

## Experimentelles

Alle Peptide wurden mit einem ABI-431A-Festphasen-Peptidsynthesizer im Batch-Verfahren synthetisiert. Wenn nicht anders beschrieben wurden die Synthesen im 0.1-mmol-Maßstab durchgeführt, wobei FMOC-geschützte L-Aminosäuren (Novabiochem, Nottingham, Großbritannien) im fünffachen Überschuß und die FastMoc-Reagentien 2-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-hexafluorophosphat/Hydroxybenzotriazol (HBTU/HOBt) (Alexis Corporation, Laufelfingen, Schweiz und SMPE Ltd., Croydon, Großbritannien) zur Amidkupplung eingesetzt wurden. Die Kupplungsschritte wurden in *N*-Methylpyrrolidinon (NMP) und Dichlormethan (Rathburn, Walkerburn, Großbritannien) an sehr säurelabilen 2-Chlortriptyl-Harzen (200–400 mesh; Novabiochem, Nottingham, Großbritannien) als fester Phase durchgeführt. Nach der Synthese wurden die Peptide mit Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan (1 %, v/v) vom Harz abgespalten und anschließend mit Pyridin (2.5 Äquiv.) in Methanol behandelt. Entsalzt wurde über eine P2-Biogel-Säule (2 × 28 cm; Bio-Rad Laboratories, Herts., Großbritannien), die an ein FPLC-System (Amersham Pharmacia Biotech Großbritannien, Bucks., Großbritannien) angeschlossen war, mit 0.1proz. wäßriger TFA (0.75 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 214 und 280 nm) als Elutionsmittel. Die Reinigung durch Umkehrphasen-HPLC erfolgte normalerweise mit einer Vydac-Säule (C18, 2 × 25 cm; Hichrom Ltd, Berks., Großbritannien), die an eine Gilson-HPLC-Anlage (Anachem, Beds., Großbritannien) angeschlossen war. Die Peptide wurden mit einem Acetonitril-Gradienten in 0.1proz. wäßriger TFA (5 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 220–230 nm) eluiert. Die Matrix-unterstützte-Laser-Desorption/Ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-Massenspektrometrie wurde mit einem LaserMat-2000-Spektrometer (Thermobioanalysis Ltd, Herts., Großbritannien) mit einer Matrix aus  $\alpha$ -Cyano-4-hydroxyzimtsäure ( $\alpha$ -CMC) (33 nm) in Acetonitril/Methanol (Hewlett-Packard, Cheshire, Großbritannien) durchgeführt.

Das Peptid **3** wurde wie oben beschrieben synthetisiert (Schema 1). Nach Entsalzung, HPLC-Reinigung (Elution mit 53.5proz. Acetonitril, v/v) und Lyophilisierung erhielt man **3** als farbloses Pulver. Gesamtausbeute: 8 mg (2.6  $\mu$ mol, 3 %); MS (MALDI-TOF): *m/z*: ber. für C<sub>136</sub>H<sub>255</sub>N<sub>46</sub>O<sub>30</sub>S<sub>2</sub>: 3078.9 [*M* + H]<sup>+</sup>, gef.: 3078.1. Die Sequenz wurde außerdem über Aminosäureanalyse und Sequenzierung bestätigt. Die Homogenität wurde durch HPLC-Analyse auf über 95 % geschätzt.

Das Peptid **4** wurde wie oben beschrieben synthetisiert (Schema 2). Nach HPLC-Reinigung (Elution mit 96.5proz. Acetonitril, v/v) und Lyophilisierung erhielt man **4** als farbloses Pulver. Gesamtausbeute: 12 mg (2.7  $\mu$ mol, 3 %); MS (MALDI-TOF): *m/z*: ber. für C<sub>206</sub>H<sub>366</sub>N<sub>53</sub>O<sub>48</sub>: 4353.5 [*M* + H]<sup>+</sup>, gef.: 4353.8. Die Sequenz wurde über Aminosäureanalyse und Sequenzierung bestätigt. Die Homogenität wurde durch HPLC-Analyse auf über 95 % geschätzt.

