

dem SHELX-TL-Softwarepaket gelöst. Kristallstrukturdaten von **3** ($C_{38}H_{57}Al_3NPS_2Ti$): $M_r = 751.8$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.100(3)$, $b = 23.018(7)$, $c = 15.648(3)$ Å, $\beta = 90.75(2)$ °, $V = 4357.8(19)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.146$ g cm⁻³, $\mu = 0.414$ cm⁻¹, 3859 Daten, 395 Parameter, GOF = 1.798, $R_1 = 0.1326$, $R_w = 0.3052$. Kristallstrukturdaten von **4** ($C_{31}H_{55}Al_3NPS_2Ti$): $M_r = 701.7$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.065(2)$, $b = 15.340(3)$, $c = 26.120(7)$ Å, $\beta = 93.24(2)$ °, $V = 4027(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.158$ g cm⁻³, $\mu = 0.444$ cm⁻¹, 7031 Daten, 379 Parameter, GOF = 0.884, $R_1 = 0.0406$, $R_w = 0.1158$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127820 (**3**) und CCDC-127821 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [19] A. V. Firth, J. C. Stewart, A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *J. Organomet. Chem.* **1999**, im Druck.
- [20] G. J. P. Britsovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 429–447.
- [21] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6151–6153.
- [22] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 967–968.
- [23] A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 909–917.
- [24] a) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1246; b) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739; c) R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 145.

Synthese und Charakterisierung von InAs/InP- und InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristallen**

Yun-Wei Cao und Uri Banin*

Halbleiter-Nanokristalle haben einzigartige Größenabhängige optische Eigenschaften, die durch den Quantenbegrenzungseffekt bestimmt sind.^[1, 2] Die optischen und elektronischen Eigenschaften können auch durch die Herstellung von Kern/Schalen-Nanokristallstrukturen kontrolliert werden, in denen eine Schale eines Halbleiters mit größerer Bandlücke auf den Kern aufgetragen wird; damit ergibt sich eine verbesserte Oberflächenpassivierung.^[3–5] Frühere Arbeiten haben sich vorwiegend auf Kern/Schalen-Nanokristalle mit II-VI-Halbleitern konzentriert, z. B. CdSe/CdS und CdSe/ZnS.^[4, 5] Im Vergleich zu den Kernen wurde eine erhebliche

[*] Dr. U. Banin, Dr. Y.-W. Cao
Department of Physical Chemistry and
The Farkas Center for Light-Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904 (Israel)
Fax: (+972) 2-561-8033
E-mail: Banin@chem.ch.huji.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Academy of Sciences and Humanities und von der Binational US-Israel Science Foundation unterstützt. Das Farkas Center for Light-Induced Processes wird von der Minerva-Gesellschaft für Forschung des deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unterstützt. Wir danken Dr. Victor Soloviev für technische Hilfe bei den Fluoreszenz-Messungen. Y.W.C. dankt der Golda Meir Foundation für ein Postdoktorandenstipendium. U.B. dankt dem Israeli Board of Higher Education für ein Alon Fellowship.

Steigerung der Emissions-Quantenausbeute und eine größere Stabilität gegen Oxidation beobachtet. Diese verbesserten Nanokristalle sind als neuartige Fluoreszenzmarker in biologischen Anwendungen mit deutlichen Vorteilen gegenüber traditionellen Fluoreszenzfarbstoffen eingesetzt worden.^[6] Wir berichten hier über die Synthese und Eigenschaften neuer Kern/Schalen-Nanokristalle mit InAs-Kernen. Die Bandlücke von InAs-Nanokristallen ist über deren Größe im nahen IR-Bereich (NIR) abstimmbar, für den es nur eine kleine Auswahl von Farbstoffen mit zudem geringer Stabilität gibt. Diese Kern/Schalen-Nanokristalle können für zukünftige biologische Anwendungen als Fluoreszenzmarker im NIR-Bereich von Nutzen sein.

