

**Programmierbare supramolekulare  
(Komposit-)Multischichten  
auf Gold- und Siliziumoberflächen**



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

am Institut für Chemie und Biochemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Christoph H.-H. Traulsen

aus Berlin

18. März 2014





---

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

---

Christoph H.-H. Traulsen, Berlin den 18. März 2014





---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2010 bis März 2014 am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christoph A. Schalley
2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Haag

Disputation am: 30.04.2014





## Zusammenfassung der Arbeit

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Herstellung von programmierbaren, supramolekularen Multischichten und Komposit-Multischichten auf Gold- und Siliziumoberflächen durch Anwendung eines koordinationschemischen Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationsverfahrens und den damit verbundenen Synthesen, Beschichtungen und Analysen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde zunächst eine Vielzahl von pyridin- und terpyridin-terminierten selbstorganisierten Monoschichten (SAM) hergestellt und auf Gold- und Siliziumoberflächen abgeschieden. Die Abscheideprozedur wurde optimiert wobei zur Analytik der Oberflächen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), winkelabhängiger kantennaher Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie), Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS), Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sich hochgeordnete monomolekulare und gemischte Monoschichten erzeugen lassen. Die terminalen funktionellen Gruppen dieser SAMs konnten als Ligand zur Komplexbildung mit Übergangsmetallionen verwendet werden.

Diese koordinative Haftschrift wurde zur Verknüpfung zunächst von Testliganden und später von terpyridin-terminierten Tetralactam-Makrozyklen (TLM) und darauf basierenden Etherotaxanen verwendet. Hierbei wurden ebenfalls die Beschichtungsbedingungen optimiert, um einen vollständigen Bedeckungsgrad zu erreichen. Unter Verwendung dieser Bedingungen wurden anschließend Multischichten aus TLMs und Fe(II)-Ionen sowie alternierend Fe(II) und Ni(II) abgeschieden. Die Analyse der hergestellten Multischichten zeigte reproduzierbar ein regelmäßiges, kontrollierbares Wachstum und eine Vorzugsorientierung. Durch den Einsatz von pyridin- und terpyridin-terminierten TLMs mit variierenden Metallionen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Abfolge verschiedener Schichten der Multischicht gezielt festzulegen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden pyridin-terminierte Goldnanopartikel hergestellt und in die Multischichten integriert, um so Komposit-Multischichten herzustellen.

Letztlich konnte gezeigt werden, dass die erzeugten Multischichten genutzt werden können, um über nicht-kovalente Wechselwirkungen reversibel Gastmoleküle zu binden und freizusetzen.





## Synopsis

The present doctoral thesis focuses on the deposition of programmable supramolecular multilayers and composite-multilayers on gold and silicon substrates using a layer-by-layer self-assembly approach which is based on coordination chemistry.

For this purpose, a variety of pyridine- and terpyridine-terminated self-assembled monolayers has been developed and deposited on gold and silicon substrates. Multitechnique analysis was carried out using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), (angle-dependent) near-edge X-ray-absorption fine-structure spectroscopy (NEXAFS spectroscopy), time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (ToF-SIMS), transmissions UV/Vis spectroscopy as well as atomic force microscopy (AFM). By optimization of the deposition procedure, highly-ordered monomolecular and binary monolayers were deposited. As a proof of principle, transition metal-ions and appropriately labeled test-ligands were deposited on top of the functional monolayers.

Furthermore, monolayers of terpyridine-terminated tetralactam macrocycles and the corresponding ether rotaxanes have been immobilized using coordination chemistry. In order to enhance the macrocycle surface coverage, the deposition procedure has been optimized as well. Multilayers consisting of diterpyridine-terminated tetralactam macrocycles have been deposited using either Fe(II) or alternatingly Fe(II) and Ni(II) metal-ions. The surface analysis proved a regular layer growth and a remarkable orientation of the macrocycles within the layer stacks.

The applicability of the deposition procedure was expanded to a programmable layer stack by implementing pyridine-terminated macrocycles. The monodentate ligands led to an additional coordination sphere and thus to the application of a different transition metal-ion. The macrocycles and metal-ions were programmed according to the deposition sequence applied. The corresponding layer stack exhibited a linear dichroism of the  $\pi^*$ -resonance corresponding to a preferential orientation of the macrocycles. Furthermore, the concept was extended to the deposition of composite multilayers consisting of pyridine-functionalized macrocycles and gold-nanoparticles which were synthesized during this thesis as well.

Finally, reversible on-surface host-guest complex formation was carried out, giving rise to future applications of the developed layer system.





## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Motivation und Zielsetzung .....	5
3. Supramolekulare Chemie .....	7
3.1 Nicht-kovalente Wechselwirkungen .....	7
3.2 Selbstassemblierung .....	9
3.3 Wirt-Gast-Chemie .....	10
3.4 Mechanisch verriegelte Supramoleküle .....	13
3.5 Molekulare Maschinen .....	15
4. Koordinationschemie .....	21
5. Metallische Nanopartikel .....	25
5.1 Stabilisierung von Nanopartikeln .....	26
5.2 Nukleation und Wachstum .....	27
5.3 Synthese von Goldnanopartikeln nach Brust und Schiffrin .....	28
6. Physikalische und chemische Prozesse an Grenzflächen.....	33
6.1 Langmuire-Blodgett-Filme.....	34
6.2 Selbstorganisierte Monoschichten.....	34
6.2.1 Selbstorganisierte Monoschichten auf Gold .....	38
6.2.2 Selbstorganisierte Monoschichten auf Silizium .....	40
6.3 Funktionale Moleküle und Supramoleküle auf Oberflächen .....	42
6.4 Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisation von Multischichten .....	45
6.4.1 Elektrostatisch verbundene Multischichten .....	46
6.4.2 Kovalent verbundene Multischichten.....	47
6.4.3 Wasserstoffverbrückte Multischichten.....	48
6.4.4 Koordinativ verbundene Multischichten .....	49
6.4.5 Nanopartikel-(Komposit-)Multischichten.....	53
6.5 Multischichten aus Molekülen und Supramolekülen mit Funktion .....	56



7. Charakterisierung von nanoskopischen Materialien .....	59
7.1 Charakterisierung ultradünner Schichten auf Oberflächen .....	59
7.1.1 Kontaktwinkel-Messung .....	60
7.1.2 Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie.....	62
7.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	65
7.1.4 Kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie .....	69
7.1.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie .....	75
7.1.6 Rasterkraftmikroskopie .....	78
7.2 Charakterisierung von Nanopartikeln .....	81
7.2.1 Elektronenmikroskopie .....	81
7.2.2 Dynamische Lichtstreuung.....	83
8. Veröffentlichte Arbeiten.....	87
8.1 Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridine-ligands to a pyridyl-terminated self-assembled monolayer on gold .....	87
8.1.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	87
8.1.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten .....	89
8.2 Intermixed Terpyridine-Functionalized Monolayers on Gold: Nonlinear Relationship between Terpyridyl Density and Metal Ion Coordination Properties.....	90
8.2.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	90
8.2.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten .....	92
8.3 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold .....	93
8.3.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	93
8.3.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten .....	95
8.4 Programmable multilayers of nanometer-sized macrocycles on solid support and stimuli-controlled on-surface pseudorotaxane formation.....	96
8.4.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	96
8.4.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten .....	99



8.5 Sequence-Programmable Multicomponent Multilayers of Nanometer-Sized Tetralactam Macrocycles on Gold Surfaces .....	100
8.5.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	100
8.5.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten .....	102
8.6 Synthesis and Coordinative Layer-by-Layer Deposition of Pyridine Functionalized Gold Nanoparticles and Tetralactam Macrocycles on Silicon Substrates .....	103
8.6.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	103
8.6.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten .....	106
9. Zusammenfassung .....	107
10. Ausblick .....	109
11. Literatur .....	111
12. Anhang .....	121
12.1 Danksagung .....	121
12.2 Lebenslauf .....	122
12.3 Publikationen .....	124
13. Kopien der Veröffentlichten Arbeiten .....	127
13.1 Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridine-ligands to a pyridyl- terminated self-assembled monolayer on gold .....	127
13.2 Intermixed Terpyridine-Functionalized Monolayers on Gold: Nonlinear Relationship between Terpyridyl Density and Metal Ion Coordination Properties .....	147
13.3 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocyrces and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold .....	179
13.4 Programmable multilayers of nanometer-sized macrocycles on solid support and stimuli-controlled on-surface pseudorotaxane formation .....	217
13.5 Sequence-Programmable Multicomponent Multilayers of Nanometer-Sized Tetralactam Macrocycles on Gold Surfaces .....	253
13.6 Synthesis and Coordinative Layer-by-Layer Deposition of Pyridine Functionalized Gold Nanoparticles and Tetralactam Macrocycles on Silicon Substrates .....	273





