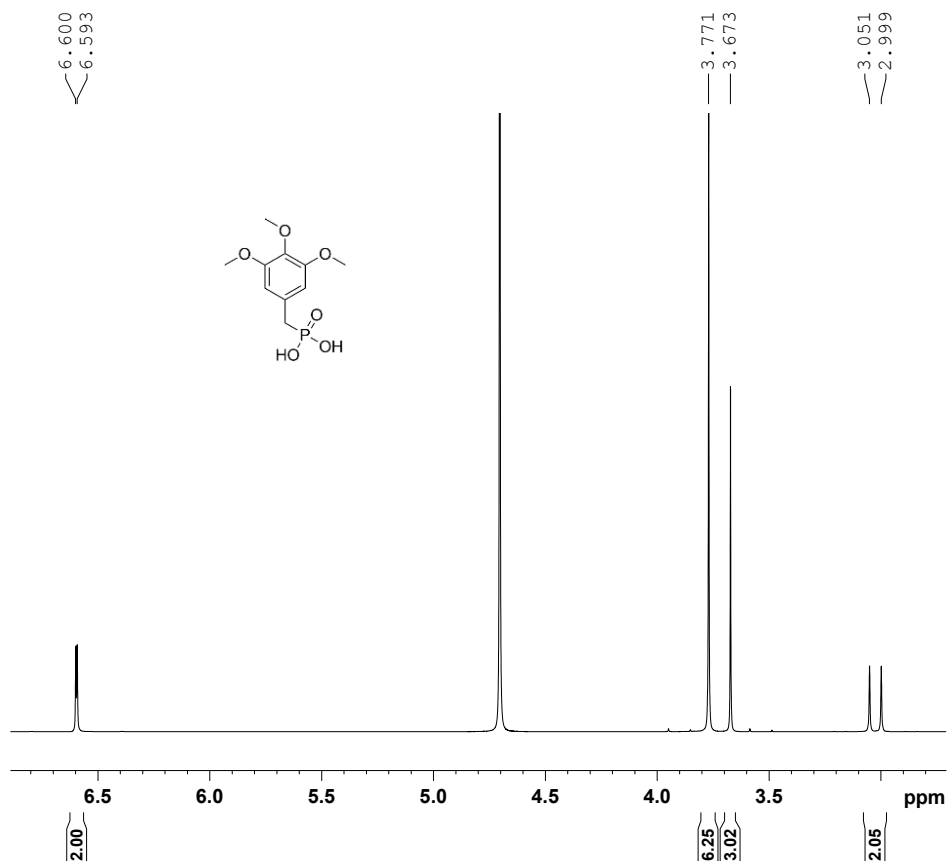


```

Current Data Parameters
NAME      c150717mhmj.TMP-PA
EXPNO    6
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150719
Time     21.50 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z130030_0004 (
PULPROG  zgig30
TD       65536
SOLVENT  D2O
NS       800
DS       4
SWH      64102.563 Hz
FIDRES   0.978127 Hz
AQ       0.5111808 sec
RG       2050
DW       7.800 usec
DE       18.00 usec
TE       295.0 K
D1       1.5000000 sec
D11      0.0300000 sec
TD0      100
SFO1     162.0565540 MHz
NUC1     31P
P1       11.60 usec
PLW1     35.0000000 W
SFO2     400.3316013 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz64
PCPD2    90.00 usec
PLW2     10.0000000 W
PLW12    0.16327000 W

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       162.0565540 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
    
```

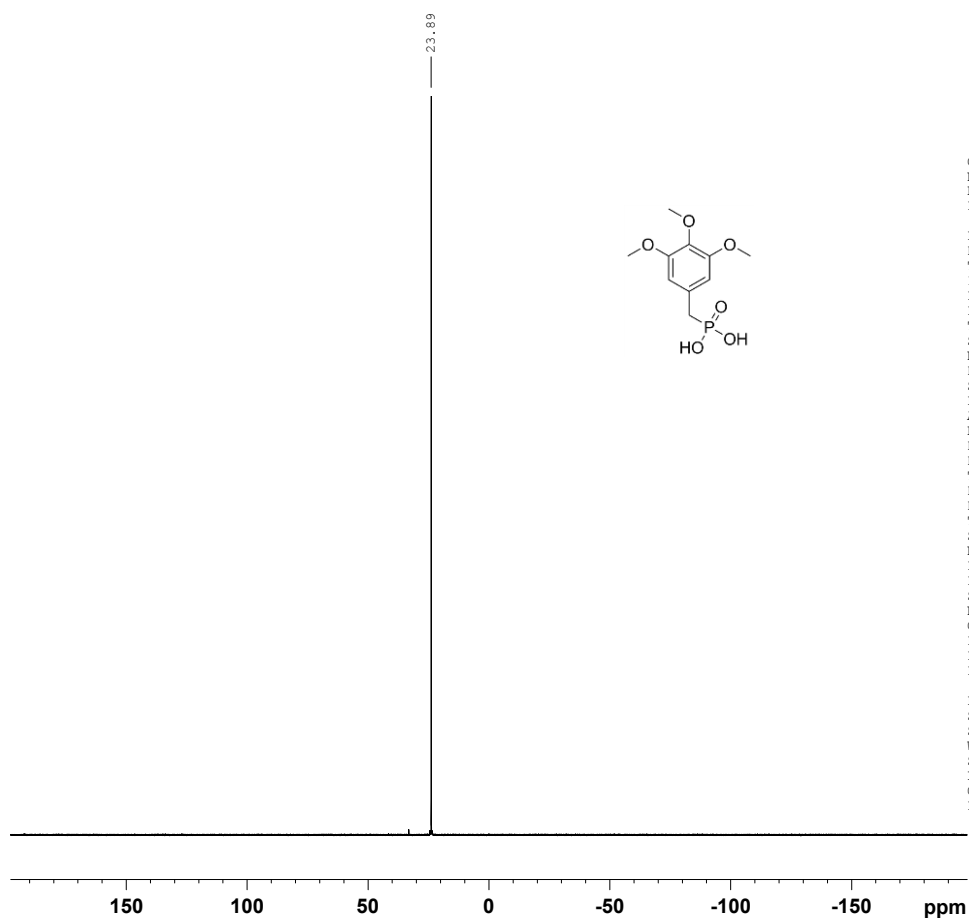
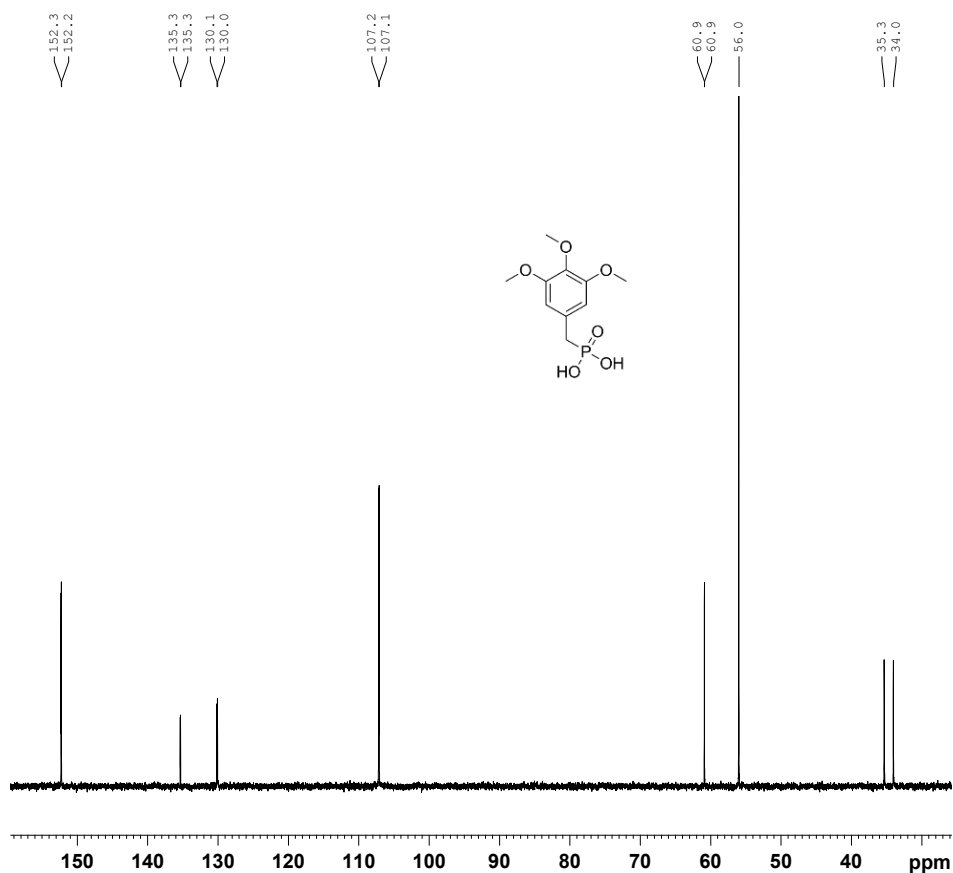


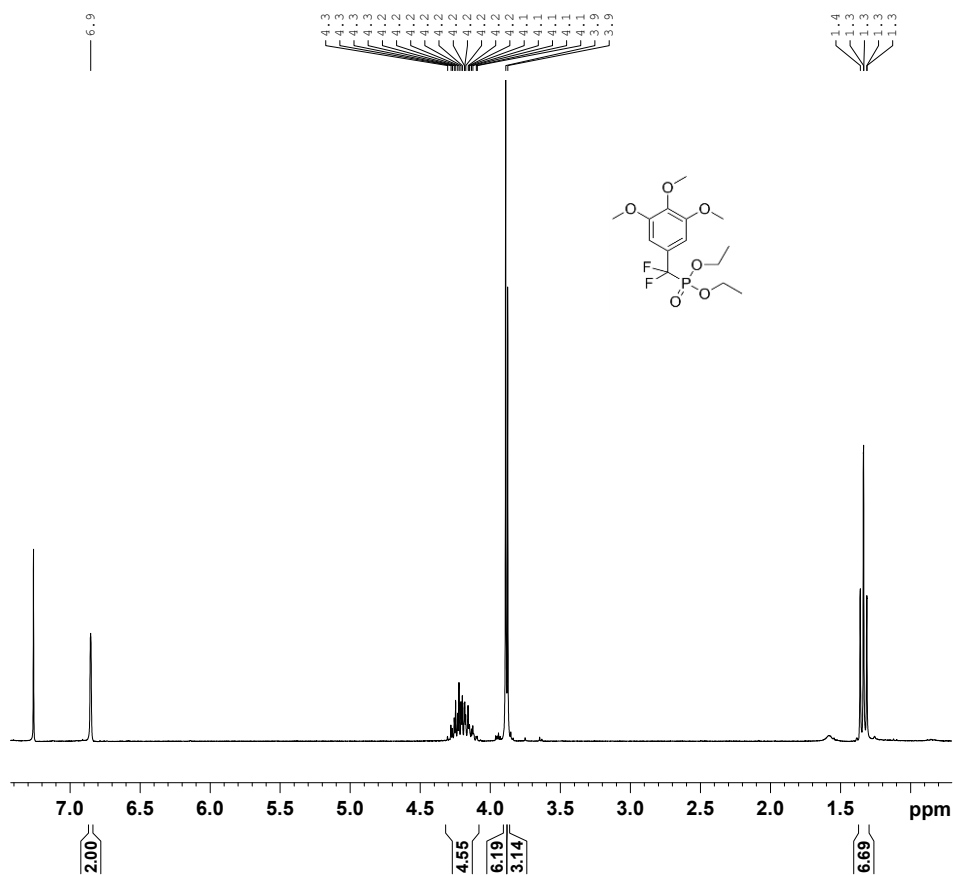
```

Current Data Parameters
NAME      c150716mhmj.TMB-PA
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150716
Time     22.10 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z130030_0004 (
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  D2O
NS       128
DS       2
SWH      12019.230 Hz
FIDRES   0.183399 Hz
AQ       2.7262976 sec
RG       181
DW       41.600 usec
DE       10.00 usec
TE       295.0 K
D1       0.5000000 sec
TD0      16
SFO1     400.3320009 MHz
NUC1     1H
P1       11.50 usec
PLW1     10.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       400.3300000 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```





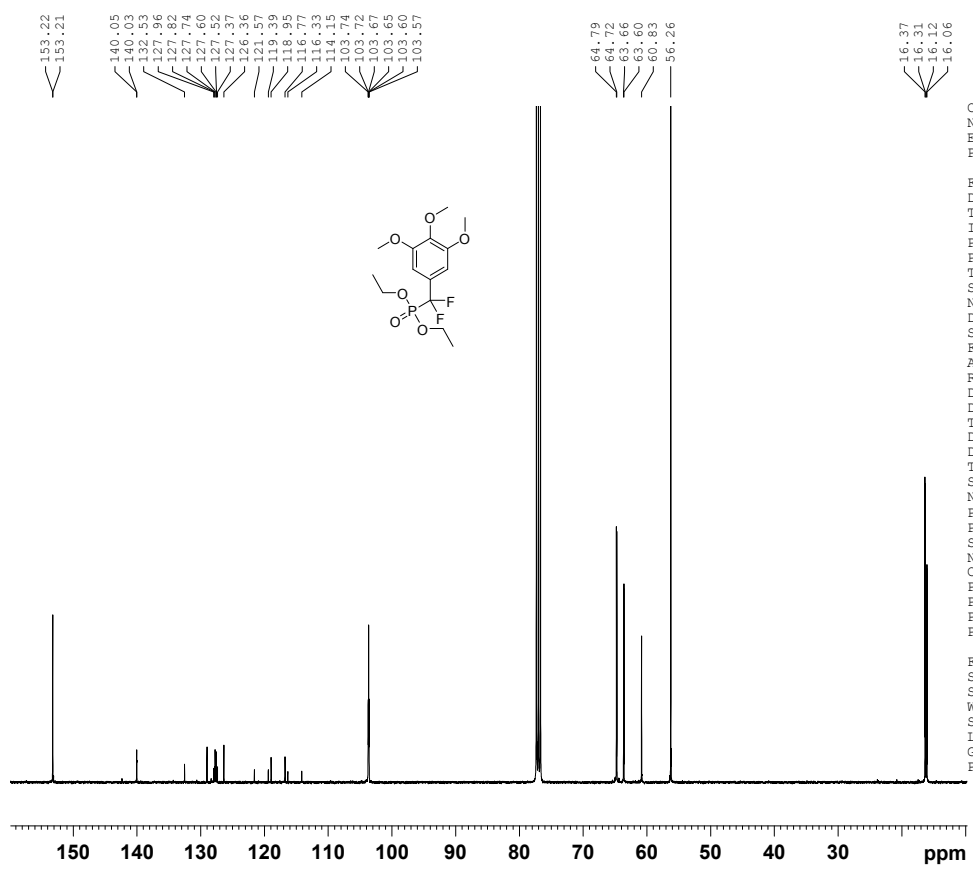
```

Current Data Parameters
NAME      a130724mhmj.113-P
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130724
Time     14.05
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       812
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       300.8 K
D1       0.10000000 sec
TD0      2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     300.5115025 MHz
NUC1     1H
P1       9.80 usec
PLW1     16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       300.5100104 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

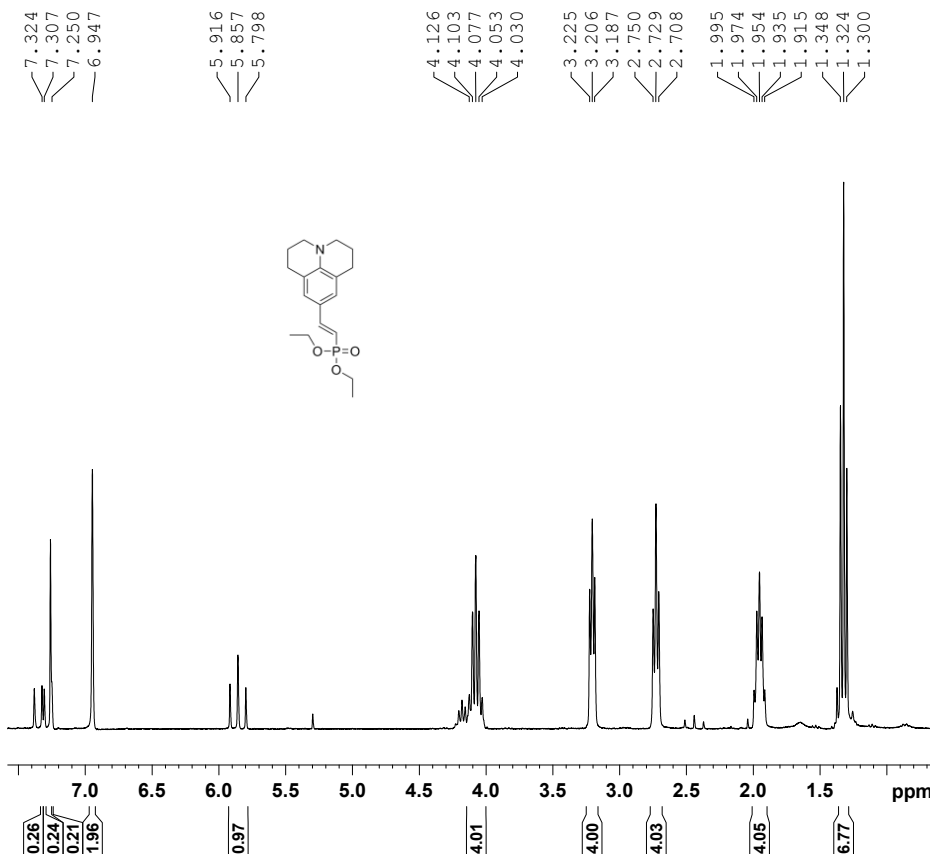


```

Current Data Parameters
NAME      c150803mhmj.TMPCF2
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150804
Time     6.19 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z130030_0004 (
PULPROG  zgpg30
TD       98132
SOLVENT  CDCl3
NS       2800
DS       2
SWH      30864.197 Hz
FIDRES   0.314517 Hz
AQ       1.5897384 sec
RG       2050
DW       16.200 usec
DE       18.00 usec
TE       298.0 K
D1       1.50000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      350
SFO1     100.6741319 MHz
NUC1     13C
P1       10.00 usec
PLW1     45.00000000 W
SFO2     400.3316013 MHz
NUC2     1H
CPDPRG[2] waltz65
PCPD2    90.00 usec
PLW2     10.00000000 W
PLW12    0.16327000 W
PLW13    0.08212400 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       100.6630590 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
    
```



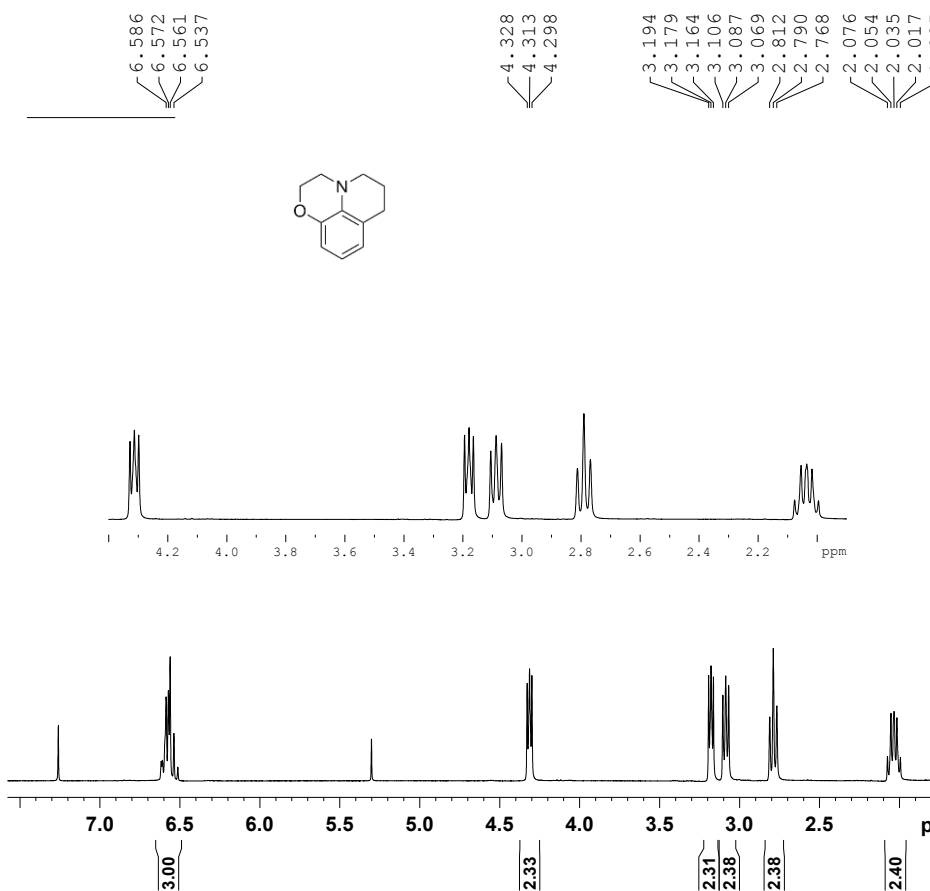
```

Current Data Parameters
NAME      a130625mhmj.112
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130625
Time     21.44
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       724
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       300.0 K
D1       0.10000000 sec
TDO      2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     300.5115025 MHz
NUC1     1H
P1       9.80 usec
PLW1     16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       300.5100103 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```



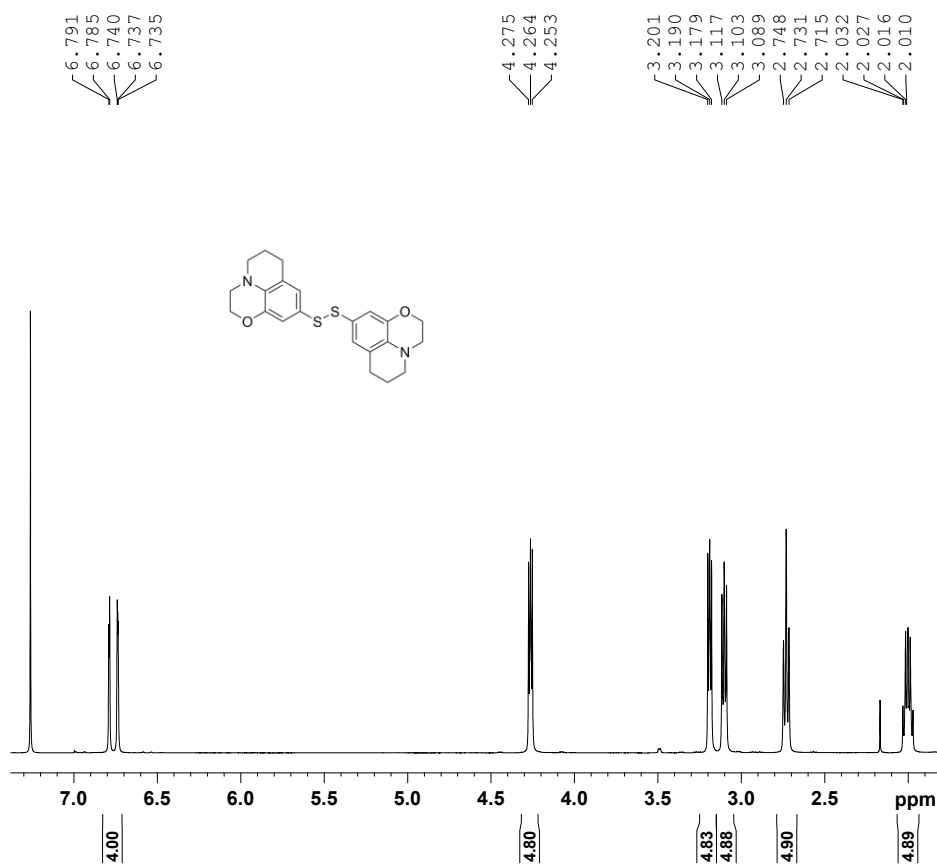
```

