

wie der Grenzwert der Verschiebung von w_2 (ebenso w_3 ; nicht dargestellt) zunimmt. Wir deuten die Änderung im Grenzwert der Verschiebung von w_2 so, daß sie eine Struktur mit kürzeren Bindungen widerspiegelt^[12]; das Verbergen von Kohlenwasserstoffen in einer benachbarten Stelle hat also eine kooperative Verstärkung der elektrostatischen Bindungsenergie der Carboxylatgruppe zur Folge. Wenn also die Einschränkung der Bewegung der Carboxylatgruppe durch das Verbergen von Kohlenwasserstoffen oder durch andere elektrostatische Wechselwirkungen, wie die zuvor beschriebenen^[1,3] Wasserstoffbrücken, unterstützt wird, wird die Carboxylatgruppe, entsprechend einer exothermeren Bindung^[14], im Mittel eine tiefere Position in ihrer elektrostatischen (enthalpischen) Mulde einnehmen.

Diese Beobachtungen könnten die Tatsache erklären, daß das Verbergen von Kohlenwasserstoffen anscheinend eine größere Änderung der Gibbs-Energie ergibt, wenn sie in Systemen verfolgt wird, in denen der Kohlenwasserstoff an einer molekularen Erkennungsstelle „verankert“ ist, als sie aus Lösungsmittel-Transfer-Modellen folgt, in denen die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade nicht eingeschränkt werden^[7]. Während Protein-Engineering-Experimente^[4, 6] und Ligandenbindungsstudien^[2] für das Verbergen von Kohlenwasserstoffen Oberflächen-abhängige Beiträge der Gibbs-Energie von $0.19 - 0.254 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ergaben, war der Wert aus Lösungsmittel-Transfer-Modellen nur ungefähr halb so groß, nämlich $0.08 - 0.13 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$ ^[7, 15]. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied wird durch die obigen Ergebnisse geliefert: Die Einführung der Kohlenwasserstoffeinheit kann benachbarte polare Wechselwirkungen so verstärken, daß das Verbergen von Kohlenwasserstoffen in Experimenten mit Proteinen^[4, 6] und Antibiotica^[2] durch einen elektrostatischen (enthalpischen) Term einige günstige Gibbs-Energie-Inkrementen (gegenüber dem Lösungsmittel-Transfer-Modell) schafft, wohingegen der Beitrag des Lösungsmittel-Transfers (der „klassische hydrophobe Effekt“) bei Raumtemperatur hauptsächlich entropiebestimmt ist^[15]. Wir zeigten, daß dies für eine spezifische nachbarschaftliche Wechselwirkung der Fall ist, allerdings beruht die zusätzliche Bindungsenergie wahrscheinlich auf einer kooperativen Verstärkung aller Wechselwirkungen.

Die dargestellten Ergebnisse belegen, daß die enthalpischen Beiträge zu spezifischen Wechselwirkungen (angedeutet durch Änderungen der ^1H -NMR-chemischen Verschiebung) kooperativ verstärkt werden. Durch das Verfolgen einer spezifischen Bindungswechselwirkung haben wir das kooperative Zusammenspiel zwischen hydrophoben und elektrostatischen Beiträgen zur Bindung an einer molekularen Erkennungsstelle aufgezeigt.

Eingegangen am 4. Februar 1995 [Z 7693]

Stichworte: Elektrostatische Bindung · Hydrophober Effekt · Molekulare Erkennung · Peptide

