

- (C<sub>≡</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (CH<sub>2</sub>), 26.4 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 20.8 (CH<sub>2</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>); HR-MS (FAB): C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>CoO (406.1706): gef.: 406.1711; Elementaranalyse (%): C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>CoO: ber.: C 73.87, H 7.69; gef.: C 73.76, H 7.66; Kristallstrukturanalyse von C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>CoO: M<sub>r</sub> = 406.43,  $\mu$  = 0.848 mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{ber}$  = 1.316 g cm<sup>-3</sup>, orthorhombisch, Pbca, Z = 8,  $a$  = 14.4938(1),  $b$  = 10.3639(1),  $c$  = 27.4912(1) Å,  $V$  = 4103.87(5) Å<sup>3</sup>, Kristallgröße 0.26 × 0.18 × 0.06 mm<sup>3</sup>,  $T$  = 200(2) K,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $\Theta$ -Bereich 1.48–25.60°,  $-17 \leq h \leq 17$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-32 \leq l \leq 32$ , 28757 gemessene Reflexe, 3684 unabhängige Reflexe, von denen 2418 als beobachtet eingestuft wurden ( $I > 2\sigma(I)$ ). Transmission max/min = 0.95/0.80, Absorptionskorrektur mit SADABS<sup>[12]</sup> basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F<sup>2</sup>,  $R(F)$  = 0.041,  $\omega R_2(F^2)$  = 0.094, anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. CCDC-173921 (**6**) und 173922 (**7**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, I. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1700–1707; A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1680–1682.
- [11] Analytische Daten von **4** und **5**. **4a**: HR-MS (FAB): C<sub>60</sub>H<sub>68</sub>Co<sub>4</sub> (1024.2649): gef.: 1024.2693; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.57 (s, 20H, CH), 2.37 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (m, 32H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 84.0 (C<sub>cbd</sub>), 80.3 (C<sub>cp</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 28.3 (CH<sub>2</sub>). **4b**: HR-MS (FAB): C<sub>62</sub>H<sub>70</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (1082.2704): gef.: 1082.2699. **5a**: HR-MS (FAB): C<sub>120</sub>H<sub>137</sub>Co<sub>8</sub> (2049.5376): gef.: 2049.5371. **5b**: HR-MS (FAB): C<sub>124</sub>H<sub>140</sub>Co<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (2164.5408): gef.: 2164.5391.
- [12] G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, WI, 1997.

und durch den Massentransport kontrolliert. Hierbei nimmt die Desorption der Monomere (Ablösung) mit abnehmender Teilchengröße zu. Folglich wachsen in einer Mischung unterschiedlich großer Nanopartikel die großen Teilchen auf Kosten der kleineren. Dies ist als Ostwald-Reifung bekannt und wird als Hauptmechanismus des Kristallwachstums betrachtet.

Ein anderes Modell für das Kristallwachstum stellten Penn und Banfield vor.<sup>[1–3]</sup> Sie fanden heraus, dass Anatas- und Eisenoxidnanopartikel unter Hydrothermalbedingungen zusammenwachsen können, und bezeichneten diese Art des Wachstums als orientierte Anlagerung. In diesen Aggregaten können die Netzebenen der Kristalle nahezu perfekt angeordnet sein. Es treten aber auch Versetzungen im Kontaktbereich zweier angrenzender Teilchen auf, wodurch Defekte in den gebildeten Kristallen entstehen. Diese Art von Kristallwachstum dürfte eine wichtige Rolle in der Entwicklungsgeschichte der Erde während der Gesteinsbildung gespielt haben. Orientierte Anlagerung wurde auch von anderen Autoren als Kristallbildungsmechanismus für TiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> und für mikrometergroße ZnO-Teilchen während der Bildung von stäbchenförmigen ZnO-Mikrokristallen vorgeschlagen.<sup>[5]</sup> Jedoch liefern letztere Experimente hierfür nur indirekte Nachweise.