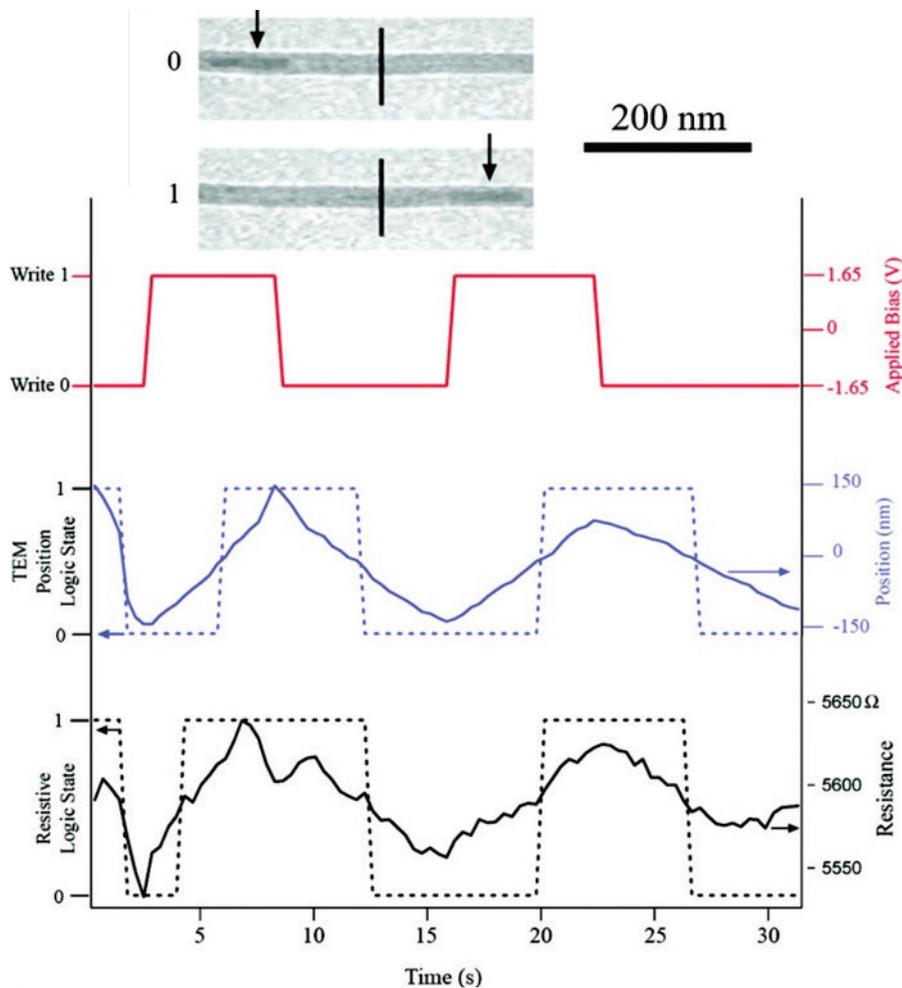
## 1. Einleitung

Die Entwicklung von technologischen Innovationen ist oft eng mit einer Neuordnung der wirtschaftlichen und sozialen Struktur der Gesellschaft verbunden. Die jüngste Veränderung der Gesellschaft begann mit Fortschritten in der Informationstechnologie, wie dem Bau der ersten Rechenmaschine von Konrad Zuse. Seitdem hat sich die Informationstechnologie stetig weiterentwickelt und ist in Form moderner Mobiltelefone oder herkömmlicher Computer ein fester Bestandteil des privaten und öffentlichen Lebens. Die Weiterentwicklung dieser Technologie ist hierbei immer auch mit dem Begriff der Miniaturisierung verbunden, da mehr Prozessoren auf kleinerem Raum gleichbedeutend mit höherer Leistung sind. Nachdem mikrometer-skalierte Bauelemente heutzutage standardmäßig verwendet werden, stellt die Herstellung von nanometer-skalierten Elementen eine größere Herausforderung dar.

In diesem Zusammenhang wurde der Begriff der Nanotechnologie erstmals im Jahr 1974 von Norio Taniguchi geprägt und gehört inzwischen interdisziplinär ganz selbstverständlich zum Vokabular wissenschaftlicher Publikationen.<sup>[1]</sup> Als Begründer des Konzeptes der Nanotechnologie wird Richard Feynman angesehen, der im Dezember des Jahres 1959 die legendäre Rede mit dem Titel „*There’s Plenty of Room at the Bottom*“ hielt. Er stellte in diesem Zusammenhang auch die Frage, ob es möglich sei, die gesamte *Encyclopedia Britannica* auf den Kopf einer Stecknadel zu schreiben.<sup>[2]</sup> Wie wegweisend diese Frage war, wird durch die Betrachtung moderner Computer deutlich, insbesondere in Bezug auf deren Speicherkapazität und Rechenleistung. Seither steht die Erzeugung von kleinsten Strukturen im Mittelpunkt, um die Leistungsfähigkeit von Computern zu steigern. Der klassische Weg ist dabei die Verkleinerung von existierenden Strukturen und wird als *top-down*-Ansatz bezeichnet. Eine Alternative zu diesem Ansatz bietet der umgekehrte Weg, also die gezielte Zusammensetzung der kleinsten Komponenten, die wir in der Lage sind zu verändern, mit anderen Worten von Molekülen.<sup>[3]</sup> Dieser sogenannte *bottom-up*-Ansatz wird als Schlüsseltechnologie für zukünftige Entwicklungen angesehen, mit denen eine erhöhte Leistungsfähigkeit, beispielsweise von Computerchips, ermöglicht werden kann.

Besonders im Bereich der Nanoelektronik ist die Entwicklung von immer kleineren Prozessoren und Datenspeichern bedeutend. Dies ist notwendig, um dem Gesetz von Moore weiter zu entsprechen, nach dem eine Halbierung der Größe von Transistoren alle 12 bis 24 Monate erreicht wird.<sup>[4]</sup> Dass zu diesem Zweck auch Nanopartikel genutzt werden können, wurde

unlängst von Zettl und Mitarbeitern bewiesen.<sup>[5]</sup> Sie platzierten einen metallischen Nanopartikel in einer nanometer-skalierten Kohlenstoffröhre, die an beiden Enden mit Elektroden verbunden wurde. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde belegt, dass durch Anlegen einer Spannung der Partikel gezielt bewegt werden kann. Es handelt sich hierbei um einen funktionstüchtigen Datenspeicher (Abbildung 1). Durch Anlegen einer Spannung kann aus einem Grundzustand (0) ein zweiter Zustand (1) erzeugt (rote Linie) und zurückgeschaltet werden. Der Speicherzustand kann entweder durch Transmissionselektronenspektroskopie (blaue Linie) oder durch Widerstandsmessung (schwarze Linie) ausgelesen werden.



**Abbildung 1:** Beschreiben und Auslesen einer Nanopartikel/Nanoröhren Speichereinheit. Durch Anlegen einer Spannung kann aus einem Grundzustand (0) ein zweiter Zustand (1) erzeugt (rote Linie) und zurückgeschaltet werden. Der Speicherzustand kann entweder durch Transmissionselektronenspektroskopie (blaue Linie) oder durch Widerstandsmessung (schwarze Linie) ausgelesen werden. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz[5]. Copyright American Chemical Society 2009.