Die Peptide **3** und **4** (100  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>) wurden in einem Gemisch aus 10 mM 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethansulfonsäure (HEPES), pH 7.3, und 150 mM NaCl gelöst. Die Lösung von **3** wurde dann 16 h bei Raumtemperatur gerührt, um eine intramolekulare Disulfidbrücke zu bilden. Die Bindungsknüpfung wurde mit dem Ellman-Test<sup>[15]</sup> nachgewiesen. Schließlich wurde für oxidiertes **3** und/oder **4**, wie zuvor beschrieben, die Effizienz des Gentransportes getestet.<sup>[6]</sup>

Eingegangen am 22. September 1998 [Z12443]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1949–1952

**Schlagwörter:** Kationen • Gentechnik • Liposomen • Peptide • Wirkstoff-Forschung

- [1] a) A. D. Miller, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1862–1880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1768–1785; b) A. D. Miller, *Curr. Res. Mol. Ther.* **1998**, 1, 494–503.
- [2] R. G. Cooper, C. J. Etheridge, L. Stewart, J. Marshall, S. Rudginsky, S. H. Cheng, A. D. Miller, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 137–151.
- [3] S. L. Hart, R. P. Harbottle, R. Cooper, A. Miller, R. Williamson, C. Coutelle, *Gene Ther.* **1995**, 2, 552–554.
- [4] a) S. L. Hart, A. M. Knight, R. P. Harbottle, A. Mistry, H.-D. Hunger, D. F. Cutler, R. Williamson, C. Coutelle, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 12468–12474; b) K. T. O'Neil, R. H. Hoess, S. A. Jackson, N. S. Ramachandran, S. A. Mousa, W. F. DeGrado, *Proteins* **1992**, 14, 509–515.

- [5] R. O. Hynes, *Cell* **1992**, 69, 11–25.
- [6] a) R. O. Hynes, *Cell* **1987**, 48, 549–554; b) S. E. DeSouza, M. H. Ginsberg, E. F. Plow, *Trends Biochem. Sci.* **1991**, 16, 246–250.
- [7] T. J. Wickham, P. Mathias, D. A. Cheres, G. R. Nemerow, *Cell* **1993**, 73, 309–319.
- [8] R. P. Harbottle, R. G. Cooper, S. L. Hart, A. Ladhoff, T. McKay, A. M. Knight, E. Wagner, A. D. Miller, C. Coutelle, *Human Gene Ther.* **1998**, 9, 1037–1047.
- [9] a) L. R. Cameron, J. L. Holder, M. Meldal, R. C. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2895–2901; b) D. Hudson, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 617–624; c) G. Barany, N. Kneib-Cordonier, D. G. Mullen, *Int. J. Pept. Prot. Res.* **1987**, 30, 705–739.
- [10] S. B. H. Kent, *Annu. Rev. Biochem.* **1988**, 57, 959–989; b) S. B. H. Kent, I. Clark-Lewis in *Synthetic Peptides in Biology and Medicine* (Hrsg.: K. Alitalo, P. Partanen, A. Vaheri), Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 29–57.
- [11] R. C. de L. Milton, S. C. F. Milton, P. A. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6039–6046.
- [12] S. Gottschalk, J. T. Sparrow, J. Hauer, M. P. Mims, F. E. Leland, S. L. C. Woo, L. C. Smith, *Gene Ther.* **1996**, 3, 448–457.
- [13] J. Coste, D. Le Nguyen, B. Castro, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 205–208.
- [14] M. Colin, R. P. Harbottle, A. Knight, M. Kornprobst, R. G. Cooper, A. D. Miller, G. Trugnan, J. Capeau, C. Coutelle, M. C. Brahimi-Horn, *Gene Ther.* **1998**, 5, 1488–1498.
- [15] G. L. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, 82, 70–77.