Die Selbstorganisation kolloidaler Teilchen zu größeren Aggregaten ist prinzipiell nicht neu. Die Bildung sekundärer Partikel mit typischen Größen im Mikrometer-Bereich ist ein bekanntes Phänomen in der klassischen Kolloidchemie.<sup>[6]</sup> Für diesen Wachstumstyp wurden bereits kinetische Modelle entwickelt, die aber weder die Prozesse auf atomarer Ebene noch die Orientierung der aggregierten Partikel im Kristall berücksichtigen. Die Röntgenbeugungsmuster solcher Aggregate lassen auf eine polykristalline Morphologie schließen, sodass eine orientierte Anlagerung nicht postuliert werden kann.

Darüber hinaus gibt es Arbeiten zur Selbstorganisation von Liganden-stabilisierten Nanopartikeln zu zwei- und dreidimensionalen Anordnungen.<sup>[7]</sup> Bei diesen Experimenten wird die Selbstorganisation hauptsächlich durch die Interaktion der organischen Liganden bestimmt und nicht durch Wechselwirkungen zwischen den Partikelkernen. Die Selbstorganisation durch orientierte Anlagerung hingegen wurde nur bei Nanopartikeln beschrieben, die keine Liganden trugen.

Stäbchenförmige Halbleiter- und Metallnanopartikel finden in jüngster Zeit zunehmende Beachtung. Bisher sind jedoch nur wenige Beispiele für die kontrollierte Herstellung dieser Nanostäbchen bekannt. Hierbei wurden entweder Abscheidungen in der Gasphase durchgeführt oder nasschemische Techniken eingesetzt.<sup>[8–14]</sup> Als Materialien wurden unter anderem ZnO, Co, Au und CdSe verwendet. Die Bildung stäbchenförmiger Partikel erfordert anisotropes Kristallwachstum, das üblicherweise dann auftritt, wenn sich die freien Oberflächenenergien der verschiedenen Kristallflächen signifikant unterscheiden. Puntes et al. und Peng et al. konnten dieses Konzept bei der nasschemischen Präparation von CdSe- und Co-Partikeln durch die Nutzung zweier verschiedener Oberflächenliganden umsetzen, welche vermutlich selektiv an die entsprechenden Oberflächen binden.<sup>[12, 15]</sup>

## Selbstorganisation von ZnO: von Nanopartikeln zu Nanostäbchen\*\*

Claudia Pacholski, Andreas Kornowski und  
Horst Weller\*

Bottom-up-Methoden zur Herstellung kleiner Teilchen, überwiegend mit nasschemischen Verfahren, sind ein wesentlicher Bestandteil der Nanotechnologie und Materialforschung. Dabei ist die Kontrolle der Teilchengröße, Teilchenform und der kristallinen Struktur besonders wichtig. Klassische Modelle beschreiben die Bildung von Nanopartikeln durch die Entstehung winziger Kristallkeime in einem übersättigten Medium mit anschließendem Kristallwachstum. Dieses Wachstum wird durch das Oberflächengleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einzelner Monomere

[\*] Prof. Dr. H. Weller, C. Pacholski, Dipl.-Ing. A. Kornowski  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Hamburg  
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 40-42838-3452  
E-mail: weller@chemie.uni-hamburg.de

[\*\*] Wir danken Philips Analytical und J. Kolny für die XRD-Messungen.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Wir berichten hier über die Entstehung von qualitativ hochwertigen, einkristallinen ZnO-Nanostäbchen durch orientierte Anlagerung bereits gebildeter quasisphärischer ZnO-Nanopartikel. Das Wachstum ausgehend von den einzelnen Partikeln über orientierte sowie teifusionierte Dimere und Oligomere zu nahezu perfekten Stäbchen wurde mit hochauflösender Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) verfolgt.

