

und ähnlicher Verbindungen notwendig. Kinetische Studien an $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$, das wir ebenfalls hergestellt haben, sollten Aufschluß darüber geben, wie sehr die Aufweitung der Koordinationssphäre am Siliciumatom beschleunigend auf nucleophile Substitutionsreaktionen wirkt.

Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden bei 21 °C von C_6D_6 -Lösungen aufgenommen.

$\text{H}_2\text{SiONMe}_2$: Zu einer Lösung von 1.7 g HONMe_2 (28 mmol) in 50 mL Pentan werden bei 0 °C 1.8 g *n*-Butyllithium (28 mmol, 1.8 M in Hexan) tropfenweise zugegeben, dann wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel werden bei –196 °C ca. 5 mL Dimethylether und anschließend 3.1 g Bromsilan (28 mmol) einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf –30 °C gebracht und 2 h gerührt. Die flüchtigen Produkte werden mit dem Lösungsmittel abkondensiert, und $\text{H}_2\text{SiONMe}_2$ wird durch fraktionierende Kondensation durch mehrere Kühlfallen (–50, –78, –100, –196 °C) bei –78 °C aus dem Gasstrom ausgefroren. ^1H -NMR: δ = 2.32 (s, 6H; H_3C), 4.58 (s, 3H; H_2Si); ^{13}C -NMR: δ = 49.1 (qq, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 135.4 Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 5.4 Hz; CH_3); $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DEPT): δ = –234.0 (s); $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 112.1 (s); ^{29}Si -NMR (DEPT): δ = –49.5 (q, $^1\text{J}(\text{Si},\text{H})$ = 219.3 Hz); IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 2177 cm^{-1} (s), $\nu(\text{SiH})$.

$\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$: 6.9 g HONMe_2 (0.11 mol) werden in 25 mL Diethylether vorgelegt, bei 0 °C werden 2.5 g Methylolithium (0.11 mol, 1.60 M Lösung in Diethylether) tropfenweise zugegeben, dann wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Auf die Suspension werden bei –196 °C 5.7 g Dichlorsilan (56 mmol) kondensiert, und bei –78 °C wird 1 h gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur kondensiert man die flüchtigen Komponenten vom Salz ab. Durch fraktionierende Kondensation (–35, –35, –78, –196 °C) werden 4.2 g $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ (50%) als luftempfindliche, farblose Flüssigkeit (Schmp.: 0 °C) isoliert (–35 °C-Falle). ^1H -NMR: δ = 2.42 (s, 12H; H_3C), 4.70 (s, 2H; H_2Si); ^{13}C -NMR: δ = 49.7 (qq, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 135.4 Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 5.4 Hz; CH_3); $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DEPT): δ = –249.2 (s); $^{17}\text{O}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 141.1 (s); ^{29}Si -NMR (DEPT): δ = –49.8 (t, $^1\text{J}(\text{Si},\text{H})$ = 256.2 Hz); IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 2193 cm^{-1} (s), $\nu(\text{SiH})$; MS (CI): m/z : 149 [$\text{M}^+ - 1$].

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z10547]

Stichwörter: Donor-Acceptor-Bindungen • Hydride • Hydroxylamine • Silicium • Strukturaufklärung

- [8] A. J. Blake, M. Dyrbush, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1–3.
- [9] N. W. Mitzel, E. Breuning, A. J. Blake, H. E. Robertson, B. A. Smart, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2664–2668.
- [10] Die Rechnungen wurden ausgeführt mit Standardmethoden, die in Gaussian 94 implementiert sind: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision C.2, Gaussian, Pittsburgh (PA), USA, **1995**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Version 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instrumentation, Madison (WI), USA, **1995**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX93, Universität Göttingen, **1993**.