## Oberflächenmodifikation von porösem Silicium durch elektrochemische Reduktion organischer Halogenide\*\*

Christian Gurtner, Aetna W. Wun und Michael J. Sailor\*

Poröses Silicium gehört zu den Werkstoffen mit großer Oberfläche und nanometergroßen bis makroskopischen Poren. Es kann aus n- oder p-Typ-Silicium durch chemisches oder elektrochemisches Ätzen mit Flußsäure hergestellt werden. Erste Untersuchungen an diesem Werkstoff wurden wegen seiner Verwendung als Isoliermaterial in der Mikroelektronik durchgeführt.<sup>[1]</sup> Später entdeckte man, daß viele Formen porösen Siliciums nach UV-Anregung eine intensive Photolumineszenz zeigen,<sup>[2]</sup> was Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik, der Display-Technologie<sup>[3]</sup> und der chemischen Sensorik<sup>[4]</sup> eröffnete. In jüngster Zeit wurden die passiven optischen Eigenschaften für antireflektierende Beschichtungen,<sup>[5]</sup> Wellenleiter,<sup>[6]</sup> Interferenzfilter<sup>[7]</sup> und Biosensoren<sup>[8]</sup> genutzt.

Frisch hergestelltes poröses Silicium hat eine Oberfläche mit Hydridenden, die leicht oxidiert wird oder korrodiert. Bei

[\*] Prof. M. J. Sailor, C. Gurtner, A. W. Wun  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, San Diego  
La Jolla, California 92093-0358 (USA)  
Fax: (+1) 619-534-5383  
E-mail: mjs@chem.ucsd.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR 97-00202) gefördert. Die Autoren danken Dr. Douglas P. Greiner für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

der Oberflächenmodifikation von porösem Silicium und kristallinem Silicium mit Hydridendgruppen an der Oberfläche durch organische Komponenten gab es in den letzten Jahren große Fortschritte. Durch Aufbrechen der Si-Si-Bindungen mit Grignard-<sup>[9]</sup> oder Alkylolithium-Reagentien<sup>[10]</sup> wurden über Si-C-Bindungen kovalent gebundene stabile organische Monoschichten gebildet. Ähnliche Resultate erhielt man mit einer Reihe von Hydrosilylierungen, die thermisch,<sup>[11]</sup> photochemisch<sup>[12]</sup> oder Lewis-Säure-katalysiert<sup>[13]</sup> durchgeführt wurden. Durch elektrochemische Oxidation von Methyl-Grignard-Reagentien<sup>[9b]</sup> auf porösem Silicium und durch elektrochemische Reduktion von Phenyl-diazoniumsalzen<sup>[14]</sup> auf einkristallinem Silicium gelang die Herstellung von dichten Monoschichten von Methyl- bzw. Phenylgruppen. In vielen Fällen verbessert die Anbindung organischer funktioneller Gruppen die chemische Stabilität von porösem Silicium entscheidend, was diesen Werkstoff für Sensor- und Display-Anwendungen erneut interessant macht.

Im folgenden berichten wir über eine schnelle und hoch-effiziente elektrochemische Methode zur Oberflächenfunktionalisierung von porösem Silicium vom n- und p-Typ; unsere Methode basiert auf der reduktiven Elektrolyse von Alkylidenen, Alkylbromiden und Benzylbromiden. Damit erreichen wir einen hohen Bedeckungsgrad der Oberfläche bei sehr kurzen (<2 min) Reaktionszeiten. Dank der guten Zugänglichkeit mono- und bifunktionaler organischer Halogenide mit geringer bis mäßiger Reaktivität ist die Methode leicht zu handhaben und allgemein anwendbar.