ZnO-Nanoteilchen wurden aus Zinkacetat-Dihydrat in Alkohol unter basischen Bedingungen hergestellt.<sup>[16]</sup> Dieses Verfahren kann als eine Modifizierung der Methode nach Henglein et al. angesehen werden.<sup>[17]</sup> Die Form der gebildeten ZnO-Nanopartikel wurde von der Gesamtkonzentration der Edukte beeinflusst. Bei einer Zinkacetat-Dihydrat-Konzentration unter 0.01M entstanden quasisphärische Partikel, während sich bei einer zehnfach erhöhten Konzentration hauptsächlich Nanostäbchen bildeten. Ähnliche Phänomene wurden bereits von Vergés et al. bei der Herstellung stäbchenförmiger Mikrokristalle beschrieben.<sup>[5]</sup>

Um mehr über den Wachstumsmechanismus zu erfahren, änderten wir die Versuchsdurchführung. Zuerst synthetisierten wir ein Sol mit quasisphärischen Teilchen bei geringer Konzentration (0.01M, Ausgangssol), steigerten in einem zweiten Schritt die Partikelkonzentration durch Entfernung des Lösungsmittels und erhitzten diese kolloidale Lösung schließlich unterschiedlich lang. Die Nanostäbchen entstanden ausschließlich beim Erhitzen, also aus bereits gebildeten quasisphärischen Teilchen. Alle im Folgenden beschriebenen Experimente wurden unter diesen Bedingungen durchgeführt. Die Nanopartikel des Ausgangssols sind in Abbildung 1 A gezeigt. In der TEM-Aufnahme ist eine mittlere Teilchengröße von ungefähr 3 nm zu sehen. Wir gehen davon aus, dass hier bereits facettierte Kristallflächen vorhanden sind, die allerdings wegen der geringen Partikelgröße und des schlechten Kontrastes von ZnO nicht zu erkennen sind. Abbildung 2 (Kurve A) zeigt die dazugehörige Pulver-XRD-Aufnahme. Es sind die typischen, durch die Teilchengröße verbreiterten Signale von ZnO mit Wurzit-Struktur zu sehen. Aus den Signalverbreiterungen aller gezeigten Signale wurde nach dem Scherrer-Verfahren ein Teilchendurchmesser von etwa 3 nm bestimmt. Dies steht in Einklang mit der TEM-Aufnahme. Die Erhöhung der Partikelkonzentration um den Faktor 10 durch Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur führte zu einem Wachstum der Nanoteilchen von 3 nm auf 5 nm. Hierbei änderte sich die Form der Partikel nicht. Der gleiche Effekt trat beim achtständigen Erhitzen des Ausgangssols ohne vorheriges Einengen der Lösung auf. Solch ein sukzessives Wachstum wurde auch beim Altern quasisphärischer ZnO-Partikel beschrieben und durch Ostwald-Reifung erklärt.<sup>[18, 19]</sup> Das Erhitzen der eingeengten Lösung führt jedoch zu stäbchenförmigen Partikeln. Je länger erhitzt wird, desto größer ist in der Regel die Ausdehnung der Teilchen entlang der *c*-Achse. Nach eintätigem Erhitzen wurden stäbchenförmige Einkristalle mit bis zu 100 nm Länge und ungefähr 15 nm Breite erhalten (Abbildung 1B).<sup>[20]</sup> In der XRD-Aufnahme (Kurve B, Abbildung 2) ist ein schmales 002-Signal zu sehen. Dieses Ergebnis stimmt mit einem Stäbchenwachstum entlang der *c*-Achse überein. Weitere Details zu den XRD-Untersuchungen, die auch Messungen in