Die Steigerung der Fluoreszenz-Quantenausbeute in Kern/Schalen-Nanokristallen beruht auf der Beschränkung der Träger-Wellenfunktionen auf den Kernbereich. Im InAs-Volumen ist die effektive (Elektronen)masse wesentlich kleiner als in CdSe (0.024 gegenüber 0.11 m_e). Deswegen ist zu erwarten, daß die Beschränkung der Elektronen-Wellenfunktion auf den Kernbereich in InAs-Kernen problematischer ist. In diesem Kern/Schalen-System kann daher die Qualität der äußeren Oberfläche eine wichtige Rolle für die Fluoreszenz-Quantenausbeute spielen. Wir untersuchen diesen Punkt durch das Aufwachsen zweier Schalentypen auf InAs-Kernen: InP und CdSe. Der Leitungsband-Abstand zwischen InAs und diesen beiden Schalen-Materialien ist annähernd identisch,^[7] und dies macht den Vergleich ihrer Eigenschaften besonders interessant.

Für das Wachstum der Kern/Schalen-Nanokristalle mit InAs-Kernen entwickelten wir eine Hochtemperatur-Methode. Zuvor wurde eine Niedertemperatur-Methode genutzt, um InAs/CdS-Kern/Schalen-Nanokristalle in Pyridin und Benzylamin herzustellen.^[8] Die Hochtemperatur-Methode (260 °C) ist hier nötig, um die großen Reaktionsbarrieren zur Zersetzung der InP- und CdSe-Ausgangsverbindungen zu überwinden. Sie ist auch von Vorteil, weil mit ihr eine höhere Kristallinität der Kern/Schalen-Nanokristalle erreicht wird. Die Schwierigkeit der Anwendung einer höheren Temperatur beim Schalenwachstum liegt in der Ostwald-Reifung der Nanokristalle, die zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führt.^[1] Bei CdSe-Kernen ist die Reifung schnell, und dies beschränkt die nutzbare Wachstumstemperatur der Schalen in diesem Fall.^[5] Dagegen stellten wir fest, daß die Reifungsgeschwindigkeit für InAs-Kerne auch bei hohen Temperaturen langsam ist. Zudem sollte die Reifung während des Aufwachsens der Schalen vermieden werden. Dazu müssen wir eine hohe Konzentration an Schalenvorstufen einsetzen. Andererseits müssen wir die neue Nucleation von Nanokristallen des Schalenmaterials verhindern, die bei hohen Konzentrationen begünstigt ist. Durch die Untersuchung der Einflüsse der Kernkonzentration, Schalenvorstufenkonzentration und Geschwindigkeit der Vorstufenzugabe optimierten wir die Bedingungen für das Schalenwachstum, bei denen sich keine nennenswerte Nucleation von Nanokristallen des Schalenhalbleiters ergibt und der Ostwald-Reifungsprozeß dennoch minimiert wird.

Abbildung 1 zeigt die Entwicklung des Absorptionsspektrums beim Wachstum einer InP-Schale auf InAs-Kernen mit einem Radius von 17 Å. Das Schalenwachstum geht mit einer