- [8] Glycopeptid-Antibiotica dimerisieren in wäßriger Lösung: J. P. Waltho, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2475; U. Gerhard, J. P. Mackay, R. A. Maplestone, D. H. Williams, *ibid.* **1993**, *115*, 232; J. P. Mackay, U. Gerhard, D. A. Beauregard, R. A. Maplestone, D. H. Williams, *ibid.* **1994**, *116*, 4573; die Dimerisierung soll eine wichtige Rolle bei der Vermittlung biologischer Aktivität spielen: J. P. Mackay, U. Gerhard, D. A. Beauregard, M. S. Westwell, M. S. Searle, D. H. Williams, *ibid.* **1994**, *116*, 4581. Um zu zeigen, daß die beobachteten Tendenzen in der chemischen Verschiebung von w_2 unabhängig von der Dimerisierungsfähigkeit des Antibiotiums sind, präsentieren wir Ergebnisse sowohl für Eremomycin A als auch Teicoplanin A₃-1 B. Das erstere hat eine große Dimerisierungskonstante ($K_{\text{dim}} \approx 106 \text{ M}^{-1}$), während das letztere keine meßbare Tendenz zur Dimerisierung zeigt. Außerdem sind die Dimerisierung und die Ligandenbindung von Eremomycin A kooperative Phänomene; K_{dim} ist in Gegenwart von Liganden um den Faktor ≈ 100 größer.
- [9] Die Bindungskonstanten wurden bei Antibiotikum-Konzentrationen zwischen 50 und 200 mM bei pH 4.5 und 298 K in 100 mM Natriumphosphat/1 M NaCl-Puffer dreifach durch Differenz-UV-Spektroskopie gemessen. Die NMR-Spektren wurden in 90% $\text{H}_2\text{O}/10\%$ D_2O -Lösung mit Hilfe einer 1-1-binominalen-Lösungsmittel-Unterdrückungs-Sequenz aufgenommen; austauschbare Protonen wurden in allen Fällen mit 2D-NOE-Experimenten bestimmt.
- [10] Zellwandanaloga werden in einer flachen Oberflächenspalte im Antibiotikum gebunden, so daß durch das Wegfallen von Methylgruppen (Ala \rightarrow Gly) eher vorher verborgene Kohlenwasserstoffe des Antibiotiums dem Lösungsmittel ausgesetzt werden, als daß eine leere Höhle entsteht.
- [11] C. M. Pearce, U. Gerhard, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 159.
- [12] U. Sternberg, E. Brunner, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1994**, *108*, 142.
- [13] P. Groves, M. S. Searle, M. S. Westwell, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1519; M. P. Williamson, D. H. Williams, *Eur. J. Biochem.* **1984**, *138*, 345.
- [14] Peptidliganden mit einer oder mehreren Methylgruppen sind natürlich weniger flexibel als solche mit nur Gly-Resten. Der Ausdruck „Verbergen von Kohlenwasserstoffen“ muß also sowohl Änderungen der Flexibilität im gebundenen Zustand als auch den klassischen hydrophoben Effekt enthalten, da die Variablen untrennbar sind.
- [15] C. Chothia, *Nature (London)* **1974**, *248*, 338; R. L. Baldwin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 8069.

Neue Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften durch topotaktische Selbstorganisation zu azentrischen, Chromophore enthaltenden Supergittern**

Wenbin Lin, Shlomo Yitzchaik, Weiping Lin, Amit Malik, Mary K. Durbin, Andrew G. Richter, George K. Wong, Pulak Dutta und Tobin J. Marks*

Materialien mit ausgeprägten nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung, die durch Selbstorganisation molekularer Einheiten entstehen, bieten zahlreiche Vorteile: großes nichtresonantes Ansprechvermögen, ultraschnelle Ansprechzeiten, niedrige Dielektrizitätskonstanten und dielektrische Verluste, Möglichkeiten zur maßgeschneiderten Modifizierung. Jedoch haben bisher die mit diesem Ansatz verbundenen erheblichen präparativen Herausforderungen die Realisierung optimaler Materialien verhindert^[1, 2]. Zu diesen Herausforde-

[*] Prof. T. J. Marks, Dr. Wenbin Lin, Dr. S. Yitzchaik
Department of Chemistry and the Materials Research Center
Northwestern University, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. +708/491-2990
E-mail: tjmarks@casbah.acns.nwu.edu

Weiping Lin, A. Malik, M. K. Durbin, A. G. Richter, Prof. G. K. Wong, Prof. P. Dutta
Department of Physics and Astronomy and the Materials Research Center
Northwestern University, Evanston, IL 60208-3113 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation durch das Northwestern University Materials Research Center (Projekt DMR9120521) und von der AFOSR (Projekt 93-1-0114) gefördert. Wir danken Stephen Roscoe für fruchtbare Diskussionen.