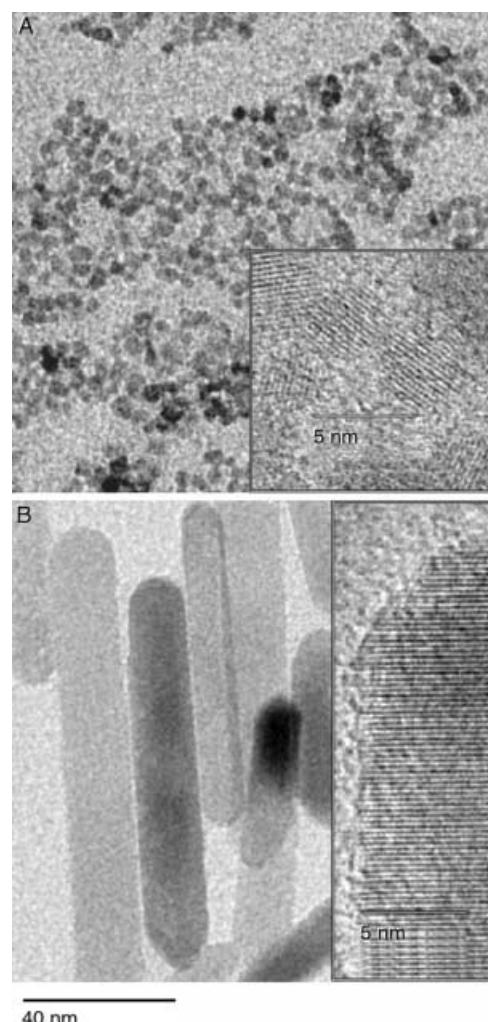


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von ZnO. A) Ausgangssol; B) nach eintätigem Erhitzen der eingeengten Lösung. Die Einschübe zeigen hochauflöste TEM-Aufnahmen einzelner Nanopartikel.

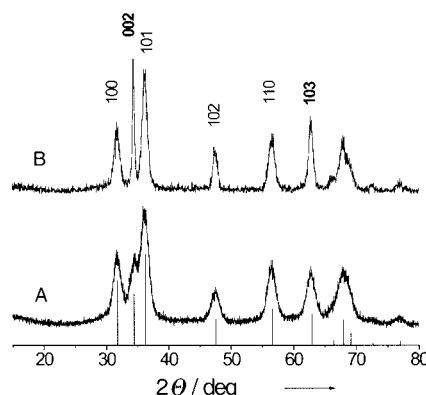


Abbildung 2. Röntgendiffraktogramme von ZnO im Ausgangssol (A) und nach eintätigem Erhitzen (B).

Lösungen und Simulationen umfassen, sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Detaillierte TEM-Untersuchungen im frühen Stadium der Nanostäbchenbildung (2 Stunden erhitzen) zeigen Abbildung 3. Bei geringer Vergrößerung sind aggregierte quasisphärische Teilchen neben bereits gebildeten kurzen Nano-