Die Reduktionen wurden in 0.2 M bis 0.4 M Lösungen der organischen Halogenide in wasser- und sauerstofffreiem Acetonitril oder in Acetonitril/Tetrahydrofuran mit 0.2 M LiBF<sub>4</sub> durchgeführt. Alkylbromide, die nicht so gut wie Alkylidide und Benzylbromide reagieren, können in situ in die entsprechenden Iodide überführt werden, indem man LiBF<sub>4</sub> durch LiI als Elektrolyt ersetzt. Leitet man für kurze Zeitspannen (30–120 s) einen Kathodenstrom (2–10 mA cm<sup>-2</sup>) durch die Lösung, so erhält man eine hohe Bedeckung der Oberfläche des porösen Siliciums mit organischen Komponenten, wie wir FT-IR-spektroskopisch feststellten (Abbildung 1). Die so gebildeten Alkylschichten sind in organischen Lösungsmitteln und HF-Lösungen in Ethanol stabil, was darauf hindeutet, daß sie durch Knüpfung kovalenter Si-C-Bindungen angebunden wurden.<sup>[10, 13]</sup> Im Fall von Methylidid wird dies weiter durch das Auftreten der Si-C-Streckschwingung im IR-Spektrum bei 766 cm<sup>-1</sup> erhärtet. Typischerweise wird diese Mode bei Alkanen mit größerer Kettenlänge nicht beobachtet.<sup>[15]</sup>

Die integrierte Intensität der Si-H-Streckschwingungsbande bei etwa 2120 cm<sup>-1</sup> nimmt mit wachsender Alkylbedeckung erheblich ab (Abbildung 2). Das läßt darauf schließen, daß in der Reaktion Alkyl- oder Benzylradikale entstehen, die mit der Hydridoberfläche wie in Gleichung (1) und (2) angegeben reagieren.

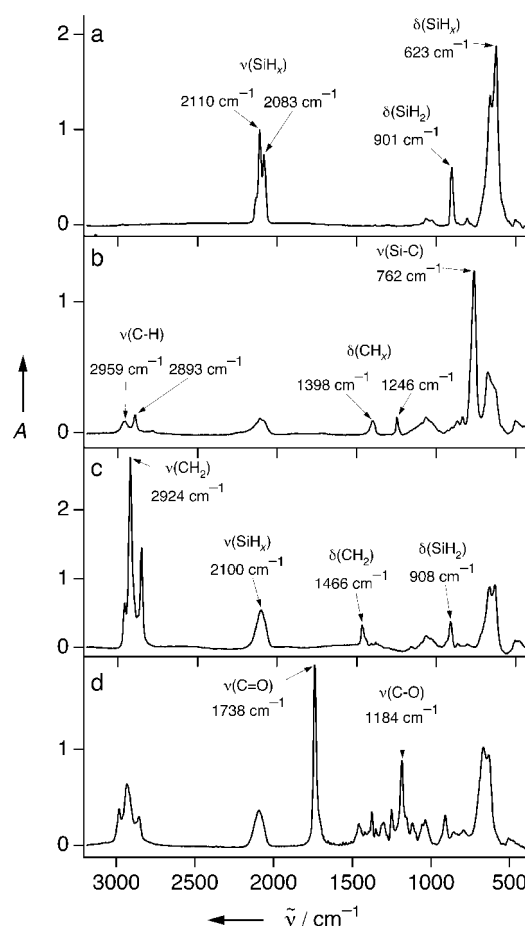
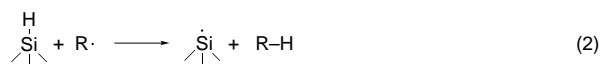
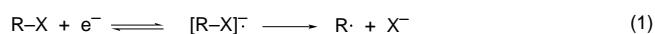


Abbildung 1. Transmissions-FT-IR-Spektren von porösem p-Typ-Silicium vor (a) und nach der Derivatisierung mit Methylidid (b), Dodecylidid (c) und 6-Bromethylhexanoat (d). Die Extinktionsintensitäten  $A$  sind auf die  $\tilde{\nu}(\text{SiH})$ -Bande bei 2116 cm<sup>-1</sup> normiert, die vor der Derivatisierung gemessen wurde. Optische Dünnschicht-Interferenzeffekte, die zu einer sinusförmigen Grundlinie beitragen, wurden mathematisch subtrahiert. Die Reaktionsbedingungen waren: b) 0.4 M CH<sub>3</sub>I, 0.2 M LiBF<sub>4</sub>, Acetonitril, 2 min; c) 0.4 M C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>I, 0.2 M LiBF<sub>4</sub>, Acetonitril/THF (1/1), 30 s; d) 0.25 M C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, 0.2 M LiI, Acetonitril, 45 s. Die Kathodenstromdichte betrug 10 mA cm<sup>-2</sup> für alle Proben.