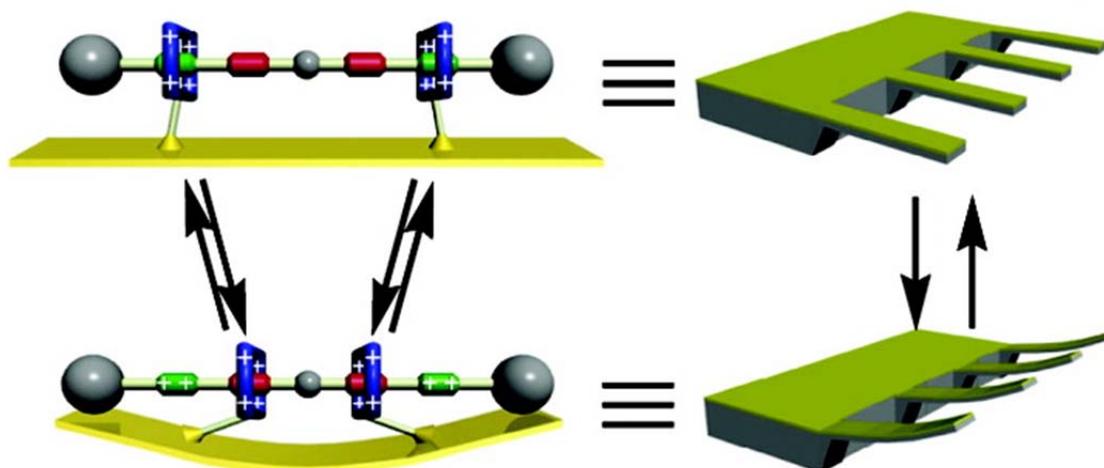
Auf diese Weise entsteht ein Datenspeicher, der auf Grund der geringen Größe eine enorme Speicherkapazität aufweist. Zusätzlich ist die Lebensdauer eines solchen Bits deutlich länger,



als die herkömmlicher magnetischer Festplattenspeicher. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass immer kleinere Transistoren durch den Einsatz von Nanotechnologie erzeugt werden können. Aktuell stehen hierbei besonders deformierbare, nanoskalierte Strukturen wie organische Halbleiter oder organische LEDs im Fokus der Forschung.<sup>[6]</sup>

Organische Materialien sind nicht nur für elektronische Anwendungsgebiete wichtig. Innerhalb der letzten Jahre haben organische Polymere Einzug in die Grundlagenforschung der Robotik erhalten.<sup>[7]</sup> Darüber hinaus bieten komplexe organische Moleküle bisher unerschlossene Anwendungsmöglichkeiten wie beispielsweise die Datenspeicherung, eine effiziente Energiespeicherung oder auch die Entwicklung von intelligenten Materialien, die je nach Zustand veränderte Eigenschaften aufweisen. Dass die Verwendung solcher funktionaler Strukturen effizient sein kann, sieht man an zahlreichen Beispielen in der Natur wie etwa an den Vorgängen im menschlichen Körper. Die strukturelle Veränderung von Proteinen aufgrund eines Protonengradienten liefert den Treibstoff unseres Körpers durch die Umwandlung von Adenosindi- in Adenosintriphosphat, während die Kontraktion einer Vielzahl von Muskelfasern und somit die Verkürzung von Muskelsträngen für unsere Bewegungen verantwortlich ist.

Die künstliche Herstellung von molekularen Maschinen, die grundlegende Operationen ausführen können, ist zwar bereits erfolgreich durchgeführt worden, ihr Nutzen ist aber weiterhin lediglich theoretischer Natur. Ein Beispiel in diesem Zusammenhang ist der sogenannte molekulare Fahrstuhl nach Stoddart *et al.*<sup>[8]</sup> Es handelt sich hierbei um einen trivalenten Wirt und einen trivalenten Gast, die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammen gehalten werden. Jeder der drei Arme des Gastes weist hierbei zwei Bindungsstellen auf, deren Affinität zu den entsprechenden Bindungsstellen des Wirtes gezielt durch Einstellung des pH-Wertes verändert werden kann. Es kann also durch Zugabe einer Säure oder einer Base eine Hubbewegung induziert werden. Hierbei kann allerdings nicht festgestellt werden, von welcher der beiden Einheiten die aktive Bewegung ausgeht. Das Grundproblem einer Vielzahl solcher Beispiele liegt genau hier: Jede Schaltung, die von Strukturen in Lösung durchgeführt wird, ist *per se* isotrop. Um jedoch eine gerichtete Bewegung und somit, langfristig, einen makroskopischen Effekt erzielen zu können, muss die Bewegung synchronisiert werden. Ein erster Ansatz hierzu wurde erneut von der Arbeitsgruppe Stoddart erbracht, indem ein sogenannter molekularer Muskel auf einem nanoskalierten Cantilever immobilisiert worden ist (Abbildung 2).<sup>[9]</sup>



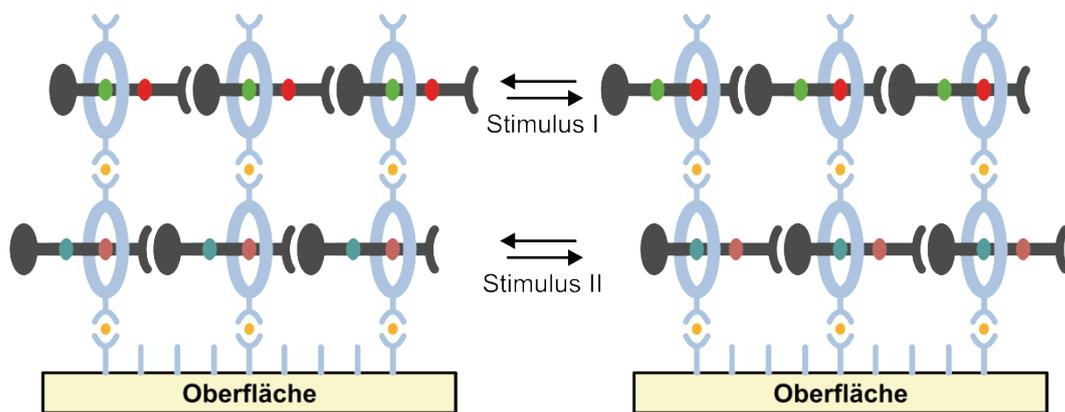
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Kontraktion des molekularen Muskels nach Stoddart *et al.* Die Kontraktion kann genutzt werden, um einen Cantilever zu beugen. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz[9]. Copyright American Chemical Society 2005.

Es handelt sich hierbei um ein [3]Rotaxan, dessen Achse zwei Tetrathiafulvalen (TTF) und zwei Naphthalen (NP) Stationen enthält. Als Makrozyklen wurden Zyklobis(paraquat-*p*-phenylen)e (ZBPQT<sup>4+</sup>) verwendet. Im Grundzustand ist die Affinität der ZBPQT<sup>4+</sup>-Makrozyklen zu den TTF-Stationen maximal, da sich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden können. Werden die TTF-Stationen durch einen chemischen Stimulus wie Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oxidiert, kommt es zur Coulomb-Abstoßung und die ZBPQT<sup>4+</sup> bewegen sich zu den NP-Stationen. Bei diesem Vorgang verringert sich der Abstand zwischen den Makrozyklen von 4.2 auf 1.4 nm. Findet dieser Schaltprozess statt während die ZBPQT<sup>4+</sup>-Makrozyklen, auf einem festen Substrat immobilisiert sind, entsteht eine Spannung. Dieser Vorgang erinnert an die Kontraktion von Muskeln. Die Kontraktion von Millionen dieser muskelartigen Moleküle führte zu einer Verformung des Trägers. Obwohl die abgeschiedenen Rotaxane hierbei völlig ungeordnet auf dem Cantilever vorlagen, konnte eine Deformation von 35 nm festgestellt werden.<sup>[9]</sup> Der Effekt könnte um ein Vielfaches größer sein, wenn es sich dabei um geordnete Areale handeln würde.

Ein weiteres Problem von molekularen Schaltern auf Oberflächen liegt in der Wahl des Stimulus, der eingesetzt werden kann, um strukturelle Veränderungen hervorzurufen. Ein mögliches Signal in diesem Zusammenhang sind elektrische, photokatalytische Impulse oder auch die lokale Veränderung der Temperatur. Für beide Zwecke können Nanopartikel eingesetzt werden, da hier die Oberflächenplasmonenresonanz gezielt angeregt werden kann. Dies führt unter anderem zu lokalen Temperaturveränderungen.<sup>[10]</sup>

## 2. Motivation und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationsprojektes und zielt langfristig auf die Abscheidung und Schaltung von Rotaxanen in Multischichten auf Oberflächen ab. Diese Rotaxane sollen hierbei eine definierte laterale und vertikale Ordnung auf der Oberfläche aufweisen, was durch die Maximierung von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Rotaxanen erzielt werden kann. Um diesen Effekt zu verstärken, könnten beispielsweise komplementäre, sterisch anspruchsvolle Stopper-Einheiten eingesetzt werden (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung von geordneten Arealen einer Multischicht aus schaltbaren Rotaxanen auf einem festen Substrat.

