

- [14] Eine ähnliche 1,4 → 1,2(*para* → *ortho*)-Chinon-Isomerisierung wurde aus EPR-Untersuchungen eines Ruthenium(II)-Komplexes mit dem deprotonierten und einelektronenoxidierten 2,4,5-Trihydroxytoluol-Liganden abgeleitet: E. Waldhör, B. Schwederski, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1993**, 2109.
- [15] Beispiele für N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen: a) F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1350; b) A. S. Batsanov, P. Hubberstey, C. E. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3189.

Alkylierung von porösem Silicium durch direkte Umsetzung mit Alkenen und Alkinen**

James E. Bateman, Robert D. Eagling,
David R. Worrall, Benjamin R. Horrocks* und
Andrew Houlton*

Methoden zur Derivatisierung von Siliciumoberflächen beruhen im allgemeinen auf Reaktionen mit dem natürlichen Oxid.^[1] Kürzlich jedoch wurden Synthesestrategien zur Herstellung kovalent gebundener Monoschichten entwickelt, die die inhärente Reaktivität einer nach Fluorid-Ätzen mit Wasserstoff abgesättigten Oberfläche nutzen.^[2–9] Es ist bekannt, daß solch eine Schicht auch die Oberfläche von photolumineszierendem porösem Silicium (PS) bildet, und Wege zu einer entsprechenden molekularen Funktionalisierung dieses Materials sind beschrieben worden.^[3] Die Berichte über PS-Derivatisierungsmethoden beschränkten sich bis vor kurzem auf die Modifizierung der Oberfläche mit Si-O-gebundenen Filmen z. B. durch Reaktion mit Alkoholen oder Carbonsäuren.^[4, 5] Methoden zur direkten Alkylierung von Siliciumoberflächen über Si-C-Bindungen sind nun von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben worden,^[2, 6–8] wobei in einer Arbeit PS behandelt wird.^[8a] Solche Filme sind sehr stabil. Bis heute waren Reaktionen mit Alkenen allerdings auf Katalysatoren angewiesen (z. B. Radikalinitiatoren, Platinkomplexe, EtAlCl₂). Hier berichten wir über die kovalente Modifizierung von PS über direkte Umsetzungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen *ohne Katalysatoren*. Die Reaktion kann mit Alkenen oder Alkinen sowohl ohne ein Lösungsmittel als auch in verdünnter Lösung durchgeführt werden.

FT-IR-Spektren von PS-Proben nach Umsetzung mit einem Alken oder Alkin (Abb. 1, Tabelle 1) zeigen Banden für C-H-Streck- und -deformationsschwingungen bei 2900 bzw. 1465 und 1380 cm⁻¹. Diese Banden stammen von Alkylketten, welche an die Siliciumoberfläche gebunden sind. Die Verwendung relativ leichtflüchtiger Adsorbentien verringerte die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen physisorbiert Kohlen-

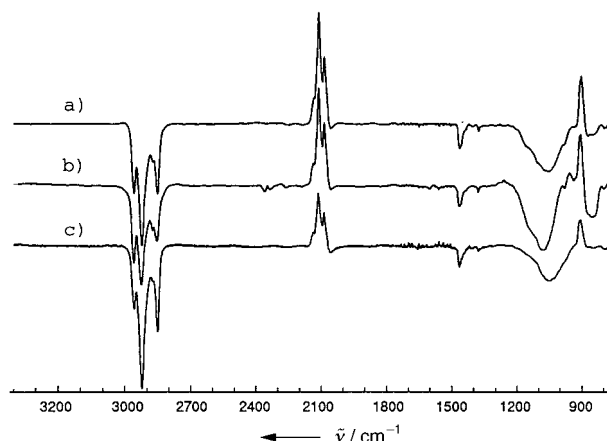


Abb. 1. Transmissions-IR-Spektren von porösem Silicium nach Umsetzung mit a) 1-Octen (5 d), b) 1-Octin (1 d) und c) 1-Undecen (5 d). 200 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹. Alle Spektren wurden gegen nicht modifiziertes Silicium gemessen.

Tabelle 1. Zuordnung der IR-Banden von modifizierten PS (n. b. = nicht beobachtet).