Eine neue Technik zum Aufbau dünner, definierter Multischichtfilme**

André Laschewsky,* Bernd Mayer, Erik Wischerhoff, Xavier Arys, Alain Jonas, Martti Kauranen und André Persoons

Zur Herstellung ultradünner Multischichtfilme durch Selbstorganisation werden derzeit hauptsächlich drei Techniken verwendet: die Langmuir-Blodgett-Technik,^[1] die chemische Selbstorganisation mit schrittweiser Aktivierung der Oberfläche^[1,2] und die abwechselnde Physisorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte.^[3] Alle diese Techniken haben ihre Vor- und Nachteile.^[4] Wir haben kürzlich ein neues Verfahren vorgestellt, das Merkmale der „klassischen“ Methoden miteinander verbindet und so die Möglichkeit bietet, von deren Stärken zu profitieren und einige ihrer Nachteile zu vermeiden. Bei diesem Verfahren folgt der Physisorption eines reaktiven Polyions durch elektrostatische Wechselwirkungen (ähnlich der Physisorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte) eine chemische Aktivierung (ähnlich der chemischen Selbstorganisation) mit einem Reagens niedriger relativer Molekülmasse, um die Ladung an der Oberfläche umzukehren (Coatings by Multiple Polyelectrolyte Adsorption/Surface Activation, CoMPAS, Abb. 1).^[5] Die Verwendung eines polymeren Adsorbats unterscheidet CoMPAS von den verwandten Techniken der schrittweisen Chemisorption/Aktivierung nach H. Katz et al.^[6] oder der Chemisorption/Polymerisation nach T. Marks et al.^[7] Der polymere Charakter des Adsorbats macht diese Methode weniger empfindlich gegen die Fortpflanzung von Defekten in höheren Schichten. Ferner erfordert CoMPAS nur eine minimale Geräteausstattung und ist relativ schnell (< 1 h pro Schicht).

[*] Prof. A. Laschewsky, Dr. B. Mayer, Dr. E. Wischerhoff
Département de Chimie, Université Catholique de Louvain
1, Place Louis Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)
Telefax: Int. + 10/47-2836
E-mail: laschewsky@cico.ucl.ac.be
X. Arys, Prof. A. Jonas
Département des Sciences des matériaux et des procédés
Université Catholique de Louvain
Dr. M. Kauranen, Prof. A. Persoons
Département Scheikunde, Katholieke Universiteit Leuven
B-3001 Heverlee (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der DG Recherche Scientifique der französischen Gemeinschaft von Belgien (Förder-Nr. 94/99-173) und vom belgischen Staat (Services du Premier Ministre – Services fédéraux des Affaires scientifiques, programme PA14/11) finanziell unterstützt.

- [1] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4143–4148.
- [2] a) J. Patzke, E. Wohlfarth, *Chem.-Ztg.* **1973**, *97*, 176–180; b) H. Lücke, *Adhäsion* **1968**, *12*, 353–365.
- [3] M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman, *Heterosiloxanes: Derivatives of Nitrogen and Phosphorus*, Vol. 2, Harwood Academic Publishers, Chur, Schweiz, **1991**.
- [4] Y. Hamada, S. Mori, *Proc. 29th Organosilicon Symp.*, Evanston, USA, **1996**.
- [5] Röntgenstrukturanalysen. a) Allgemeines: Enraf-Nonius-Turbo-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω/θ -Scans. Strukturlösung: Direkte Methoden mit SHELXTL-PC[11]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert und mit isotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert (SHELXL-93[12]). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100491“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk). b) $\text{H}_2\text{SiONMe}_2$: Orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, $a = 8.134(1)$, $b = 7.025(1)$, $c = 9.690(1)$ Å, $V = 553.70(12)$ Å³ bei 133 K. $2\theta_{\text{max}} = 72^\circ$, 1365 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.008$), davon 1151 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. 48 variierte Parameter, $R(F)$ (beob.) = 0.033, $wR(F^2)$ = 0.097, max./min. Restelektronendichte 0.46/–0.56 e Å^{–3}. c) $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$: Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $a = 21.453(1)$, $b = 6.799(1)$, $c = 12.609(1)$ Å, $V = 1761.9(3)$ Å³ bei 223 K. $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, 1717 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.031$), davon 1451 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Extinktionskorrektur (Extinktionsparameter[12] zu 0.027(2) verfeinert), 139 variierte Parameter, $R(F)$ (beob.) = 0.035, $wR(F^2)$ = 0.105, max./min. Restelektronendichte 0.36 und –0.39 e Å^{–3}.
- [6] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, **1989**.
- [7] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2093–2099.