Als Fundament für diese Multischichten sollen zunächst geeignete selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) mit terminale Liganden wie Pyridin- oder Terpyridingruppen hergestellt werden. Metallionen sollen als Haftelement dienen und auf der SAM mittels Komplexchemie abgeschieden werden. Anschließend können Moleküle oder supramolekulare Strukturen, die ebenfalls terminale Liganden aufweisen, immobilisiert werden. Durch die alternierende Abscheidung der Metallionen und funktionalisierten, schaltbaren Rotaxanen sollte eine Multischicht entstehen, die durch geeignete Stimuli verändert werden kann. Im idealen Fall führt dies zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften und ein makroskopischer Effekt kann erzielt werden. Ein großer Vorteil dieses Ansatzes liegt in der Reversibilität der koordinativen Bindung, wodurch Selbstorganisationprozesse ermöglicht werden. Dies führt nicht nur zu einer definierten Struktur der erzeugten Areale, sondern auch zu der Möglichkeit, Fehlstellen dynamisch zu korrigieren. Außerdem können einzelne molekulare Bausteine nach Bedarf ausgetauscht werden.



Es soll zunächst ein theoretisch fundiertes und praktisch anwendbares Konzept entwickelt werden, um zu erörtern, ob geordnete Areale von Makrozyklen und schaltbaren Rotaxanen auf Oberflächen in Multischichten abgeschieden werden können. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob es möglich ist, Komposit-Multischichten aus Makrozyklen und Goldnanopartikeln in definierter Weise abzuscheiden. Als Grundprinzip soll hierfür Selbstorganisation genutzt werden, da durch keine andere Technik eine definierte Struktur in molekularem Maßstab erzeugt werden kann. Folgende Punkte gelten als Meilensteine und sollen vordringlich verwirklicht werden.

- (a) Die Synthese von oberflächenaktiven Liganden, funktionalisierten Makrozyklen und schaltbaren Rotaxanen sowie von Goldnanopartikeln definierter Größe, die eine ausreichende Stabilität in organischen Lösungsmitteln aufweisen.
- (b) Die Herstellung von selbstorganisierten Monoschichten aus den vorher hergestellten oberflächenaktiven Liganden auf verschiedenen Substraten.
- (c) Die Abscheidung von Monoschichten bestehend aus supramolekularen Bausteinen mit Hilfe von Koordinationschemie auf den in (b) hergestellten SAMs. Als Haftschicht sollten hierbei möglichst Übergangsmetalle verwendet werden, die stabile Komplexe bilden.
- (d) Die Deposition von geordneten Multischichten aus supramolekularen Bausteinen und Komposit-Multischichten mit Nanopartikeln.
- (e) Es soll gezeigt werden, dass die generierten Multischichten als Sensoren eingesetzt werden können.

Hierfür müssen passende analytische Verfahren ausgewählt und angewandt werden. Dabei sollte insbesondere auf eine umfassende vollständige Charakterisierung geachtet werden. Dies kann durch die Kombination von Techniken zur Erfassung der chemischen und elementaren Zusammensetzung, Orientierung im Raum, Oberflächenbeschaffenheit und Schichtaufbau gewährleistet werden.

### 3. Supramolekulare Chemie

Die supramolekulare Chemie ist eine verhältnismäßig junge Wissenschaft, die als interdisziplinäre Wissenschaft zwischen der Chemie, der Biochemie und der physikalischen Chemie angesiedelt ist.<sup>[11]</sup> Als Begründer gelten Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram und Charles J. Pedersen, die für ihre konzeptionellen Arbeiten im Jahr 1987 mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt wurden.<sup>[12]</sup> Die supramolekulare Chemie wird auch als Chemie der nicht-kovalenten Wechselwirkungen bezeichnet und ist somit eine Erweiterung der klassischen molekularen Chemie. Diese zentralen Bindungsmotive sind essentiell - nicht nur für rein chemische Systeme, sondern auch für biologische Strukturen. Obwohl beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen verhältnismäßig schwach sind, sind sie verantwortlich für die Struktur des Trägers des menschlichen Erbgutes, welches durch die spezifische Abfolge der Basenpaare Adenin-Thymin bzw. Guanin-Cytosin in einer Doppelhelix codiert ist.<sup>[13]</sup> Ein fundiertes Wissen über nicht-kovalente Bindungen ist daher unerlässlich, nicht nur für das Verständnis von artifiziellen Strukturen, sondern auch um biologische Schlüsselverbindungen zu verstehen.

#### 3.1 Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Eine übergeordnete Struktur, die durch den Zusammenschluss von zwei oder mehr Molekülen oder Ionen entsteht, wird als Supramolekül bezeichnet. Die einleitend erwähnten nicht-kovalenten Wechselwirkungen innerhalb dieser Strukturen können hierbei unterschiedlichster Art sein, so zählen neben ionischen Wechselwirkungen auch induzierte Dipole (van-der-Waals Wechselwirkungen) und Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) zu den nicht-kovalenten Bindungen.

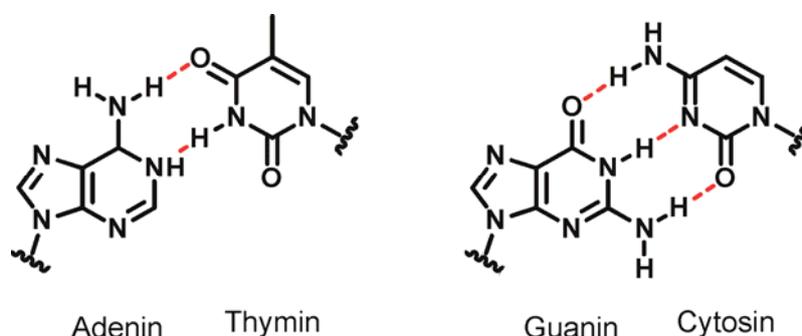


Abbildung 4: Basenpaare der Desoxyribonukleinsäure (DNS).

Die bereits genannten Purin-Pyrimidin Basenpaare der Desoxyribonukleinsäure (DNS) werden durch H-Brücken zwischen Amin- bzw. Amidprotonen (H-Brücken-Donoren) und Azin-Stickstoff bzw. Carbonyl-Sauerstoff (H-Brücken-Akzeptoren) ausgebildet (Abbildung 4). Es



handelt sich hierbei um klassische H-Brücken bestehend aus aktivierten Donoren bzw. Akzeptoren.<sup>[14]</sup> Die Bindungsstärke ist in der Regel deutlich schwächer als die einer kovalenten Bindung, was jedoch durch die Addition einer Vielzahl solcher Wechselwirkungen leicht ausgeglichen werden kann. Eine Übersicht über die Bindungsenthalpien verschiedener Wechselwirkungen ist in Tabelle 1 aufgeführt.<sup>[15]</sup>

Wechselwirkung	Bindungsenthalpie [ $\text{kJmol}^{-1}$ ]	Beispiel
Kovalent	140 - 595	Einfachbindung <sup>[16]</sup>
	420 - 710	Doppelbindung <sup>[16]</sup>
	810 - 1080	Dreifachbindung <sup>[16]</sup>
Ion-Ion	200 - 300	Carboxylat-Guanidinium <sup>[17]</sup>
Ion-Dipol	50 - 200	Ammonium-Kronenether <sup>[18]</sup>
Wasserstoffbrücken	4 - 160	Amid(N-H)-Carbonyl(O=) <sup>[19]</sup>
Kation- $\pi$	5 - 80	Alkalimetall-Benzol <sup>[20]</sup>
Dipol-Dipol	5 - 50	Brom-Wasserstoff
$\pi$ - $\pi$	0 - 50	4,4'-Bipyridin <sup>[21]</sup>
van-der-Waals	< 5	selbstorganisierte Monoschichten <sup>[22]</sup>
Solvophobie	Abhängig vom Lösungsmittel	Lipiddoppelschicht

Tabelle 1: Bindungsenthalpien verschiedener Bindungen bei Raumtemperatur (298 K).<sup>[15]</sup>

Durch eine wohl durchdachte Kombination können künstliche, hochkomplexe Supramoleküle oder Suprastrukturen entwickelt und synthetisiert werden. Einige Konzepte, gelten als Grundlage der supramolekularen Chemie. Im Speziellen sind hier die autogene Zusammensetzung (Selbstassemblierung - *self-assembly* - SA), die Wirt-Gast-Chemie und die metallo-supramolekulare Chemie zu nennen, welche im Folgenden näher erläutert werden.