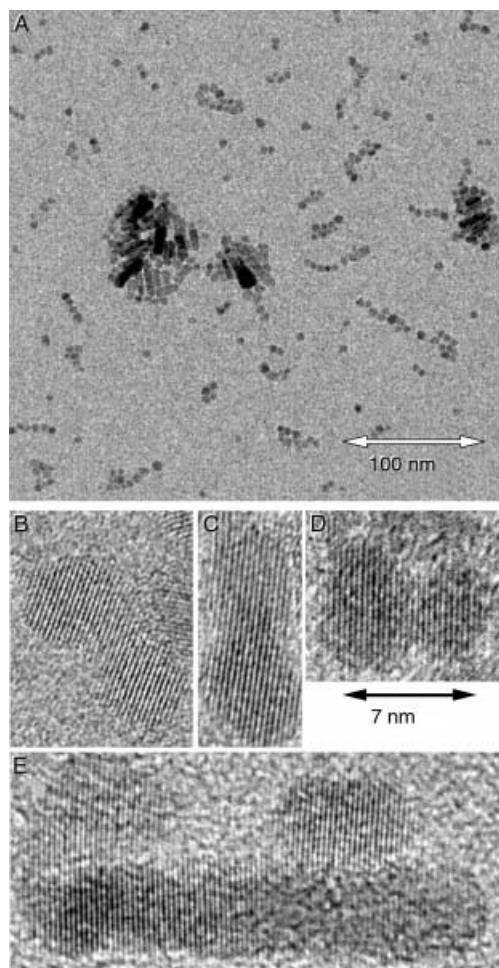


Abbildung 3. A) TEM-Aufnahme des eingeengten Sols nach zweistündigem Erhitzen; B–D) hochauflöste TEM-Aufnahmen von Dimeren, die durch orientierte Anlagerung gebildet wurden; E) Oligomerstruktur einiger Nanoteilchen, die sich nach der orientierten Anlagerung zusammengeschlossen haben.

stäbchen zu erkennen (Abbildung 3A). Fast alle aggregierten Partikel haben sich in Form einer Perlenkette zusammenge schlossen. Hochauflöste TEM-Aufnahmen von aggregierten Partikeln sind in den Abbildungen 3B–3D zu sehen. Die Netzebenen der dargestellten Teilchen sind nahezu perfekt ausgerichtet. Darüber hinaus kann man erkennen, dass die Netzebenen geradewegs durch die Kontaktbereiche gehen. D.h., die Partikel sind epitaktisch zusammengeschlossen, während gleichzeitig noch Einschnürungen zwischen den angrenzenden Partikeln sichtbar sind. Bei den meisten TEM-Aufnahmen ist eine orientierte Anlagerung entlang der *c*-Achse (002) zu sehen, aber wir haben auch Beispiele für seitlich orientierte Anlagerung parallel zur *c*-Achse. In einigen Fällen kann man sogar erkennen, dass die einzelnen Partikel wie eine Mauer aneinander gereiht sind, bei der die zweite Reihe Steine gerade auf der ersten aufgesetzt wird (Abbildung 3E). In diesen TEM-Aufnahmen sind die Netzebenen 002 oder 100 dargestellt, die entweder senkrecht oder parallel zur *c*-Achse stehen. Die größte Ausdehnung der Aggregate liegt bei allen Aufnahmen entlang der *c*-Achse. Weitere Beispiele werden in den Hintergrundinformationen gezeigt.

Wir haben die orientierte Anlagerung nicht bei allen aggregierten Partikeln festgestellt. Wenn sich aber die Partikel zusammengeschlossen haben, dann sind die Netzebenen immer aufeinander ausgerichtet. Folglich scheint die orientierte Anlagerung die Voraussetzung für den Kondensations schritt zu sein, der unter unseren experimentellen Bedingungen zum Verschmelzen der Kristallite führt.

Die orientierte Anlagerung impliziert, dass das Längen Breiten Verhältnis der Nanostäbchen Maxima bei ganzen Zahlen aufweist. Diese ganzzahligen Maxima sollten zumindest in einem frühen Wachstumsstadium auftreten, in dem die Breite der Nanostäbchen und der Durchmesser der sphärischen Partikel im eingeengten Ausgangssol nahezu gleich sind. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, trifft diese Annahme für unsere Experimente zu.<sup>[21]</sup>

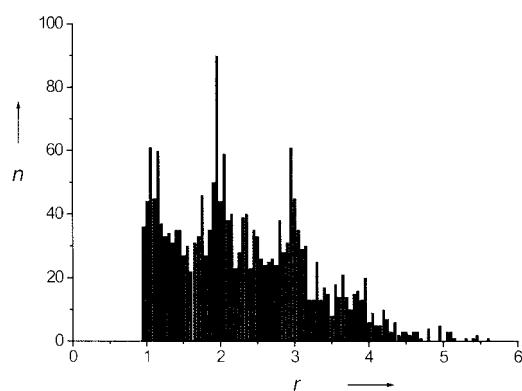


Abbildung 4. Das Histogramm (mit  $n$  = Häufigkeit) zeigt das Längen Breiten Verhältnis  $r$  von 2000 ZnO-Nanostäbchen in einem frühen Wachstums stadium (nach zweistündigem Erhitzen). Die Breite der Stäbchen stimmt in diesem Stadium nahezu mit dem Durchmesser der quasisphärischen Nanoteilchen überein.