- [1] P. R. Andrews, D. C. Craik, J. L. Martin, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1648; A. R. Fersht, *Trends Biochem. Sci.* **1987**, *12*, 301.
- [2] M. S. Searle, D. H. Williams, U. Gerhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10697.
- [3] K. A. Dill, *Biochemistry* **1990**, *29*, 7134; A. R. Fersht, *Enzyme Structure and Function*, 2. Aufl., Freeman, New York, **1985**; L. Serrano, A. Horovitz, B. Avron, M. Bycroft, A. R. Fersht, *Biochemistry* **1992**, *29*, 9343; B. A. Shirley, P. Stanssens, U. Hahn, C. N. Pace, *ibid.* **1992**, *31*, 725.
- [4] L. Serrano, J.-L. Neira, J. Sancho, A. R. Fersht, *Nature (London)* **1992**, *356*, 453.
- [5] R. B. Herman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 4144; C. H. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York, **1980**.
- [6] J. T. Kellis, K. Nyberg, A. R. Fersht, *Biochemistry* **1989**, *28*, 4914; D. Shortle, W. E. Stites, A. K. Mecker, *ibid.* **1990**, *29*, 8033.
- [7] K. A. Sharp, A. Nicholls, R. Friedman, B. Honig, *Biochemistry* **1991**, *30*, 9686.

rungen zählen die Maximierung der Hyperpolarisierbarkeit der Chromophore und ihrer Zahl pro Volumeneinheit sowie des Grades und der thermischen/zeitlichen Stabilität der induzierten mikrostrukturellen Azentrität. Eine attraktive Alternative zu glasartigen Polymeren, die im elektrischen Feld ausgerichtet werden^[2, 3], und zu Langmuir-Blodgett-Filmen^[4] ist eine Selbstorganisation^[5], bei der azentrische, Chromophore enthaltende Supergitter^[6] Schicht für Schicht durch Bildung kovalenter Bindungen aufgebaut werden^[6, 7]. In früheren Arbeiten war die Effizienz dieser Vorgehensweise limitiert durch die geringe Geschwindigkeit (Tage), mit der die stark hyperpolarisierbaren Schichten aus Stilbazolium-Chromophoren^[6] entstehen, und die damit verbundene nicht optimal regelmäßige Struktur der Supergitter. Wir stellen nun eine neue Methode der topotaktischen Epitaxie molekularer Schichten vor, deren wichtigster Abscheidungsschritt entweder als lösungsmittelfreie Festkörperreaktion oder als Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) durchgeführt wird. Zusammen mit Modifikationen der Bauelemente ermöglicht diese Methode den einfachen Aufbau robuster Chromophor-Architekturen mit hoher struktureller Regelmäßigkeit und sehr hohem NLO-Ansprechverhalten. Unsere Befunde legen nahe, daß andere selbstorganisierende Prozesse in ähnlicher Weise zu Schichtstrukturen führen könnten.

Der hier beschriebene Weg zu azentrischen, Chromophore enthaltenden Supergittern nutzt die sequentielle Wiederholung von drei schichtbildenden Syntheseschritten (Abb. 1), ausgehend von einer sauberen, hydroxylierten Oberfläche (z.B. SiO₂ oder einkristallines Silicium). Der Abscheidungsprozeß wird durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Kontaktwinkelmessungen im wäßrigen Medium (θ_a), Transmissionspektroskopie sowie Messung der Frequenzverdopplung (polarized second harmonic generation, SHG; $\lambda_o = 1064$ nm) und der Röntgenreflektivität (XRR) verfolgt^[8].

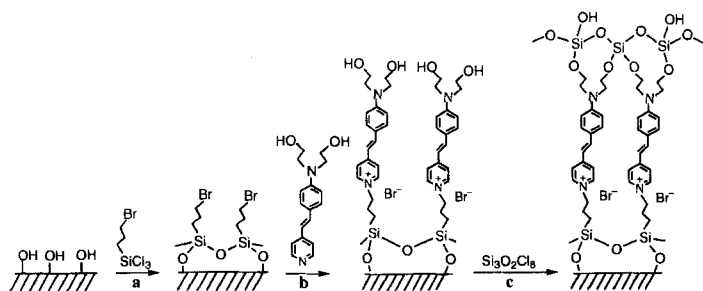


Abb. 1. Schematische Darstellung der Selbstorganisation von kovalent aufgebauten, Chromophore enthaltenden Supergittern. Bedingungen siehe Experimentelles. Die Schritte a–c können wiederholt werden.