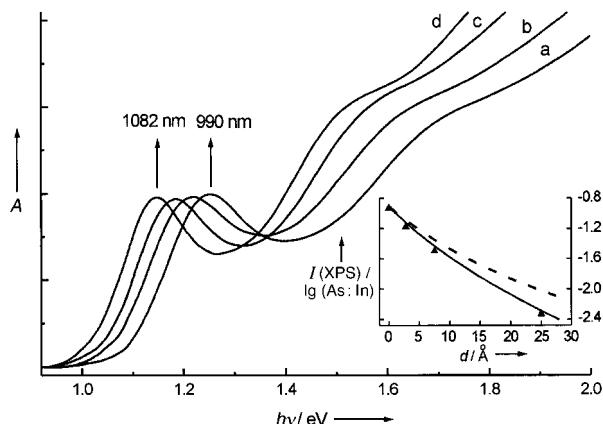


Abbildung 1. Absorptionsspektren von InAs-Kern- und InAs/InP-Kern-Schalen-Nanokristallen während des Schalenwachstums. Die Spektren wurden von Proben aufgenommen, die 2 min nach den Injektionen der InP-Reaktionslösung erhalten wurden. a) Kern mit Radius 17 Å, Kern/Schalen mit Schalendicken, ausgedrückt durch die Zahl der Monoschichten: b) 0.7, c) 1.4, d) 2.2. Einschub: XPS-Intensitätsverhältnis (As_{3d} -Peak zu $In_{3d5/2}$ -Peak) in Abhängigkeit von der Schalendicke d . Man beachte die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten (Dreiecke) und einer Simulation des erwarteten Verhältnisses für eine sphärische Kern/Schalen-Struktur (durchgezogene Linie). Ebenfalls dargestellt ist das simulierte Verhältnis für eine sphärische Legierungsstruktur (gestrichelte Linie). Die folgenden Photoelektronen-Fluchttiefen (λ) wurden in der Simulation verwendet: Für den InAs-Kern: As_{3d} : 7 Å, $In_{3d5/2}$: 17 Å; für die InP-Schale: As_{3d} : 5 Å, $In_{3d5/2}$: 11 Å.^[9]

Rotverschiebung des Spektrums einher, während die Struktur des Spektrums fast erhalten bleibt, was darauf hinweist, daß die gute Größenverteilung beibehalten wird. Verglichen mit den unsprünglichen Kernen wird die Fluoreszenz-Quantenausbeute in diesem Fall erheblich (um den Faktor acht) verringert. Die systematische Rotverschiebung der Bandlücke mit dem Schalenwachstum resultiert aus der Ausdehnung der Träger-Wellenfunktion in den Schalenbereich. Für eine Legierungsbildung wäre eine Blauverschiebung zu erwarten.^[4] Ein zusätzlicher direkter Beweis für das Wachstum von Schalen wurde durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) geliefert. Im Einschub in Abbildung 1 zeigen wir das Verhältnis der gemessenen Intensität des As_{3d} - zu der des $In_{3d5/2}$ -Peaks, aufgetragen gegen die Schalendicke (Dreiecke). Mit dem Wachstum der Schale wird das Photoelektronensignal von As aufgrund der verringerten Fluchtwahrscheinlichkeit durch die InP-Schale hindurch erheblich unterdrückt. Wegen der Ähnlichkeit der Größe der Nanokristalle mit den Photoelektronen-Fluchttiefen (λ , Werte sind in der Legende zu Abbildung 1 angegeben) verwenden wir das Integral $\int e^{-z/\lambda} dz$ zur Korrektur des Empfindlichkeitsfaktors der XPS-Signale.^[9-10] Die durchgezogene Linie ist das berechnete Intensitätsverhältnis unter Annahme einer kugelförmigen Kern/Schalen-Struktur; die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist gut.

Abbildung 2 zeigt die Entwicklung von Absorptions- und Emissionsspektren beim Aufwachsen einer CdSe-Schale auf eine andere Fraktion der gleichen InAs-Kerne. Wie bei InP beobachten wir eine Rotverschiebung der Bandlücke mit dem Schalenwachstum. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, ist in diesem Fall aber die Fluoreszenz-Quantenausbeute relativ zu der der frischen Kerne erheblich erhöht, maximal bis zu einer

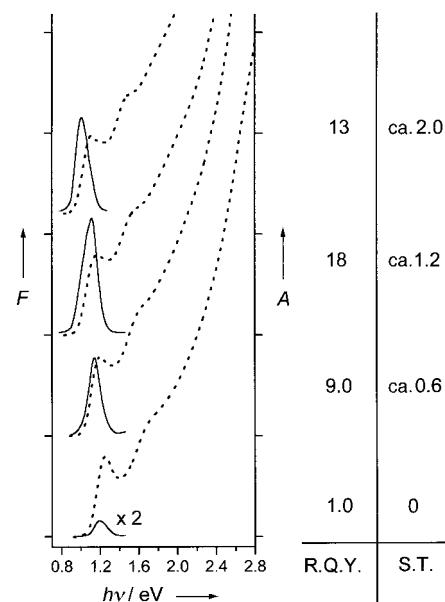


Abbildung 2. Absorptions- (gestrichelte Linien) und Fluoreszenzspektren (durchgezogene Linien) von InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristallen. Der Kernradius beträgt 17 Å. Die Schalendicke (S.T.) und relative Fluoreszenzquantenausbeute (R.Q.Y.) sind auf der rechten Seite aufgetragen.

18fachen Steigerung. Die Quantenausbeute dieser InAs-/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristalle wurde direkt mit der Ausbeute des Laser-Farbstoffs IR140^[11] bei Anregung mit 826 nm verglichen, und wir fanden, daß sie doppelt so hoch war (absolute Ausbeute 20%).