Zuordnung	Hexen/PS [cm ⁻¹]	Octen/PS [cm ⁻¹]	Undecen/ PS [cm ⁻¹]	Vinyl- ferrocen/PS [cm ⁻¹]	Octin/PS [cm ⁻¹]
$\nu(\text{C}\equiv\text{CH})$	–	–	–	–	n. b.
$\nu_{\text{Cp}}(\text{CH})$	–	–	–	3098	–
$\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	–
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$	2961	2961	2961	n. b.	2961
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$	2924	2924	2924	2920	2927
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2878	2878	2878	n. b.	2878
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2856	2854	2854	2850	2856
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	–	–	–	–	n. b.
$\nu(\text{C}=\text{C})$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	–
$\delta_{\text{a}}(\text{CH})$	1466	1464	1464	–	1458
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1381	1380	1380	–	1382
$\nu(\text{CC})$	–	–	–	1107	–
$\delta(\text{CH})$	–	–	–	1000	–
$\pi(\text{CH})$	–	–	–	815	–

wasserstoffe in der porösen Struktur auf ein Minimum. Außerdem fehlen in den Spektren des modifizierten PS die intensiven Banden der olefinischen (bzw. acetylenischen) C-C-Streck-, C-H-Streck- und C-H-Deformationsschwingungen, die in den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen auftreten. Dies spricht für die Rehybridisierung der endständigen Alken- bzw. Alkingruppen von sp² bzw. sp zu sp³. Anders als bei der bekannten katalytischen Hydrosilylierung^[8] trat im Falle des Alkins keine olefinische Spezies als Zwischenstufe auf. Der Verlust eines Großteils der endständigen Wasserstoffatome des PS zeigt sich anhand der negativen Banden der Si-H_x-Streckschwingungen bei ca. 2100 cm⁻¹ und der Si-H₂-Scherschwingungen bei 915 cm⁻¹. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Reaktion über eine Abspaltung von Oberflächenwasserstoff verläuft und nicht über den Angriff von Si-Si-Bindungen, wie dies für den Mechanismus der Reaktion von PS mit Alkoholen formuliert wurde.^[3, 4] Selbst nach fünftägiger Reaktionsdauer lagen noch bis zu 30 % der ursprünglich vorhandenen Si-H_x-Einheiten vor, was auf die unvollständige Modifizierung der Oberfläche hinweist. Dies dürfte auf mikroporöse Bereiche des PS zurückzuführen sein, die für Kohlenwasserstoffe mit Ketten-

[*] Dr. B. R. Horrocks, Dr. A. Houlton, Dr. J. E. Bateman, R. D. Eagling
Department of Chemistry, University of Newcastle-upon-Tyne
Newcastle-upon-Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)
Fax: (+44) 191-222-6929
E-mail: andrew.houlton@ncl.ac.uk
b.r.horrocks@ncl.ac.uk

Dr. D. R. Worrall
Department of Chemistry, University of Loughborough
Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Leverhulme Trust und vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Quota-Stipendium) gefördert.

längen zwischen C_6 und C_{11} nicht zugänglich sind. Ein bevorzugter Abbau bestimmter Hydridspezies wurde nicht beobachtet, was mit früheren Untersuchungen zur PS-Modifizierung in Einklang steht.^[4, 8, 10] Das Signal bei 1050 cm^{-1} wird der asymmetrischen Si-O-Si-Streckschwingung zugeordnet. PS ist hochgradig oxidationsempfindlich, wie frühere Arbeiten, bei denen übliche Herstellungsbedingungen unter Verwendung von Schlenk-Apparaturen angewendet wurden, ergeben haben.^[3, 11] Die PS-Oxidation ist somit als ein mit der Alkylierung konkurrierender Prozeß zu betrachten.^[12]

Um zu zeigen, daß auch funktionalisierte Moleküle an die Oberfläche gebunden werden können, wurde Vinylferrocen eingesetzt. Abbildung 2 zeigt ein typisches Cyclovoltammo-

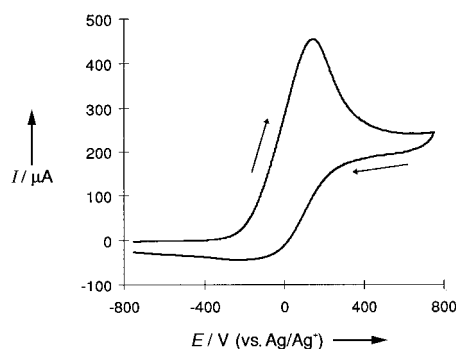


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von porösem Silicium (0.38 cm^2) nach Modifizierung mit Vinylferrocen bei Umgebungslicht. Die Scangeschwindigkeit betrug 2 mV s^{-1} , der Elektrolyt war $0.1\text{ M nBu}_4\text{NPF}_6$ in MeCN, und die Referenzelektrode war $\text{Ag}/0.01\text{ M Ag}^+$.