Schritt a führt Bromalkylreste ein, die sich im XP-Spektrum durch einen Br-3d-Peak bei 70.4 eV zeigen (charakteristisch für Bromalkane)^[9], außerdem durch die Hydrophobierung der Oberfläche (θ_a wächst von 15° für SiO₂ auf 75°) und durch die Dicke der Monoschicht von ca. 1 nm (XRR). Das Ausheizen nach diesem Schritt dient zur optimalen Vernetzung innerhalb des Films sowie zwischen Substrat und Film.

Für Schritt b existieren zwei Alternativen: 1) Aufbau einer etwa 100 nm dicken Schicht des Vorläufers des Stilbazolium-Chromophors, 4-(N,N-Hydroxyethylamino)stilbazol^[6], auf der bromalkylfunktionalisierten Oberfläche durch Schleuderbeschichtung, kurzes Erhitzen im Vakuum (130 °C, 0.4 Torr) zur Quaternisierung und, um überschüssige Edukte/Reagentien zu entfernen; 2) Leiten der verdampften Vorläufersubstanz über

die erhitzte Oberfläche in einem CVD-Prozeß. Quaternisierung und Schichtbildung werden durch die quantitative Erzeugung von Br[−] (Br-3d im XPS bei 68.0 eV) und das Auftreten von Amin- und Pyridinium-N-1s-Signalen im XP-Spektrum nachgewiesen (399.5, 401.6 eV, Intensitätsverhältnis 1:1). Außerdem beobachtet man eine Hydrophilierung (θ_a : 75° → 50°), in Übereinstimmung mit Molekülmodellen eine vergrößerte Schichtdicke von ca. 3 nm (XRR) und eine extrem große SHG-Ansprechempfindlichkeit der verankerten hyperpolarisierbaren^[10] Stilbazolium-Chromophore ($\chi_{zzz}^{(2)} = 7 \times 10^{-7}$ esu). Winkelabhängige SHG-Messungen ergaben in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[6] einen durchschnittlichen Neigungswinkel der Chromophore (β_{zzz} -Richtung) gegen die Oberflächennormale von $40 \pm 3^\circ$.

Der Verlauf von Schritt b, wie er in In-situ-SHG-Messungen bestimmt wurde (Abb. 2), zeigt den Beginn der Bildung des Chromophors bei ca. 120 °C, also weit unterhalb des Schmelzpunktes von 4-(N,N-Hydroxyethylamino)stilbazol (194 °C) an und deutet damit auf eine Grenzflächen-Festkörperreaktion hin. Die Quaternisierung ist bei ca. 150 °C abgeschlossen. Die Beständigkeit der SHG-Ansprechempfindlichkeit zeigt zudem, daß die Monoschicht unter diesen Bedingungen bis 215 °C stabil ist.

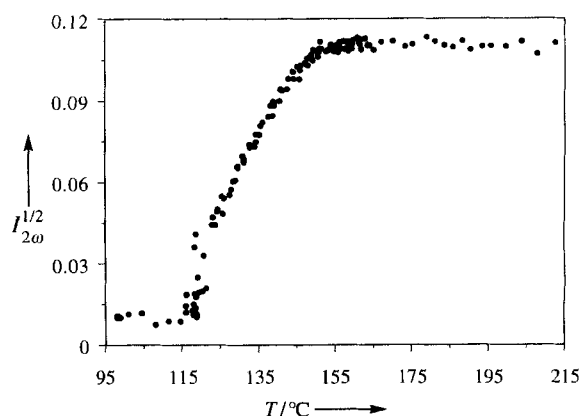


Abb. 2. In-situ-Verfolgung der Quaternisierung und Chromophorbildung in Schritt b von Abb. 1 durch SHG-Messung in Transmission ($\lambda_o = 1064$ nm). Temperaturprogramm: 25–160 °C, 1 K min^{−1}; 160–215 °C, 3 K min^{−1}. Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

Der letzte Schritt, c, dient zur strukturellen Stabilisierung und Einebnung durch Vernetzung zwischen den Chromophoren und dazu, ein Substrat für den weiteren sequentiellen iterativen Aufbau des Supergitters zu schaffen. Seine erfolgreiche Durchführung zeigt sich in der erwarteten Hydrophilierung (θ_a : 50° → 17°) und der zusätzlichen Schichtdicke von ca. 0.7 nm (XRR).