Wir verwendeten auch Hochauflösungs-Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM), um das Wachstum der Kern/Schalen-Nanokristalle zu untersuchen. Abbildung 3 zeigt HR-TEM-Bilder eines einzelnen InAs-Kern-Nanokristalls (Radius 18 Å, Bild A) und eines InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristalls (Radius 33 Å, Bild B). In beiden Nanokristallen wird die Zinkblende-Struktur entlang der [110]-Zonenachse beobachtet.

Zur weiteren Charakterisierung der Kern/Schalen-Strukturen setzten wir Pulver-Röntgenbeugung (XRD) ein. In Abbildung 4 sind die Beugungsmuster der InAs-Kerne mit InAs/InP- und InAs/CdSe-Kern/Schalen gegenübergestellt. Die Peak-Positionen der InAs-Kerne (gepunktete Linie) passen zu Zinkblende-Peaks von voluminösem InAs, in Übereinstimmung mit den HR-TEM-Bildern. Wegen der

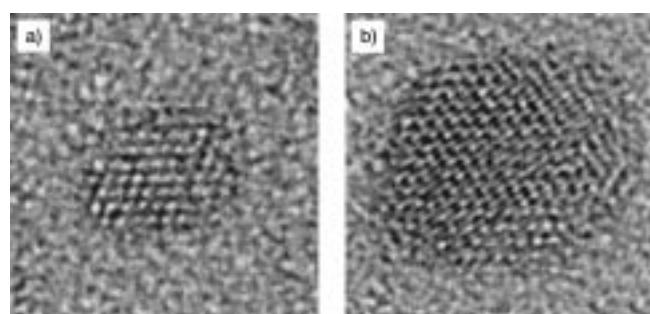


Abbildung 3. HR-TEM-Bilder (8×8 nm) eines einzelnen InAs-Kern-Nanokristalls (a) und eines InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristalls (b). Beide Nanokristalle werden in der [110]-Projektion der Zinkblende-Struktur betrachtet.

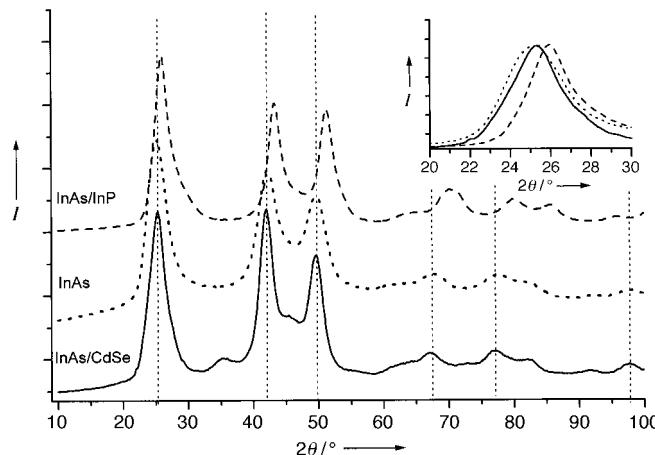


Abbildung 4. XRD-Muster von InAs-Kernen, Radius 17 Å (gepunktete Linie); InAs/InP-Kern/Schalen mit 25 Å Schalendicke (gestrichelte Linie); InAs/CdSe-Kern/Schalen mit 14 Å Schalendicke (durchgezogene Linie). Der Einstich zeigt eine Vergrößerung des Zinkblende-(111)-Peaks für die drei Proben.

endlichen Größe der Nanokristalle sind die Peaks verbreitert. Nach dem Aufwachsen der InP-Schale (gestrichelte Linie) verschieben sich die Peak-Positionen zu größeren Winkeln, zu den Positionen von Zinkblende-Peaks von voluminösem InP. Außerdem wird beobachtet, daß die Beugungspeaks erheblich schmäler werden, wie im Einstich in Abbildung 4 anhand des (111)-Peaks demonstriert wird. Dieses Schmälerwerden röhrt daher, daß die Kristalldomänengröße wächst, was darauf hinweist, daß das Schalenwachstum epitaktisch ist. Bei den CdSe-Schalen (durchgezogene Linie) verschieben sich die Peakpositionen relativ zum InAs-Kern nicht. Dies ist im Einklang mit der verschwindend kleinen Gitterkonstantendifferenz von InAs und CdSe-Zinkblende und spricht für epitaktisches Wachstum auch in diesem Fall. Die Beugungspeaks verengen sich ebenfalls mit dem Aufwachsen der Schale, aus dem gleichen Grund wie bei der InP-Schale.