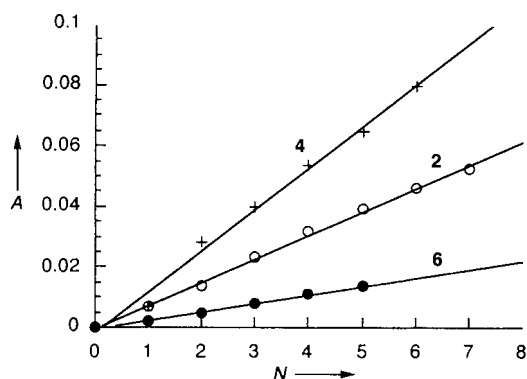
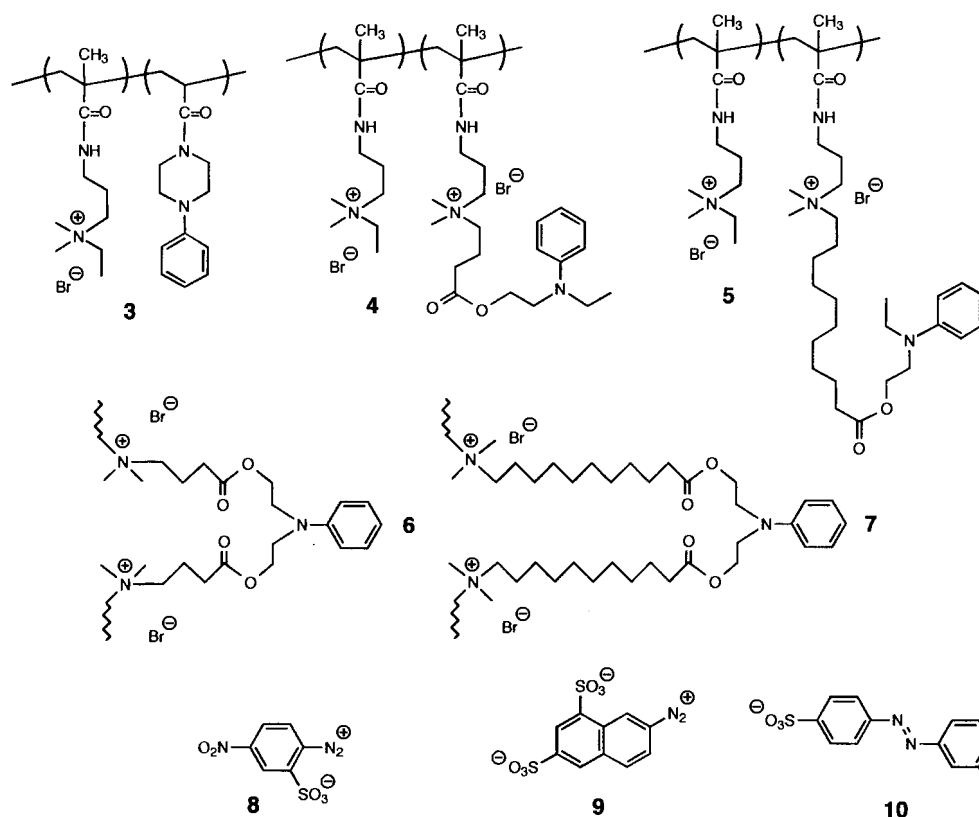


Abb. 2. Auftragung der Absorption A gegen die Zahl N der Abscheidecyclen für das mit 5-Formyl-2-furansulfonsäure aktivierte Polymer **2** ($\lambda_{\max} = 385$ nm) und für die mit dem Diazoniumsalz **8** aktivierten Polymere **4** ($\lambda_{\max} = 498$ nm) und **6** ($\lambda_{\max} = 450$ nm). Die Geraden geben die besten linearen Anpassungen wieder.