Current Data Parameters
NAME      a140408mhmjvml6.3
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20140408
Time     16.55
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       512
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       299.0 K
D1       0.10000000 sec
TDO      2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     300.5115025 MHz
NUC1     1H
P1       9.80 usec
PLW1     16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       300.5100105 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

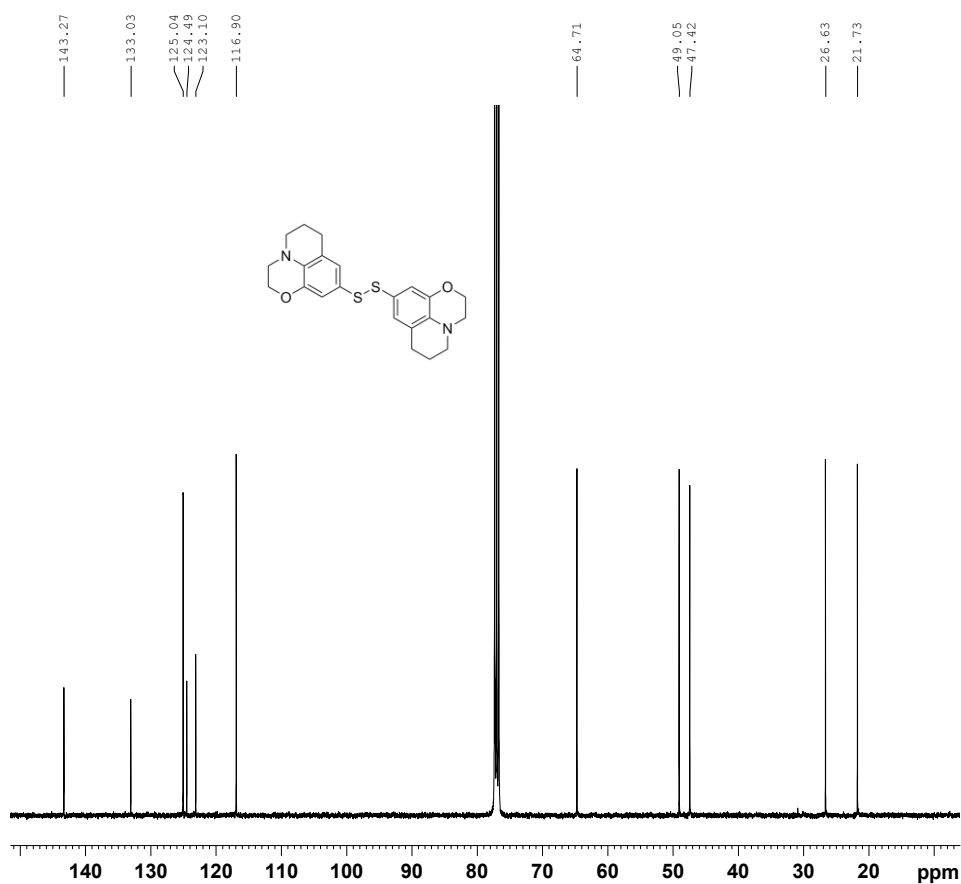
```

Current Data Parameters
NAME      c141209mhmj.164
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20141209
Time     11.01
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm CPPBBO BB
PULPROG zg30
TD       65536
SOLVENT  CDC13
NS       128
DS       2
SWH      12019.230 Hz
FIDRES   0.183399 Hz
AQ       2.7262976 sec
RG       456
DW       41.600 usec
DE       12.00 usec
TE       298.0 K
D1       0.50000000 sec
TDO      16

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     400.3320009 MHz
NUC1     1H
P1       11.50 usec
PLW1     10.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       400.3300096 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```



```

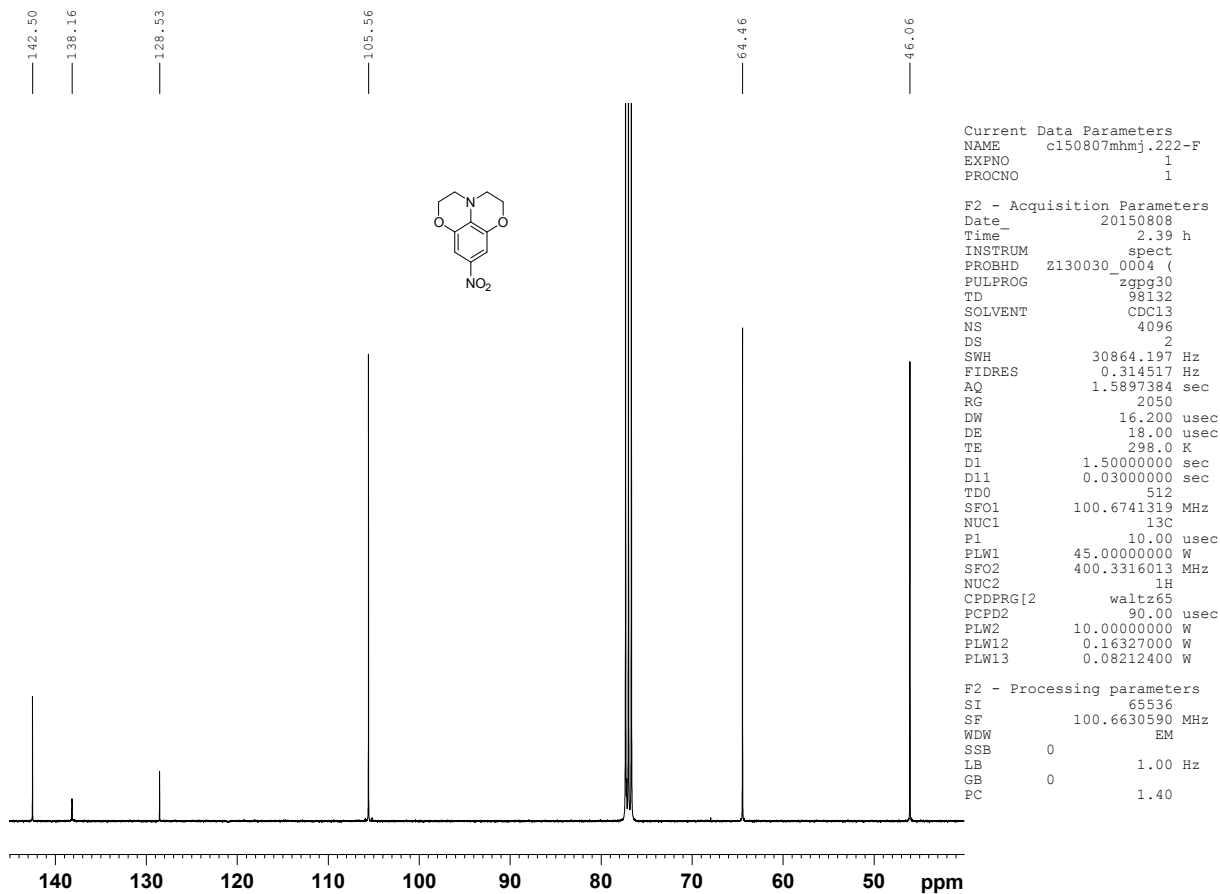
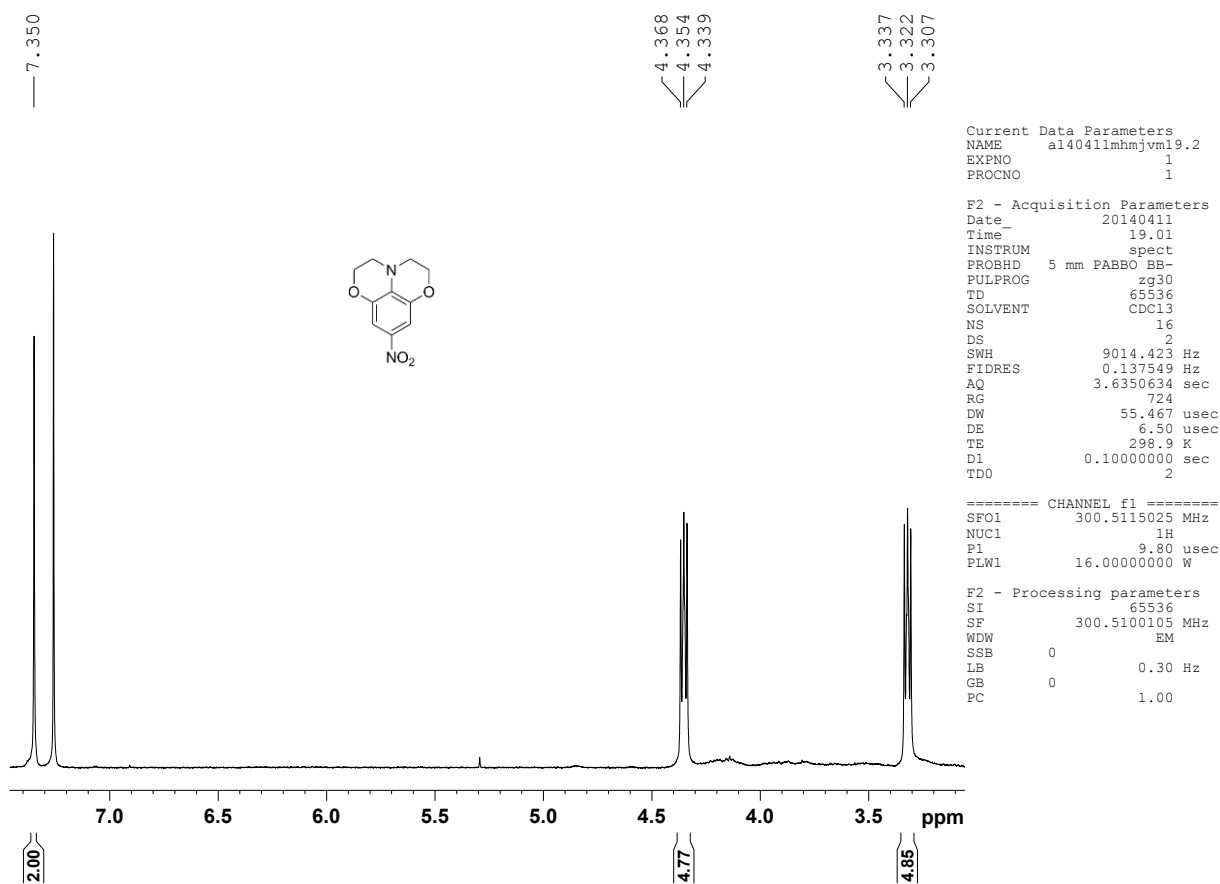
Current Data Parameters
NAME      c141209mhmj.164
EXPNO    1
PROCNO   1

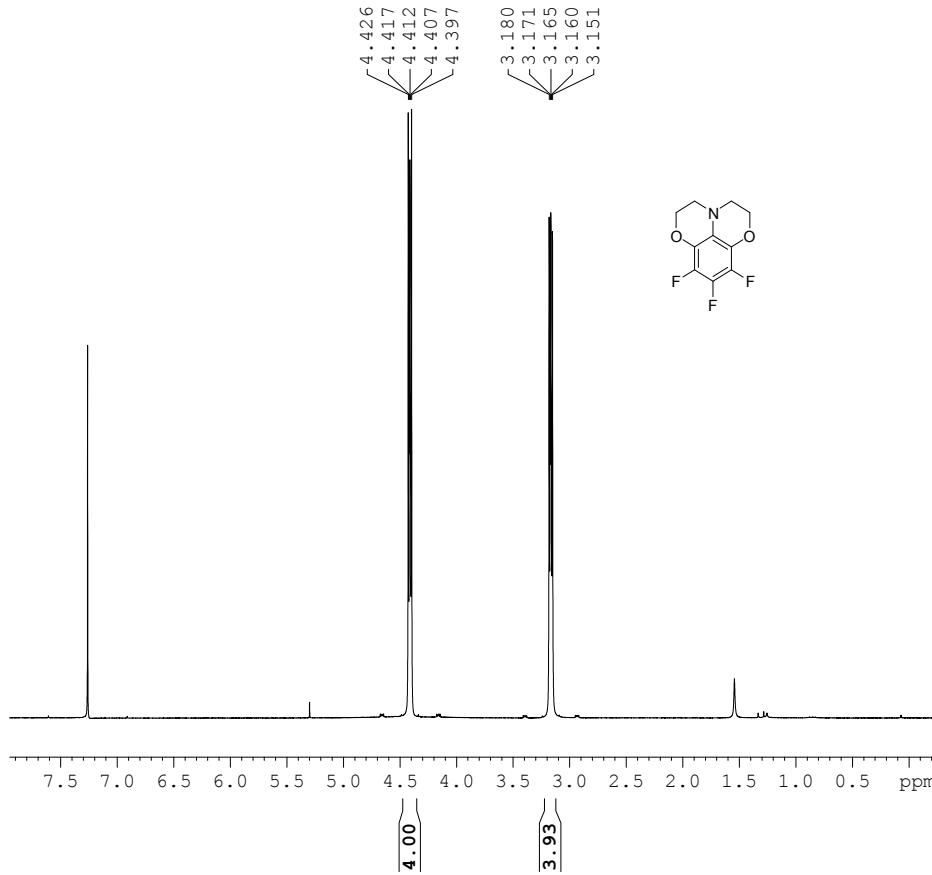
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20141209
Time     7.23
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm CPPBBO BB
PULPROG zgpg30
TD       98132
SOLVENT  CDC13
NS       4096
DS       2
SWH      30864.197 Hz
FIDRES   0.314517 Hz
AQ       1.5897384 sec
RG       2050
DW       16.200 usec
DE       20.00 usec
TE       298.0 K
D1       1.50000000 sec
D11      0.03000000 sec
TDO      512

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     100.6741319 MHz
NUC1     13C
P1       10.00 usec
PLW1     45.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2     400.3316013 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2 waltz65
PCPD2   90.00 usec
PLW2     10.00000000 W
PLW12    0.16327000 W
PLW13    0.13225000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       100.6630590 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
    