Die InAs/InP- und InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristalle ähneln sich in vielerlei Hinsicht, etwa in der Synthesemethode, dem epitaktischen Wachstumsmodus (siehe XRD-Muster) und der Rotverschiebung der Absorptionsspektren beim Aufwachsen der Schale. Darüber hinaus sind die Leitungsbandabstände zwischen dem InAs-Kern und diesen zwei Schalenmaterialien und damit auch die radialen Elektronenpotentiale ähnlich.^[7] Die Fluoreszenz-Quantenausbeute dieser beiden Kern/Schalen-Nanokristalle ist aber vollkommen unterschiedlich. Durch Aufwachsen der InP-Schalen wird die Quantenausbeute drastisch verringert, durch Aufwachsen von CdSe-Schalen hingegen stark erhöht. Um diesen ausgeprägten Unterschied zu erklären, berechneten wir die Energie des niedrigsten Elektronenzustands für beide Kern/Schalen-Nanokristalle auf der Grundlage des Modells eines Teilchens in einem sphärischen Potentialtopf.^[12] Wir fanden, daß die Energie dieses Zustandes in beiden Fällen höher als der Kern/Schalen-Leitungsbandabstand ist, und infolgedessen ergibt sich aus der Wellenfunktion eine erhebliche Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der äußeren Oberfläche. Die Qualität der äußeren Oberfläche in den Kern/Schalen-Nanokristallen kann daher einen erheblichen Einfluß auf die Quantenausbeute haben.

Um diese Hypothese zu testen, führten wir zwei Experimente aus, die die äußere Oberfläche direkt beeinflussen. In Abbildung 5a zeigen wir die Fluoreszenzspektren von frischen und oxidierten InAs/InP-Kern/Schalen. Nach Oxidation ist die Absorption der Kern/Schalen-Nanokristalle kaum

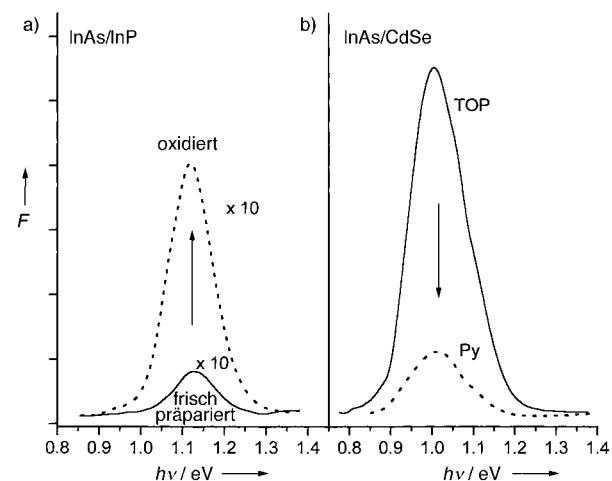


Abbildung 5. Äußerer Oberflächeneffekt in InAs/InP- und in InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristallen (Kernradius 17 Å, Schalendicke 2 Monoschichten), nachgewiesen durch Fluoreszenz-Spektren. a) Frisch präparierte InAs/InP-Kern/Schalen-Nanokristalle (durchgezogene Linie) und nach 4tägiger Oxidation in sauerstoffgesättigter Toluollösung (gestrichelte Linie). b) Fluoreszenz von mit TOP (durchgezogene Linie) und mit Pyridin (gepunktete Linie) ummantelten InAs/CdSe-Kern/Schalen. Alle Spektren wurden unter denselben Bedingungen aufgenommen und in derselben Fluoreszenz-Intensitätsskala dargestellt, die InAs/InP-Spektren wurden mit 10 multipliziert.