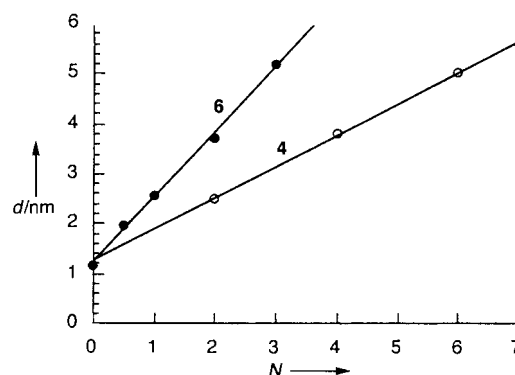


Abb. 3. Abhängigkeit der aus der Röntgenreflektivität abgeleiteten Dicke d von der Zahl N der Abscheidecyclen für Schichten, die aus den mit **8** aktivierten Polykationen **4** und **6** erzeugt wurden. Der Offset bei Null ist auf ein Primärschichtenpaar aus Poly(ethylenimin)/Poly(vinylsulfat) zurückzuführen. Die Geraden geben die besten Anpassungen an die Daten wieder.

naheliegt. Im Gegensatz dazu werden mit dem Polykation **6** ziemlich glatte Filme mit einer durchschnittlichen Dicke von 1.32 nm pro Schicht erhalten (Abb. 3).

Der Erfolg der CoMPAS-Technik impliziert eine nicht-zentrosymmetrische Filmstruktur. Deshalb könnten mit ihr funktionelle nichtzentrosymmetrische Filme zugänglich sein, die bekanntlich schwer herzustellen sind. Eine nichtzentrosymmetrische Orientierung der Chromophore – ähnlich der erzwungenen nichtzentrosymmetrischen Orientierung von Chromophoren in selbstorganisierten Multischichtfilmen^[6,7] – erfolgt während des Abscheidens zwar nicht zwangsläufig, sollte aber möglich sein. Da die Aktivierung der Anilinreste tragenden Polykationen und der polymeren Picoliniumsalze zu Chromophoren mit starken nichtlinearen optischen Eigen-

schaften führt, wurden diese Filme mittels Erzeugung der zweiten Harmonischen (second harmonic generation, SHG) untersucht.

Bei Beschichtungen aus dem mit 5-Formyl-2-furansulfonsäure aktivierten Picoliniumsalz **2** wurde kein SHG-Signal beobachtet. Möglicherweise führen die recht hohen Temperaturen während der Aktivierungsreaktion zu einer regellosen Anordnung der Chromophore. Im Gegensatz dazu zeigten die Multischichtfilme aus den mit **8** aktivierten Polykationen **4** und **7** eine merkbare SHG-Aktivität, wobei die Signalintensität mit der Zahl der Schichten zunimmt (Abb. 4). Dies belegt eine nichtzentrosymmetrische Orientierung der Chromophore nicht nur in der ersten, sondern auch in den folgenden Schichten. Allerdings nimmt die

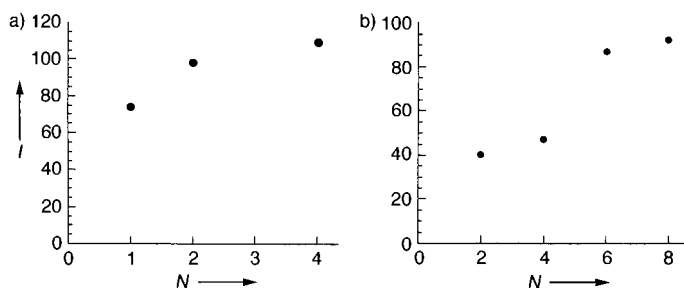


Abb. 4. Intensität I der zweiten Harmonischen (in willkürlichen Einheiten) in Abhängigkeit von der Zahl N der Abscheidecyclen a) für das mit 8 aktivierte Polykation 4, b) für das mit 8 aktivierte Polykation 7.

Intensität nicht quadratisch zu, wie man es für Multischichtfilme mit der gleichen Orientierung in jeder Schicht erwartet. Deshalb muß der Orientierungsgrad höherer Schichten geringer sein, obwohl der nichtzentrosymmetrische Charakter bestehen bleibt.

Die Methoden zur Erzeugung dünner, definierter Multischichtfilme werden durch die hier vorgestellte CoMPAS-Technik erweitert. Ein besonders interessantes Merkmal ist der mögliche Zugang zu nichtzentrosymmetrischen Filmen. Allerdings bleibt das Problem der reproduzierbaren Orientierung der Chromophore mit fortschreitendem Filmwachstum noch zu lösen.