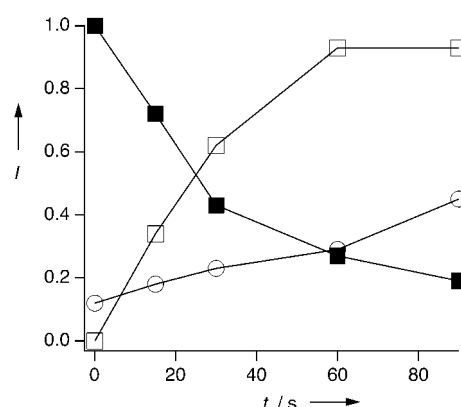
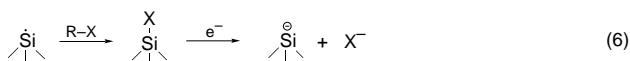
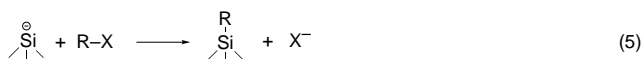
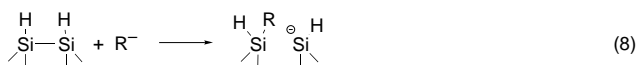


Abbildung 2. Auftragung der integrierten Extinktionsintensitäten  $I$  der  $\tilde{\nu}(\text{Si-H})$ - (■, 2300–2000 cm<sup>-1</sup>), der  $\tilde{\nu}(\text{Si-C})$ - (□, 820–720 cm<sup>-1</sup>) und der  $\tilde{\nu}(\text{Si-O})$ -Schwingung (○, 1200–950 cm<sup>-1</sup>) als Funktion der Methylidid-Reduktionszeit (gleiche Bedingungen wie in Abbildung 1). Die Intensität der  $\tilde{\nu}(\text{Si-C})$ -Extinktion erreicht nach 60 s einen konstanten Wert, was auf einen Abschluß der Funktionalisierungsreaktion in dieser Zeitspanne hinweist. Während des Reaktionsverlaufes nimmt die Intensität der  $\tilde{\nu}(\text{Si-H})$ -Extinktion stetig ab und die der  $\tilde{\nu}(\text{Si-O})$ -Extinktion stetig zu.

Für den Derivatisierungsschritt gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder reagiert ein Siliciumradikal an der Oberfläche direkt mit dem Alkyl- oder Benzylradikal [Gl. (3)], oder das Siliciumradikal wird zuerst zum Anion reduziert, das das organische Halogenid nucleophil angreift [Gl. (4) und (5)]. Von Siliciumradikalen in Lösung weiß man, daß sie von organischen Halogeniden das Halogenatom entfernen können, was zu Si-X-Einheiten und dem entsprechenden organischen Radikal führt.<sup>[16]</sup> Bei einer Reaktion auf der Oberfläche von porösem Silicium ist zu erwarten, daß unter den Bedingungen des elektrochemischen Experiments die Si-X-Spezies zu einem Silicium-Anion reduziert wird [Gl. (6)].

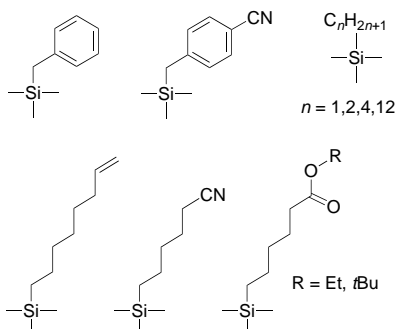


Plausibel wäre auch, daß ein kleiner Bruchteil der Kohlenstoffradikale weiter zu Carbanionen reduziert wird, die – ähnlich wie Grignard- oder Alkylolithium-Reagentien – dann durch Spaltung der Si-Si-Bindungen (oder der Si-X-Bindungen) mit der Oberfläche des porösen Siliciums reagieren [Gl. (7) und (8), gefolgt von Gl. (5)].<sup>[9a,c, 10]</sup>