verändert, aber die Fluoreszenz-Quantenausbeute um den Faktor 6 auf das Niveau des frischen Kerns gestiegen. Dies demonstriert unmittelbar die Bedeutung der äußeren Oberfläche für die InAs/InP-Kern/Schalen-Fluoreszenz. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor bei Oxidation von InP-Nanokristallen beobachtet.^[13] In Abbildung 5b vergleichen wir die Fluoreszenzspektren von InAs/CdSe-Kern/Schalen, die mit Trioctylphosphoran (TOP) beschichtet wurden, mit einer anderen Fraktion der gleichen Kern/Schalen-Nanokristalle, die mit Pyridin (Py) beschichtet wurden. Die Quantenausbeute der pyridinbeschichteten Nanokristalle ist gegenüber den TOP-beschichteten erheblich vermindert. Die Absorption dieser Proben war ähnlich, und die Fluoreszenzlösung kann unmittelbar der Veränderung der äußeren Oberfläche zugeschrieben werden.^[4] Die beiden Experimente liefern einen direkten Beweis für die Bedeutung der äußeren Oberfläche für die Festlegung der Fluoreszenz-Quantenausbeute dieser Kern/Schalen-Nanokristalle. Mit InAs/CdSe-Kern/Schalen, bei denen die Qualität der äußeren Oberfläche hoch ist, erhielten wir eine erhebliche Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute bis hin zu Werten, die besser sind als die für herkömmliche IR-Farbstoffe, bei verbesserter Photostabilität.

Experimentelles

Eine zweistufige Syntheseroute wurde zur Präparation der Kern/Schalen-Nanokristalle angewendet. Im ersten Schritt wurden InAs-Nanokristalle mit kontrollierten Größen und Radien zwischen 10–40 Å durch eine

pyrolytische Reaktion von Tris(trimethylsilyl)arsenid und Indiumtrichlorid in einem flüssigen Detergens, TOP, synthetisiert.^[14, 15] Die Breite der Größenverteilung der Kerne nach dieser Synthese lag im Bereich von 15 %. Vor dem Aufwachsen der Schalen verbesserten wir die Größenverteilung der Kerne durch größenselektives Ausfällen auf 10 %. Im zweiten Schritt ließ man die Schale aufwachsen. InAs-Kerne wurden in 3–6 g TOP in einem Dreihalskolben gelöst. In einer Schlenk-Apparatur wurde die Nanokristall-Lösung im Ar-Strom auf 260 °C erhitzt, und die InP-Schalen-Vorstufenlösung (Indiumtrichlorid und Tris(trimethylsilyl)phosphoran gelöst in TOP) oder die CdSe-Schalen-Vorstufenlösung (Dimethylcadmium und Tributylphosphanylarsenid gelöst in TOP) tropfenweise der heißen Lösung zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt. Durch TOP passivierte InAs/InP- oder InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristalle wurden mit einer Mischung aus Methanol und Toluol ausgefällt. Das Wachstum der Kerne und Kern/Schalen-Nanokristalle wurde durch UV/Vis-Spektroskopie an Proben, die aus dem Reaktionskolben entnommen wurden, verfolgt.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Shimadzu-UV-1601- oder UV-3101pc-Spektrometer gemessen. Photolumineszenz-Experimente wurden mit einem He-Ne-Laser (632 nm, Ausgangsleistung: 3 mW, Spotgröße: 3 mm) als Anregungsquelle durchgeführt. Die Emission wurde in einer rechtwinkligen Konfiguration gesammelt, mit einem Monochromator dispergiert und mit einer stickstoffgekühlten InGaAs-Detektordiode mit Lock-in-Verstärkung nachgewiesen. Messungen der relativen Quantenausbeute wurden ausgeführt, indem Lösungen mit identischer optischer Dichte bei der Anregungswellenlänge verwendet wurden. Röntgen-Photoelektronenspektren (XPS) wurden mit einem Perkin-Elmer-PHI-5600-ESCA-System erhalten. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zur Bestimmung der Schalendicke wurde mit einem Philips-CM-120- oder einem JEOL-100CX-Mikroskop durchgeführt. HR-TEM-Bilder wurden mit einem JEOL-JEM-2010-Elektronenmikroskop bei 200 kV aufgenommen. Pulver-Röntgenbeugungsmuster (XRD) wurden an einem Philips-PW-1830/40-Röntgendiffraktometer mit Cu_{Kα}-Strahlung erhalten.