Die hier beschriebenen Experimente legen den Schluss nahe, dass die orientierte Anlagerung von bereits gebildeten quasisphärischen ZnO-Nanopartikeln der Hauptreaktions weg zur Herstellung von einkristallinen Nanostäbchen ist. Bei der Stäbchenbildung müssen im letzten Reaktionsschritt die Einschnürungen zwischen den benachbarten Partikeln auf gefüllt und die Stäbchenoberfläche parallel zur *c*-Achse geglättet worden sein. Wir glauben, dass dies durch konventionelle Ostwald-Reifung erfolgt, die wahrscheinlich auch zum Wachsen der Nanostäbchen im Ganzen beiträgt (besonders nach längerem Erhitzen). In diesem Sinne konkurriert die Ostwald-Reifung nicht nur mit dem Wachstumsprozess, sondern unterstützt das Wachstum auch durch orientierte Anlagerung. Letztlich erhält man stäbchenförmige Nanokristalle hoher Qualität.

Zurzeit können wir nur spekulieren, warum die orientierte Anlagerung bevorzugt entlang der *c*-Achse stattfindet. Eine Ursache hierfür könnte in der Wurzit-Struktur selbst liegen. Wenn in einem stöchiometrischen Kristallit vollständige 002-Netzebenen entstehen, sollte sich ihre Reaktivität am unteren und am oberen Ende der *c*-Achse unterscheiden, da eine dieser Ebenen aus Zink und die andere aus Sauerstoff besteht. In basischen wässrigen Lösungen kann sich dieser Zustand durch die Adsorption von OH<sup>–</sup> oder H<sub>2</sub>O teilweise

ändern. Die 100-Netzebenen parallel zur *c*-Achse bestehen abwechselnd aus Zn- und O-Atomen. Daher sollte die Hydroxylierung und Adsorption von Gegenionen dort anders sein. Unterschiedliche Anteile an Gegenionen oder unterschiedliche Oberflächenladungen können die orientierte Anlagerung behindern oder begünstigen, da letztere einen engen Kontakt der entsprechenden Netzebenen voraussetzt. Die Acetationen der Ausgangsverbindung könnten auch auf diese Weise wirken. Eine ähnliche Wirkungsweise wird auch für die Adsorption von Gegenionen während des Kristallwachstums bei der Biomineralisierung diskutiert.<sup>[22]</sup>

Wir sind der Meinung, dass sich oxidische Nanopartikel besonders gut für die orientierte Anlagerung eignen: Zum einen werden organische Liganden, die den engen Kontakt zwischen den Kristallflächen verhindern, für die Stabilisierung nicht benötigt. Zum anderen wird durch den Zusammenschluss von exakt angeordneten Partikeln sowohl Freie Gitterenthalpie als auch Freie Enthalpie durch die Polykondensation gewonnen.

Der vorgestellte Wachstumsmechanismus bietet Möglichkeiten zur Entwicklung von Materialien mit anisotropen Materialeigenschaften. Eine Anwendung ist der Einsatz von Nanopartikeln bei einer größeren Zahl reaktiver Oberflächen, was zum Teil schon beim Wachstum der ZnO-Nanopartikel realisiert wurde (Abbildung 3E). Dies würde die Synthese von komplexen dreidimensionalen Strukturen ermöglichen, in die Nanopartikel als Verzweigungspunkte eingefügt werden könnten.