```





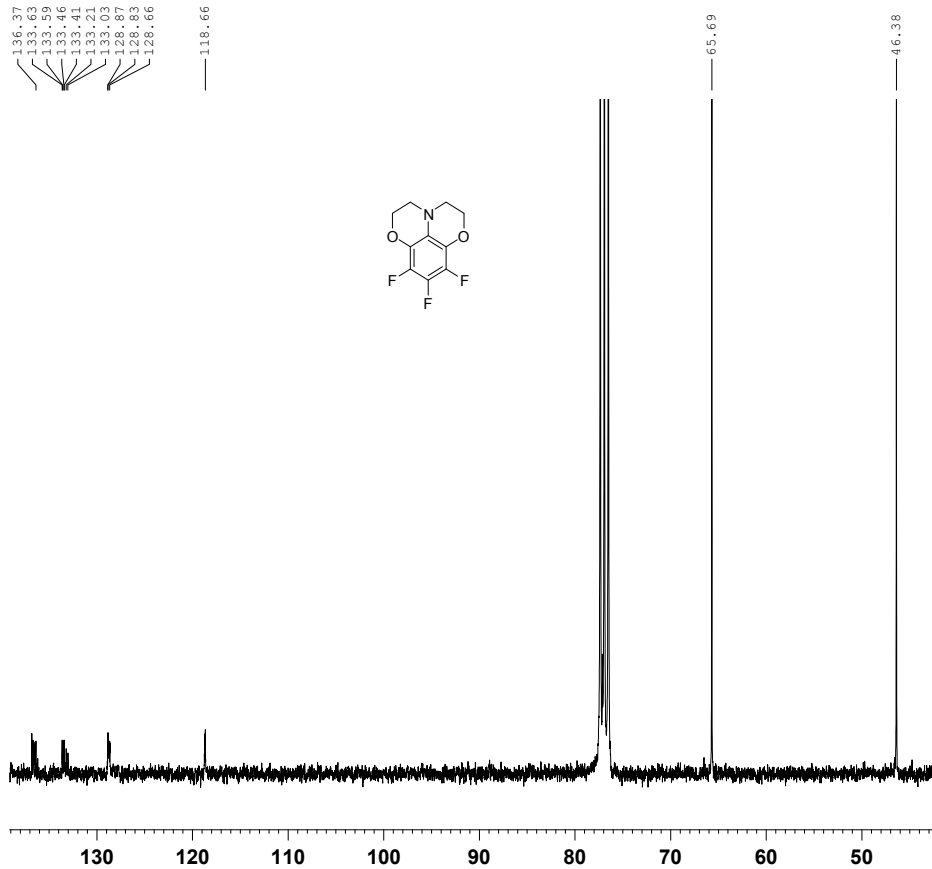
```

Current Data Parameters
NAME      f150803mhmj.219
EXPNO     2
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20150804
Time      5.35
INSTRUM   FOURIER300
PROBHD    5 mm DUL 13C-1
PULPROG   zg30
TD         49152
SOLVENT   CDC13
NS         128
DS         2
SWH        6103.516 Hz
FIDRES     0.124176 Hz
AQ         4.0265317 sec
RG         124.766
DW         81.920 usec
DE         6.50 usec
TE         298.2 K
D1         0.10000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      300.1815009 MHz
NUC1       1H
P1         11.00 usec
PLW1       10.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         300.1799794 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```



```

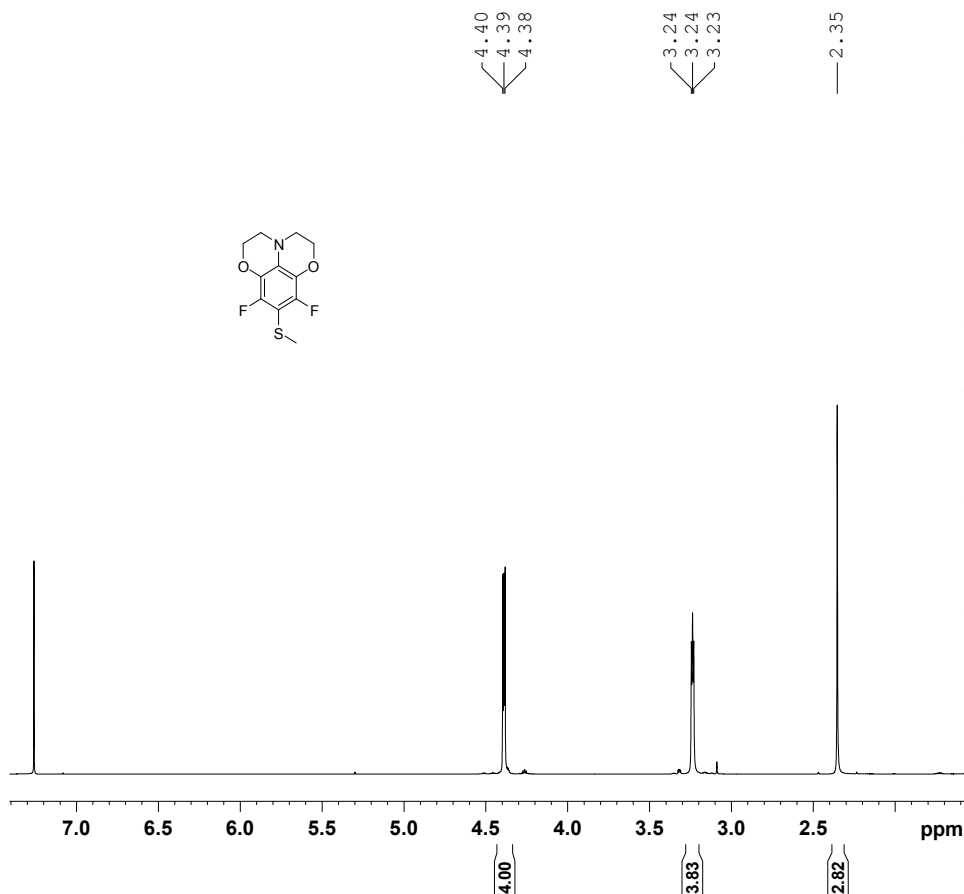
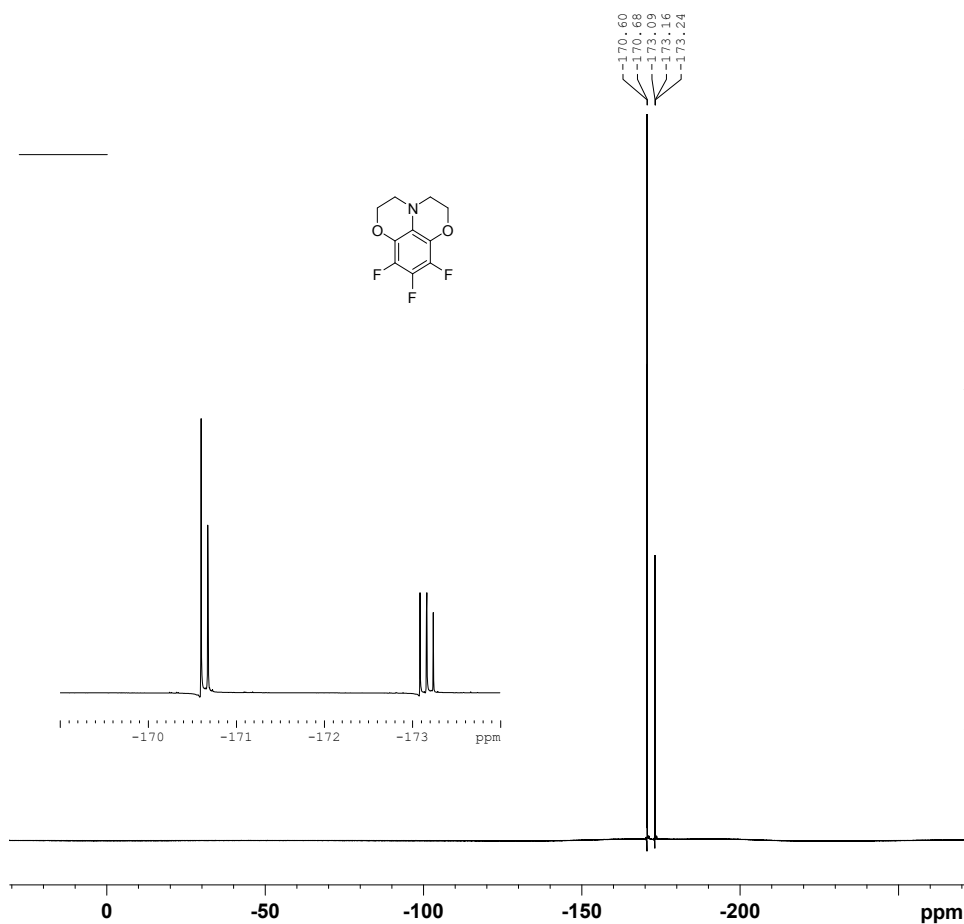
Current Data Parameters
NAME      f150803mhmj.219
EXPNO     1
PROCNO    1

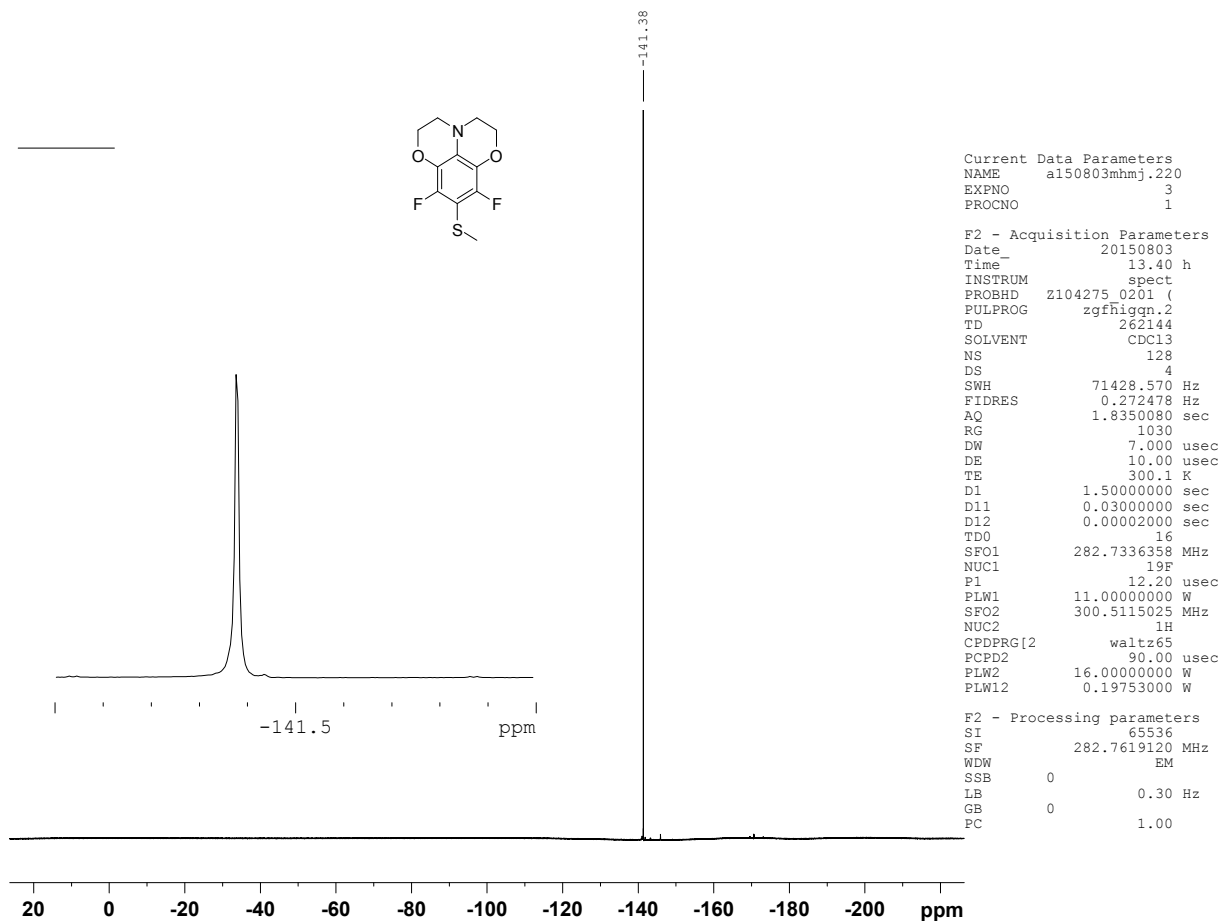
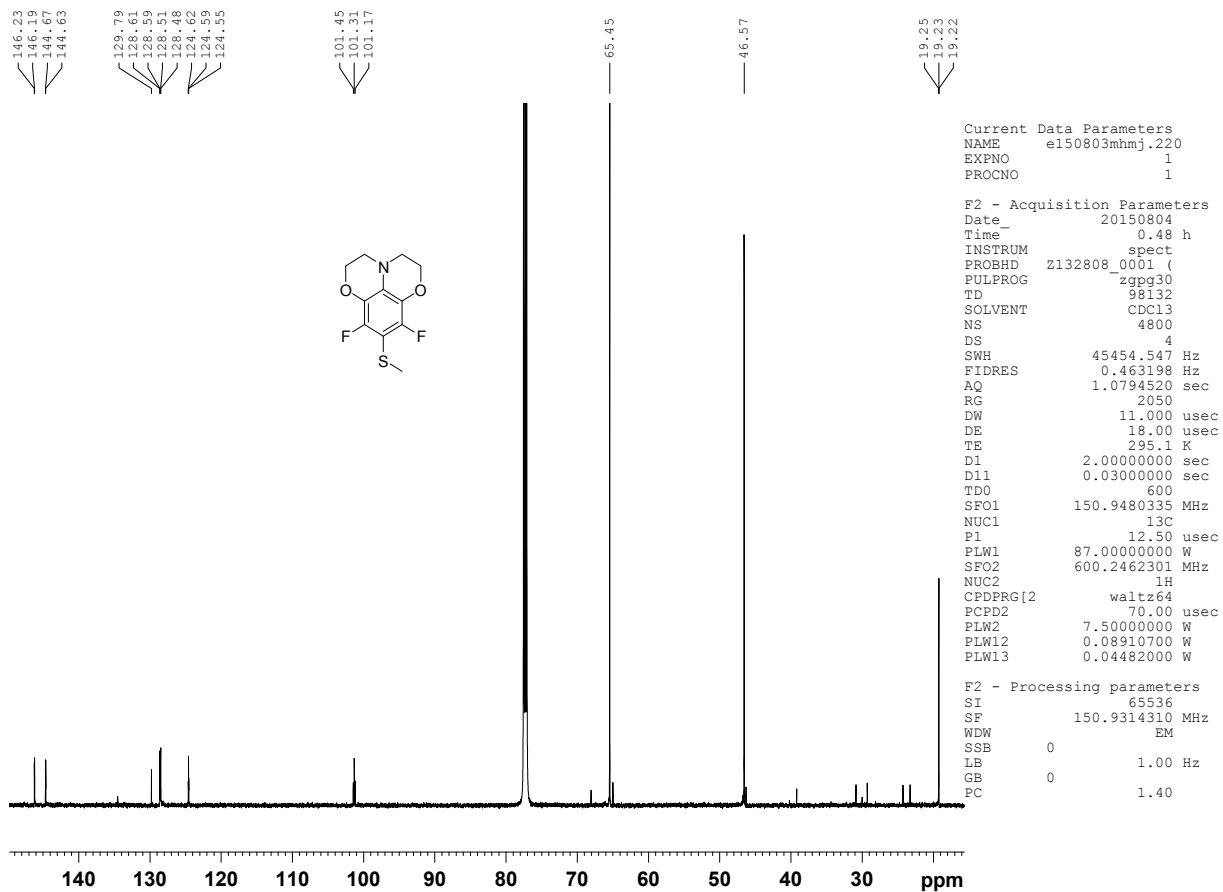
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20150803
Time      19.57
INSTRUM   FOURIER300
PROBHD    5 mm DUL 13C-1
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDC13
NS         10240
DS         2
SWH        24414.063 Hz
FIDRES     0.372529 Hz
AQ         1.3421773 sec
RG         501.187
DW         20.480 usec
DE         6.50 usec
TE         298.0 K
D1         2.00000000 sec
D11        0.03000000 sec
D31        0.00001140 sec
D40        0.00208500 sec
L4         36
L5         52
P32        100.00 usec
TD0        1

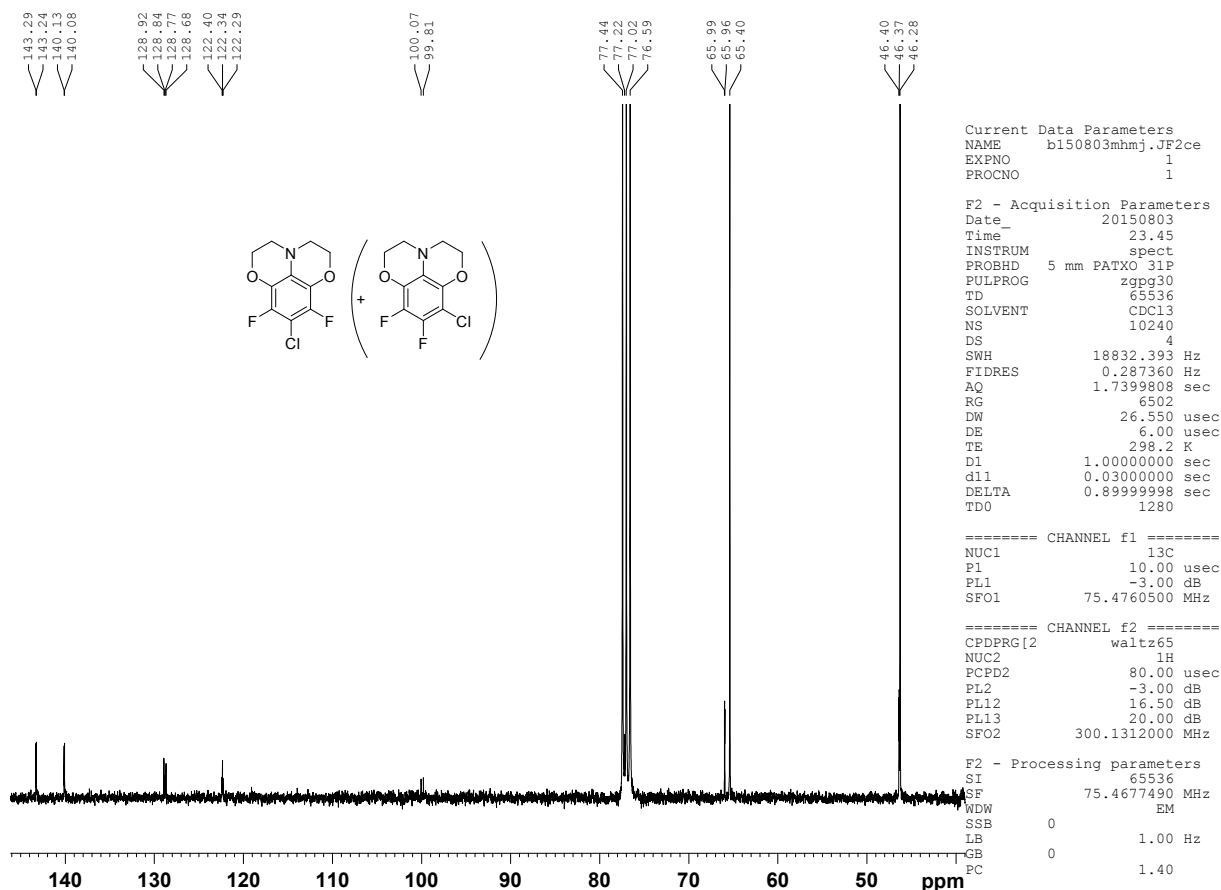
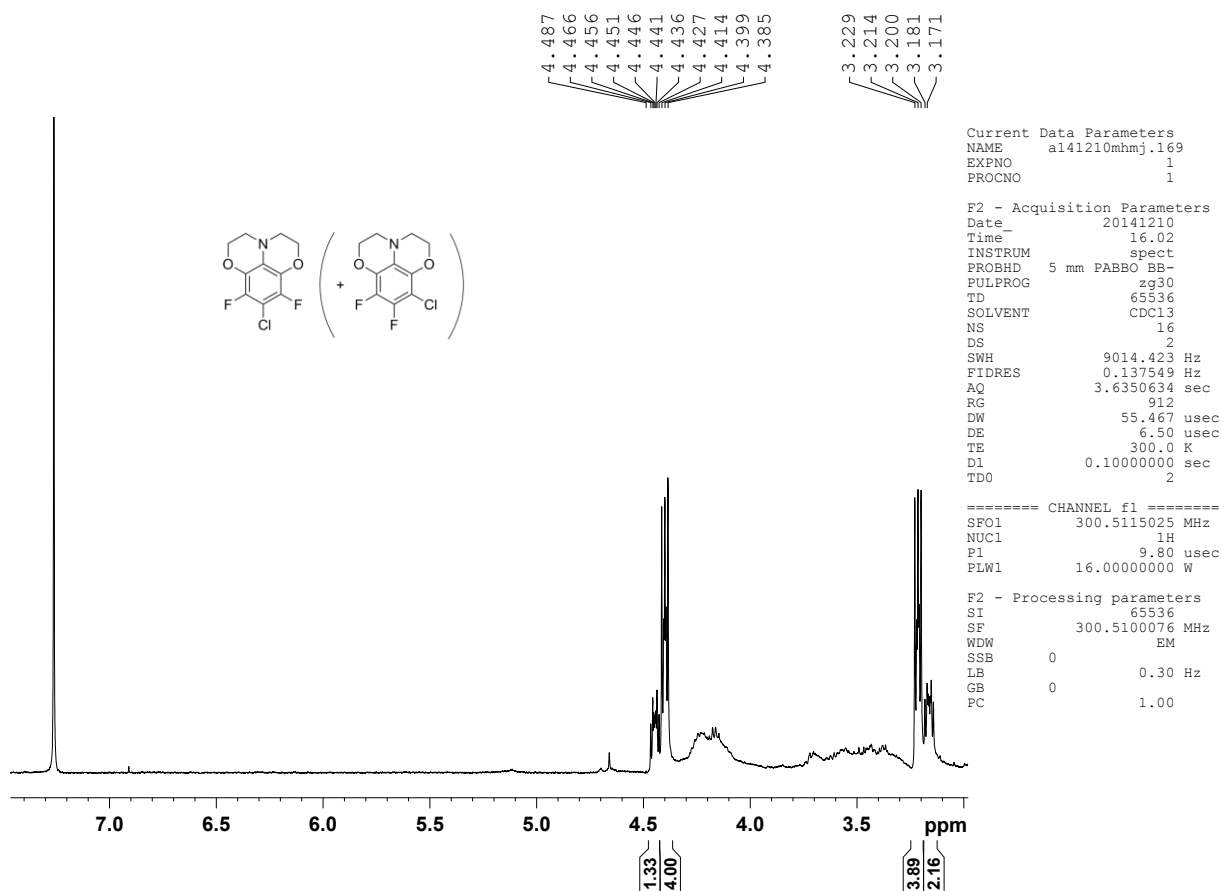
===== CHANNEL f1 =====
SFO1      75.4886239 MHz
NUC1       13C
P1         11.40 usec
PLW1       30.00000000 W

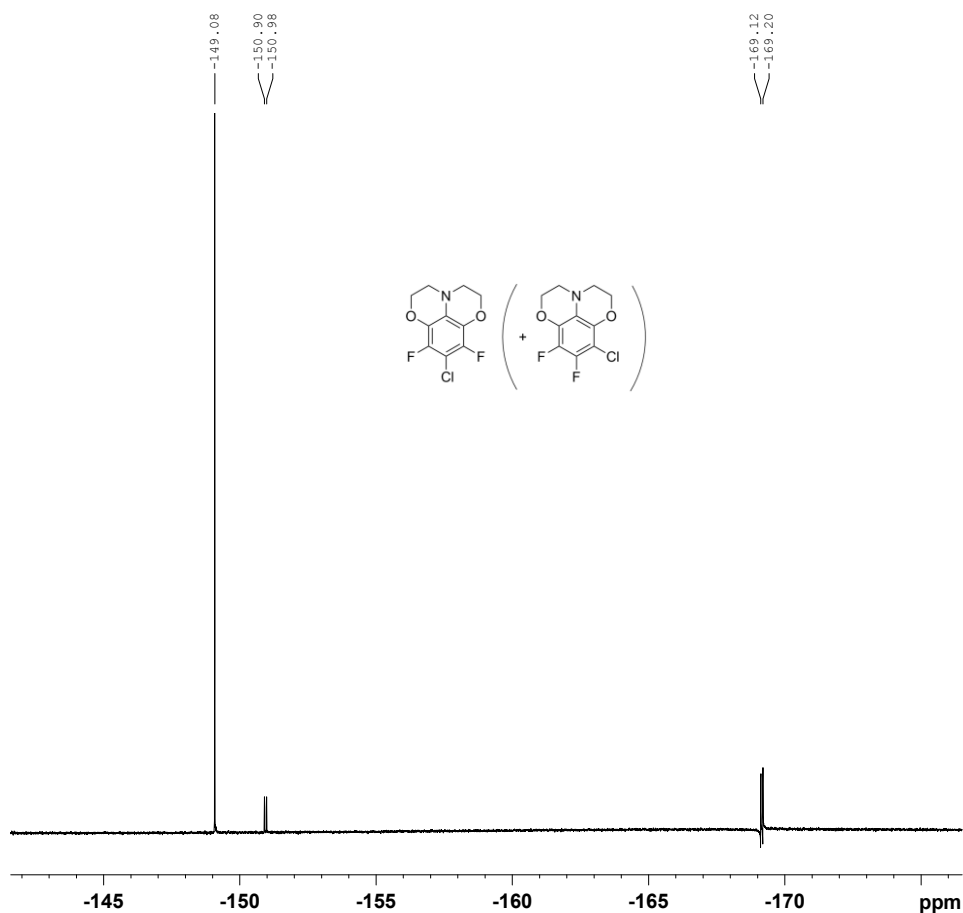
===== CHANNEL f2 =====
SFO2      300.1812007 MHz
NUC2       1H
CPDPRG[2] waltz16
PCPD2     100.00 usec
PLW2      10.00000000 W
PLW12     0.20000000 W
PLW13     0.12100000 W

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         75.4803210 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
PC         1.40
    
```









```

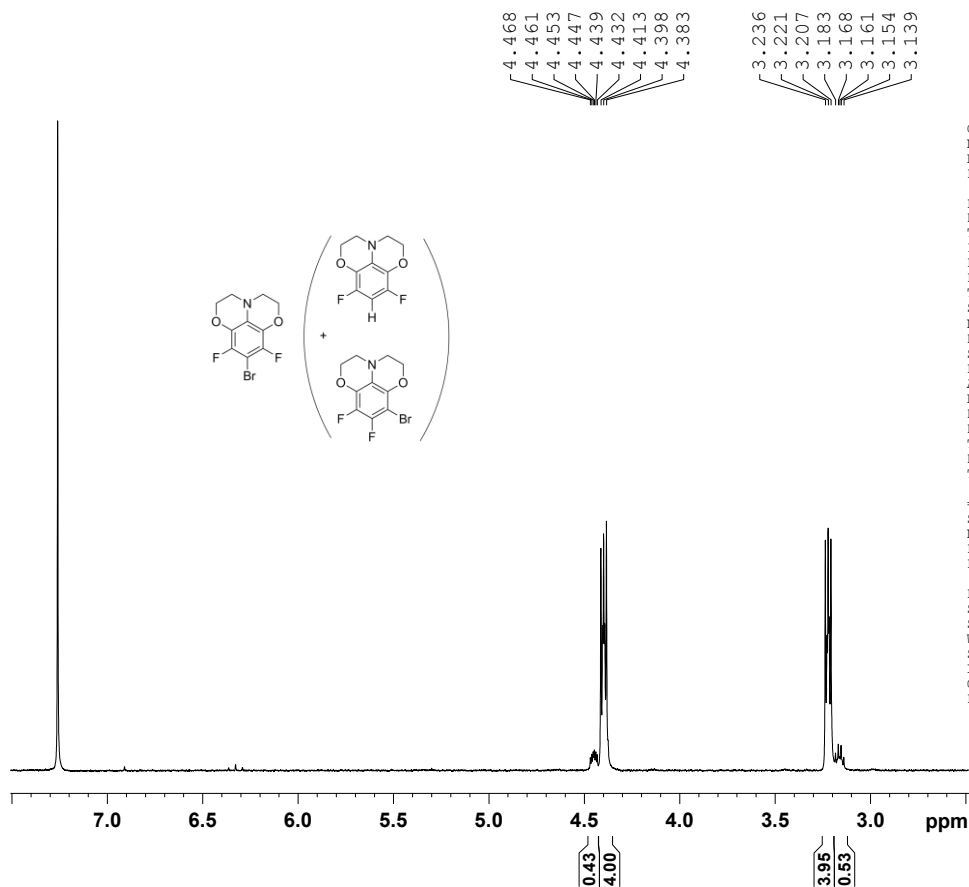
Current Data Parameters
NAME      a141211hmmj.169-F1
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20141211
Time      19.10
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgfhigpn.2
TD         262144
SOLVENT   CDC13
NS         16
DS         4
SWH        85227.273 Hz
FIDRES     0.325116 Hz
AQ         1.5379114 sec
RG         1030
DW         5.867 usec
DE         10.00 usec
TE         300.0 K
D1         1.5000000 sec
D11        0.03000000 sec
D12        0.00002000 sec
TD0        2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      282.7322220 MHz
NUC1       19F
P1         12.20 usec
PLW1       11.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2      300.5115025 MHz
NUC2       1H
CPDPRG[2] waltz65
PCPD2     80.00 usec
PLW2      16.00000000 W
PLW12     0.25000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         282.7619120 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```



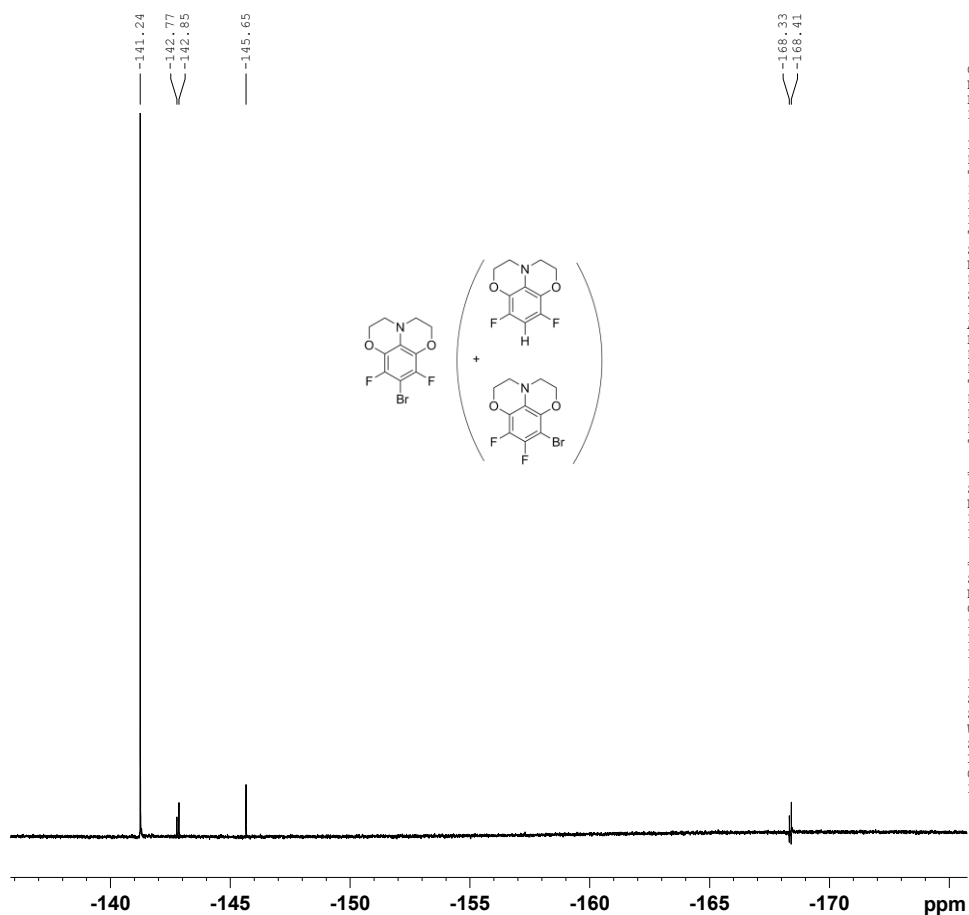
```