gramm (CV) von Ferrocenyl-modifiziertem porösem Silicium, und Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit des anodischen Spitzenstroms i_{pa} von der Scangeschwindigkeit. Der hohe

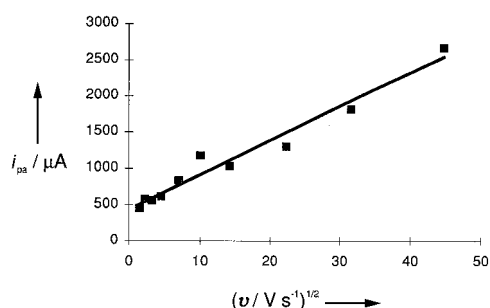
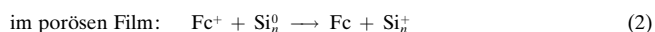
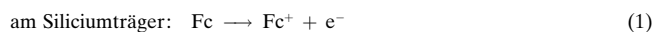


Abb. 3. Abhängigkeit des anodischen Spitzenstroms i_{pa} von $v^{1/2}$ bei einer Ferrocenyl-modifizierten PS-Oberfläche. Der Elektrolyt war $0.1\text{ M nBu}_4\text{NPF}_6$. v = Scangeschwindigkeit.

anodische Spitzenstrom ist bedingt durch die Oxidation von Ferrocen(Fc)-Einheiten, die an die poröse Struktur gebunden sind. Der bemerkenswert schwache kathodische Spitzenstrom entspricht der Reduktion von Fc^+ .^[13] Er kann allerdings nicht einfach mit einer gleichrichtenden Wirkung der p-Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt erklärt werden, da das bei Bestrahlung der Probe mit einer 100-W-Wolfram-Halogenlampe erhaltene CV sehr ähnlich ist. Darüber hinaus haben wir bereits zeigen können,^[9] daß über lange Ketten an den Siliciumelektroden gebundene Ferrocene bei Umgebungslicht fast symmetrische CV-Wellen geben. Die Alternative, der Verlust von Fc^+ an die Lösung, wurde nicht

beobachtet und findet auch keine Entsprechung in einem starken Rückgang von i_{pa} mit der Cyclenzahl. Aufgrund früherer Berichte, laut denen das Redoxpotential von Fc^+ ausreicht, um Löcher in einkristallinem Silicium zu erzeugen,^[14] schlagen wir vor, daß die oxidierten Ferrocene Löcher in Siliciumkristalliten erzeugen, die vom umgebenden Halbleiter elektrisch isoliert sind. Das zugehörige Reaktionsschema wird durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben (Si_n steht für einen Siliciumkristalliten).



Anstelle der in der Oberflächen elektrochemie typischen direkten Proportionalität zwischen anodischem Spitzenstrom i_{pa} und Scangeschwindigkeit v beobachtet man eine lineare Abhängigkeit zwischen i_{pa} und $v^{1/2}$.^[13] Dies deutet darauf hin, daß eine vollständige Oxidation aller Ferroceneinheiten aufgrund eines langsamen Ladungs- oder Massentransports nicht erreicht wird, wie man es auch häufig bei polymerbeschichteten Elektroden beobachtet^[15] und was auch mit dem hohen Widerstand von porösem Silicium in Einklang steht.^[16]

Photolumineszenz(PL)-Messungen ergaben, daß die PL der PS-Proben durch die Alkylierung in erheblichem Maße gelöscht wird, wobei keine Wellenlängenverschiebungen auftraten. Gut dokumentiert ist ein Abfall der PL-Emissionsintensität nach der Modifizierung; er kann über adsorbierte Spezies an der Oberfläche, die als Zentren strahlungsloser Rekombination fungieren, erklärt werden.^[3]

Stabilitätstests an 1-Octen-modifiziertem PS nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen ergaben, daß dieses deutlich beständiger ist als nichtmodifiziertes PS. Nach einstündigem Erhitzen in Wasser und in KOH-Lösung bei pH 12 konnten in den IR-Spektren keine Veränderungen festgestellt werden. Nichtmodifiziertes PS unterliegt bei einer solchen Behandlung starker Oxidation und Zersetzung.^[8, 17] Mit einer KOH-Lösung in Ethanol (75 % KOH, 25 % Ethanol, pH 12) löste sich aufgrund einer besseren Porenbenetzung^[8a, 11] nach einer Stunde bei Raumtemperatur die Porenbeschichtung ab. Die linearen *n*-Octylketten bieten der PS-Oberfläche dementsprechend nicht denselben Schutz wie die sperrigen *tert*-Butylgruppen, die diesbezüglich von Buriak und Allen untersucht wurden.^[8a]