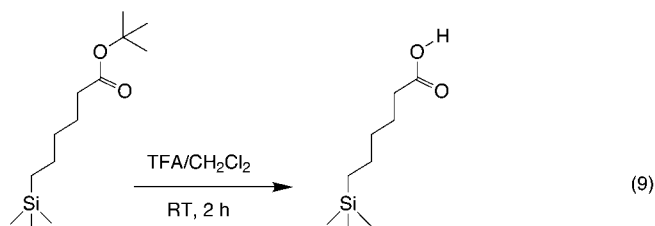
Für alle untersuchten organischen Halogenide ist der Anbindungsprozeß bereits nach 60–90 Sekunden beendet (bei einer Kathodenstromdichte von 10 mA cm<sup>-2</sup>). Längere Reduktionszeiten führen zu keiner höheren Bedeckung, jedoch zu einer Zunahme des Oxidationsgrads, wie das Anwachsen der ν(SiO)-Schwingungsbande bei 1100–1050 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 2) zeigt.

Obwohl zur Reduktion von organischen Halogeniden stark negative Potentiale im Bereich von –1.2 V bis –1.8 V (gegen gesättigte Kalomelektrode, SCE) benötigt werden, kann das hier beschriebene elektrochemische Verfahren mit einer überraschend hohen Zahl funktioneller Gruppen durchgeführt werden (Schema 1). Besonders nützlich für weitere



Schema 1. Funktionelle Gruppen, die an poröses Silicium durch elektrochemische Reduktion von organischen Halogeniden angebunden wurden.

Derivatisierungen sind *tert*-Butylester. Die mit Estern versehenen Oberflächen wurden bei Raumtemperatur in die jeweils mit freien Säuren funktionalisierten umgewandelt, indem man eine Lösung von Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan zufügte [Gl. (9)]. Interessanterweise gelang



es uns nicht, Phenylgruppen an die Oberfläche von porösem Silicium anzubinden. Die Reduktion von Phenyliodid führt zu ausgedehnter Oxidation und nur wenigen angebundenen Phenylresten.

Bei allen untersuchten Alkylidiodiden ist die Photolumineszenz (PL) der Proben aus porösem Silicium, die vor der Derivatisierung gut sichtbar ist, nach der reduktiven Derivatisierung völlig unterdrückt. Wahrscheinlich ist das auf noch vorhandene Iodspezies zurückzuführen, die mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) nachgewiesen wurden und welche die Photolumineszenz von porösem Silicium wirkungsvoll löschen.<sup>[17]</sup> Alle Versuche, diese Spezies zu entfernen oder das PL-Vermögen wiederherzustellen, blieben erfolglos. Derivatisierungen mit Alkylbromiden und Benzylbromid führen nur zu einem teilweisen Verlust der Photolumineszenz (mit LiBF<sub>4</sub> als Elektrolyt). Nach der Funktionalisierung mit den Bromiden waren etwa 30 % der anfänglichen Photolumineszenz vorhanden; wäscht man die Proben mit HF in Ethanol, beträgt die Photolumineszenz 70–90 % der ursprünglichen Intensität.

Unsere Methode zur Oberflächenderivatisierung ist nicht auf poröses Silicium beschränkt, sondern kann auch auf kristallines Silicium mit endständigem Hydrid angewendet werden. Die Reduktion von Butyliodid auf kristallinem Silicium vom n-Typ führt zu einer organischen Schicht, die in siedendem Chloroform, in HF in Wasser/Ethanol und in 0.1M KOH stabil ist, wie durch den Unterschied der Kontaktwinkel auf derivatisierter und nichtderivatisierter Oberfläche gezeigt werden konnte.