Current Data Parameters
NAME      a150130hmmj.180-F1
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20150130
Time      18.24
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zg30
TD         65536
SOLVENT   CDC13
NS         16
DS         2
SWH        9014.423 Hz
FIDRES     0.137549 Hz
AQ         3.6350634 sec
RG         575
DW         55.467 usec
DE         6.50 usec
TE         300.0 K
D1         0.10000000 sec
TD0        2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1      300.5115025 MHz
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PLW1       16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         300.5100072 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```



```

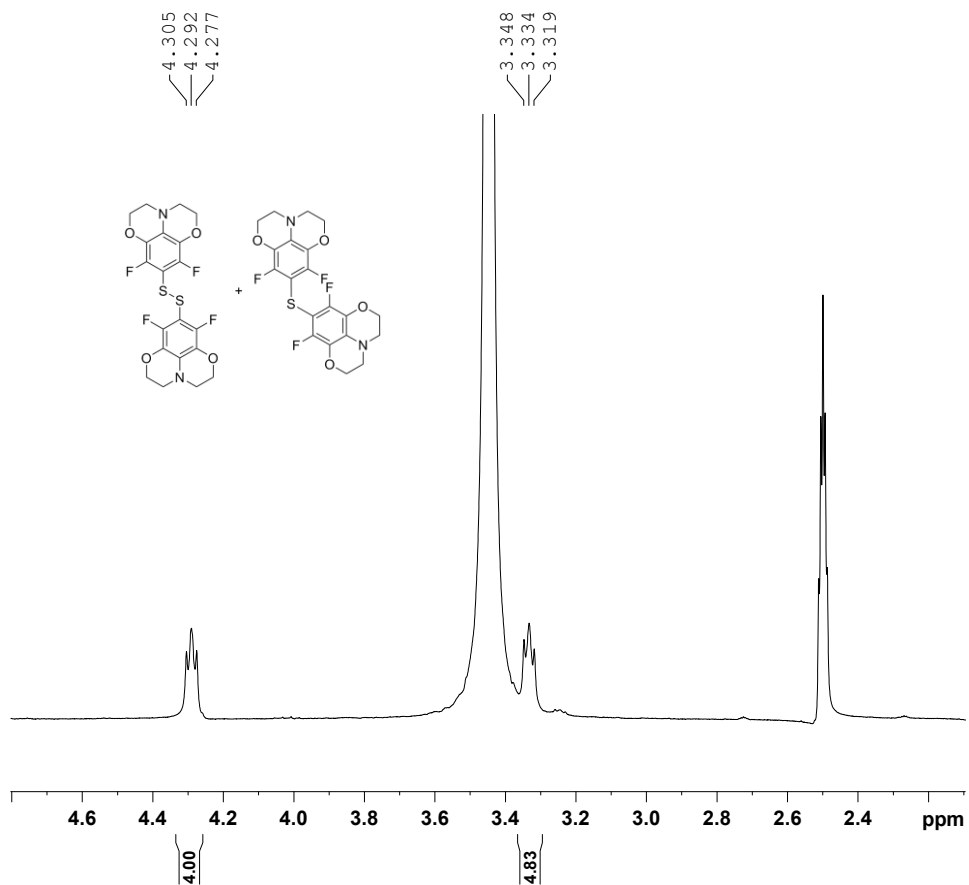
Current Data Parameters
NAME      a150130mhmj.180-F1
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150130
Time     18.27
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zgfhigpn.2
TD       262144
SOLVENT  CDC13
NS       16
DS       4
SWH      85227.273 Hz
FIDRES   0.325116 Hz
AQ       1.5379114 sec
RG       912
DW       5.867 usec
DE       10.00 usec
TE       300.0 K
D1       1.50000000 sec
D11      0.03000000 sec
D12      0.00002000 sec
TD0      2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1     282.7322220 MHz
NUC1     19F
P1       12.20 usec
PLW1     11.00000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SFO2     300.5115025 MHz
NUC2     1H
CPDPRG2  waltz65
PCPD2    80.00 usec
PLW2     16.00000000 W
PLW12    0.25000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       282.7619120 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

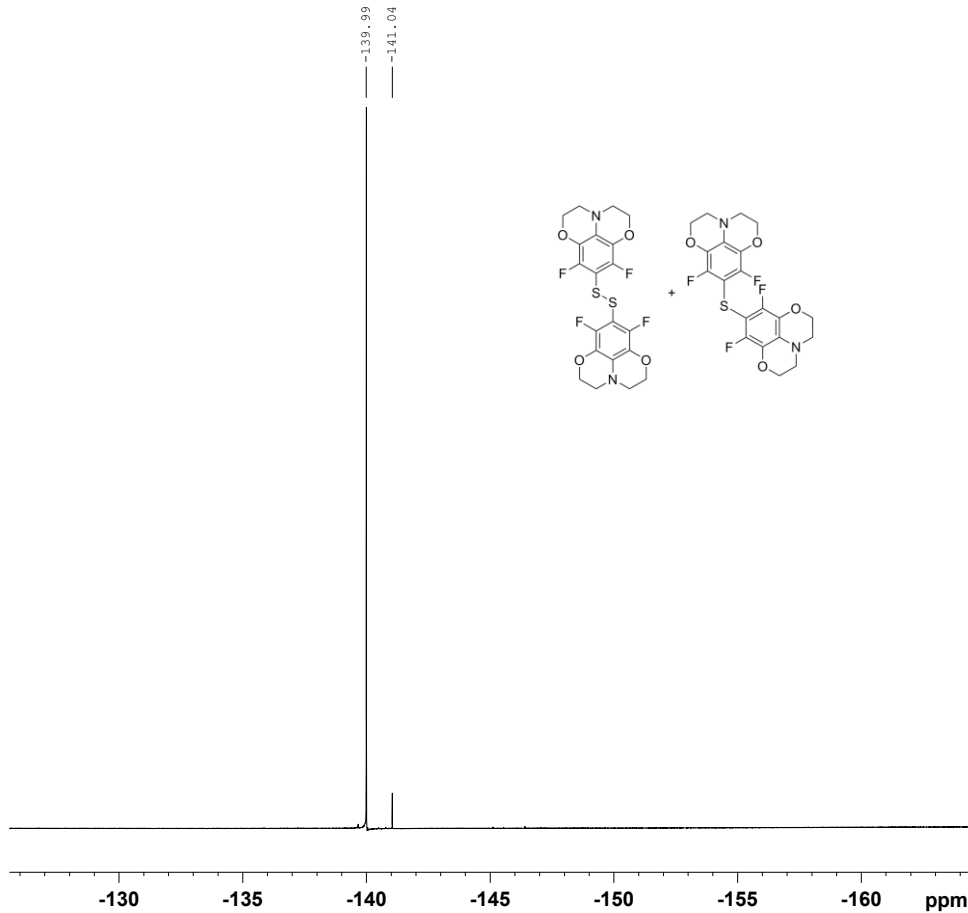


```

Current Data Parameters
NAME      a150714mhmj.JulsF202
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150714
Time     21.28 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0201 (
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  DMSO
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       128
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       301.0 K
D1       0.10000000 sec
TD0      2
SFO1     300.5115025 MHz
NUC1     1H
P1       10.00 usec
PLW1     16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       300.5100023 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

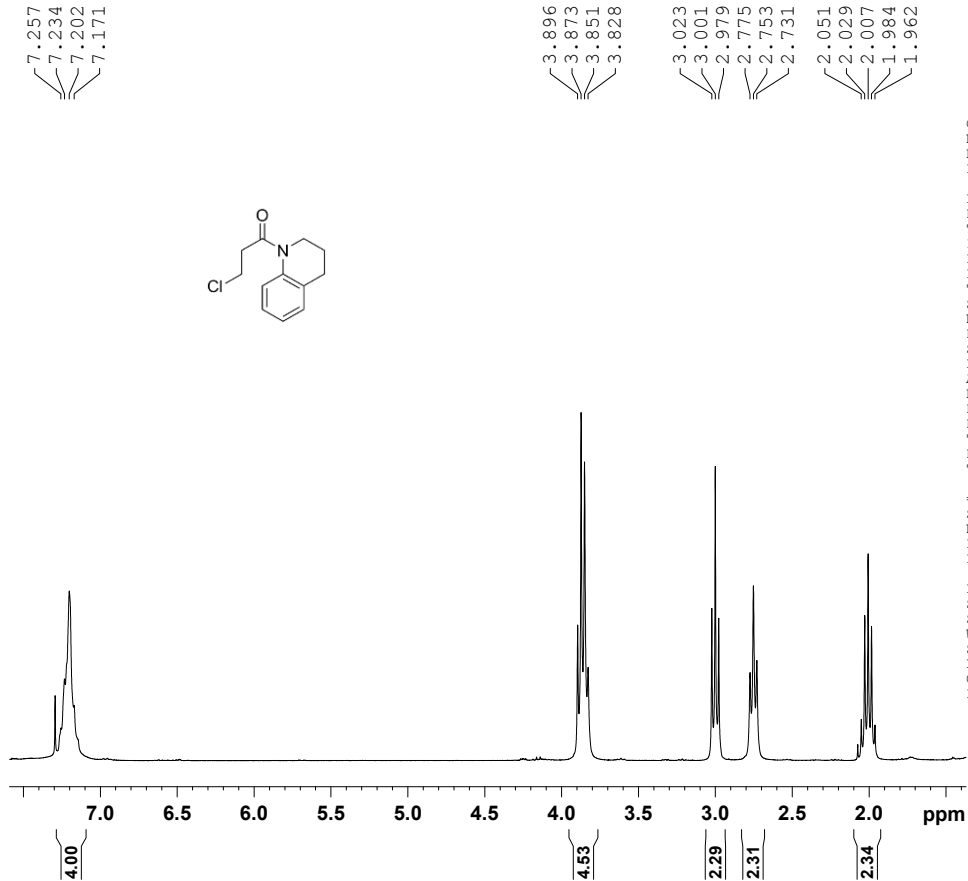



```

Current Data Parameters
NAME      a150714mhmj.JulsF202
EXPNO    3
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150714
Time     21.36 h
INSTRUM  spect
PROBHD   Z104275_0201 (
PULPROG  zgfglqgn.2
TD        262144
SOLVENT  DMSO
NS        128
DS         4
SWH       71428.570 Hz
FIDRES    0.272478 Hz
AQ         1.8350080 sec
RG         1290
DW         7.000 usec
DE         10.00 usec
TE         301.1 K
D1         1.50000000 sec
D11        0.03000000 sec
D12        0.00002000 sec
TD0        16
SFO1       282.7491877 MHz
NUC1       19F
P1         12.20 usec
PLW1       11.00000000 W
SFO2       300.5115025 MHz
NUC2       1H
CPDPRG[2] waltz65
PCPD2      90.00 usec
PLW2       16.00000000 W
PLW12      0.19753000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         282.7619120 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```



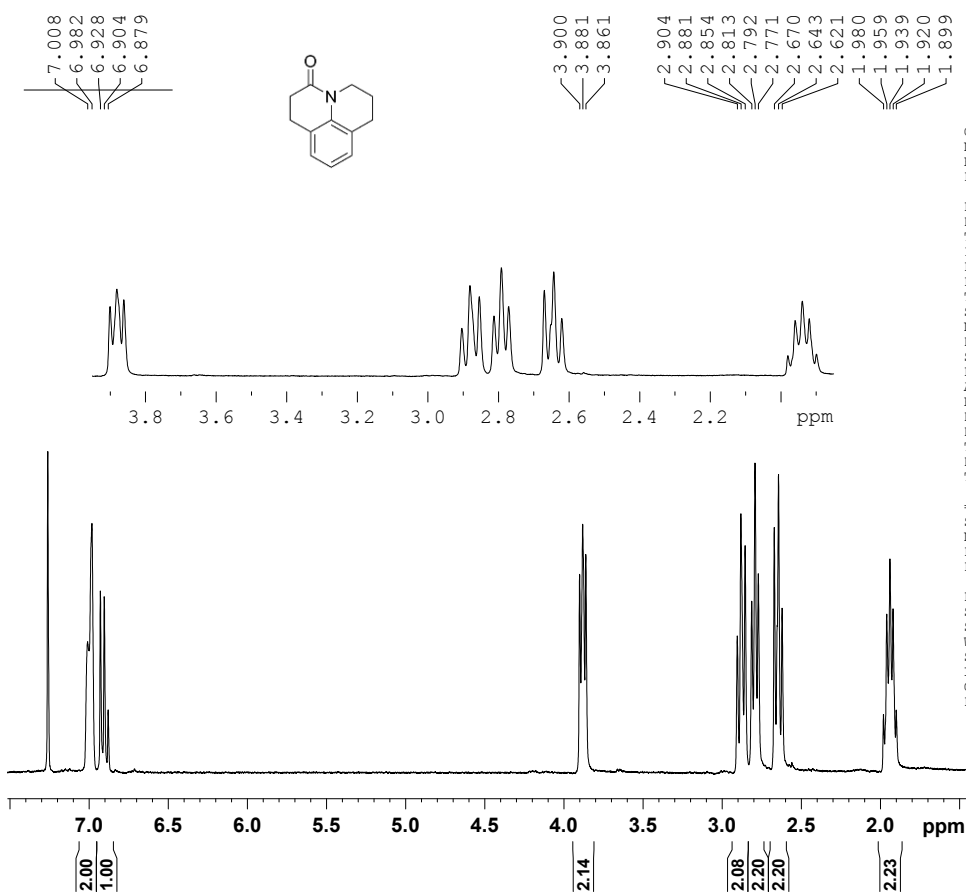
```

Current Data Parameters
NAME      a130527mhmjmr.04-02
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130527
Time     19.18
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/13
PULPROG  zg30
TD        65536
SOLVENT  CDC13
NS        16
DS         2
SWH       9014.423 Hz
FIDRES    0.137549 Hz
AQ         3.6350634 sec
RG         228
DW         55.467 usec
DE         6.50 usec
TE         0 K
D1         0.10000000 sec
TD0        2

===== CHANNEL f1 =====
SFO1       300.5115025 MHz
NUC1       1H
P1         9.65 usec
PLW1       16.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         300.5100000 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
    
```



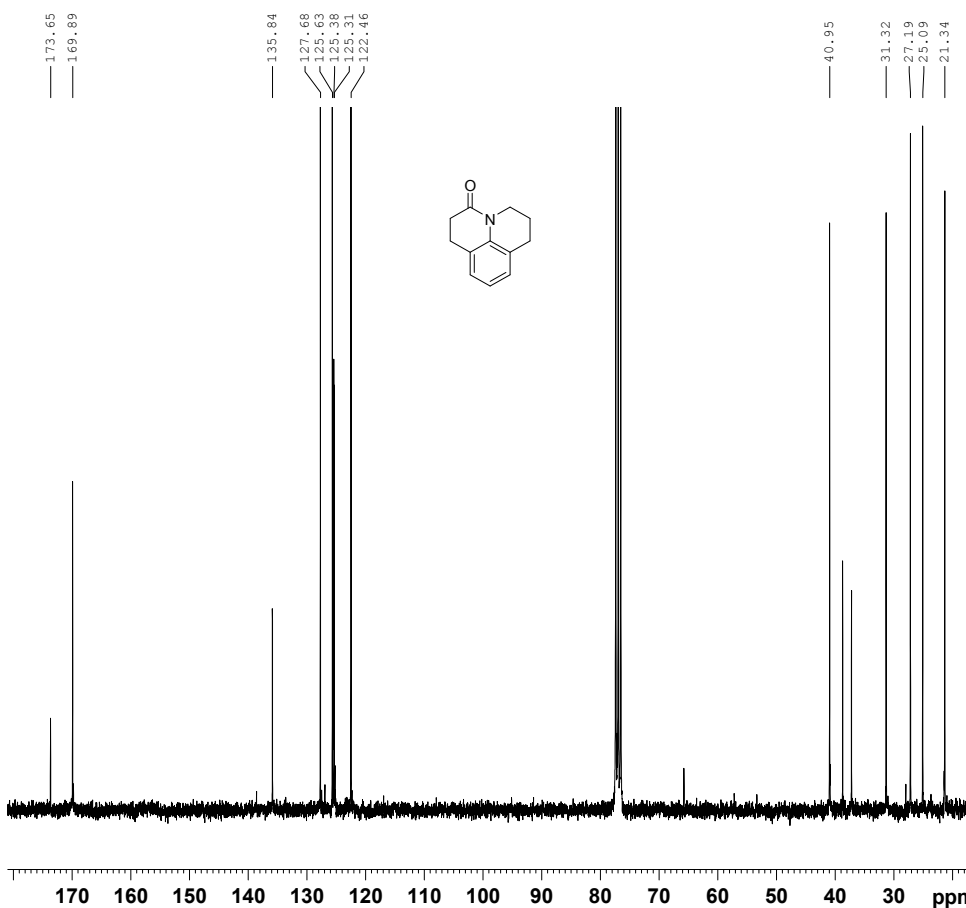
```

Current Data Parameters
NAME      al30607mhmjmr.08
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20130607
Time     14.07
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm PABBO BB-
PULPROG  zg30
TD       65536
SOLVENT  CDC13
NS       16
DS       2
SWH      9014.423 Hz
FIDRES   0.137549 Hz
AQ       3.6350634 sec
RG       724
DW       55.467 usec
DE       6.50 usec
TE       299.6 K
D1       0.1000000 sec
TD0      2

===== CHANNEL f1 =====
SF01    300.5115025 MHz
NUC1    1H
P1      9.80 usec
PLW1    16.0000000 W

F2 - Processing parameters
SI      65536
SF      300.5100104 MHz
WDW     EM
SSB     0
LB      0.30 Hz
GB      0
PC      1.00
    