Poröses Silicium kann also durch direkte Umsetzung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen ohne Katalysator alkyliert werden. Die resultierenden Si-C-gebundenen Schichten sind bedeutend beständiger als Si-O-gebundene, die durch Umsetzungen von PS mit Alkoholen usw. erhalten werden. Nach dieser Methode können auch chemisch reaktive Gruppen wie Redoxagentien an die Oberfläche gebunden werden.

Experimentelles

Poröses Silicium wurde durch 4 min galvanostatische Anodisierung eines *p*-dotierten Si(100)-Wafers ($1\text{--}10\text{ }\Omega\text{ cm}$) in einer 1:1-Lösung aus 48proz. wäßriger HF-Lösung und Ethanol in einer Teflonzelle bei einer Stromdichte von 19 mA cm^{-2} hergestellt. Das entstandene PS wurde zur Entfernung des Ethanols mit deionisiertem Wasser (Millipore, $18\text{ M}\Omega$) gewaschen, zur Gewährleistung der Oxidfreiheit in 48proz. HF getaucht

und abschließend 20 s mit deionisiertem Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ein Transmissions-FT-IR-Spektrum zeigte, daß derart hergestellte Proben Wasserstoffendgruppen und nur wenig oder gar keinem Oxid aufwiesen. Diese Proben wurden in 1 M Lösungen von 1-Octen, 1-Octin und 1-Undecen (Aldrich, > 97 %) in Toluol getaucht, 18–20 h unter Rückfluß bei 110–180 °C erhitzt und anschließend mit einem Biorad-FTS-60-FT-IR-Spektrometer mit Schmalband-MCT-Detektor untersucht. Nach der Umsetzung wurden die Proben in Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Reaktionszeiten von bis zu 5 d konnten immer noch Wasserstoffendgruppen nachgewiesen werden.

Ferrocenyl-derivatisiertes poröses Silicium wurde ebenfalls durch direkte Umsetzung von PS mit Vinylferrocen als 0.5 M Lösung in Toluol hergestellt. Nach Waschen mit Toluol und Aceton zur Entfernung physisorbierten Materials wurde das Ferrocenyl-modifizierte poröse Silicium mit 0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in MeCN als Elektrolyt cyclovoltammetrisch untersucht. Die Referenzelektrode Ag/0.01 M AgNO₃ war von der Arbeitselektrode durch eine feine Glasfritte getrennt.

Eingegangen am 14. April 1998 [Z11716]

Stichwörter: Alkylierungen • Hydrosilylierungen • Oberflächenchemie • Silicium

- [1] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98; R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 465–496.
 [2] a) M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631–12632; b) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155; c) A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7225–7226.
 [3] M. J. Sailor, E. J. Lee, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 783–793.
 [4] N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2297–2298.
 [5] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. Shane, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5375–5382.
 [6] L. A. Zazera, J. F. Evans, M. Deruelle, M. Tirrell, C. R. Kessel, P. McKeown, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2184–2189.
 [7] M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yau, R. Maboudian, *Langmuir* **1997**, *13*, 6164–6168.
 [8] a) J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1339–1340; b) J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2376–2381; c) N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4516–4517.
 [9] G. C. Cleland, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 4001–4003; R. D. Eagling, J. E. Bateman, N. J. Goodwin, W. Henderson, B. R. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1273.
 [10] Die positive Bande auf der niederfrequenten Seite der Si-H₂-Streckschwingungsbande unterhalb von 2100 cm⁻¹ könnte auf die Bildung einer weniger fest gebundenen Oberflächenhydridspezies hindeuten, bei der das Siliciumatom auch an eine Alkylgruppe gebunden ist [Gl. (3)]. Solch eine Verminderung der Si-H-Streck-
- $$>\text{SiH}_2 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow >\text{SiH}(\text{CH}_2)_2\text{R} \quad (3)$$

schwingungsfrequenz mit zunehmender Alkylsubstitution wurde bereits bei Alkylsilanen beobachtet, siehe z. B.: G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **1979**, *29*, 571–576.