### Experimentelles

Alle Reagentien wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 6-Brom-*tert*-butylhexanoat wurde aus 6-Bromhexansäure und *tert*-Butylalkohol nach Lit. [18] hergestellt. Acetonitril und THF wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert. Die Elektrolyt enthaltenden Lösungen der organischen Halogenide wurden zur Entfernung von Sauerstoffspuren dreimal entgast und dann unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Proben porösen Siliciums wurden aus Silicium-Wafer vom n-Typ (P-dotiert) und vom p-Typ (B-dotiert) mit (100)-Orientierung und mit einem spezifischen Widerstand von etwa 1 Ω cm hergestellt. Die Proben porösen Siliciums mit Flächen von 0.25 cm<sup>2</sup> wurden in 48proz. wäßrigem HF/EtOH (1/1) bei einer Stromdichte von 40 mA cm<sup>-2</sup> 2 min geätzt. Sowohl die Wafer vom n-Typ wie auch die vom p-Typ wurden während des Ätzprozesses<sup>[19]</sup> mit einer 300-W-Wolframlampe bei einer Intensität von etwa 100 mW cm<sup>-2</sup> bestrahlt, um lumineszierende Proben zu erhalten. Die porösen Schichten waren etwa 3–5 µm dick (rasterelektronenmikroskopisch bestimmt). Nach

der Ätzung wurden die Proben mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und schließlich in eine ungeteilte oder eine geteilte elektrochemische Zelle gebracht, die mit einer Platin-Hilfs-elektrode und in einigen Fällen mit einer Ag/AgBr-Pseudoreferenz-elektrode ausgerüstet war und zunächst evakuiert wurde. Die kristallinen Siliciumproben (n-Typ) wurden in siedendem Chloroform entfettet. Die natürliche Siliciumoxidschicht wurde unmittelbar vor dem Derivatisierungsschritt durch Eintauchen in eine 2proz. wäßrige HF-Lösung entfernt.

Zur Derivatisierung leitete man einen Kathodenstrom (üblicherweise  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) durch 1–2 mL der Lösung des organischen Halogenids, die man vorher zur Probe des porösen Siliciums gegeben hatte. Proben aus porösem Silicium vom p-Typ wurden mit weißem Licht ( $200 \text{ mW cm}^{-2}$ ) bestrahlt, um einen genügend hohen Photostrom zu erhalten. Nach der Derivatisierung wurde die Lösung entfernt und die Probe zuerst mit Eisessig, dann mit Ethanol und schließlich mit Dichlormethan gewaschen.

Die Derivatisierung von Einkristall-Siliciumproben wurde indirekt durch Messung der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf derivatisierten und nicht derivatisierten Flächen verfolgt. Vor der Messung wurde die gesamte Probe 15 min in siedendem Chloroform und 2 min in eine 1:1-Mischung aus 48proz. wäßriger HF-Lösung und EtOH getaucht, um etwaig vorhandene adsorbierte oder Si-O-gebundene Spezies zu entfernen. Schließlich wurde die Probe in 0.1M wäßrige KOH-Lösung getaucht, um die nicht derivatisierten Hydrid-terminierten Flächen hydrophil zu machen.

Eingegangen am 26. November 1998 [Z 12716]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1966–1968

**Stichwörter:** Elektrochemie • Halogenide • Oberflächenchemie • Reduktionen • Silicium

- [1] A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* **1956**, 35, 333.
- [2] a) C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C* **1984**, 17, 6535–6552; b) L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1046–1050.
- [3] a) R. T. Collins, P. M. Fauchet, M. A. Tischler, *Phys. Today* **1997**, 50, 24–31; b) P. M. Fauchet, *J. Lumin.* **1996**, 70, 294.
- [4] J. M. Lauerhaas, G. M. Credo, J. L. Heinrich, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1911–1912.
- [5] A. Rohatgi, E. R. Weber, L. C. Kimberling, *J. Electron. Mater.* **1993**, 22, 65.
- [6] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand, T. M. Benson, *Thin Solid Films* **1996**, 276, 143–146.
- [7] S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, L. Kupper, W. Theiss, M. G. Berger, M. Kruger, M. Thonissen, *Thin Solid Films* **1997**, 297, 250–253.
- [8] a) A. Janshoff, K.-P. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12108–12116; b) *emis Datareview Series, Vol. 18* (Hrsg.: L. Canham), INSPEC, London, **1997**.
- [9] a) A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, S. I. Yi, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7225–7226; b) T. Dubois, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, 97, 296; c) N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4516–4517.
- [10] J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2376–2381.
- [11] a) A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. deJeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudholter, *Langmuir* **1998**, 14, 1759–1768; b) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3145–3155.
- [12] a) J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1056–1058; b) F. Effenberger, G. Gotz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2651–2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2462–2464; c) M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3447–3450; *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **1998**, 37, 3257–3260; d) J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 213–221.
- [13] J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1339.
- [14] C. H. deVilleneuve, J. Pinson, M. C. Bernard, P. Allongue, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2415–2420.