```



```

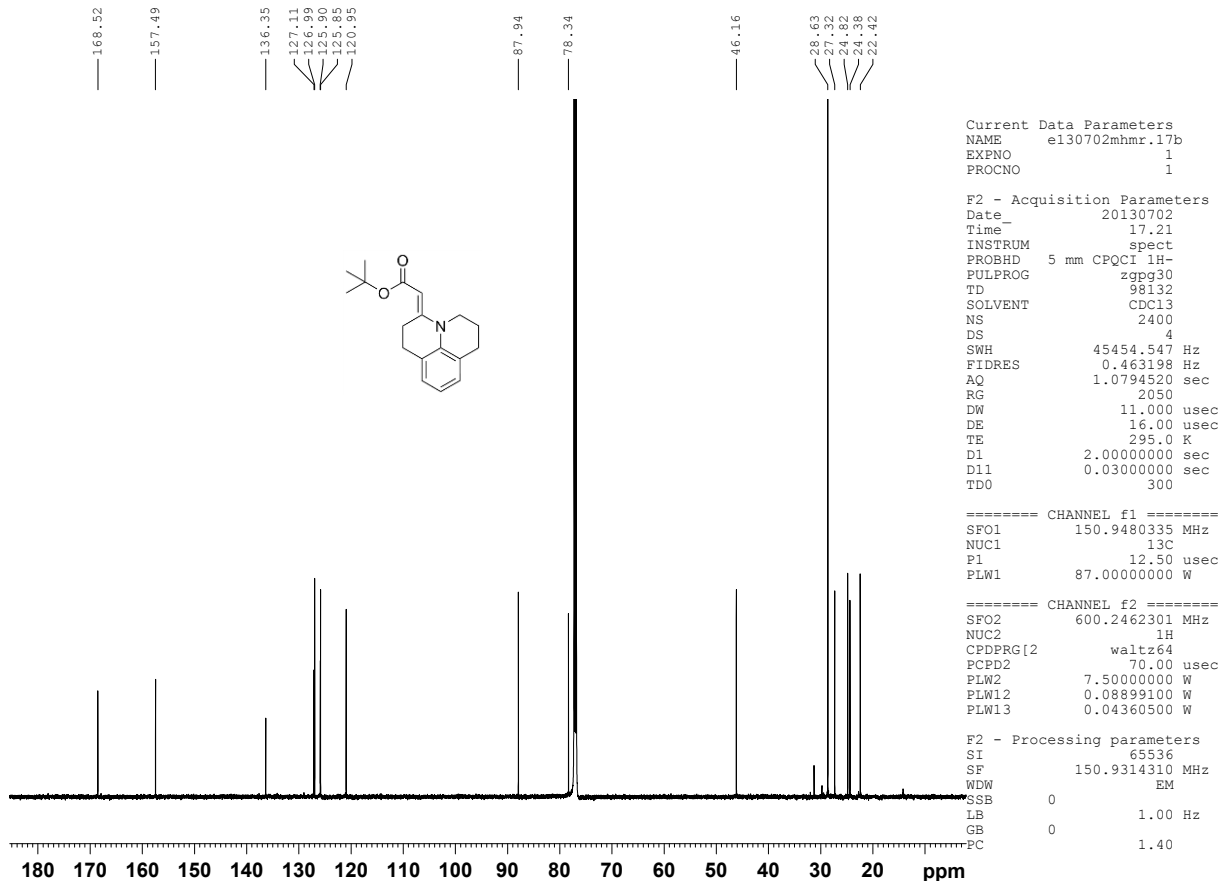
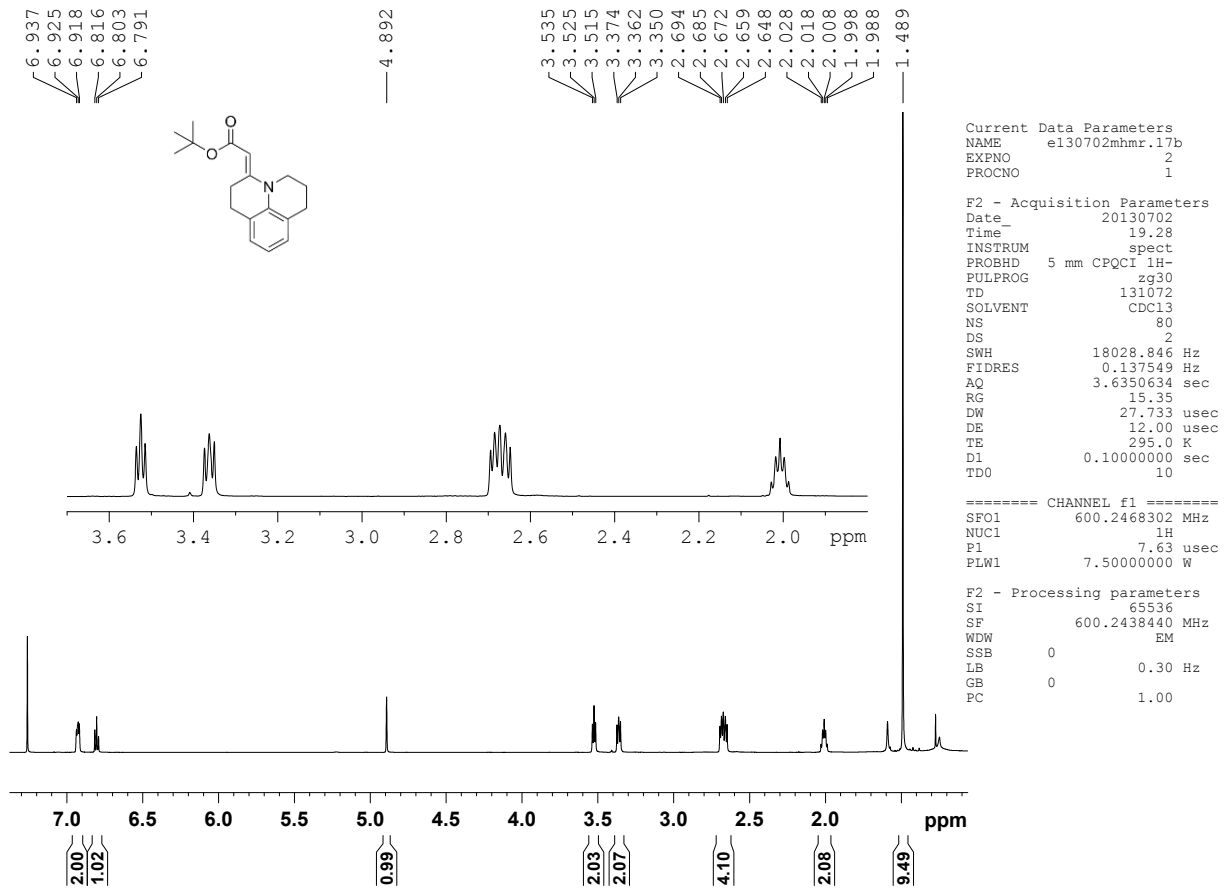
Current Data Parameters
NAME      f150803mhmj.JAMID
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20150803
Time     11.24
INSTRUM  FOURIER300
PROBHD   5 mm DUL 13C-1
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDC13
NS       4096
DS       2
SWH      24414.063 Hz
FIDRES   0.372529 Hz
AQ       1.3421773 sec
RG       501.187
DW       20.480 usec
DE       6.50 usec
TE       296.9 K
D1       2.0000000 sec
D11      0.0300000 sec
D31      0.0000114 sec
D40      0.00208500 sec
L4       36
L5       52
P32      100.00 usec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
SF01    75.4886239 MHz
NUC1    13C
P1      11.40 usec
PLW1    30.0000000 W

===== CHANNEL f2 =====
SF02    300.1812007 MHz
NUC2    1H
CPDPRG2  waltz16
PCPD2   100.00 usec
PLW2    10.0000000 W
PLW12   0.2000000 W
PLW13   0.12100000 W

F2 - Processing parameters
SI      32768
SF      75.4803210 MHz
WDW     EM
SSB     0
LB      1.00 Hz
GB      0
PC      1.40
    