### 3.2 Selbstassemblierung

Ein technischer Begriff, der mit dem Präfix „selbst“ beginnt, impliziert meist eine Erleichterung oder Vereinfachung eines Vorgangs. In diesem Kontext lassen sich auch die Begriffe Selbstassemblierung und Selbstorganisation verstehen, da hierbei ohne einen äußeren, gerichteten Stimulus definierte Strukturen entstehen. Dies ist besonders im Hinblick auf industrielle Applikationen wünschenswert, da lediglich durch ein entsprechendes Design der Komponenten komplexere Strukturen erzeugt werden könnten. Im Bereich der supramolekularen Chemie definierten George M. Whitesides und Bartosz Grzybowski den Begriff *self-assembly* als einen Vorgang, der bereits existierende Bausteine (Teile einer ungeordneten Struktur) verwendet, der reversibel ist und der durch die Veränderung der Bausteine beeinflusst werden kann (Abbildung 5).<sup>[23]</sup>

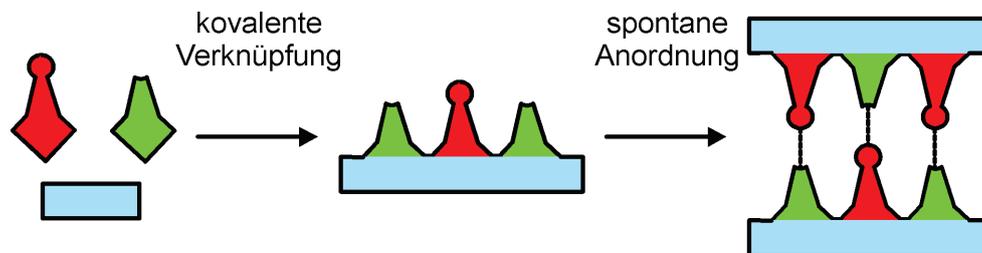


Abbildung 5: Bildung eines supramolekularen Systems aus molekularen Bausteinen durch Selbstassemblierung.<sup>[15]</sup>

Daraus geht eine geordnete Struktur hervor wie beispielsweise zylindrische Mizellen, die durch die Selbstassemblierung von amphiphilen Peptiden entstehen (Abbildung 6).<sup>[24]</sup> Für die Bildung dieser Suprastruktur ist im Wesentlichen eine terminale hydrophobe Alkylkette verantwortlich. In Wasser bilden sich durch den hydrophoben Effekt zylindrische Mizellen aus, deren Peptidsegmente zum wässrigen Medium hindeuten. Diese können anschließend durch Oxidation der nachfolgenden Cysteinsegmente zu intermolekularen Disulfidbrücken kovalent verknüpft werden. Über einen flexiblen aus Glycinsegmenten bestehenden Verknüpfungsbereich ist ein modifiziertes Serinsegment angebracht. Terminiert wird das Protein mit einem Arginin-Glycin-Aspartat-Rest, der als Zelladhäsionspunkt fungieren kann. In der aktuellen Literatur werden die Begriffe Selbstassemblierung und Selbstorganisation in der Regel synonym verwendet. Eine einzig richtige Unterscheidung zwischen den beiden Begriffen gibt es nicht, vielmehr ist die Definition immer entsprechend des Standpunktes unterschiedlich. An dieser Stelle soll lediglich die gängigste Unterscheidung, der thermodynamische Aspekt, aufgeführt werden. Handelt es sich um ein geschlossenes System, das nicht im Energieaustausch

mit der Umgebung steht und ein energetisches Minimum anstrebt, handelt es sich um *self-assembly*.

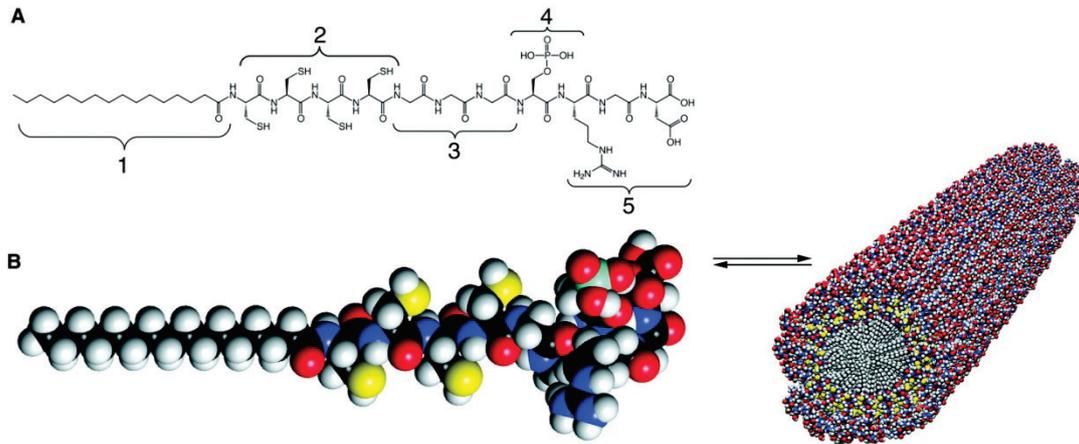


Abbildung 6: A: Chemische Struktur eines amphiphilen Peptids (aP) bestehend aus fünf Strukturelementen (1 = Alkylkette; 2 = Abfolge von vier Cysteinsegmenten; 3 = flexible Verbindungseinheit aus drei Glycinsegmenten; 4 = Phosphorylatsegment; 5 = Zelladhäsionsligand). B: Molekulares Modell des aP. Übergeordnete Struktur des aP, die durch Selbstassemblierung entsteht. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz[24]. Copyright AAAS 2001.

Das Resultat ist ein Gleichgewichtszustand. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Mizellen durch amphiphile Moleküle in wässriger Lösung. Selbstorganisation hingegen tritt nur auf, wenn es sich um ein offenes System handelt, das sich nicht im Gleichgewicht befindet. Dieser Prozess ist irreversibel, benötigt die Zufuhr von Energie durch externe Quellen und liefert ein höher geordnetes System als Produkt.<sup>[15, 25]</sup> Ein prominentes Beispiel in diesem Zusammenhang ist die Belousov Zhabotinsky-Reaktion, bei der es sich um eine oszillierende Reaktion handelt.<sup>[26]</sup>

### 3.3 Wirt-Gast-Chemie

Selbstassemblierung und Wirt-Gast-Chemie unterscheiden sich in erster Linie durch die Größe und Gestalt der beteiligten Bindungspartner. Falls einer der Partner deutlich größer als der andere ist und diesen umschließen kann, wird er als Wirt bezeichnet. Der Ausdruck Gast steht dementsprechend für ein deutlich kleineres Molekül, das sich in den Wirt einlagern kann (Abbildung 7). Die Verbindung zwischen Wirt und Gast wird hierbei durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen sogenannten Bindungsstellen hergestellt. Solche Wechselwirkungen kommen nur zustande, wenn die korrekte Größe, chemische Beschaffenheit und Geometrie der korrespondierenden Bindungsstellen gegeben ist. Eine weitere Bedingung ist laut Donald Cram die Konvergenz der Bindungsstellen des Wirtes bei gleichzeitiger Divergenz

des Gastes im Komplex.<sup>[27]</sup> Der Begriff Wirt-Gast (*host-guest*) Chemie wurde unter anderem von Donald Cram geprägt und ist eng mit biologischen Vorgängen verbunden.

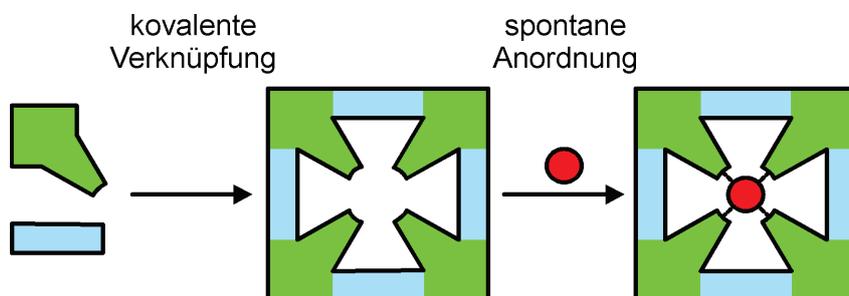


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Bildung eines supramolekularen Systems aus molekularen Bausteinen durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen.<sup>[15]</sup>

Tatsächlich ist der erste Schritt von enzymatischen Prozessen stets die hochselektive Bildung nicht-kovalent gebundener Komplexe, bei denen die Reaktanden in spezifische Positionen zueinander gebracht werden.<sup>[28]</sup> Dieses Konzept basiert jedoch auf ersten Untersuchungen von Emil Fischer bezüglich des sogenannten Schlüssel-Schloss-Prinzips aus dem Jahr 1894.<sup>[15]</sup> In der supramolekularen Chemie haben sich einige Wirt-Gast Kombinationen bewährt; eine Auswahl von Wirten ist in Abbildung 8 dargestellt.