- [11] J. E. Bateman, R. D. Eagling, B. R. Horrocks, A. Houlton, D. R. Worrall, *Chem. Commun.* **1997**, 2275–2276.
 [12] Auf Basis der Ergebnisse von Oxidationsexperimenten mit PS kann man abschätzen, daß etwa 30 % des Verlustes an Si-H₂-Gruppen auf Oxidation zurückgeführt werden kann, die übrigen 70 % des Verlustes sind das Ergebnis der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen.^[10]
 [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY, **1970**.
 [14] P. E. Laibinis, C. E. Stanton, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8765–8774.
 [15] R. H. Terrill, R. W. Murray, *Molecular Electronics* (Hrsg.: J. Jortner, M. Ratner), Blackwell Science, Oxford, **1997**, Kap. 6, S. 215–240.
 [16] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **1985**, *73*, 622–636.
 [17] K.-H. Li, C. Tsai, S. Shih, T. Hsui, D. L. Kwong, J. C. Campbell, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3816–3817.

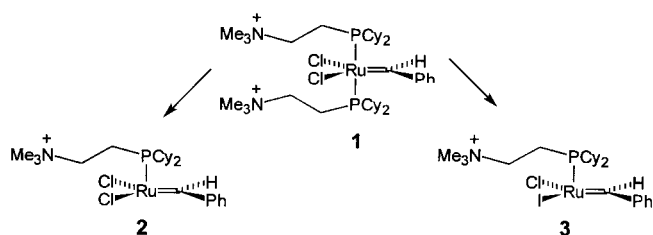
Olefinmetathese eines Ruthenium-Carben-Komplexes nach Elektrospray-Ionisierung in der Gasphase**

Christian Hinderling, Christian Adlhart und Peter Chen*

Die Olefinmetathese^[1] von acyclischen Alkenen und die Ringöffnungsmetathese (ROM) von Cycloalkenen durch den von Grubbs et al.^[2] entwickelten, wasserlöslichen Ruthenium-Benzylidenkomplex **1** lassen sich im Massenspektrometer direkt nachweisen. Zum ersten Mal wurde hier die Olefinmetathese in der Gasphase an einem Komplex belegt, der diese Reaktion auch in Lösung eingeht. Bei ROM-Reaktionen von Cycloolefinen erhielten wir Hinweise auf eine intramolekulare Komplexierung der zweitletzten Doppelbindung in der wachsenden Oligomerkette an das Metallzentrum, und wir können diese Wechselwirkung quantifizieren. Ferner stellten wir fest, daß Gasphasenreaktionen von Komplexen des Typs [RuCl₂(=CHPh)(PR₂R')₂] verglichen mit den entsprechenden Flüssigphasenreaktionen zwar mit einer deutlich erhöhten absoluten Geschwindigkeit ablaufen, ihnen jedoch hinsichtlich Selektivität und relativen Geschwindigkeiten unerwartet stark ähneln.

Die Elektrospray-Tandem-MS-Experimente wurden in einem modifizierten TSQ-7000-Spektrometer (Finnigan MAT) durchgeführt, wie es in unseren Arbeiten über die C-H-Aktivierung in der Gasphase^[5] durch [CpIr(PMe₃)(CH₃)⁺], Oxo-Transfer-Reaktionen^[6] durch [O=Mn^V(salen)]⁺ (salen = N,N'-Bis(salicyliden)ethyldiamin-Dianion), die Ziegler-Natta-Polymerisation^[7] von α-Olefinen durch Komplexe des Typs [Cp₂ZrR]⁺ und die reversible Hydrierung von Olefinen^[8] durch [Rh(PMe₃)₂]⁺ beschrieben wurde. Der Komplex **1** wurde nach Grubbs et al.^[2] hergestellt. Für die Elektrospray-Ionisierung wurden 10⁻⁵ M Lösungen des Diodids von **1** in CH₂Cl₂ verwendet. Die Thermalisierung fand im ersten Octopole bei ca. 10 mTorr Inertgasdruck statt (Schema 1).

Unter relativ milden Desolvatisierungsbedingungen (Feldlinienpotential vor dem ersten Octopole 44 V) bestand das Massenspektrum aus Signalen des Dikations **1**, des Monokat-



Schema 1. Reaktionen von **1** im Massenspektrometer. Cy = Cyclohexyl.

[*] Prof. Dr. P. Chen, C. Hinderling, C. Adlhart
 Laboratorium für Organische Chemie
 Eidgenössische Technische Hochschule
 Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Fax: (+41) 1-632-1280
 E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der ETH Zürich unterstützt. Wir danken dem Stipendienfonds der Baseler Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium an C.H.