```



8.2 Daten der Kristallstrukturanalysen

8.2.1 2,2'-[(4-bromo-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)imino]diethanol (109)

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mje12

Strukturkennzeichen	mje12	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ BrF ₄ NO ₂	
Molmasse	332.10	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 7.2005(4) Å	α = 81.6622(12) °
	b = 8.1080(5) Å	β = 85.9658(12) °
	c = 11.0167(7) Å	γ = 66.3635(11) °
Zellvolumen	582.94(6) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.892 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	3.572 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.150 x 0.090 x 0.080 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.868 bis 25.172 °	
Indexgrenzen	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	5614	
Unabhängige Reflexe	2076 (R(int) = 0.0180)	
Beobachtete Reflexe	1979 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.81 and 0.70	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2076 / 0 / 167	
Goodness-of-fit an F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.022, wR2 = 0.055	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.30 und -0.34 eÅ ⁻³	

Table 2: Crystal data and structure refinement for mje12.

Identification code	mje12	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₀ BrF ₄ NO ₂	
Formula weight	332.10	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 7.2005(4) Å	α = 81.6622(12) deg.
	b = 8.1080(5) Å	β = 85.9658(12) deg.
	c = 11.0167(7) Å	γ = 66.3635(11) deg.
Volume	582.94(6) Å ³	
Density (calculated)	1.89 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.57 mm ⁻¹	
Crystal shape	polyhedron	
Crystal size	0.150 x 0.090 x 0.080 mm ³	
Crystal colour	colourless	

Theta range for data collection	1.9 to 25.2 deg.
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-12 \leq l \leq 13$
Reflections collected	5614
Independent reflections	2076 (R(int) = 0.0180)
Observed reflections	1979 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.81 and 0.70
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	2076 / 0 / 167
Goodness-of-fit on F^2	1.09
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.022$, $wR2 = 0.055$
Largest diff. peak and hole	0.30 and $-0.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje12. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje12. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br1	0.6541(1)	0.6458(1)	0.2599(1)	0.0377(1)
N1	0.8427(3)	0.7575(3)	0.7682(2)	0.0277(4)
C1	0.7751(3)	0.6803(3)	0.8831(2)	0.0286(5)
H1A	0.8236	0.7145	0.9536	0.034
H1B	0.8348	0.5463	0.8886	0.034
C2	0.5472(4)	0.7476(3)	0.8897(2)	0.0322(5)
H2A	0.4867	0.8817	0.8836	0.039
H2B	0.4981	0.7119	0.8201	0.039
O3	0.4861(3)	0.6718(2)	1.0030(1)	0.0314(4)
H3	0.3821	0.7511	1.0307	0.047
O3'	0.4861(3)	0.6718(2)	1.0030(1)	0.0314(4)
H3'	0.5054	0.5635	0.9989	0.047
C4	0.9937(3)	0.8340(3)	0.7775(2)	0.0260(5)
H4A	1.0674	0.8322	0.6980	0.031
H4B	1.0934	0.7546	0.8404	0.031
C5	0.9079(4)	1.0258(3)	0.8101(2)	0.0313(5)
H5A	1.0146	1.0748	0.7987	0.038
H5B	0.7955	1.1034	0.7541	0.038
O6	0.8346(3)	1.0322(2)	0.9344(2)	0.0366(4)
H6	0.7468	1.1366	0.9417	0.055
O6'	0.8346(3)	1.0322(2)	0.9344(2)	0.0366(4)
H6'	0.9303	1.0133	0.9811	0.055
C11	0.8012(3)	0.7269(3)	0.6548(2)	0.0224(4)
F12	0.7748(2)	1.0196(2)	0.5629(1)	0.0344(3)
C12	0.7704(3)	0.8576(3)	0.5517(2)	0.0245(5)
F13	0.6934(2)	0.9708(2)	0.3460(1)	0.0366(3)
C13	0.7272(3)	0.8334(3)	0.4377(2)	0.0262(5)
C14	0.7099(3)	0.6763(3)	0.4171(2)	0.0262(5)
F15	0.7274(2)	0.3868(2)	0.5032(1)	0.0384(3)
C15	0.7375(3)	0.5455(3)	0.5171(2)	0.0274(5)
F16	0.8165(2)	0.4291(2)	0.7212(1)	0.0369(3)
C16	0.7828(3)	0.5690(3)	0.6309(2)	0.0246(5)

Tabelle 4: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje12.
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje12.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	0.8236	0.7145	0.9536	0.034
H1B	0.8348	0.5463	0.8886	0.034
H2A	0.4867	0.8817	0.8836	0.039
H2B	0.4981	0.7119	0.8201	0.039
H3	0.3821	0.7511	1.0307	0.047
H3'	0.5054	0.5635	0.9989	0.047
H4A	1.0674	0.8322	0.6980	0.031
H4B	1.0934	0.7546	0.8404	0.031
H5A	1.0146	1.0748	0.7987	0.038
H5B	0.7955	1.1034	0.7541	0.038
H6	0.7468	1.1366	0.9417	0.055
H6'	0.9303	1.0133	0.9811	0.055

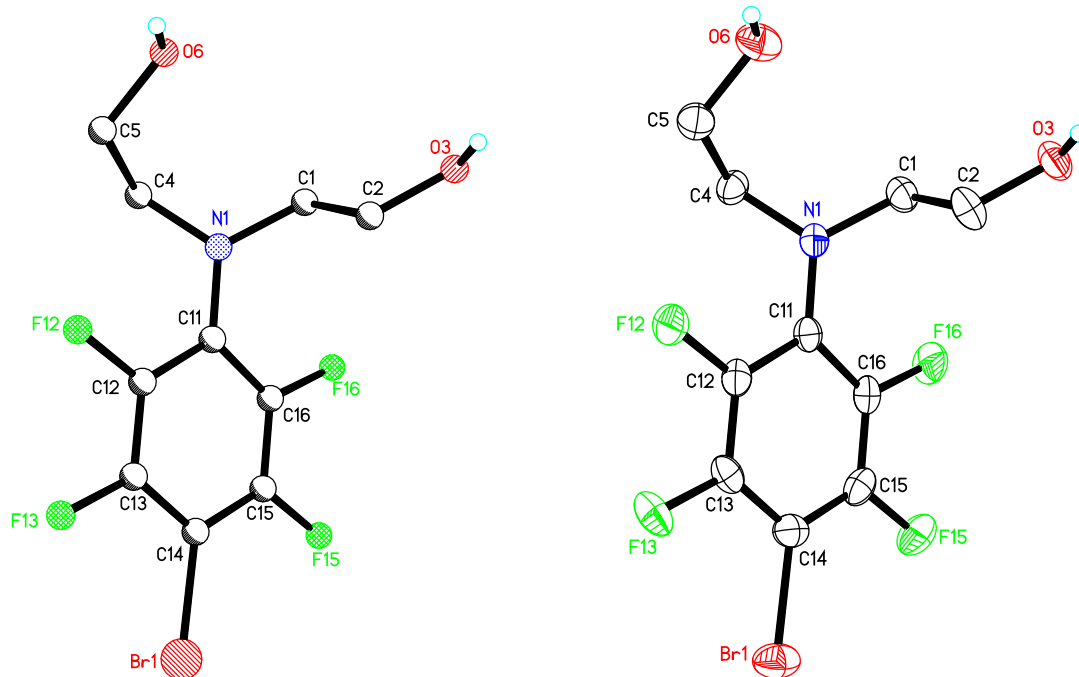
Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje12. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$
(Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for mje12. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br1	0.0322(1)	0.0482(2)	0.0321(2)	-0.0160(1)	-0.0001(1)	-0.0118(1)
N1	0.0318(10)	0.0352(10)	0.0232(10)	-0.0011(8)	0.0008(8)	-0.0216(9)
C1	0.0320(12)	0.0327(12)	0.0227(11)	0.0017(9)	-0.0003(9)	-0.0163(10)
C2	0.0327(13)	0.0351(13)	0.0239(12)	0.0034(10)	0.0046(10)	-0.0118(10)
O3	0.0379(10)	0.0317(9)	0.0249(8)	-0.0054(7)	0.0117(7)	-0.0156(8)
O3'	0.0379(10)	0.0317(9)	0.0249(8)	-0.0054(7)	0.0117(7)	-0.0156(8)
C4	0.0231(11)	0.0277(11)	0.0301(12)	-0.0070(9)	0.0029(9)	-0.0126(9)
C5	0.0346(13)	0.0305(12)	0.0307(13)	-0.0085(10)	0.0056(10)	-0.0144(10)
O6	0.0354(10)	0.0403(10)	0.0312(9)	-0.0123(8)	0.0052(7)	-0.0104(8)
O6'	0.0354(10)	0.0403(10)	0.0312(9)	-0.0123(8)	0.0052(7)	-0.0104(8)
C11	0.0178(10)	0.0243(11)	0.0248(11)	-0.0022(9)	0.0034(8)	-0.0089(8)
F12	0.0508(9)	0.0237(7)	0.0327(7)	-0.0013(6)	0.0011(6)	-0.0199(6)
C12	0.0240(11)	0.0220(11)	0.0282(12)	-0.0036(9)	0.0050(9)	-0.0108(9)
F13	0.0449(8)	0.0360(8)	0.0246(7)	0.0062(6)	0.0022(6)	-0.0154(6)
C13	0.0235(11)	0.0293(11)	0.0225(11)	-0.0008(9)	0.0050(9)	-0.0087(9)
C14	0.0189(10)	0.0337(12)	0.0255(11)	-0.0092(10)	0.0030(9)	-0.0087(9)
F15	0.0415(8)	0.0285(7)	0.0519(9)	-0.0119(6)	-0.0011(7)	-0.0187(6)
C15	0.0205(11)	0.0256(11)	0.0388(13)	-0.0093(10)	0.0034(9)	-0.0108(9)
F16	0.0470(9)	0.0252(7)	0.0405(8)	0.0066(6)	-0.0058(6)	-0.0190(6)
C16	0.0215(11)	0.0212(10)	0.0301(12)	0.0017(9)	0.0022(9)	-0.0096(9)

Tabelle 6: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für mje12.
(Bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for mje12.)

Br1-C14	1.877(2)	N1-C4	1.467(3)
N1-C11	1.383(3)	N1-C1	1.469(3)

C1–C2	1.508(3)	C1–C2–H2A	109.7
C1–H1A	0.9900	O3–C2–H2B	109.7
C1–H1B	0.9900	C1–C2–H2B	109.7
C2–O3'	1.431(3)	H2A–C2–H2B	108.2
C2–O3	1.431(3)	C2–O3–H3	109.5
C2–H2A	0.9900	C2–O3'–H3'	109.5
C2–H2B	0.9900	N1–C4–C5	114.83(18)
O3–H3	0.8400	N1–C4–H4A	108.6
O3'–H3'	0.8400	C5–C4–H4A	108.6
C4–C5	1.514(3)	N1–C4–H4B	108.6
C4–H4A	0.9900	C5–C4–H4B	108.6
C4–H4B	0.9900	H4A–C4–H4B	107.5
C5–O6'	1.432(3)	O6'–C5–C4	111.52(19)
C5–O6	1.432(3)	O6–C5–C4	111.52(19)
C5–H5A	0.9900	O6–C5–H5A	109.3
C5–H5B	0.9900	C4–C5–H5A	109.3
O6–H6	0.8400	O6–C5–H5B	109.3
O6'–H6'	0.8400	C4–C5–H5B	109.3
C11–C12	1.400(3)	H5A–C5–H5B	108.0
C11–C16	1.402(3)	C5–O6–H6	109.5
F12–C12	1.350(2)	C5–O6'–H6'	109.5
C12–C13	1.374(3)	N1–C11–C12	121.46(19)
F13–C13	1.346(2)	N1–C11–C16	124.98(19)
C13–C14	1.381(3)	C12–C11–C16	113.6(2)
C14–C15	1.379(3)	F12–C12–C13	116.80(19)
F15–C15	1.348(3)	F12–C12–C11	119.78(19)
C15–C16	1.375(3)	C13–C12–C11	123.4(2)
F16–C16	1.349(2)	F13–C13–C12	118.28(19)
C11–N1–C4	119.59(18)	F13–C13–C14	120.0(2)
C11–N1–C1	121.89(18)	C12–C13–C14	121.7(2)
C4–N1–C1	117.16(18)	C15–C14–C13	116.4(2)
N1–C1–C2	111.14(18)	C15–C14–Br1	122.84(17)
N1–C1–H1A	109.4	C13–C14–Br1	120.74(17)
C2–C1–H1A	109.4	F15–C15–C16	118.4(2)
N1–C1–H1B	109.4	F15–C15–C14	119.7(2)
C2–C1–H1B	109.4	C16–C15–C14	121.9(2)
H1A–C1–H1B	108.0	F16–C16–C15	117.12(19)
O3'–C2–C1	109.81(19)	F16–C16–C11	119.7(2)
O3–C2–C1	109.81(19)	C15–C16–C11	123.1(2)
O3–C2–H2A	109.7		



8.2.2 2,2'-[(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenyl)imino]diethanol (112)

Chemie : Malte Jesper (AK Bunz)
 Probe : mhmj179
 Dateinamen : mje11.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mje11

Strukturkennzeichen	mje11	
Summenformel	$C_{10}H_{10}F_4INO_2$	
Molmasse	379.09	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 7.2898(6) Å	$\alpha = 81.5089(12)^\circ$
	b = 8.0689(7) Å	$\beta = 84.8217(12)^\circ$
	c = 11.1704(10) Å	$\gamma = 67.4739(11)^\circ$
Zellvolumen	599.86(9) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.099 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	2.715 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.190 x 0.090 x 0.020 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.845 bis 30.657 °	
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	11063	

Unabhängige Reflexe	3714 (R(int) = 0.0272)
Beobachtete Reflexe	3361 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.84
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3714 / 0 / 166
Goodness-of-fit on F^2	1.15
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.034, wR2 = 0.083
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.70 und $-0.74 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Table 2: Crystal data and structure refinement for mje11.

Identification code	mje11	
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{INO}_2$	
Formula weight	379.09	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	$a = 7.2898(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 81.5089(12) \text{ deg.}$
	$b = 8.0689(7) \text{ \AA}$	$\beta = 84.8217(12) \text{ deg.}$
	$c = 11.1704(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 67.4739(11) \text{ deg.}$
Volume	$599.86(9) \text{ \AA}^3$	
Density (calculated)	2.10 g/cm^3	
Absorption coefficient	2.71 mm^{-1}	
Crystal shape	plate	
Crystal size	$0.190 \times 0.090 \times 0.020 \text{ mm}^3$	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	1.8 to 30.7 deg.	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	11063	
Independent reflections	3714 (R(int) = 0.0272)	
Observed reflections	3361 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.84	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	3714 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F^2	1.15	
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.034, wR2 = 0.083	
Largest diff. peak and hole	0.70 and $-0.74 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje11. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje11. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
I1	0.3482(1)	0.3404(1)	0.7512(1)	0.0299(1)
N1	0.1597(4)	0.2347(4)	0.2309(2)	0.0240(5)
C1	0.2290(5)	0.3142(5)	0.1179(3)	0.0246(6)

H1A	0.1718	0.4476	0.1139	0.030
H1B	0.1822	0.2807	0.0480	0.030
C2	0.4528(5)	0.2494(5)	0.1101(3)	0.0289(7)
H2A	0.5000	0.2851	0.1789	0.035
H2B	0.5105	0.1158	0.1153	0.035
O3	0.5169(4)	0.3261(3)	-0.0017(2)	0.0262(5)
H3	0.6276	0.2532	-0.0245	0.039
O3'	0.5169(4)	0.3261(3)	-0.0017(2)	0.0262(5)
H3'	0.5019	0.4333	0.0035	0.039
C4	0.0067(4)	0.1603(4)	0.2216(3)	0.0223(6)
H4A	-0.0885	0.2409	0.1604	0.027
H4B	-0.0675	0.1618	0.3004	0.027
C5	0.0846(5)	-0.0302(4)	0.1876(3)	0.0263(6)
H5A	0.1911	-0.1097	0.2426	0.032
H5B	-0.0241	-0.0767	0.1977	0.032
O6	0.1613(4)	-0.0356(4)	0.0646(2)	0.0317(5)
H6	0.0670	-0.0045	0.0176	0.047
O6'	0.1613(4)	-0.0356(4)	0.0646(2)	0.0317(5)
H6'	0.2661	-0.1276	0.0607	0.047
C11	0.1985(4)	0.2645(4)	0.3434(3)	0.0193(5)
F12	0.2219(3)	-0.0298(3)	0.4306(2)	0.0299(4)
C12	0.2280(4)	0.1308(4)	0.4439(3)	0.0209(6)
F13	0.3037(3)	0.0135(3)	0.6447(2)	0.0310(4)
C13	0.2705(4)	0.1537(4)	0.5559(3)	0.0215(6)
C14	0.2871(4)	0.3118(4)	0.5789(3)	0.0213(6)
F15	0.2703(3)	0.6031(3)	0.4957(2)	0.0337(5)
C15	0.2606(4)	0.4443(4)	0.4810(3)	0.0229(6)
F16	0.1847(3)	0.5635(3)	0.2801(2)	0.0319(4)
C16	0.2160(4)	0.4235(4)	0.3684(3)	0.0210(6)

Tabelle 4: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje11.
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje11.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	0.1718	0.4476	0.1139	0.030
H1B	0.1822	0.2807	0.0480	0.030
H2A	0.5000	0.2851	0.1789	0.035
H2B	0.5105	0.1158	0.1153	0.035
H3	0.6276	0.2532	-0.0245	0.039
H3'	0.5019	0.4333	0.0035	0.039
H4A	-0.0885	0.2409	0.1604	0.027
H4B	-0.0675	0.1618	0.3004	0.027
H5A	0.1911	-0.1097	0.2426	0.032
H5B	-0.0241	-0.0767	0.1977	0.032
H6	0.0670	-0.0045	0.0176	0.047
H6'	0.2661	-0.1276	0.0607	0.047

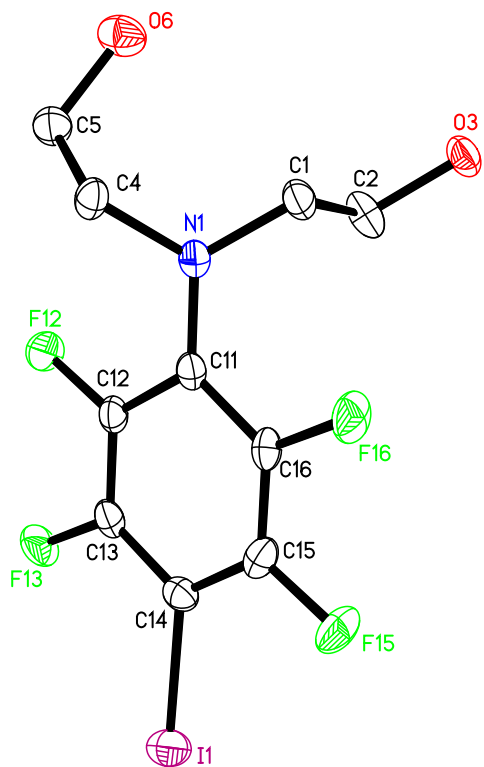
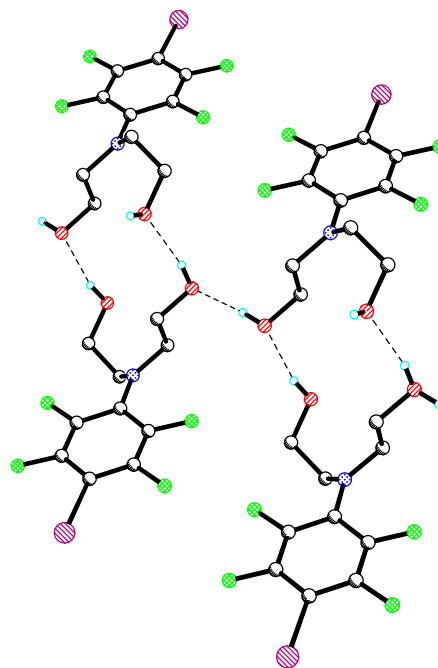
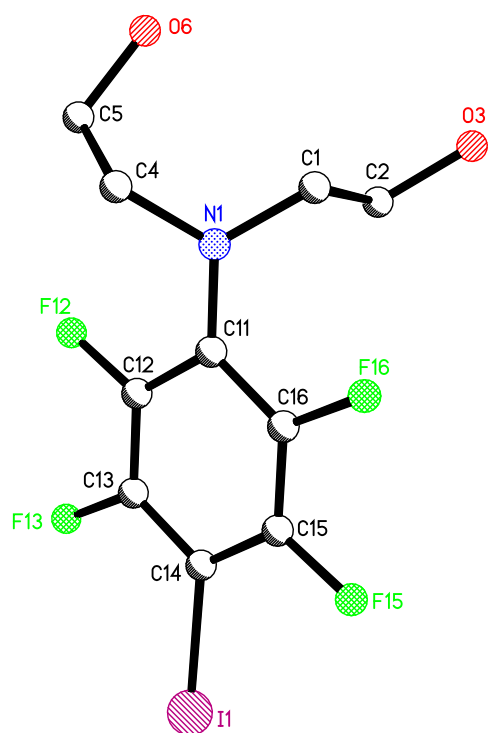
Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje11. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$
(Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for mje11. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I1	0.0286(1)	0.0349(1)	0.0272(1)	-0.0099(1)	0.0002(1)	-0.0109(1)
N1	0.0274(13)	0.0309(14)	0.0199(12)	-0.0009(10)	0.0009(10)	-0.0190(11)
C1	0.0269(14)	0.0310(16)	0.0187(14)	0.0035(12)	-0.0010(11)	-0.0161(13)
C2	0.0275(15)	0.0305(17)	0.0227(15)	0.0041(13)	0.0047(12)	-0.0082(13)
O3	0.0321(12)	0.0261(12)	0.0203(11)	-0.0036(9)	0.0096(9)	-0.0130(10)
O3'	0.0321(12)	0.0261(12)	0.0203(11)	-0.0036(9)	0.0096(9)	-0.0130(10)
C4	0.0190(13)	0.0220(14)	0.0278(15)	-0.0059(12)	0.0043(11)	-0.0099(11)
C5	0.0309(16)	0.0249(15)	0.0253(16)	-0.0078(12)	0.0048(12)	-0.0125(13)
O6	0.0271(11)	0.0366(14)	0.0279(12)	-0.0108(10)	0.0033(9)	-0.0067(10)
O6'	0.0271(11)	0.0366(14)	0.0279(12)	-0.0108(10)	0.0033(9)	-0.0067(10)
C11	0.0185(12)	0.0200(13)	0.0202(13)	-0.0012(11)	0.0029(10)	-0.0093(10)
F12	0.0482(12)	0.0188(9)	0.0272(10)	-0.0015(7)	0.0008(9)	-0.0184(9)
C12	0.0247(13)	0.0173(13)	0.0225(14)	-0.0024(11)	0.0052(11)	-0.0112(11)
F13	0.0435(12)	0.0283(10)	0.0200(9)	0.0052(8)	0.0016(8)	-0.0157(9)
C13	0.0231(13)	0.0207(14)	0.0198(13)	0.0006(11)	0.0046(10)	-0.0094(11)
C14	0.0204(13)	0.0237(14)	0.0190(13)	-0.0042(11)	0.0025(10)	-0.0076(11)
F15	0.0425(12)	0.0209(9)	0.0433(12)	-0.0054(9)	-0.0050(9)	-0.0170(9)
C15	0.0201(13)	0.0181(13)	0.0325(16)	-0.0057(12)	0.0010(11)	-0.0088(11)
F16	0.0421(11)	0.0214(9)	0.0342(11)	0.0091(8)	-0.0089(9)	-0.0170(9)
C16	0.0221(13)	0.0168(13)	0.0242(14)	0.0037(11)	-0.0007(11)	-0.0096(11)

Tabelle 6: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für mje11.
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for mje11.)

I1-C14	2.078(3)	C11-N1-C1	121.8(2)
N1-C11	1.386(4)	C11-N1-C4	119.4(2)
N1-C1	1.468(4)	C1-N1-C4	117.1(3)
N1-C4	1.472(4)	N1-C1-C2	111.1(3)
C1-C2	1.509(5)	N1-C1-H1A	109.4
C1-H1A	0.9900	C2-C1-H1A	109.4
C1-H1B	0.9900	N1-C1-H1B	109.4
C2-O3'	1.431(4)	C2-C1-H1B	109.4
C2-O3	1.431(4)	H1A-C1-H1B	108.0
C2-H2A	0.9900	O3'-C2-C1	110.1(3)
C2-H2B	0.9900	O3-C2-C1	110.1(3)
O3-H3	0.8400	O3-C2-H2A	109.6
O3'-H3'	0.8400	C1-C2-H2A	109.6
C4-C5	1.515(4)	O3-C2-H2B	109.6
C4-H4A	0.9900	C1-C2-H2B	109.6
C4-H4B	0.9900	H2A-C2-H2B	108.2
C5-O6'	1.436(4)	C2-O3-H3	109.5
C5-O6	1.436(4)	C2-O3'-H3'	109.5
C5-H5A	0.9900	N1-C4-C5	115.1(3)
C5-H5B	0.9900	N1-C4-H4A	108.5
O6-H6	0.8400	C5-C4-H4A	108.5
O6'-H6'	0.8400	N1-C4-H4B	108.5
C11-C16	1.406(4)	C5-C4-H4B	108.5
C11-C12	1.407(4)	H4A-C4-H4B	107.5
F12-C12	1.344(3)	O6'-C5-C4	111.4(3)
C12-C13	1.371(4)	O6-C5-C4	111.4(3)
F13-C13	1.350(3)	O6-C5-H5A	109.4
C13-C14	1.389(4)	C4-C5-H5A	109.4
C14-C15	1.382(4)	O6-C5-H5B	109.4
F15-C15	1.344(4)	C4-C5-H5B	109.4
C15-C16	1.377(5)	H5A-C5-H5B	108.0
F16-C16	1.347(3)	C5-O6-H6	109.5

C5-O6'-H6'	109.5	C15-C14-C13	115.7(3)
N1-C11-C16	124.9(3)	C15-C14-I1	123.6(2)
N1-C11-C12	121.1(3)	C13-C14-I1	120.7(2)
C16-C11-C12	113.9(3)	F15-C15-C16	117.8(3)
F12-C12-C13	117.5(3)	F15-C15-C14	119.7(3)
F12-C12-C11	119.6(3)	C16-C15-C14	122.5(3)
C13-C12-C11	122.9(3)	F16-C16-C15	117.9(3)
F13-C13-C12	117.8(3)	F16-C16-C11	119.4(3)
F13-C13-C14	119.9(3)	C15-C16-C11	122.6(3)
C12-C13-C14	122.3(3)		



8.2.3 9,9'-disulfanediylbis(2,3,6,7-tetrahydro-5H-[1,4]oxazino[2,3,4-*ij*]chinolin) (006)

Chemie : Malte Jesper (AK Bunz)
 Probe : mhmj164
 Dateinamen : mje10.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mje10

Strukturkennzeichen	mje10	
Summenformel	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂	
Molmasse	412.55	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 16.2849(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.5903(9) Å	$\beta = 111.1260(11)^\circ$
	c = 10.2409(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1958.6(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.399 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.293 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.180 x 0.100 x 0.090 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.101 bis 30.030 °	
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	11633	
Unabhängige Reflexe	2858 (R(int) = 0.0456)	
Beobachtete Reflexe	2179 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2858 / 147 / 128	
Goodness-of-fit an F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.115	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.36 und -0.21 eÅ ⁻³	

Table 2: Crystal data and structure refinement for mje10.

Identification code	mje10	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂	
Formula weight	412.55	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 16.2849(12) Å	$\alpha = 90 \text{ deg.}$
	b = 12.5903(9) Å	$\beta = 111.1260(11) \text{ deg.}$
	c = 10.2409(7) Å	$\gamma = 90 \text{ deg.}$

Volume	1958.6(2) Å ³
Density (calculated)	1.40 g/cm ³
Absorption coefficient	0.29 mm ⁻¹
Crystal shape	polyhedron
Crystal size	0.180 x 0.100 x 0.090 mm ³
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	2.1 to 30.0 deg.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	11633
Independent reflections	2858 (R(int) = 0.0456)
Observed reflections	2179 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.87
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2858 / 147 / 128
Goodness-of-fit on F ²	1.04
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.115
Largest diff. peak and hole	0.36 and -0.21 eÅ ⁻³

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für mje10. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for mje10. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.)

Atom	x	y	z	U _{eq}
S1	0.4996(1)	0.8650(1)	0.6496(1)	0.0295(2)
C1	0.5784(1)	0.7699(1)	0.6432(2)	0.0243(4)
C2	0.6679(1)	0.7821(1)	0.7201(2)	0.0261(4)
H2	0.6875	0.8384	0.7858	0.031
C3	0.7286(1)	0.7124(1)	0.7009(2)	0.0252(4)
O4	0.8200(1)	0.7299(1)	0.7816(2)	0.0386(5)
C4	0.8200(1)	0.7299(1)	0.7816(2)	0.0386(5)