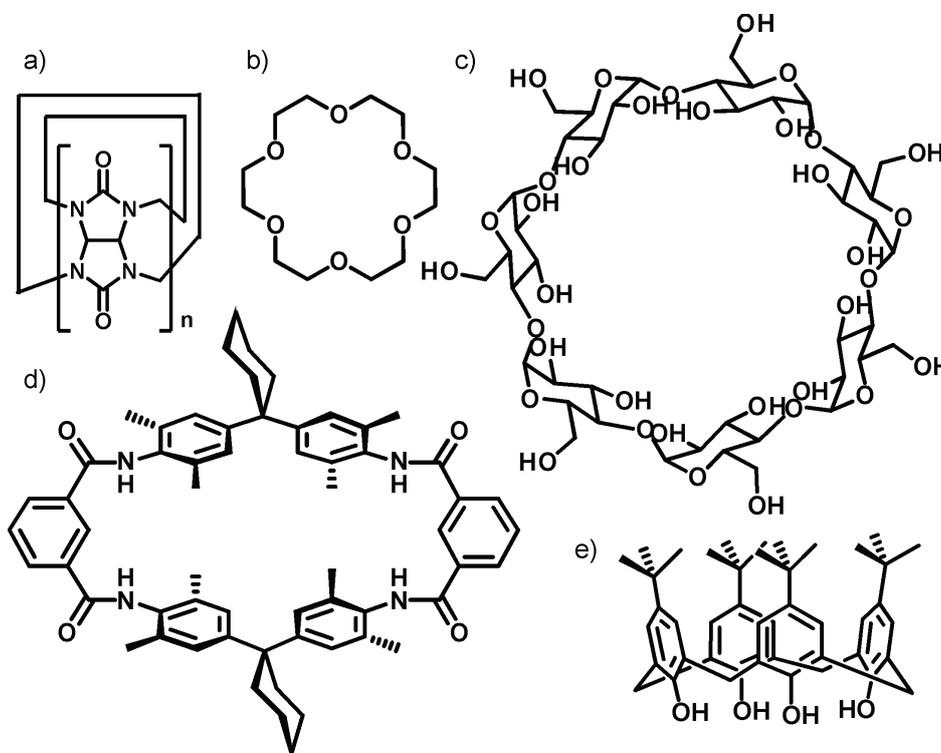


Abbildung 8: Gängige Wirtmoleküle in der Supramolekularen Chemie. a) Cucubituril, b) Kronenether, c) Cyclodextrin, d) Tetralactam Makrozyklus, e) Calixaren.

Kronenether weisen eine hydrophile Kavität auf und haben sich als hervorragende Wirte für Kationen erwiesen. Je nach Größe des Kronenethers weisen sie eine Selektivität für Ionen passender Größe auf. Die beste Passform für Kaliumionen hat der Kronenether 18-Krone-6.<sup>[29]</sup> Ebenso können organische Kationen oder Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren wie Ammoniumionen gebunden werden.<sup>[30]</sup> Auch Calixarene sind hervorragend geeignet, um Kationen zu binden, weshalb Calix[4]- und Calix[6]arene verwendet werden können, um Cäsium aus wässriger Lösung zu extrahieren, während Calix[8]arene bevorzugt Rubidium bindet.<sup>[31]</sup> Auch neutrale Moleküle wie Toluol können eingelagert werden.<sup>[32]</sup> Anwendungsmöglichkeiten gibt es viele, so wurde beispielsweise untersucht, ob Cucubiturile zur Reinigung von Abwässern der Textilindustrie genutzt werden können, da sie Farbstoffe sehr gut binden.<sup>[33]</sup> Auch Cyclodextrine wurden bezüglich des Einschusses von organischen Molekülen ausführlich untersucht. Die Besonderheit dieser Makrozyklen ist die polare Außenhülle, während die Kavität unpolar ist.<sup>[34]</sup>

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind sogenannte Hunter/Vögtle-Tetralactam-Makrozyklen (TLM). Hierbei handelt es sich um cyclische Moleküle, die vier in die Kavität zeigende Lactameinheiten aufweisen, die als Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren fungieren.<sup>[35]</sup> Erstmals 1976 wurde von Weber und Vögtle eine TLM-Synthese veröffentlicht.<sup>[36]</sup>

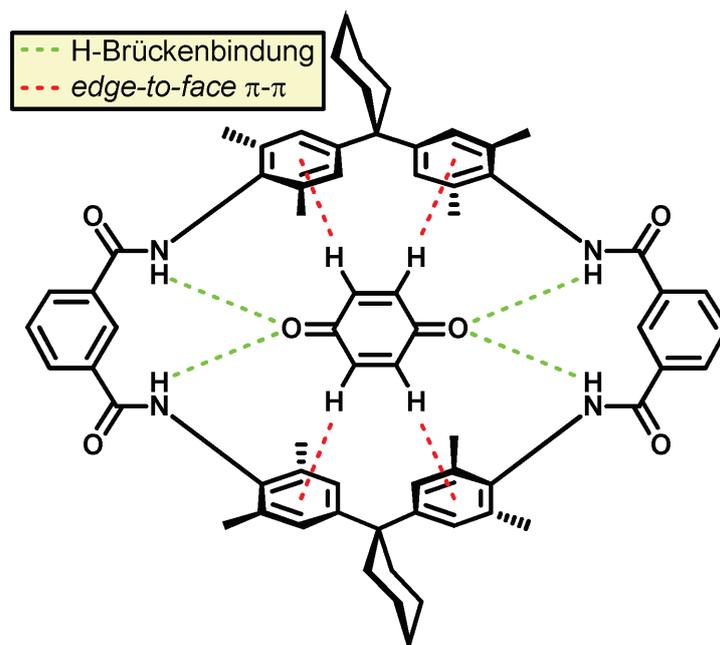


Abbildung 9: Darstellung eines Wirt-Gast-Komplexes aus Tetralactam-Makrozyklus und Benzochinon mit Wechselwirkungen zwischen den Bindungsstellen.<sup>[37]</sup>

Im Jahr 1985 wurden weitere Studien von Wambach und Vögtle von der Synthese eines solchen Makrozyklus berichtet, wobei das eigentliche Ziel der vorgestellten Studien die Herstellung von korbformigen Wirtmolekülen war.<sup>[38]</sup> Die ersten gezielten Untersuchungen, die sich mit TLM als Wirtmolekül beschäftigten, wurden von Christopher A. Hunter ab dem Jahr 1991 erfolgreich durchgeführt.<sup>[37]</sup> Hierbei wurde der Makrozyklus, dargestellt in Abbildung 9 verwendet, um *p*-Benzochinon zu binden. Bei den Bindungsstellen im TLM handelt es sich zum einen um H-Brücken-Donor (Amidgruppe) und zum anderen um *edge-to-face*  $\pi$ - $\pi$ -Donoren; die komplementären Bindungsstellen des Gastes sind ungesättigte Carbonylfunktionen und die zugehörigen Protonen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position (Abbildung 9). Durch diese Studien wurde das Potential des Wirtmoleküls erkannt, was eine Vielzahl von Publikationen unter anderem von Hunter und Vögtle zur Folge hatte.<sup>[19, 39]</sup>

### 3.4 Mechanisch verriegelte Supramoleküle

Anfang der 1960er Jahre begannen erste Untersuchungen bezüglich mechanisch verriegelter Moleküle. Man unterscheidet hierbei grundsätzlich zwischen Catenanen und Rotaxanen. Catenane sind zwei ineinander verschlungene Makrozyklen während Rotaxane aus einem Makrozyklus bestehen, durch den ein lineares Molekül, die Achse, gefädelt ist. Die Achse wird hierbei in der Regel durch nicht kovalente Wechselwirkungen, entsprechend eines Pseudorotaxans, in der Kavität gehalten. Ein Abfädeln der Achse wird durch das Anbringen voluminöser Stoppereinheiten an beiden Enden der Achse verhindert und somit mechanisch fixiert. Es ist somit unmöglich, ohne Energiezufuhr und ohne den Bruch einer kovalenten Bindung Achse und Makrozyklus voneinander zu trennen (Abbildung 10).<sup>[34]</sup> Gleiches gilt auch für Catenane.