Eingegangen am 23. Juni 1997 [Z10584]

Stichwörter: Dünne Filme • Nichtlineare Optik • Oberflächenchemie • Polyelektrolyte • Selbstorganisation

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991.
- [2] L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 674.
- [3] G. Decher, J.-D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831.
- [4] A. Laschewsky, *Eur. Chem. Chron.* **1997**, 2, 13.
- [5] A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wischerhoff, X. Arys, A. Jonas, *Thin Solid Films* **1996**, 284/285, 334.
- [6] H. E. Katz, G. Scheller, T. M. Putvinsky, M. L. Schilling, W. L. Wilson, C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, 254, 1485.
- [7] Wenbin Lin, Weiping Lin, G. K. Wong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8034.
- [8] So konnte mit einem Analogon von 2, das nur einen Ethylen-Spacer enthielt, kein Multischichtwachstum durch CoMPAS erreicht werden.
- [9] *Organikum*, 16. Auflage., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986, S. 329 und 549.
- [10] A. P. Phillips, *J. Org. Chem.* **1949**, 14, 302.

Polykationische Dendrimere**

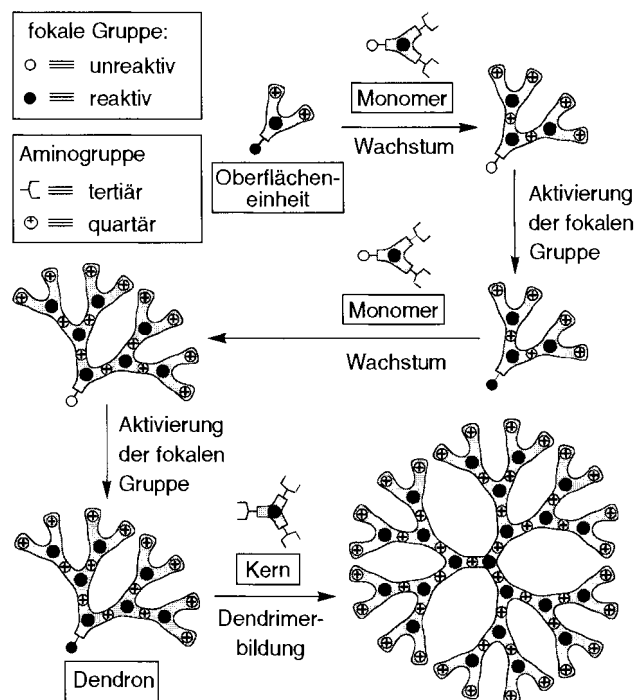
Peter R. Ashton, Kazusato Shibata, Andrew N. Shipway und J. Fraser Stoddart*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Dendritische Moleküle^[1] mit mehreren kationischen Zentren sind – anders als ihre polyanionischen Pendants^[2] – nach wie vor selten.^[3] Zwar wurde die katalytische Aktivität eines Dendrimers mit quartären Ammoniumzentren auf der Oberfläche untersucht,^[4] und über eine Reihe von Dendrimern wurde berichtet, deren Zentraleinheiten und Verzweigungsstellen aus Ammonium-^[5] oder Phosphoniumgruppen^[6] bestehen. Allerdings dürfte die Erforschung potentieller Einsatzmöglichkeiten in diesen Fällen durch die niedrigen Syntheseausbeuten behindert werden.

Unser Interesse gilt der Schaffung dendritischer Mikroumgebungen, in denen vielfältige chemische Reaktionen ablaufen könnten.^[7] Es ist nicht unwahrscheinlich, daß lipophile Dendrimere mit verstreuten positiven Ladungen auf den Oberflächen vorhandener Hohlräume gleichzeitig sowohl reaktive Nucleophile^[8] als Gegenionen als auch organische Substrate binden könnten.^[9]

Wir berichten hier über einen attraktiven und effizienten, konvergenten Zugang (Schema 1) zu polykationischen Den-



Schema 1. Schematische Darstellung des konvergenten Ansatzes zur Synthese der dritten Generation eines polykationischen Dendrimers mit quartären Ammoniumgruppen als Verknüpfungen.

- [*] Prof. J. F. Stoddart
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA90095 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-1843
E-mail: stoddart@chem.ucla.edu
P. R. Ashton, Dr. K. Shibata, Dr. A. N. Shipway
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B152TT (Großbritannien)
Telefax: Int. + 121/414-3531

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.