In diesem zugegebenermaßen noch nicht ausgefeilten Verfahren lassen sich täglich bis zu fünf vollständige Iterationen (Schritte a–c) durchführen, was einer Erhöhung der Verfahrensgeschwindigkeit um das 30fache gegenüber früheren Arbeiten entspricht^[6]. Das Ausmaß, in dem dieses Verfahren eine regelmäßige Supergitter-Mikrostruktur produziert, ohne daß Verluste an Azentrität (durch Zufallsorientierung der Chromophore) und eine Abnahme der SHG-Effizienz eintreten, wurde in Abhängigkeit von der Zahl der Schichten (Schritte a–c) durch Röntgenreflektivitätsmessungen, Transmissionspektroskopie und SHG-Messungen untersucht. Die aus den XRR-Daten errechnete Dicke der Supergitter (Abb. 3a) zeigt, in Übereinstimmung mit einem hohen Grad an struktureller

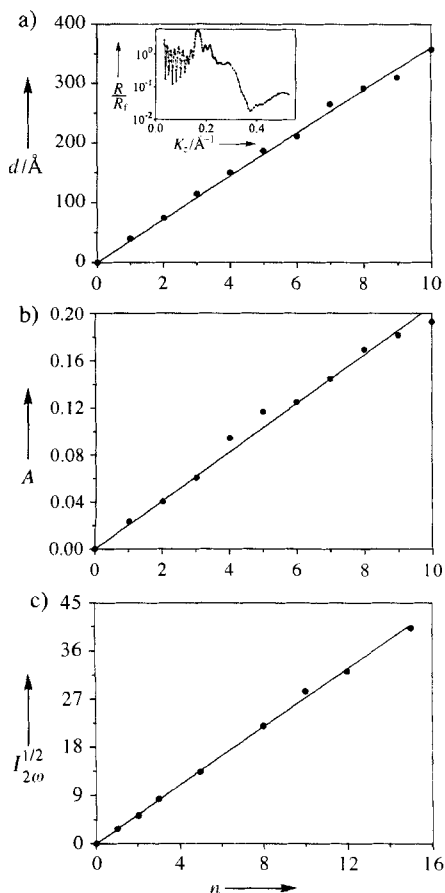


Abb. 3. Abhängigkeit von einigen Charakteristika der Supergitter aus Abb. 1 von der Zahl n der Schichten, wobei eine Schicht die in einem Cyclus (Schritte a–c) gebildete Einheit ist. a) Schichtdicke d aus Röntgenreflektivitätsmessungen. Einschub: Normierte Röntgenreflektivität gegen den Wellenvektor aufgetragen, für eine Probe aus zehn Schichten. b) Absorbanz A bei 480 nm. c) Quadratwurzel der 532-nm-SHG-Intensität (willkürliche Einheiten, $\lambda_0 = 1064$ nm).

Regelmäßigkeit, einen gleichmäßigen, monotonen Anstieg als Funktion der Gesamtzahl der Schichten. Als Einschub sind in Abbildung 3a die XRR-Daten einer typischen Probe dargestellt. Das Maximum bei $K_z = 0.17 \text{ \AA}^{-1}$ ist ein „Bragg“-Peak aufgrund der Streuung an einzelnen Schichten. Der Schichtabstand wurde daraus zu 3.6 ± 0.1 nm berechnet, was mit den ermittelten Schichtdicken und den Molekülmodellen gut übereinstimmt. Die nah beieinander liegenden Minima rühren von Interferenzen zwischen Reflexen an den Supergitter-Substrat- und Supergitter-Luft-Grenzflächen her.