Eingegangen am 7. Juni,

ergänzte Fassung am 19. August 1999 [Z 13524]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3692–3694

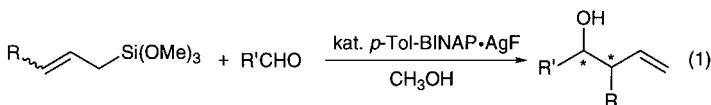
Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie • Halbleiter • Kristallwachstum • Lumineszenz • Nanostrukturen

- [1] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41.
- [2] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
- [3] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schoos, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- [4] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
- [5] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [6] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013.
- [7] S. Wei, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2011.
- [8] J. Wickham, X. Peng, A. P. Alivisatos, persönliche Mitteilung.
- [9] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 927.
- [10] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4109.
- [11] M. Leduc, C. Weisbuch, *Opt. Commun.* **1978**, *26*, 78.
- [12] D. Schoos, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17072.
- [13] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212.
- [14] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1432.
- [15] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.

Enantioselektive Addition von Allyltrimethoxysilanen an Aldehyde mit *p*-Tol-BINAP·AgF als Katalysator**

Akira Yanagisawa, Hiromi Kageyama, Yoshinari Nakatsuka, Kenichi Asakawa, Yukari Matsumoto und Hisashi Yamamoto*

Allyltrialkoxysilane sind als reaktive Allylsilane bekannt, da sie bei der Reaktion mit Nucleophilen pentakoordinierte Silicate bilden.^[1] Diese Allylsilicate werden bisweilen zur Allylierung von Carbonylverbindungen unter basischen Bedingungen eingesetzt,^[2] aber so weit uns bekannt ist, wurde bisher über keine asymmetrische Reaktion dieser Reagentien berichtet. Wir berichten im folgenden über die erste asymmetrische Addition von Allyltrimethoxysilanen an Aldehyde, die durch *p*-Tol-BINAP·AgF katalysiert wird [Gl. (1); BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl; *p*-Tol-BINAP = 2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl].^[3]



Der Komplex *(R)*-BINAP·AgF^[4] sollte anfänglich als chiraler Katalysator zur asymmetrischen Allylierung eingesetzt werden, wobei angenommen wurde, daß das Fluoridion die Trialkoxysilane aktivieren würde.^[5] Tatsächlich führte die Umsetzung von Benzaldehyd (1 Äquiv.) mit dem Allyltrimethoxysilan (1 Äquiv.) in MeOH in Gegenwart von *(R)*-BINAP·AgF (10 Mol-%) bei -20 °C in 4 h zu dem entsprechenden *R*-angereicherten Homoallylalkohol in 72 % Ausbeute und mit 91 % ee. Dagegen wurde bei Verwendung von *(R)*-BINAP·AgOTf (Tf = F₃CSO₂) als Katalysator der Homoallylalkohol als Racemat in nur 5 % Ausbeute erhalten. Die Ergebnisse der durch *(R)*-BINAP·AgF katalysierten asymmetrischen Allylierung in verschiedenen Lösungsmitteln und die Optimierung der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Unter den getesteten Lösungsmitteln erwiesen sich Alkohole am effektivsten für die Reaktion, wobei in MeOH die besten Ergebnisse erhalten wurden (Nr. 1–6), während in THF aufgrund der Unlöslichkeit von AgF in diesem Lösungsmittel keine Reaktion eintrat (Nr. 5). Bemerkenswert ist, daß die Enantioselektivität mit zunehmender Sperrigkeit des Alkohols schrittweise abnimmt (Nr. 1–3). Bei der Untersuchung verschiedener Reaktionstemperaturen lieferte die Allylierung bei -20 °C sowohl im Hinblick auf die chemische Ausbeute als auch auf den ee-Wert des Produkts ein zufriedenstellendes Ergebnis (Nr. 1, 7 und 8). Eine weitere Steigerung der Ausbeute und der Enantio-

[*] Prof. Dr. H. Yamamoto, Dr. A. Yanagisawa, H. Kageyama, Y. Nakatsuka, K. Asakawa, Y. Matsumoto
Graduate School of Engineering
Nagoya University, CREST
Japan Science and Technology Corporation (JST)
Chikusa, Nagoya 464-8603 (Japan)
Fax: (+81) 52-789-3222
E-mail: j45988a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

[**] Wir danken Takasago International Corporation für eine Spende von *(R)*-*p*-Tol-BINAP.