- [15] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, **1994**.
- [16] C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 188–194.
- [17] J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor, *Science* **1993**, 261, 1567–1568.
- [18] *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (Hrsg.: A. I. Vogel, B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell), Longman, Singapore, **1989**.
- [19] V. V. Doan, R. M. Penner, M. J. Sailor, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4505–4508.

## Radikalische Vinylierung von Iodiden und Dithiocarbonaten\*\*

Frédérique Bertrand, Béatrice Quiclet-Sire und Samir Z. Zard\*

Man kennt eine Reihe von Reaktionen, die durch Übergangsmetalle, vor allem durch Palladium, vermittelt werden, um Halogenarene und Vinylhalogenide mit Alkenyl- und Alkynylgruppen zu kuppeln.<sup>[1]</sup> Die entsprechende direkte Bindung an Alkylgruppen ist dagegen sehr viel begrenzter und bleibt eine Herausforderung der organischen Synthese.<sup>[1e]</sup> Kürzlich berichteten Bräse et al. von einem Versuch, diese Lücke zu schließen;<sup>[2]</sup> sie setzten aber bisher nur Bromadamantan als Alkylhalogenid ein. Radikalische Arylierungen und Vinylierungen sind breiter einsetzbar,<sup>[3]</sup> besonders wenn diese Gruppen intramolekular vorliegen. Die intermolekulare Additions-Eliminierungs-Reaktion ist empfindlicher auf konkurrierende Reaktionen, läßt sich aber durch den Einsatz aktivierter Alkenkomponenten effizient gestalten.<sup>[4]</sup> In nahezu allen diesen Ansätzen werden Organozinnverbindungen genutzt. Wir berichten hier über ein neues, auf einem Radikalmechanismus beruhendes Verfahren zur Alkenylierung und indirekt auch Alkynylierung aliphatischer Iodide und Dithiocarbonate (Xanthate), das auf der Sulfonchemie basiert und keine Schwermetalle erfordert.

Unser Konzept beruht auf der Bildung von Radikalen unter Bedingungen, bei denen die Hauptnebenreaktionen entweder weit zurückgedrängt oder erheblich reversibel sind. Dies bietet dem intermediär auftretenden Radikal eine genügend lange Lebenszeit, um mit gehinderten Sulfonen zu reagieren. Das in Schema 1 vorgestellte System ist so konzipiert, daß dennoch eine Kettenreaktion möglich ist. Die Beiprodukte sind Schwefeldioxid und Ethyliodid oder Ethylxanthat, abhängig vom verwendeten Ausgangsmaterial.

[\*] Dr. S. Z. Zard,<sup>[+]</sup> F. Bertrand, Dr. B. Quiclet-Sire  
Institut de Chimie des Substances Naturelles  
91198 Gif-Sur-Yvette (Frankreich)  
Fax: (+33)1-69-07-72-47  
E-mail: sam.zard@icsn.cnrs-gif.fr

[+] Weitere Anschrift:  
Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS  
Ecole Polytechnique  
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33)1-69-33-30-10

[\*\*] Wir danken Rhône-Poulenc für die großzügige Unterstützung von F.B. und Dr. Virginie Pévère (von Rhône-Poulenc) für viele anregende Diskussionen.