H4A	0.8270	0.7403	0.8808	0.046
H4B	0.8392	0.7961	0.7488	0.046
C5	0.8785(1)	0.6414(2)	0.7727(2)	0.0433(5)
H5A	0.8750	0.5826	0.8347	0.052
H5B	0.9402	0.6665	0.8051	0.052
C6	0.8520(1)	0.6015(2)	0.6252(2)	0.0354(5)
H6A	0.8553	0.6598	0.5625	0.042
H6B	0.8925	0.5442	0.6201	0.042
N7	0.7624(1)	0.5611(1)	0.5814(2)	0.0305(4)
C8	0.7331(2)	0.4984(2)	0.4541(3)	0.0412(5)
H8A	0.7754	0.4401	0.4619	0.049
H8B	0.7306	0.5436	0.3736	0.049
C9	0.6435(2)	0.4530(2)	0.4302(3)	0.0458(6)
H9A	0.6239	0.4100	0.3435	0.055
H9B	0.6466	0.4058	0.5092	0.055
C10	0.5787(1)	0.5390(1)	0.4179(2)	0.0421(5)
H10A	0.5627	0.5725	0.3246	0.051
H10B	0.5246	0.5074	0.4242	0.051
O10	0.5787(1)	0.5390(1)	0.4179(2)	0.0421(5)
C11	0.6106(1)	0.6197(1)	0.5236(2)	0.0265(4)
C12	0.5504(1)	0.6878(2)	0.5469(2)	0.0274(4)
H12	0.4892	0.6782	0.4964	0.033
C13	0.7014(1)	0.6305(1)	0.6014(2)	0.0238(4)

Tabelle 4: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje10.
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje10.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2	0.6875	0.8384	0.7858	0.031
H4A	0.8270	0.7403	0.8808	0.046
H4B	0.8392	0.7961	0.7488	0.046
H5A	0.8750	0.5826	0.8347	0.052
H5B	0.9402	0.6665	0.8051	0.052
H6A	0.8553	0.6598	0.5625	0.042
H6B	0.8925	0.5442	0.6201	0.042
H8A	0.7754	0.4401	0.4619	0.049
H8B	0.7306	0.5436	0.3736	0.049
H9A	0.6239	0.4100	0.3435	0.055
H9B	0.6466	0.4058	0.5092	0.055
H10A	0.5627	0.5725	0.3246	0.051
H10B	0.5246	0.5074	0.4242	0.051
H12	0.4892	0.6782	0.4964	0.033

Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje10. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$
(Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for mje10. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S1	0.0284(3)	0.0308(2)	0.0342(3)	0.0071(2)	0.0172(2)	0.0083(2)
C1	0.0236(8)	0.0264(8)	0.0261(10)	0.0052(7)	0.0130(8)	0.0033(6)
C2	0.0279(9)	0.0270(8)	0.0254(10)	-0.0009(7)	0.0119(8)	0.0015(7)
C3	0.0208(8)	0.0319(9)	0.0235(9)	0.0014(7)	0.0087(7)	0.0018(6)
O4	0.0237(8)	0.0490(10)	0.0389(11)	-0.0133(8)	0.0060(7)	0.0000(7)
C4	0.0237(8)	0.0490(10)	0.0389(11)	-0.0133(8)	0.0060(7)	0.0000(7)
C5	0.0227(9)	0.0689(15)	0.0366(12)	0.0004(11)	0.0087(9)	0.0042(9)
C6	0.0272(9)	0.0466(11)	0.0365(12)	0.0060(9)	0.0165(9)	0.0095(8)
N7	0.0317(8)	0.0322(8)	0.0320(9)	-0.0017(7)	0.0167(8)	0.0060(6)
C8	0.0534(13)	0.0352(10)	0.0432(13)	-0.0096(9)	0.0272(11)	0.0012(9)
C9	0.0572(14)	0.0336(10)	0.0506(15)	-0.0163(10)	0.0241(12)	-0.0063(10)
C10	0.0386(10)	0.0374(9)	0.0426(12)	-0.0139(8)	0.0054(9)	-0.0032(7)
O10	0.0386(10)	0.0374(9)	0.0426(12)	-0.0139(8)	0.0054(9)	-0.0032(7)
C11	0.0275(9)	0.0267(8)	0.0253(10)	-0.0001(7)	0.0096(8)	-0.0004(7)
C12	0.0212(8)	0.0303(9)	0.0301(10)	0.0043(8)	0.0087(8)	-0.0003(7)
C13	0.0246(8)	0.0258(8)	0.0237(9)	0.0023(7)	0.0118(7)	0.0036(6)

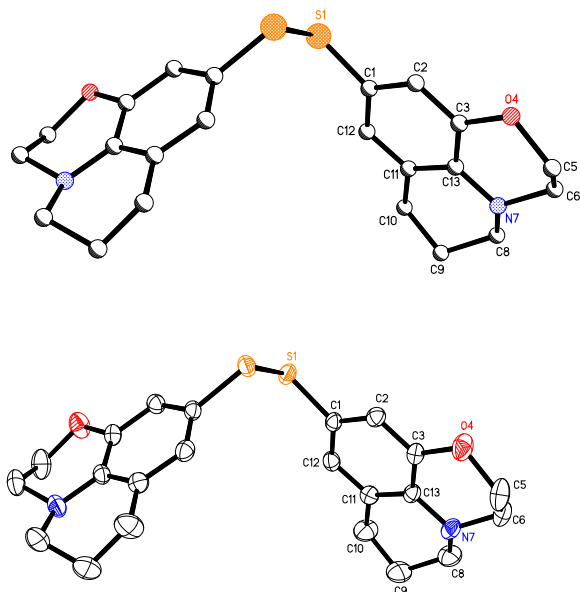
Tabelle 6: Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für mje10.
(Bond lengths (\AA) and angles (deg) for mje10.)

S1-C1	1.7734(17)	S1-S1#1	2.0515(10)
-------	------------	---------	------------

C1-C12	1.386(3)	C5-C4-H4B	108.8
C1-C2	1.393(3)	H4A-C4-H4B	107.7
C2-C3	1.388(2)	C4-C5-C6	110.73(17)
C2-H2	0.9500	O4-C5-C6	110.73(17)
C3-C13	1.405(3)	O4-C5-H5A	109.5
C3-O4	1.435(2)	C6-C5-H5A	109.5
C3-C4	1.435(2)	O4-C5-H5B	109.5
O4-C5	1.490(3)	C6-C5-H5B	109.5
C4-C5	1.490(3)	H5A-C5-H5B	108.1
C4-H4A	0.9900	N7-C6-C5	108.67(16)
C4-H4B	0.9900	N7-C6-H6A	110.0
C5-C6	1.500(3)	C5-C6-H6A	110.0
C5-H5A	0.9900	N7-C6-H6B	110.0
C5-H5B	0.9900	C5-C6-H6B	110.0
C6-N7	1.455(3)	H6A-C6-H6B	108.3
C6-H6A	0.9900	C13-N7-C8	116.89(17)
C6-H6B	0.9900	C13-N7-C6	115.17(16)
N7-C13	1.393(2)	C8-N7-C6	115.88(16)
N7-C8	1.449(3)	N7-C8-C9	109.80(17)
C8-C9	1.504(3)	N7-C8-H8A	109.7
C8-H8A	0.9900	C9-C8-H8A	109.7
C8-H8B	0.9900	N7-C8-H8B	109.7
C9-O10	1.485(3)	C9-C8-H8B	109.7
C9-C10	1.485(3)	H8A-C8-H8B	108.2
C9-H9A	0.9900	O10-C9-C8	110.82(17)
C9-H9B	0.9900	C10-C9-C8	110.82(17)
C10-C11	1.438(2)	C10-C9-H9A	109.5
C10-H10A	0.9900	C8-C9-H9A	109.5
C10-H10B	0.9900	C10-C9-H9B	109.5
O10-C11	1.438(2)	C8-C9-H9B	109.5
C11-C12	1.387(3)	H9A-C9-H9B	108.1
C11-C13	1.410(3)	C11-C10-C9	113.46(17)
C12-H12	0.9500	C11-C10-H10A	108.9
C1-S1-S1#1	107.11(7)	C9-C10-H10A	108.9
C12-C1-C2	119.57(16)	C11-C10-H10B	108.9
C12-C1-S1	118.18(14)	C9-C10-H10B	108.9
C2-C1-S1	121.86(14)	H10A-C10-H10B	107.7
C3-C2-C1	120.23(17)	C11-O10-C9	113.46(17)
C3-C2-H2	119.9	C12-C11-C13	120.37(17)
C1-C2-H2	119.9	C12-C11-O10	118.70(17)
C2-C3-C13	120.81(17)	C13-C11-O10	120.93(16)
C2-C3-O4	117.71(16)	C12-C11-C10	118.70(17)
C13-C3-O4	121.42(16)	C13-C11-C10	120.93(16)
C2-C3-C4	117.71(16)	C1-C12-C11	120.74(17)
C13-C3-C4	121.42(16)	C1-C12-H12	119.6
C3-O4-C5	113.76(16)	C11-C12-H12	119.6
C3-C4-C5	113.76(16)	N7-C13-C3	120.77(16)
C3-C4-H4A	108.8	N7-C13-C11	121.01(16)
C5-C4-H4A	108.8	C3-C13-C11	118.22(16)
C3-C4-H4B	108.8		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome
(Symmetry transformations used to generate equivalent atoms):

#1 $-x+1, y, -z+3/2$



8.2.4 [difluoro(3,4,5-trimethoxyphenyl)methyl]phosphonsäure (039)

Chemie : Malte Jesper (AK Bunz)
 Probe : MJMH20
 Dateinamen : mje7.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mje7

Strukturkennzeichen	mje7	
Summenformel	$C_{10}H_{13}F_2O_6P$	
Molmasse	298.17	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	8	
Gitterkonstanten	$a = 8.7697(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.3918(15)$ Å	$\beta = 91.869(3)^\circ$
	$c = 12.9837(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2434.4(3)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.627 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.273 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.11 \times 0.08 \times 0.07$ mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.84 bis 25.05 °	
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10$, $-25 \leq k \leq 23$, $-15 \leq l \leq 15$	
Gemessene Reflexe	15519	
Unabhängige Reflexe	4316 ($R(\text{int}) = 0.0837$)	
Beobachtete Reflexe	2526 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	None	
Max/min Transmission	0.98 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	

Daten/Restraints/Parameter	4316 / 0 / 365
Goodness-of-fit an F^2	1.02
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.055, wR2 = 0.097
Max/min Restelektronendichte	0.30 und $-0.35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Table 2: Crystal data and structure refinement for mje7.

Identification code	mje7	
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{O}_6\text{P}$	
Formula weight	298.17	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Z	8	
Unit cell dimensions	$a = 8.7697(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90 \text{ deg.}$
	$b = 21.3918(15) \text{ \AA}$	$\beta = 91.869(3) \text{ deg.}$
	$c = 12.9837(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volume	$2434.4(3) \text{ \AA}^3$	
Density (calculated)	1.63 g/cm^3	
Absorption coefficient	0.27 mm^{-1}	
Crystal shape	polyhedron	
Crystal size	$0.11 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}^3$	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	1.8 to 25.0 deg.	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -25 \leq k \leq 23, -15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	15519	
Independent reflections	4316 (R(int) = 0.0837)	
Observed reflections	2526 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.98 and 0.97	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	4316 / 0 / 365	
Goodness-of-fit on F^2	1.02	
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.055, wR2 = 0.097	
Largest diff. peak and hole	0.30 and $-0.35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje7. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje7. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
P11	0.7335(1)	0.6875(1)	0.2174(1)	0.0245(3)
O11	0.5765(3)	0.6944(1)	0.1761(2)	0.0282(7)
O21	0.8029(3)	0.6221(1)	0.2048(2)	0.0319(8)
H21	0.898(5)	0.617(2)	0.185(3)	0.061(16)
O31	0.8523(4)	0.7334(2)	0.1742(3)	0.0370(9)
H31	0.824(5)	0.7644(19)	0.162(3)	0.042(17)
C11	0.7349(5)	0.7023(2)	0.3576(3)	0.0290(10)
F11	0.6617(3)	0.6515(1)	0.4005(2)	0.0394(7)
F21	0.8817(3)	0.6996(1)	0.3953(2)	0.0469(7)

C111	0.6585(5)	0.7619(2)	0.3902(3)	0.0250(10)
C121	0.7454(5)	0.8163(2)	0.3973(3)	0.0257(10)
C131	0.6732(5)	0.8720(2)	0.4233(3)	0.0239(10)
C141	0.5189(5)	0.8719(2)	0.4418(3)	0.0221(9)
C151	0.4329(5)	0.8168(2)	0.4360(3)	0.0252(10)
C161	0.5035(5)	0.7614(2)	0.4087(3)	0.0265(10)
O171	0.7436(3)	0.9286(1)	0.4324(2)	0.0335(7)
C171	0.9034(5)	0.9318(2)	0.4170(3)	0.0355(11)
O181	0.4479(3)	0.9270(1)	0.4716(2)	0.0272(7)
C181	0.3698(5)	0.9604(2)	0.3887(3)	0.0358(11)
O191	0.2837(3)	0.8233(1)	0.4602(2)	0.0318(7)
C191	0.1973(5)	0.7666(2)	0.4721(3)	0.0381(12)
P12	1.2320(1)	0.6098(1)	0.2034(1)	0.0227(3)
O12	1.0752(3)	0.6091(1)	0.1589(2)	0.0310(7)
O22	1.3458(3)	0.5643(1)	0.1556(2)	0.0315(8)
H22	1.365(6)	0.571(2)	0.097(3)	0.068(19)
O32	1.2994(3)	0.6762(1)	0.2109(2)	0.0292(7)
H32	1.400(5)	0.680(2)	0.204(3)	0.062(17)
C12	1.2319(4)	0.5793(2)	0.3360(3)	0.0248(10)
F12	1.3799(2)	0.5800(1)	0.3762(2)	0.0344(6)
F22	1.1551(3)	0.6227(1)	0.3931(2)	0.0330(6)
C112	1.1607(4)	0.5161(2)	0.3487(3)	0.0192(9)
C122	1.0058(4)	0.5121(2)	0.3603(3)	0.0217(9)
C132	0.9367(4)	0.4539(2)	0.3693(3)	0.0225(9)
C142	1.0266(4)	0.3998(2)	0.3670(3)	0.0219(9)
C152	1.1829(4)	0.4052(2)	0.3567(3)	0.0202(9)
C162	1.2514(4)	0.4633(2)	0.3457(3)	0.0220(9)
O172	0.7847(3)	0.4452(1)	0.3833(2)	0.0286(7)
C172	0.6938(4)	0.5002(2)	0.3883(3)	0.0306(11)
O182	0.9655(3)	0.3409(1)	0.3761(2)	0.0258(7)
C182	0.8603(5)	0.3228(2)	0.2949(3)	0.0357(11)
O192	1.2629(3)	0.3495(1)	0.3572(2)	0.0262(7)
C192	1.4261(4)	0.3527(2)	0.3580(3)	0.0316(11)

Tabelle 4: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje7.
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje7.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H21	0.898(5)	0.617(2)	0.185(3)	0.061(16)
H31	0.824(5)	0.7644(19)	0.162(3)	0.042(17)
H121	0.8514	0.8155	0.3846	0.031
H161	0.4465	0.7237	0.4029	0.032
H17A	10.9574	0.9055	0.4681	0.053
H17B	10.9379	0.9752	0.4247	0.053
H17C	10.9249	0.9169	0.3476	0.053
H18A	10.4429	0.9718	0.3364	0.054
H18B	10.3233	0.9984	0.4159	0.054
H18C	10.2900	0.9337	0.3575	0.054
H19A	10.1809	0.7466	0.4048	0.057
H19B	10.0984	0.7765	0.5013	0.057
H19C	10.2537	0.7380	0.5185	0.057
H22	1.365(6)	0.571(2)	0.097(3)	0.068(19)
H32	1.400(5)	0.680(2)	0.204(3)	0.062(17)
H122	0.9460	0.5491	0.3622	0.026
H162	1.3581	0.4667	0.3363	0.026
H17A2	0.7356	0.5278	0.4425	0.046

H17B20.5889	0.4887	0.4039	0.046
H17C20.6945	0.5219	0.3219	0.046
H18A20.7628	0.3443	0.3035	0.054
H18B20.8442	0.2775	0.2975	0.054
H18C20.9018	0.3341	0.2283	0.054
H19A21.4588	0.3714	0.2935	0.047
H19B21.4685	0.3104	0.3649	0.047
H19C21.4626	0.3784	0.4163	0.047

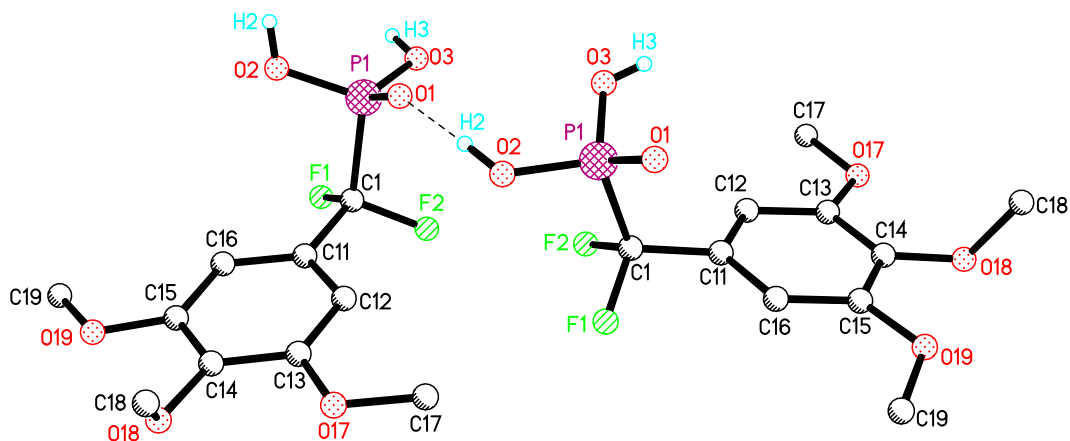
Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje7. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$
(Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for mje7. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P11	0.0227(6)	0.0171(6)	0.0341(7)	-0.0011(5)	0.0060(5)	-0.0028(5)
O11	0.0249(17)	0.0328(17)	0.0271(16)	0.0003(13)	0.0021(13)	-0.0038(13)
O21	0.0316(19)	0.0168(16)	0.0483(19)	-0.0012(13)	0.0153(15)	0.0007(14)
O31	0.0287(19)	0.021(2)	0.062(2)	0.0100(17)	0.0135(15)	-0.0014(16)
C11	0.025(3)	0.025(3)	0.037(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.004(2)
F11	0.0584(18)	0.0217(14)	0.0385(15)	0.0061(11)	0.0088(13)	0.0040(12)
F21	0.0351(16)	0.0438(16)	0.0603(18)	-0.0156(13)	-0.0222(13)	0.0159(13)
C111	0.035(3)	0.020(2)	0.020(2)	-0.0002(18)	-0.0008(19)	-0.001(2)
C121	0.024(2)	0.026(3)	0.027(2)	0.0009(19)	0.0021(19)	-0.0023(19)
C131	0.031(3)	0.022(2)	0.019(2)	-0.0042(18)	0.0006(18)	-0.0020(19)
C141	0.032(3)	0.019(2)	0.015(2)	-0.0053(17)	0.0004(18)	0.0014(19)
C151	0.029(3)	0.024(2)	0.022(2)	0.0009(19)	0.0018(19)	-0.002(2)
C161	0.037(3)	0.018(2)	0.024(2)	-0.0031(18)	-0.003(2)	-0.006(2)
O171	0.0332(18)	0.0194(17)	0.0485(19)	-0.0058(13)	0.0110(14)	-0.0098(13)
C171	0.036(3)	0.034(3)	0.037(3)	-0.003(2)	-0.001(2)	-0.013(2)
O181	0.0354(18)	0.0213(16)	0.0253(16)	-0.0052(13)	0.0084(13)	0.0007(13)
C181	0.043(3)	0.025(3)	0.038(3)	-0.002(2)	0.000(2)	0.008(2)
O191	0.0263(18)	0.0259(17)	0.0437(19)	-0.0045(13)	0.0080(14)	-0.0036(13)
C191	0.036(3)	0.029(3)	0.049(3)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.012(2)
P12	0.0237(6)	0.0175(6)	0.0273(6)	0.0014(5)	0.0065(5)	-0.0005(5)
O12	0.0262(17)	0.0350(18)	0.0316(17)	0.0012(13)	-0.0014(13)	-0.0016(14)
O22	0.041(2)	0.0219(17)	0.0325(19)	0.0030(15)	0.0170(16)	0.0095(13)
O32	0.0258(18)	0.0138(16)	0.0486(19)	0.0045(13)	0.0088(15)	-0.0032(13)
C12	0.024(2)	0.018(2)	0.032(2)	-0.0046(19)	0.0032(19)	0.0023(19)
F12	0.0273(14)	0.0312(14)	0.0441(15)	0.0041(11)	-0.0076(11)	-0.0082(11)
F22	0.0479(16)	0.0191(13)	0.0327(14)	-0.0054(11)	0.0139(12)	-0.0011(11)
C112	0.024(2)	0.015(2)	0.019(2)	0.0009(17)	0.0008(17)	-0.0034(18)
C122	0.025(2)	0.020(2)	0.021(2)	-0.0017(17)	0.0021(18)	0.0006(18)
C132	0.023(2)	0.023(2)	0.022(2)	0.0003(18)	0.0019(18)	0.0013(19)
C142	0.031(3)	0.017(2)	0.019(2)	0.0027(17)	0.0049(18)	-0.0029(18)
C152	0.028(3)	0.013(2)	0.019(2)	-0.0013(17)	0.0031(18)	0.0032(18)
C162	0.018(2)	0.023(2)	0.025(2)	-0.0027(18)	0.0050(18)	-0.0032(18)
O172	0.0202(16)	0.0192(16)	0.0468(18)	0.0007(13)	0.0079(13)	0.0011(12)
C172	0.024(3)	0.023(3)	0.044(3)	-0.006(2)	0.000(2)	0.008(2)
O182	0.0287(17)	0.0184(16)	0.0302(17)	0.0005(13)	0.0011(13)	-0.0036(13)
C182	0.037(3)	0.031(3)	0.040(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.013(2)
O192	0.0200(16)	0.0188(16)	0.0397(18)	-0.0031(13)	0.0011(13)	0.0022(12)
C192	0.027(3)	0.022(2)	0.045(3)	-0.002(2)	0.001(2)	0.0035(19)

Tabelle 6: Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für mje7.
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for mje7.)

P11–O11	1.469(3)	C182–H18B2	0.9800
P11–O21	1.538(3)	C182–H18C2	0.9800
P11–O31	1.550(3)	O192–C192	1.432(4)
P11–C11	1.848(4)	C192–H19A2	0.9800
O21–H21	0.88(5)	C192–H19B2	0.9800
O31–H31	0.72(4)	C192–H19C2	0.9800
C11–F21	1.364(4)	O11–P11–O21	114.92(16)
C11–F11	1.387(4)	O11–P11–O31	116.01(17)
C11–C111	1.507(5)	O21–P11–O31	105.41(17)
C111–C161	1.389(5)	O11–P11–C11	108.55(17)
C111–C121	1.393(5)	O21–P11–C11	105.68(17)
C121–C131	1.397(5)	O31–P11–C11	105.40(18)
C121–H121	0.9500	P11–O21–H21	121(3)
C131–O171	1.361(4)	P11–O31–H31	116(4)
C131–C141	1.383(5)	F21–C11–F11	105.5(3)
C141–O181	1.392(4)	F21–C11–C111	111.0(3)
C141–C151	1.400(5)	F11–C11–C111	109.5(3)
C151–O191	1.362(4)	F21–C11–P11	108.8(3)
C151–C161	1.390(5)	F11–C11–P11	105.9(2)
C161–H161	0.9500	C111–C11–P11	115.6(3)
O171–C171	1.423(4)	C161–C111–C121	122.1(4)
C171–H17A1	0.9800	C161–C111–C11	119.3(4)
C171–H17B1	0.9800	C121–C111–C11	118.6(4)
C171–H17C1	0.9800	C111–C121–C131	118.6(4)
O181–C181	1.447(4)	C111–C121–H121	120.7
C181–H18A1	0.9800	C131–C121–H121	120.7
C181–H18B1	0.9800	O171–C131–C141	115.5(3)
C181–H18C1	0.9800	O171–C131–C121	124.9(4)
O191–C191	1.443(4)	C141–C131–C121	119.6(4)
C191–H19A1	0.9800	C131–C141–O181	119.7(3)
C191–H19B1	0.9800	C131–C141–C151	121.4(4)
C191–H19C1	0.9800	O181–C141–C151	118.8(3)
P12–O12	1.474(3)	O191–C151–C161	125.8(4)
P12–O32	1.540(3)	O191–C151–C141	114.9(3)
P12–O22	1.540(3)	C161–C151–C141	119.3(4)
P12–C12	1.841(4)	C111–C161–C151	119.0(4)
O22–H22	0.80(4)	C111–C161–H161	120.5
O32–H32	0.90(5)	C151–C161–H161	120.5
C12–F22	1.378(4)	C131–O171–C171	118.5(3)
C12–F12	1.384(4)	O171–C171–H17A1	1109.5
C12–C112	1.500(5)	O171–C171–H17B1	1109.5
C112–C122	1.374(5)	H17A1–C171–H17B1	1109.5
C112–C162	1.382(5)	O171–C171–H17C1	1109.5
C122–C132	1.393(5)	H17A1–C171–H17C1	1109.5
C122–H122	0.9500	H17B1–C171–H17C1	1109.5
C132–O172	1.363(4)	C141–O181–C181	114.6(3)
C132–C142	1.401(5)	O181–C181–H18A1	1109.5
C142–O182	1.376(4)	O181–C181–H18B1	1109.5
C142–C152	1.387(5)	H18A1–C181–H18B1	1109.5
C152–O192	1.383(4)	O181–C181–H18C1	1109.5
C152–C162	1.390(5)	H18A1–C181–H18C1	1109.5
C162–H162	0.9500	H18B1–C181–H18C1	1109.5
O172–C172	1.424(4)	C151–O191–C191	116.8(3)
C172–H17A2	0.9800	O191–C191–H19A1	1109.5
C172–H17B2	0.9800	O191–C191–H19B1	1109.5
C172–H17C2	0.9800	H19A1–C191–H19B1	1109.5
O182–C182	1.431(4)	O191–C191–H19C1	1109.5
C182–H18A2	0.9800	H19A1–C191–H19C1	1109.5

H19B1–C191–H19C1109.5		O192–C152–C142	115.5(3)
O12–P12–O32	112.62(16)	O192–C152–C162	123.4(3)
O12–P12–O22	116.38(17)	C142–C152–C162	121.1(3)
O32–P12–O22	110.85(17)	C112–C162–C152	118.5(4)
O12–P12–C12	109.54(17)	C112–C162–H162	120.8
O32–P12–C12	106.26(17)	C152–C162–H162	120.8
O22–P12–C12	99.97(17)	C132–O172–C172	116.4(3)
P12–O22–H22	115(4)	O172–C172–H17A2109.5	
P12–O32–H32	117(3)	O172–C172–H17B2109.5	
F22–C12–F12	104.9(3)	H17A2–C172–H17B2109.5	
F22–C12–C112	109.7(3)	O172–C172–H17C2109.5	
F12–C12–C112	111.0(3)	H17A2–C172–H17C2109.5	
F22–C12–P12	106.2(2)	H17B2–C172–H17C2109.5	
F12–C12–P12	108.6(2)	C142–O182–C182	115.4(3)
C112–C12–P12	115.8(3)	O182–C182–H18A2109.5	
C122–C112–C162	121.6(3)	O182–C182–H18B2109.5	
C122–C112–C12	119.0(3)	H18A2–C182–H18B2109.5	
C162–C112–C12	119.4(3)	O182–C182–H18C2109.5	
C112–C122–C132	120.0(4)	H18A2–C182–H18C2109.5	
C112–C122–H122	120.0	H18B2–C182–H18C2109.5	
C132–C122–H122	120.0	C152–O192–C192	117.8(3)
O172–C132–C122	124.3(3)	O192–C192–H19A2109.5	
O172–C132–C142	116.3(3)	O192–C192–H19B2109.5	
C122–C132–C142	119.3(4)	H19A2–C192–H19B2109.5	
O182–C142–C152	118.3(3)	O192–C192–H19C2109.5	
O182–C142–C132	122.2(3)	H19A2–C192–H19C2109.5	
C152–C142–C132	119.4(3)	H19B2–C192–H19C2109.5	



8.2.5 (3,4,5-trimethoxybenzyl)phosphonsäure (001)

Chemie : Malte Jesper (AK Bunz)
 Probe : MJGB005
 Dateinamen : mje5.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mje5

Strukturkennzeichen	mje5	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₇ O ₇ P	
Molmasse	280.21	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 7.4871(9) Å	α = 60.552(2) °
	b = 10.0812(12) Å	β = 85.629(2) °
	c = 10.2020(12) Å	γ = 72.729(2) °