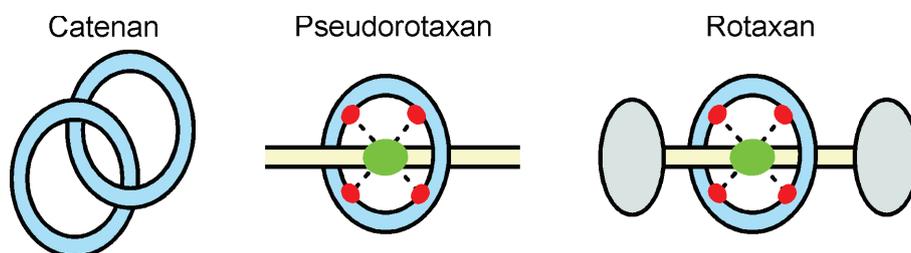


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Catenans, Pseudorotaxans und Rotaxans.<sup>[34]</sup>

Das erste Beispiel eines Catenans wurde 1960 von Wasserman veröffentlicht, wobei es sich um eine statistische Synthese handelte.<sup>[40]</sup> Der synthetische Aufwand hierfür war außergewöhnlich groß, weshalb die eigentliche Blütezeit der Catenane erst mit der Templat gesteuerten Catenansynthese von Jean-Pierre Sauvage während der 1980er Jahre begann.<sup>[41]</sup> Hierbei

wurden mit Hilfe von tetraedrischem Cu(I) lineare Komplexe gebildet, die anschließend zyklisiert wurden. Im Bereich der Synthese von Catenanen hat sich auch die Arbeitsgruppe um J. Fraser Stoddart verdient gemacht.<sup>[42]</sup> Besonders die 4-4'-Bipyridin/1,4-Di(bromomethyl)-benzol-Catenane erwiesen sich als äußerst interessante Supramoleküle.<sup>[43]</sup> Neben der Erforschung von Catenanen spielt die Herstellung von Rotaxanen eine entscheidende Rolle.

Für die Herstellung von Rotaxanen haben sich drei Synthesestrategien etabliert, die teilweise mit Hilfe von Templaten realisiert werden.<sup>[44]</sup> Eine Möglichkeit ist die anfängliche Bildung eines Pseudorotaxans durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Wirt und Achse. Die anschließende Modifikation der Achse mit voluminösen Stoppereinheiten führt zu einer mechanischen Verriegelung und somit zur Rotaxanbildung. Dieses Verfahren wird als *capping* bezeichnet (Abbildung 11).

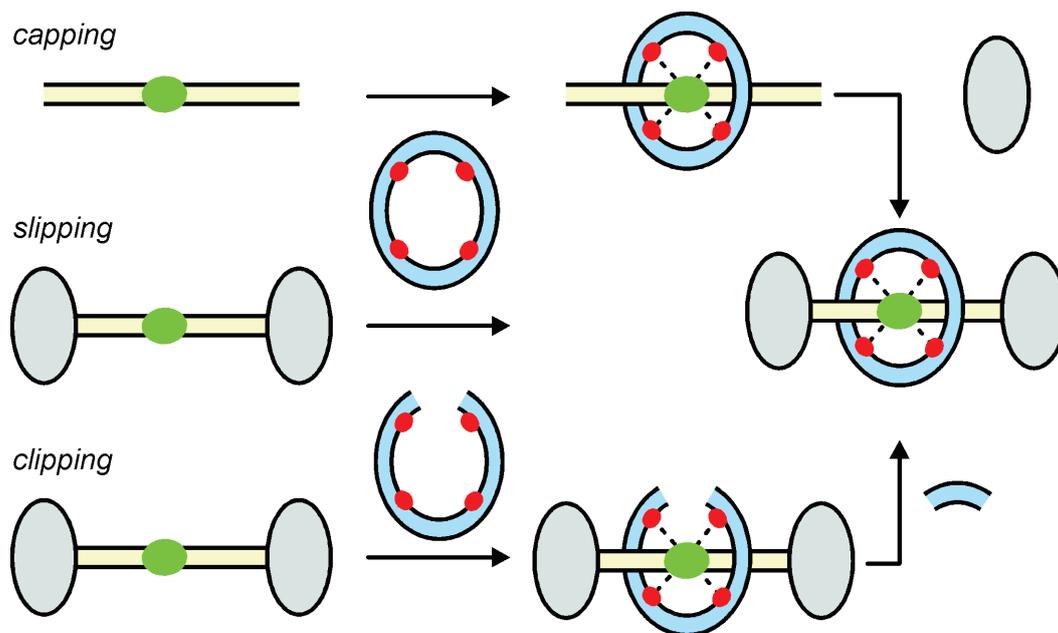


Abbildung 11: Schematische Darstellung der möglichen Syntheserouten zur Herstellung eines Rotaxans.

Die Synthesevariante, die auf der vorgelagerten vollständigen Herstellung der gestopperten Achse und des geschlossenen Makrozyklus basiert, wird als *slipping* (gleiten) bezeichnet. Hierbei wird eine Lösung aus Makrozyklus und gestopperter Achse erhitzt, wodurch die Energiebarriere des Auffädels überwunden wird und sich ein Rotaxan bildet. Eine weitere Strategie geht von einer gestopperten Achse und einem geöffneten Makrozyklus aus. Nicht-kovalente Wechselwirkungen halten auch hier den supramolekularen Komplex zusammen. Die Zyklisierung führt zur Ausbildung eines Rotaxans (*clipping*). Es existiert mittlerweile

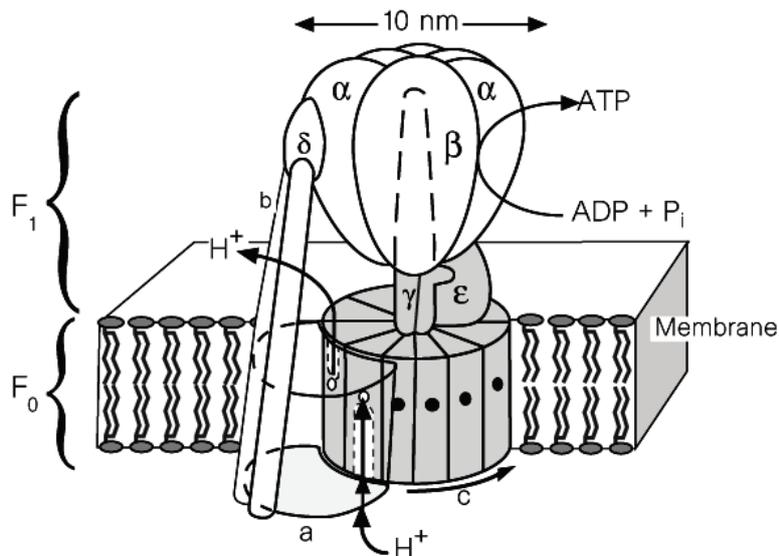


eine Vielzahl von Beispielen bezüglich der Herstellung und Eigenschaften von Rotaxanen und Catenanen.<sup>[45]</sup>

Das große Interesse an Rotaxanen und Catenanen beruht unter anderem auf dem möglichen Einsatz dieser Supramoleküle als molekulare Maschinen und Sensoren. Da es sich bei den im folgenden Kapitel dargestellten Supramolekülen ebenfalls um Rotaxane und Catenane handelt, wird an dieser Stelle auf entsprechende Beispiele verzichtet, um eine Wiederholung zu vermeiden.