Ein weiterer Beleg für den Aufbau von regelmäßigen Supergitter-Strukturen mit gleichmäßiger Chromophor-Orientierung ist die lineare Abhängigkeit der longitudinalen Charge-Transfer-Anregung des HOMO-LUMO-Überganges des Stilbazolum-Chromophors bei 480 nm^[1] von der Zahl der Schichten (Abb. 3b). Ein weiterer Beweis für die Regelmäßigkeit des Supergitters kommt aus dem SHG-Ansprechvermögen als Funktion der Schichtzahl. Weil die Dicken der Filme klein sind im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sollte sich die Intensität des SHG-Signals einer regelmäßigen Struktur quadratisch mit der Zahl der Schichten ändern. Die beobachtete lineare Abhängigkeit der Quadratwurzel des SHG-Ansprechvermögens von der Zahl der Schichten (Abb. 3c) zeigt sowohl strukturelle Regelmäßigkeit in der Schichtdicke als auch gleichmäßige Ausrichtung der Chromophormoleküle an. Aus der Steigung kann $\chi_{zzz}^{(2)} \approx 5 \times 10^{-7}$ esu (ca. 200 pm V⁻¹) geschlossen

werden; dieser Wert ist geringfügig niedriger als der zuvor für Monoschichten genannte (siehe oben), und zwar wegen der zusätzlichen Schichtdicke durch die in Schritt c eingeführte Siloxanschicht. Obwohl wahrscheinlich resonanzverstärkt^[11], konkurriert diese Frequenzverdopplung in ihrer Effizienz mit derjenigen, die unter denselben Bedingungen an optimal ausgerichteten Polymeren oder Langmuir-Blodgett-Filmen auftritt, oder übertrifft diese sogar noch^[1, 2]. Derzeit noch in Durchführung befindliche Alterungsstudien zeigen zudem, daß das SHG-Ansprechvermögen bei 25 °C über mehrere Monate stabil bleibt und bei 100 °C über einige hundert Stunden nur wenig abnimmt.

Es ist interessant festzuhalten, daß Chromophore enthaltende Supergitter des hier beschriebenen Typs auch dann aufgebaut werden können, wenn der abdeckende Schritt c weggelassen wird. Obwohl auch dann Röntgenreflektivität und optische Spektroskopie den Aufbau eines regelmäßigen Supergitters anzeigen (wie in Abb. 3a und b), ist der Zusammenhang zwischen SHG-Ansprechvermögen und Zahl der Schichten *nicht mehr quadratisch* (ungleich Abb. 3c). Wenn die Zahl der Schichten drei übersteigt, beginnt die SHG-Intensität abzunehmen. Dieses Resultat deutet darauf hin, daß sich die Chromophore in Abwesenheit der lateralen Stabilisierung, die in Schritt c eingeführt wird, zufällig auszurichten beginnen, vermutlich induziert durch Dipol-Dipol-Abstoßungen zwischen ihnen, und daß dadurch die mikrostrukturelle Azentrität zerstört wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir einen schnellen und wahrscheinlich verallgemeinerbaren Zugang zu robusten, intrinsisch, d. h. ohne Anwendung eines elektrisch polarisierenden Feldes, azentrischen und strukturell regelmäßigen, selbstorganisierenden Supergittern gefunden haben, die sehr hohe NLO-Ansprechvermögen zweiter Ordnung aufweisen. Weitere Arbeiten zu dieser Chemie und zur Eignung dieser Systeme als Bauteile^[12] sind im Gange.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden mit Standard-Schlenck-Techniken durchgeführt. Pentan und Heptan (Fisher Scientific) wurden unmittelbar vor dem Gebrauch von einer Na/K-Legierung abdestilliert. (3-Brompropyl)trichlorsilan (Lancaster) wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Octachlortrisiloxan wurde durch vorsichtige Hydrolyse von SiCl₄ hergestellt, 4-(*N,N*-Hydroxyethylamino)stilbazol gemäß den Vorschriften in Lit. [6] synthetisiert.

Schritt a: Frisch gereinigtes Glas oder einkristalline Siliciumsubstrate wurden in einer 1:100(Volumenanteile)-Lösung von (3-Brompropyl)trichlorsilan in Heptan 20 min gelagert, mit reichlich Pentan gespült, 1 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend 10 min an Luft bei 110 °C ausgeheizt.