Zellvolumen	638.06(13) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.458 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.239 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.64 x 0.32 x 0.25 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.30 bis 30.04 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	13080	
Unabhängige Reflexe	3716 (R(int) = 0.0421)	
Beobachtete Reflexe	3312 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3716 / 0 / 179	
Goodness-of-fit on F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.039, wR2 = 0.106	
Max/min Restelektronendichte	0.59 und -0.40 eÅ ⁻³	

Table 2: Crystal data and structure refinement for mje5.

Identification code	mje5	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₇ O ₇ P	
Formula weight	280.21	
Temperature	203(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Z	2	
Unit cell dimensions	a = 7.4871(9) Å	α = 60.552(2) deg.
	b = 10.0812(12) Å	β = 85.629(2) deg.
	c = 10.2020(12) Å	γ = 72.729(2) deg.
Volume	638.06(13) Å ³	
Density (calculated)	1.46 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.24 mm ⁻¹	
Crystal shape	polyhedron	
Crystal size	0.64 x 0.32 x 0.25 mm ³	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	2.3 to 30.0 deg.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	13080	
Independent reflections	3716 (R(int) = 0.0421)	
Observed reflections	3312 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.94 and 0.86	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data/restraints/parameters	3716 / 0 / 179
Goodness-of-fit on F^2	1.04
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.039, wR2 = 0.106
Largest diff. peak and hole	0.59 and $-0.40 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje5. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje5. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
P1	0.2990(1)	0.9228(1)	0.1323(1)	0.0211(1)
O1	0.2706(1)	1.0148(1)	-0.0371(1)	0.0280(2)
O2	0.4591(2)	0.9467(2)	0.1972(1)	0.0334(2)
H2	0.552(5)	0.957(4)	0.140(4)	0.094(10)
O3	0.3483(2)	0.7402(1)	0.1972(1)	0.0361(2)
H3	0.279(4)	0.722(3)	0.152(3)	0.076(9)
O4	0.2527(3)	0.6047(2)	0.0710(2)	0.0560(4)
H4A	0.229(4)	0.638(3)	-0.021(4)	0.077(9)
H4B	0.210(4)	0.542(4)	0.117(3)	0.072(9)
C10	0.0918(2)	0.9877(2)	0.2109(1)	0.0255(3)
C11	0.0823(2)	0.8752(2)	0.3765(1)	0.0217(2)
C12	-0.0428(2)	0.7860(2)	0.4166(1)	0.0226(2)
C13	-0.0529(2)	0.6811(2)	0.5684(1)	0.0224(2)
C14	0.0630(2)	0.6654(1)	0.6792(1)	0.0224(2)
C15	0.1868(2)	0.7563(2)	0.6377(1)	0.0228(2)
C16	0.1971(2)	0.8616(2)	0.4864(1)	0.0238(2)
O13	-0.1682(2)	0.5865(1)	0.6213(1)	0.0307(2)
C17	-0.2929(2)	0.5992(2)	0.5133(2)	0.0331(3)
O14	0.0521(1)	0.5619(1)	0.8300(1)	0.0274(2)
C18	0.1932(3)	0.4090(2)	0.8853(2)	0.0415(4)
O15	0.2907(2)	0.7330(1)	0.7558(1)	0.0323(2)
C19	0.4254(2)	0.8173(2)	0.7227(2)	0.0355(3)

Tabelle 4: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje5. (Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje5.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H2	0.552(5)	0.957(4)	0.140(4)	0.094(10)
H3	0.279(4)	0.722(3)	0.152(3)	0.076(9)
H4A	0.229(4)	0.638(3)	-0.021(4)	0.077(9)
H4B	0.210(4)	0.542(4)	0.117(3)	0.072(9)
H10A	0.0844	1.0922	0.1981	0.031
H10B	-0.0179	1.0016	0.1537	0.031
H12	-0.1202	0.7964	0.3416	0.027
H16	0.2806	0.9228	0.4586	0.029
H17A	-0.3666	0.5261	0.5652	0.050
H17B	-0.2206	0.5725	0.4420	0.050
H17C	-0.3761	0.7075	0.4596	0.050

H18A0.1799	0.3409	0.9910	0.062
H18B0.3169	0.4236	0.8745	0.062
H18C0.1778	0.3596	0.8276	0.062
H19A0.4884	0.7899	0.8162	0.053
H19B0.3626	0.9312	0.6678	0.053
H19C0.5170	0.7881	0.6616	0.053

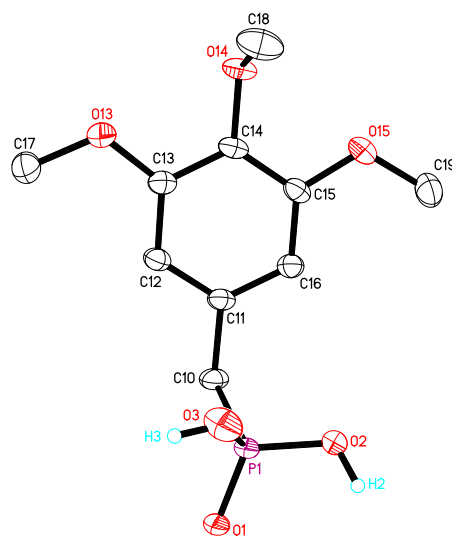
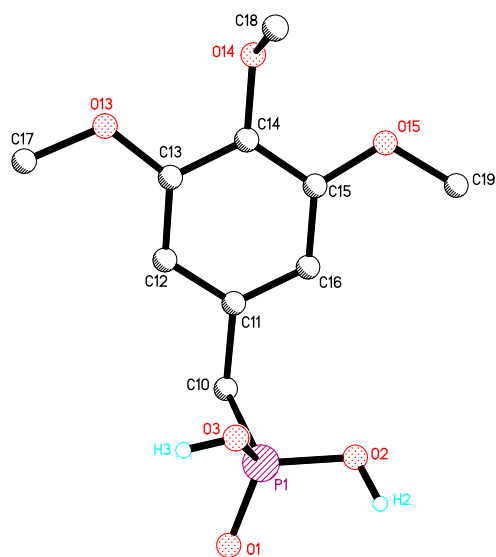
Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje5. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$
(Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for mje5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$)

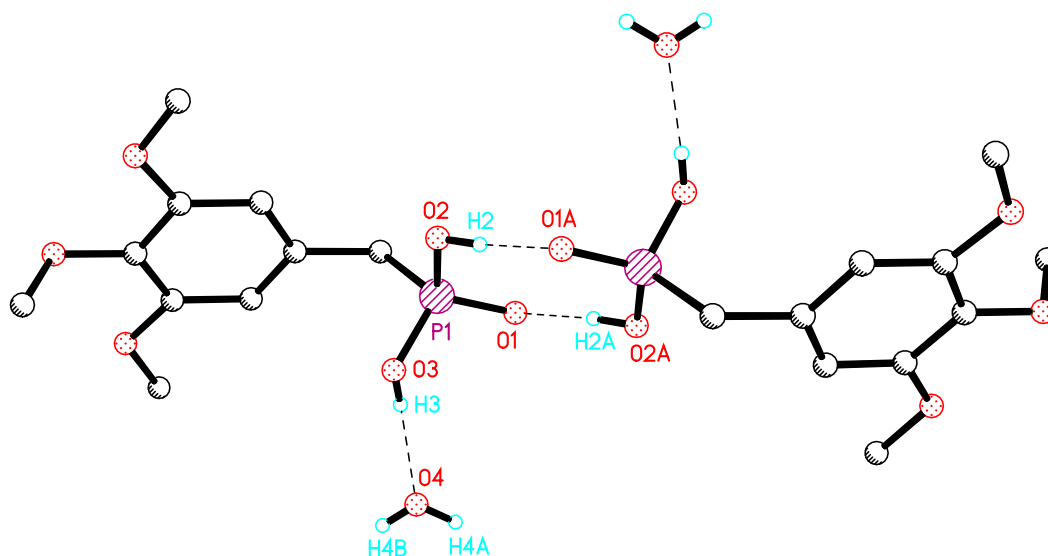
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0223(2)	0.0270(2)	0.0135(2)	-0.0082(1)	0.0031(1)	-0.0101(1)
O1	0.0256(4)	0.0421(5)	0.0139(4)	-0.0093(4)	0.0024(3)	-0.0152(4)
O2	0.0292(5)	0.0565(7)	0.0203(4)	-0.0181(5)	0.0053(4)	-0.0229(5)
O3	0.0488(7)	0.0298(5)	0.0281(5)	-0.0139(4)	0.0005(5)	-0.0096(5)
O4	0.0973(12)	0.0673(9)	0.0253(6)	-0.0206(6)	0.0147(7)	-0.0603(9)
C10	0.0229(6)	0.0279(6)	0.0159(5)	-0.0048(5)	0.0023(4)	-0.0055(5)
C11	0.0196(5)	0.0240(5)	0.0158(5)	-0.0079(4)	0.0030(4)	-0.0030(4)
C12	0.0221(5)	0.0253(6)	0.0160(5)	-0.0082(4)	0.0007(4)	-0.0047(4)
C13	0.0229(5)	0.0227(5)	0.0187(5)	-0.0089(4)	0.0038(4)	-0.0056(4)
C14	0.0258(6)	0.0232(5)	0.0139(5)	-0.0077(4)	0.0030(4)	-0.0044(4)
C15	0.0233(5)	0.0268(6)	0.0176(5)	-0.0123(5)	0.0007(4)	-0.0038(4)
C16	0.0227(6)	0.0273(6)	0.0196(5)	-0.0105(5)	0.0034(4)	-0.0076(5)
O13	0.0345(5)	0.0335(5)	0.0202(4)	-0.0061(4)	0.0015(4)	-0.0178(4)
C17	0.0339(7)	0.0333(7)	0.0301(7)	-0.0115(6)	-0.0022(5)	-0.0137(6)
O14	0.0332(5)	0.0271(4)	0.0137(4)	-0.0058(3)	0.0034(3)	-0.0062(4)
C18	0.0523(9)	0.0277(7)	0.0261(7)	-0.0061(6)	-0.0002(6)	0.0006(6)
O15	0.0370(5)	0.0429(6)	0.0197(4)	-0.0147(4)	-0.0006(4)	-0.0161(4)
C19	0.0342(7)	0.0427(8)	0.0354(8)	-0.0217(7)	-0.0025(6)	-0.0133(6)

Tabelle 6: Bindungslängen (\AA) und \angle -winkel ($^\circ$) für mje5.
(Bond lengths (\AA) and angles (deg) for mje5.)

P1–O1	1.5014(9)	C14–C15	1.3925(18)
P1–O2	1.5440(10)	C15–O15	1.3670(15)
P1–O3	1.5489(11)	C15–C16	1.3910(17)
P1–C10	1.7890(13)	C16–H16	0.9400
O2–H2	0.87(3)	O13–C17	1.4318(17)
O3–H3	0.83(3)	C17–H17A	0.9700
O4–H4A	0.84(3)	C17–H17B	0.9700
O4–H4B	0.73(3)	C17–H17C	0.9700
C10–C11	1.5138(16)	O14–C18	1.4422(18)
C10–H10A	0.9800	C18–H18A	0.9700
C10–H10B	0.9800	C18–H18B	0.9700
C11–C12	1.3904(18)	C18–H18C	0.9700
C11–C16	1.3924(17)	O15–C19	1.4240(18)
C12–C13	1.3935(16)	C19–H19A	0.9700
C12–H12	0.9400	C19–H19B	0.9700
C13–O13	1.3623(15)	C19–H19C	0.9700
C13–C14	1.3962(18)	O1–P1–O2	113.70(6)
C14–O14	1.3844(14)	O1–P1–O3	112.93(6)

O2–P1–O3	105.35(7)	O15–C15–C14	114.67(11)
O1–P1–C10	109.96(6)	C16–C15–C14	120.47(11)
O2–P1–C10	105.64(6)	C15–C16–C11	119.29(12)
O3–P1–C10	108.86(6)	C15–C16–H16	120.4
P1–O2–H2	112(2)	C11–C16–H16	120.4
P1–O3–H3	109(2)	C13–O13–C17	117.66(10)
H4A–O4–H4B	110(3)	O13–C17–H17A	109.5
C11–C10–P1	114.54(9)	O13–C17–H17B	109.5
C11–C10–H10A	108.6	H17A–C17–H17B	109.5
P1–C10–H10A	108.6	O13–C17–H17C	109.5
C11–C10–H10B	108.6	H17A–C17–H17C	109.5
P1–C10–H10B	108.6	H17B–C17–H17C	109.5
H10A–C10–H10B	107.6	C14–O14–C18	112.53(10)
C12–C11–C16	120.78(11)	O14–C18–H18A	109.5
C12–C11–C10	118.79(11)	O14–C18–H18B	109.5
C16–C11–C10	120.42(12)	H18A–C18–H18B	109.5
C11–C12–C13	119.68(12)	O14–C18–H18C	109.5
C11–C12–H12	120.2	H18A–C18–H18C	109.5
C13–C12–H12	120.2	H18B–C18–H18C	109.5
O13–C13–C12	125.07(12)	C15–O15–C19	118.18(11)
O13–C13–C14	115.01(11)	O15–C19–H19A	109.5
C12–C13–C14	119.92(12)	O15–C19–H19B	109.5
O14–C14–C15	120.21(11)	H19A–C19–H19B	109.5
O14–C14–C13	119.92(12)	O15–C19–H19C	109.5
C15–C14–C13	119.86(11)	H19A–C19–H19C	109.5
O15–C15–C16	124.86(12)	H19B–C19–H19C	109.5





The molecules are connected among each other and with crystal water molecules *via* hydrogen bridges.

8.2.6 2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-5-one (062)

Chemie : Malte Jesper (AK Bunz)
 Probe : mhmj153
 Dateinamen : mje9.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar area detector

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mje9

Strukturkennzeichen	mje9	
Summenformel	C ₁₂ H ₁₃ NO	
Molmasse	187.23	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.6925(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.3026(11) Å	$\beta = 116.7697(18)^\circ$
	c = 8.5356(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	947.46(12) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.313 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.084 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.150 x 0.140 x 0.130 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.624 bis 23.736 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	7489	
Unabhängige Reflexe	1433 (R(int) = 0.0258)	

Beobachtete Reflexe	1172 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.96 and 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	1433 / 0 / 127
Goodness-of-fit on F^2	1.15
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.043, wR2 = 0.139
Extinktionskoeffizient	n/a
Max/min Restelektronendichte	0.18 und $-0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Table 2: Crystal data and structure refinement for mje9.

Identification code	mje9	
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$	
Formula weight	187.23	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 8.6925(6) Å	$\alpha = 90 \text{ deg.}$
	b = 14.3026(11) Å	$\beta = 116.7697(18) \text{ deg.}$
	c = 8.5356(6) Å	$\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volume	947.46(12) Å ³	
Density (calculated)	1.31 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.08 mm ⁻¹	
Crystal shape	polyhedron	
Crystal size	0.150 x 0.140 x 0.130 mm ³	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	2.6 to 23.7 deg.	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -9 \leq l \leq 9$	
Reflections collected	7489	
Independent reflections	1433 (R(int) = 0.0258)	
Observed reflections	1172 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.90	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	1433 / 0 / 127	
Goodness-of-fit on F^2	1.15	
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.043, wR2 = 0.139	
Largest diff. peak and hole	0.18 and $-0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje9. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje9. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	0.4664(2)	0.6217(1)	0.7853(2)	0.0267(5)
C2	0.6351(3)	0.6435(2)	0.8909(3)	0.0316(6)
O2	0.6913(2)	0.6442(1)	1.0515(2)	0.0424(5)
C3	0.7424(3)	0.6696(2)	0.8016(3)	0.0366(6)

H3A	0.8646	0.6552	0.8808	0.044
H3B	0.7332	0.7379	0.7802	0.044
C4	0.6907(3)	0.6195(2)	0.6286(3)	0.0357(6)
H4A	0.7523	0.6472	0.5666	0.043
H4B	0.7232	0.5527	0.6507	0.043
C5	0.0968(3)	0.6234(2)	0.5866(3)	0.0318(6)
H5A	-0.0137	0.5937	0.5061	0.038
H5B	0.0717	0.6867	0.6162	0.038
C6	0.1856(3)	0.5652(2)	0.7528(3)	0.0352(6)
H6A	0.1113	0.5614	0.8128	0.042
H6B	0.2050	0.5010	0.7223	0.042
C7	0.3555(3)	0.6092(2)	0.8735(3)	0.0331(6)
H7A	0.3345	0.6707	0.9134	0.040
H7B	0.4154	0.5690	0.9782	0.040
C11	0.3919(3)	0.6276(1)	0.5985(2)	0.0238(5)
C12	0.4996(3)	0.6279(1)	0.5166(3)	0.0272(5)
C13	0.4266(3)	0.6342(2)	0.3354(3)	0.0332(6)
H13	0.4991	0.6355	0.2791	0.040
C14	0.2498(3)	0.6388(2)	0.2352(3)	0.0348(6)
H14	0.2013	0.6438	0.1111	0.042
C15	0.1445(3)	0.6362(1)	0.3170(3)	0.0298(6)
H15	0.0230	0.6383	0.2477	0.036
C16	0.2119(3)	0.6306(1)	0.4985(3)	0.0250(5)

Tabelle 4: H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje9.
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for mje9.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H3A	0.8646	0.6552	0.8808	0.044
H3B	0.7332	0.7379	0.7802	0.044
H4A	0.7523	0.6472	0.5666	0.043
H4B	0.7232	0.5527	0.6507	0.043
H5A	-0.0137	0.5937	0.5061	0.038
H5B	0.0717	0.6867	0.6162	0.038
H6A	0.1113	0.5614	0.8128	0.042
H6B	0.2050	0.5010	0.7223	0.042
H7A	0.3345	0.6707	0.9134	0.040
H7B	0.4154	0.5690	0.9782	0.040
H13	0.4991	0.6355	0.2791	0.040
H14	0.2013	0.6438	0.1111	0.042
H15	0.0230	0.6383	0.2477	0.036

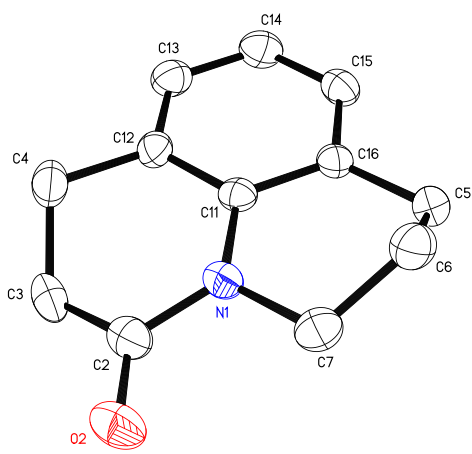
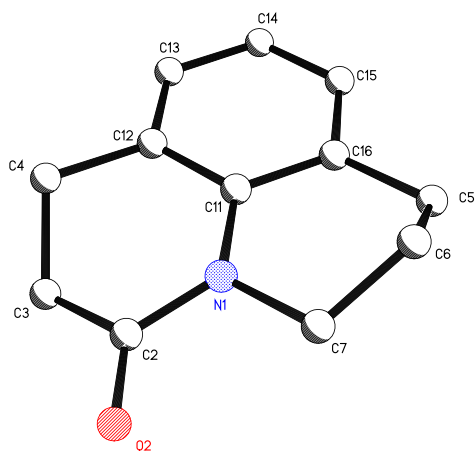
Tabelle 5: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für mje9. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$
(Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for mje9. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0250(10)	0.0295(10)	0.0228(9)	-0.0024(7)	0.0084(8)	-0.0019(8)

C2	0.0316(13)	0.0254(12)	0.0305(12)	0.0003(9)	0.0074(10)	0.0033(9)
O2	0.0410(10)	0.0466(11)	0.0278(9)	-0.0002(7)	0.0050(7)	-0.0006(8)
C3	0.0212(12)	0.0418(14)	0.0387(12)	0.0016(11)	0.0064(10)	-0.0001(10)
C4	0.0258(12)	0.0382(13)	0.0436(13)	0.0001(10)	0.0160(11)	0.0034(10)
C5	0.0260(12)	0.0354(13)	0.0350(12)	-0.0076(9)	0.0146(10)	-0.0043(10)
C6	0.0380(13)	0.0377(14)	0.0355(12)	-0.0029(10)	0.0214(10)	-0.0054(10)
C7	0.0375(13)	0.0382(13)	0.0263(11)	0.0008(9)	0.0168(10)	-0.0002(10)
C11	0.0267(12)	0.0192(11)	0.0236(11)	-0.0012(8)	0.0095(9)	0.0008(9)
C12	0.0257(12)	0.0243(12)	0.0332(12)	-0.0032(9)	0.0145(10)	0.0002(9)
C13	0.0381(14)	0.0333(13)	0.0332(12)	-0.0046(9)	0.0206(11)	-0.0043(10)
C14	0.0397(14)	0.0392(14)	0.0237(11)	-0.0006(9)	0.0127(10)	-0.0015(11)
C15	0.0263(12)	0.0280(12)	0.0287(12)	-0.0013(9)	0.0066(9)	-0.0001(9)
C16	0.0247(12)	0.0211(11)	0.0283(11)	-0.0038(8)	0.0111(9)	-0.0011(9)

Tabelle 6: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für mje9.
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for mje9.)

N1-C2	1.368(3)	C12-C4-H4A	109.7
N1-C11	1.428(3)	C3-C4-H4A	109.7
N1-C7	1.477(3)	C12-C4-H4B	109.7
C2-O2	1.230(2)	C3-C4-H4B	109.7
C2-C3	1.494(3)	H4A-C4-H4B	108.2
C3-C4	1.516(3)	C16-C5-C6	109.37(18)
C3-H3A	0.9900	C16-C5-H5A	109.8
C3-H3B	0.9900	C6-C5-H5A	109.8
C4-C12	1.502(3)	C16-C5-H5B	109.8
C4-H4A	0.9900	C6-C5-H5B	109.8
C4-H4B	0.9900	H5A-C5-H5B	108.2
C5-C16	1.501(3)	C7-C6-C5	109.84(18)
C5-C6	1.521(3)	C7-C6-H6A	109.7
C5-H5A	0.9900	C5-C6-H6A	109.7
C5-H5B	0.9900	C7-C6-H6B	109.7
C6-C7	1.505(3)	C5-C6-H6B	109.7
C6-H6A	0.9900	H6A-C6-H6B	108.2
C6-H6B	0.9900	N1-C7-C6	111.48(16)
C7-H7A	0.9900	N1-C7-H7A	109.3
C7-H7B	0.9900	C6-C7-H7A	109.3
C11-C12	1.398(3)	N1-C7-H7B	109.3
C11-C16	1.406(3)	C6-C7-H7B	109.3
C12-C13	1.385(3)	H7A-C7-H7B	108.0
C13-C14	1.384(3)	C12-C11-C16	120.61(19)
C13-H13	0.9500	C12-C11-N1	119.32(18)
C14-C15	1.379(3)	C16-C11-N1	120.04(19)
C14-H14	0.9500	C13-C12-C11	119.0(2)
C15-C16	1.390(3)	C13-C12-C4	122.33(19)
C15-H15	0.9500	C11-C12-C4	118.64(19)
C2-N1-C11	122.33(18)	C14-C13-C12	121.1(2)
C2-N1-C7	116.37(16)	C14-C13-H13	119.5
C11-N1-C7	120.31(17)	C12-C13-H13	119.5
O2-C2-N1	120.4(2)	C15-C14-C13	119.4(2)
O2-C2-C3	122.7(2)	C15-C14-H14	120.3
N1-C2-C3	116.84(18)	C13-C14-H14	120.3
C2-C3-C4	113.54(18)	C14-C15-C16	121.5(2)
C2-C3-H3A	108.9	C14-C15-H15	119.2
C4-C3-H3A	108.9	C16-C15-H15	119.2
C2-C3-H3B	108.9	C15-C16-C11	118.28(19)
C4-C3-H3B	108.9	C15-C16-C5	121.38(19)
H3A-C3-H3B	107.7	C11-C16-C5	120.29(18)
C12-C4-C3	109.84(18)		



8.3 Danksagung

Zu allererst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Uwe Bunz für die Ermöglichung dieser Arbeit durch Bereitstellung geeigneter Räumlichkeiten, Apparaturen und Chemikalien sowie die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Dr. Manuel Hamburger danke ich für die direkte Betreuung während der Arbeit, für die anregenden Diskussionen, sowohl themenbezogen als auch abwegig, für die konstante Unterstützung während der Ausführung der Arbeit und die Auflockerungen in geselliger Laune.

Dr. Florian Golling danke ich für die Übernahme der Betreuungsaufgaben, seine kompetente Unterstützung, für die angenehmen und fruchtbaren Diskussionen und seine erheblichen Mühen, diese Arbeit in eine lesbare Form zu bekommen.

Meinen Kollegen am InnovationLab Heidelberg danke ich für die unkomplizierte und konstruktive Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen, insbesondere Dr. Janusz Schinke, Dr. Milan Alt, Sabina Hillebrandt und Iva Angelova.

Des Weiteren danke ich meinen Korrekturlesern Jan Freudenberg, Florian Geyer, Elias Rüdiger, Andreas Kretzschmar, Dr. Jan Kumpf sowie Dr. Christian Melzer. Insbesondere Dr. Christian Melzer danke ich für die wiederholten Erläuterungen zu physikalischen Details.

Meinen Laborpartnern danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Toleranz der teilweise gewöhnungsbedürftigen Musikauswahl sowie gemeinsames Senken des Unterhaltungsniveaus, namentlich Elias Rüdiger, Andreas Kretzschmar, Dr. Jonathan Bryant und die Labormutti und Benchnachbarin Dr. Claudia Teusch.

Den technischen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bunz danke ich für die unkomplizierte und zuverlässige Zusammenarbeit, insbesondere Kerstin Brödner für die konstante Versorgung mit Getränken und Naschereien für das nachmittägliche Energie-Tief und Kerstin Windisch für die zuverlässige und zügige Abwicklung sämtlicher Verwaltungsangelegenheiten.

Ich danke der NMR-, Elementaranalysen-, Kristallographie- und Massenabteilung der Universität Heidelberg für die zuverlässige und zügige Durchführung der jeweiligen Messungen.

Der Schifahrerfraktion des Arbeitskreises danke ich für drei unvergessliche Schitrips und noch unvergesslichere Fahrten in die Schigebiete. Glücklicherweise wurde dabei nie jemand an einem Rastplatz vergessen...

Dem gesamten Arbeitskreis Bunz danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die fruchtbaren fachlichen Diskussionen sowie die äußerst unterhaltsamen Disputationen fachfremder Themengebiete während der Kaffeepausen und abendlichen geselligen Runden.

Hulk danke ich für das kostenlose Herz-Kreislauftraining durch spontane, lautstarke Gefühlsausbrüche aus nächster Nähe, sowie für die Einblicke in seine teilweise bizarre Gedankenwelt.

Phillipp Biegger, Delia Braun, Thimon Schwaebel, Dr. Sebastian Menning, Vera Schäfer, Dr. Christian Patze, Dr. Michael Porz, Dr. Dominic Mäker, Dr. Jens Engelhardt, Emanuel Smarsly, Torben Damrath, Dr. Tobias Lauterbach und Isabella Lauterbach danke ich besonders für die kurzweiligen gemeinsamen Freizeitgestaltungen außerhalb des Universitätsbetriebs.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während meiner gesamten universitären Ausbildung und die Ermöglichung eines ungestörten Studiums.

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Marina. Durch ihre fortwährende Unterstützung und Motivation, besonders in schwierigeren Zeiten, war es mir erst möglich die hier vorliegende Arbeit durchzuführen. Danke.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Elektronische und physikalische Grenzflächenkontrolle in organisch–elektronischen n–Kanal Transistoren durch selbstorganisierende Monolagen*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In– oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs– oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den _____

Ort, Datum

Unterschrift