### Experimentelles

Für die Herstellung sphärischer ZnO-Nanopartikel wurden 0.01 mol Zinkacetat-Dihydrat unter Röhren bei ca. 60 °C in 125 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 65 mL einer 0.03 M Lösung von KOH in Methanol unter Röhren bei 60 °C tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden bei 60 °C gerührt (Details siehe Lit. [16]). Die erhaltene Lösung (Ausgangssol) wurde durch Entfernen des Lösungsmittels eingeengt und unterschiedlich lang unter Rückfluss erhitzt, um Stäbchenförmige Partikel zu erhalten.

Eingegangen am 10. Januar 2002 [Z18502]

- [1] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751–754.
- [2] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969–971.
- [3] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549–1557.
- [4] A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235–245.
- [5] M. A. Verges, A. Mifsud, C. J. Serna, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 959–963.
- [6] J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11630–11635.
- [7] C. P. Collier, T. Vossmeyer, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 371–404.
- [8] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* **1997**, *277*, 1287–1289.
- [9] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- [10] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Philipp, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2011–2013.
- [11] S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7867–7870.
- [12] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61.
- [13] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G. K. L. Wong, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2268–2274.

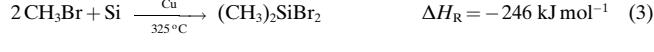
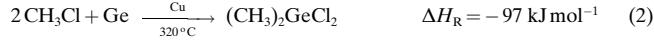
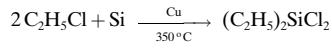
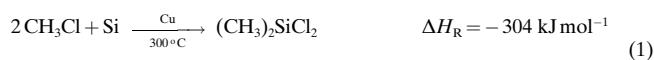
- [14] K. Kamata, H. Hosono, Y. Maeda, K. Miyokawa, *Chem. Lett.* **1984**, 2021–2022.
- [15] V. F. Puntes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115–2117.
- [16] H. Womelsdorf, W. Hoheisel, G. Passing, DE-A 199 07 704 A 1, **2000**.
- [17] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 482–487.
- [18] E. A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 5566–5572.
- [19] L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826–2833.
- [20] Die Länge der Nanostäbchen kann durch Erhitzen der Lösung über mehrere Tage weiter erhöht werden. Es können Längen bis zu 500 nm erreicht werden.
- [21] Um eine statistische Signifikanz zu gewährleisten, haben wir 2000 Nanoteilchen untersucht. Die Form des Histogramms hängt nicht von der Zahl der Balken ab.
- [22] S. Rajam, S. Mann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1789.

### Selektive Direktsynthese funktionalisierter Dialkylgermane aus lösungsschemisch aktiviertem Germanium\*\*

Sabine Schlecht

Seit den ersten Direktsynthesen zur Herstellung von Silicium- und Germaniumorganylen durch Rochow und Müller in den Jahren 1942–47<sup>[1, 2]</sup> hat sich ein ganzer Industriezweig zur Produktion und Verarbeitung von Alkylchlorsilanen entwickelt. Der Direktsynthese von Alkylgermanen wurde wesentlich weniger Aufmerksamkeit zuteil, obwohl in den letzten Jahren alkylierte Polygermylene<sup>[3]</sup> und gemischte Polygermansilylene<sup>[4]</sup> als photoleitende Polymere und als Photoresists Bedeutung erlangt haben. Beide werden aus Germaniumdiorganylen hergestellt. Sowohl die Oberflächeneigenschaften als auch das Absorptionsmaximum des Polymers sind von der Art der Polymerkette und besonders von den organischen Resten der Germaniumdiorganyle abhängig.<sup>[3, 4]</sup>

Wie die Direktsynthese der Alkylchlorsilane ist auch die oxidative Addition von Alkylhalogeniden an Germanium deutlich exotherm [Gl. (1)–(3)].<sup>[5]</sup>



Dass die direkte Umsetzung von Alkylhalogeniden mit den Elementen Si und Ge bei drastischen Bedingungen und unter Zusatz eines Kupfer-Katalysators durchgeführt werden muss

[\*] Dr. S. Schlecht  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: s.schlecht@fkf.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom BMBF unterstützt (Liebig-Stipendium).