Schritt b: 1) Die silylierten Substrate (nach Schritt a) wurden mit einer gesättigten Lösung von 4-(*N,N*-Hydroxyethylamino)stilbazol in Methanol bei 4000 U min⁻¹ schleuderbeschichtet und dann bei 0.4 Torr 30 min auf 130 °C erhitzt. 2) Die silylierten Substrate wurden direkt über eine Petri-Schale mit 4-(*N,N*-Hydroxyethylamino)stilbazol gebracht und im Vakuumofen bei 0.4 Torr 30 min auf 130 °C erhitzt.

Schritt c: Das Glas oder die Siliciumsubstrate wurden nach den Schritten a und b 30 min in einer 1:150(Volumenanteile)-Lösung von Octachlortrisiloxan in Heptan gelagert, mit reichlich Pentan gespült, 1 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend 10 min bei 110 °C an Luft ausgeheizt.

Die Röntgenreflektivitätsmessungen wurden am Meßstand X23B der National Synchrotron Light Source im Brookhaven National Laboratory in Upton, NY, USA, durchgeführt, wobei die instrumentelle Ausstattung und die Analysemethoden gemäß Lit. [8] genutzt wurden. Die SHG-Messungen wurden nach der in Lit. [6b] beschriebenen Methode durchgeführt.

Eingegangen am 13. Februar 1995 [Z 7711]

Stichworte: Dünne Filme · Nichtlineare Optik · NLO-Materialien · Selbstorganisation

[1] Sonderband: *Chem. Rev.* **1994**, 94, zit. Lit.

[2] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 167–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 155–173.

[3] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 31–75.

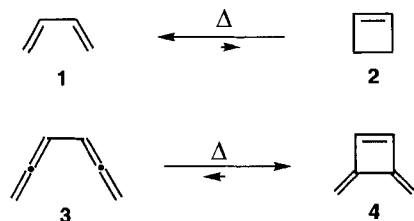
- [4] a) G. J. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature* **1994**, 368, 438–440; b) T. L. Penner, H. R. Matschmann, N. J. Armstrong, M. C. Ezenyilimba, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 367, 49–51; c) M. Flörsheimer, M. Küpfer, C. Bosshard, H. Looser, P. Günter, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 795–798.
- [5] a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, New York, **1991**, Teil 3; b) S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, 5, 1074–1087; c) M. Pomerantz, A. Segmüller, L. Netzer, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1985**, 132, 153–162; d) G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 420–425.
- [6] a) D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7389–7390; b) S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, D. S. Allan, T. J. Marks, Z. Xu, T. Zhang, W. Lin, G. K. Wong, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6958–6960; c) S. B. Roscoe, S. Yitzchaik, A. K. Kakkar, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Langmuir* **1994**, 10, 1337–1339.
- [7] a) H. E. Katz, G. Scheller, T. M. Putvinski, M. L. Schilling, W. L. Wilson, C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, 254, 1485–1486; b) H. E. Katz, W. L. Wilson, G. Scheller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6636–6640.
- [8] M. C. Shih, J. B. Peng, K. G. Huang, P. Dutta, *Langmuir* **1993**, 9, 776–782.
- [9] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, USA, **1992**.
- [10] $\beta_{\text{vac}}^{\text{calc}} = 946 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$), berechnet mit dem semiempirischen ZINDO/SOS-Formalismus.
- [11] P. M. Lundquist, S. Yitzchaik, T. Zhang, D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, G. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 2194–2196.
- [12] S. Yitzchaik, P. M. Lundquist, W. Lin, T. J. Marks, G. K. Wong, *SPIE Proc.* **1994**, 2285, 282–289.

Bemerkenswerter Einfluß von Silylsubstituenten auf den elektrocyclischen Ringschluß von Vinylallen

Masahiro Murakami*, Hideki Amii, Kenichiro Itami und Yoshihiko Ito*

Die intensiv untersuchten Einflüsse von Silylsubstituenten auf die Reaktivität von Verbindungen^[1] werden inzwischen in zahlreichen organischen Reaktionen genutzt^[2], darunter vor allem die β -Kation-Stabilisierung in elektrophilen Reaktionen von Organosiliciumverbindungen. Wir berichten hier über den bemerkenswerten Einfluß von Silylsubstituenten auf die Kinetik und die Thermodynamik des thermischen elektrocyclischen Ringschlusses von Vinylallen.

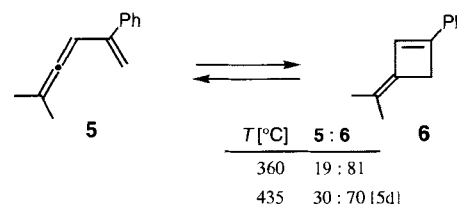
Die Elektrocyclisierung konjugierter Diene ist aus der Sicht der Organischen wie der Theoretischen Chemie von bleibendem Interesse: Das offenkettige 1,3-Butadien **1** ist thermodynamisch gegenüber Cyclobuten **2** bevorzugt^[3]. Dagegen ist die cyclische Verbindung 3,4-Bis(methylen)cyclobuten **4** trotz der Ringspannung gegenüber dem Bis(Allen) **3** begünstigt (Schema 1)^[4]. Interessanterweise hat Vinylallen, das strukturell zwischen **1** und



Schema 1. Gleichgewichtslage der thermischen elektrocyclischen Ringschlußreaktion konjugierter Diene.

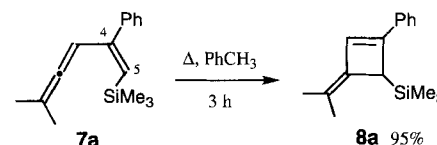
[*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, H. Amii, K. Itami
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-5668

3 steht, auch eine mittlere Gleichgewichtslage, und für seinen elektrocyclischen Ringschluß ist eine ziemlich hohe Temperatur notwendig^[5]. Pasto et al. haben gezeigt^[5d], daß beim Erhitzen des Vinylallens **5** eine temperaturabhängige Gleichgewichtsmischung entsteht (Schema 2).



Schema 2. Thermische elektrocyclische Ringschlußreaktion des nicht silylsubstituierten Vinylallens **5**.

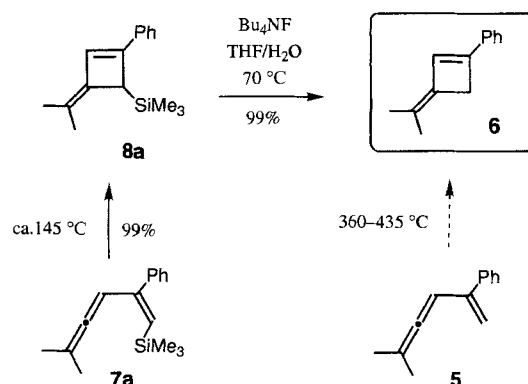
Bei unseren Untersuchungen zur präparativen Nutzung der Silastannierungsreaktion^[6] fanden wir, daß, anders als **5**, das sich nur durch den C-5-Silylsubstituenten unterscheidende Vinylallen **7a** in einer irreversiblen elektrocyclischen Ringschlußreaktion bei ca. 145 °C in 95% Ausbeute zum Alkyldicyclobuten **8a** reagiert (Schema 3)^[7]. Nach dreistündigem Erhitzen



Schema 3. Einfache und irreversible elektrocyclische Ringschlußreaktion des silylsubstituierten Vinylallens **7a**.

war **7a** nicht mehr nachweisbar. Daraus läßt sich schließen, daß das Cyclisierungsprodukt **8a** thermodynamisch sehr viel günstiger als **7a** ist. Darüber hinaus ist die Aktivierungsenergie des elektrocyclischen Ringschlusses viel geringer als beim nicht silylsubstituierten Vinylallen **5**. Weitere Beispiele für einfache und irreversible Elektrocyclisierungen von silylsubstituierten Vinylallen zeigt Tabelle 1^[8]; sowohl *cis*- als auch *trans*-substituierte Vinylallene **7** reagierten unter Rückfluß in Xylol in hohen Ausbeuten zu den Alkyldicyclobutenen **8**.

Die Trimethylsilylgruppe von **8a** wurde durch Zugabe von Bu_4NF unter Bildung des Alkyldicyclobutens **6** entfernt (Schema 4), das bis zu einer Temperatur von 160 °C recht stabil



Schema 4. Effektive Synthese von **6** durch elektrocyclische Ringschlußreaktion von **7a** mit anschließender Desilylierung. Die direkte Synthese von **6** aus **5** gelingt nur unvollständig.