### 3.5 Molekulare Maschinen

Die Miniaturisierung von elektrischen oder auch mechanischen Bauteilen ist, wie bereits erwähnt, ein Hauptziel der modernen Forschung. Der Verkleinerung von bekannten Strukturen (*top-down*) ist hierbei aber eine natürliche Grenze gesetzt, die sich auf den mikroskopisch sichtbaren Bereich beschränkt. Alternativ versuchen Forscher seit einiger Zeit in Anlehnung an natürliche Phänomene, molekulare Bausteine zu verwenden, um größere Strukturen mit Funktion zu erzeugen (*bottom-up*).<sup>[3]</sup> Elektrotechnik, Informationstechnik, Energiespeicherung, Solarzellen oder Sensorik sind potentielle Anwendungsgebiete.<sup>[46]</sup> Auf molekularer Ebene ist - wie in so vielen Bereichen - die Natur Vorbild, was am Beispiel von sogenannten molekularen Maschinen deutlich wird. Als molekulare Maschine kann laut Balzani, Credi, Raymo und Stoddart: „[...] eine Anordnung einer definierten Anzahl von molekularen Komponenten definiert werden, die auf Reaktion auf einen geeigneten externen Stimulus (*input*) maschinenähnliche Bewegung ausführen (*output*).“ (Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [3]. Copyright Wiley-VCH 2000) Sie existieren und sind Grundbestandteil des menschlichen Körpers. Das wohl prominenteste Beispiel in diesem Zusammenhang ist die Adenosintriphosphat-Synthase (ATP-Synthase) (Abbildung 12).<sup>[47]</sup> Die ATP-Synthase ist ein Transmembranprotein, das mit Hilfe eines Protonengradienten zwischen einer Zelle und deren Umgebung entweder als Protonenpumpe oder ATP-Synthase agiert. Hierbei handelt es sich um eine Energieumwandlung von potentieller Energie (Protonengradient) in chemische Energie und umgekehrt, was einen Energietransport innerhalb von Organismen ermöglicht. Im Falle der ATP-Synthase wird Adenosindiphosphat mit Phosphat zu Adenosintriphosphat umgewandelt. Man unterteilt ATP-Synthase in zwei Teile, die  $F_0$ -Hauptdomäne ist hydrophob und daher membrangebunden, sie fungiert als Protonenkanal. Die hydrophile  $F_1$ -Hauptdomäne enthält drei katalytische Einheiten, die miteinander kooperieren. Der Protonenfluss erzeugt eine Drehung der  $F_0$ , was einen Drehmoment zwischen a und c zur Folge hat.



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung der Struktur der  $F_0F_1$ -ATP-Synthase. Einheit c besteht aus  $\alpha$ -Doppel-Helices (9-12), a aus  $\alpha$ -Helices (5-7).<sup>[3]</sup> Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [47]. Copyright Macmillan Publishers Ltd 2000.

Dieses wird durch  $\gamma$  und  $\epsilon$  auf  $F_1$  übertragen, wo es zur Synthese und Freisetzung von ATP führt.  $\gamma$  fungiert hierbei wie eine Nockenwelle. Zwölf Protonen müssen die Membran auf diese Weise passieren, um drei ATP Moleküle zu synthetisieren.<sup>[3, 47]</sup> Der aktuelle Stand der Forschung ist noch sehr weit von derart effizienten molekularen Maschinen entfernt und die im Folgenden erläuterten Prinzipien und Beispiele sind in erster Line mechanistische Studien der Grundlagenforschung. Neuste Entwicklungen besonders bezüglich der Kontraktion von Polymeren hingegen sind vielversprechende Kandidaten für molekulare Maschinen. Entscheidend ist hierbei, dass die ausgeführte Bewegung gerichtet ist.

Rotaxane und Catenane gelten als Prototypen für molekulare Maschinen, da sie immer zwei oder mehr Bausteine besitzen, die sich relativ zueinander bewegen können. Es treten hierbei zwei unterschiedliche Formen der Bewegung auf: Jeder einzelne Makrozyklus von Catenanen kann rotieren, ebenso wie der Makrozyklus um die durchgefädelt Achse im Falle der Rotaxane rotieren kann. Rotaxane können darüber hinaus eine Translationsbewegung erfahren, wobei sich die relative Position des Makrozyklus entlang der Achse ändert. Abbildung 13 zeigt ein schaltbares Catenan, hergestellt von Sauvage und Mitarbeitern.<sup>[48]</sup> Es handelt sich hierbei um ein Catenan, das aus zwei identischen Makrozyklen aufgebaut ist. Die Synthese erfolgt templatgesteuert durch die Einlagerung eines Kupfer-Metallions. Jeder der verwendeten Makrozyklen weist zwei Bindungsstellen auf, eine zweizählige Bipyridin und eine dreizählige Terpyridineinheit.

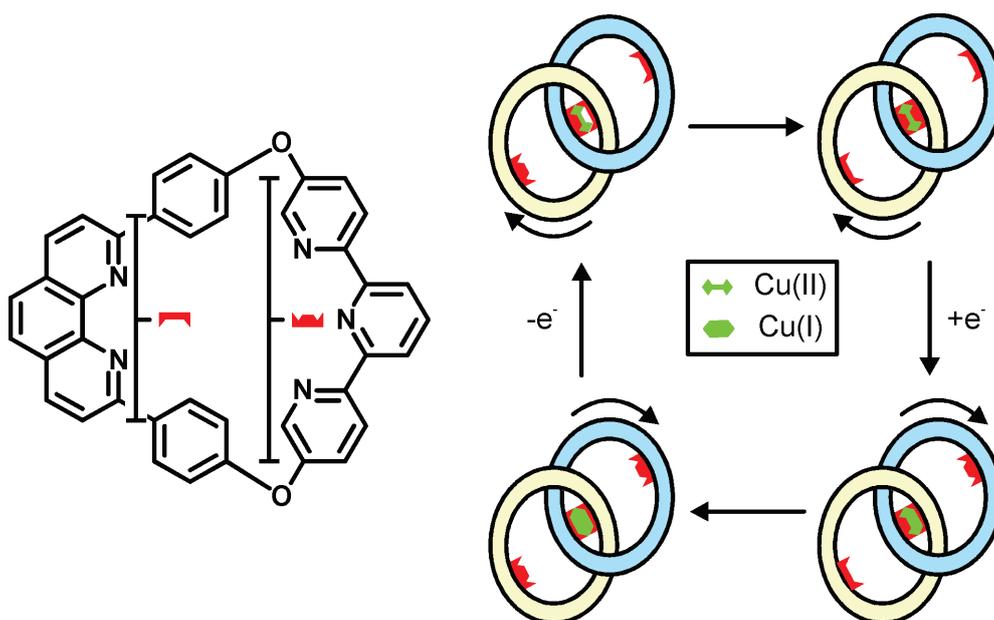


Abbildung 13: Schaltbares Catenan, basierend auf Ter- bzw. Bipyridin Cu(I) und Cu(II)-Komplexen.<sup>[48]</sup> Durch Oxidation bzw. Reduktion bewegen sich die Reife relativ zueinander.<sup>[49]</sup>

Im Zustand Cu(I) binden in der Regel zwei Bipyridine über eine tetraedrische Koordinationssphäre an das Metallion. Wird Cu(I) nun durch einen externen Stimulus (chemisch oder auch elektrochemisch) zu Cu(II) oxidiert ist eine sechsgliedrige Koordinationssphäre bevorzugt, was zu einer Rotation der Reife führt. Zunächst entsteht ein fünfgliedriger Terpyridin-Cu(II)-Bipyridin-Komplex und schließlich bildet sich ein sechsgliedriger Terpyridin-Cu(II)-Terpyridin-Komplex. Dieser Vorgang ist reversibel.<sup>[49-50]</sup> In diesem Fall wird also die Affinität der Terpyridineinheit zum Metallion durch die Oxidation bzw. Reduktion verändert, was zu einer strukturellen Veränderung im Supramolekül führt.

Dieses Prinzip wird auch für die Herstellung von schaltbaren Rotaxanen verwendet. Die Bewegung einer zyklischen Einheit entlang einer linearen Achse hat bedingt Ähnlichkeit mit der aus der klassischen Mechanik bekannten Bewegung eines Kolbens (Abbildung 14). Ist ein Rotaxan mit zwei unterschiedlichen Bindungsstellen ausgestattet, deren Affinität zum Reif durch einen externen Stimulus verändert werden kann, bezeichnet man es als schaltbar. Dies ist aber nur der Fall, wenn der Affinitätsunterschied zwischen den beiden Bindungsstellen groß genug ist, da der Makrozyklus ansonsten bei ausreichend hoher Temperatur, zwischen den Bindungsstellen pendeln würde. Physikalisch betrachtet ist es wichtig zu beachten, dass lediglich die Bindungsstärke zwischen dem Makrozyklus und einer Bindungsstation verändert wird; die Bewegung wird also nicht direkt induziert. Es existiert demnach ein fundamentaler Unterschied zwischen dem klassischen Gedanken eines Kolbens, da kein direkter Druck aus-

geübt wird. Vielmehr bewegen sich die Komponenten durch Brown'sche Molekularbewegung in eine Vorzugsrichtung hin zu einem globalen Energieminimum. Dieses globale Minimum kann sich durch den externen Stimulus ändern, wobei sich in der Regel immer ein Gleichgewicht zwischen beiden Bindungsstellen einstellt.<sup>[49]</sup>

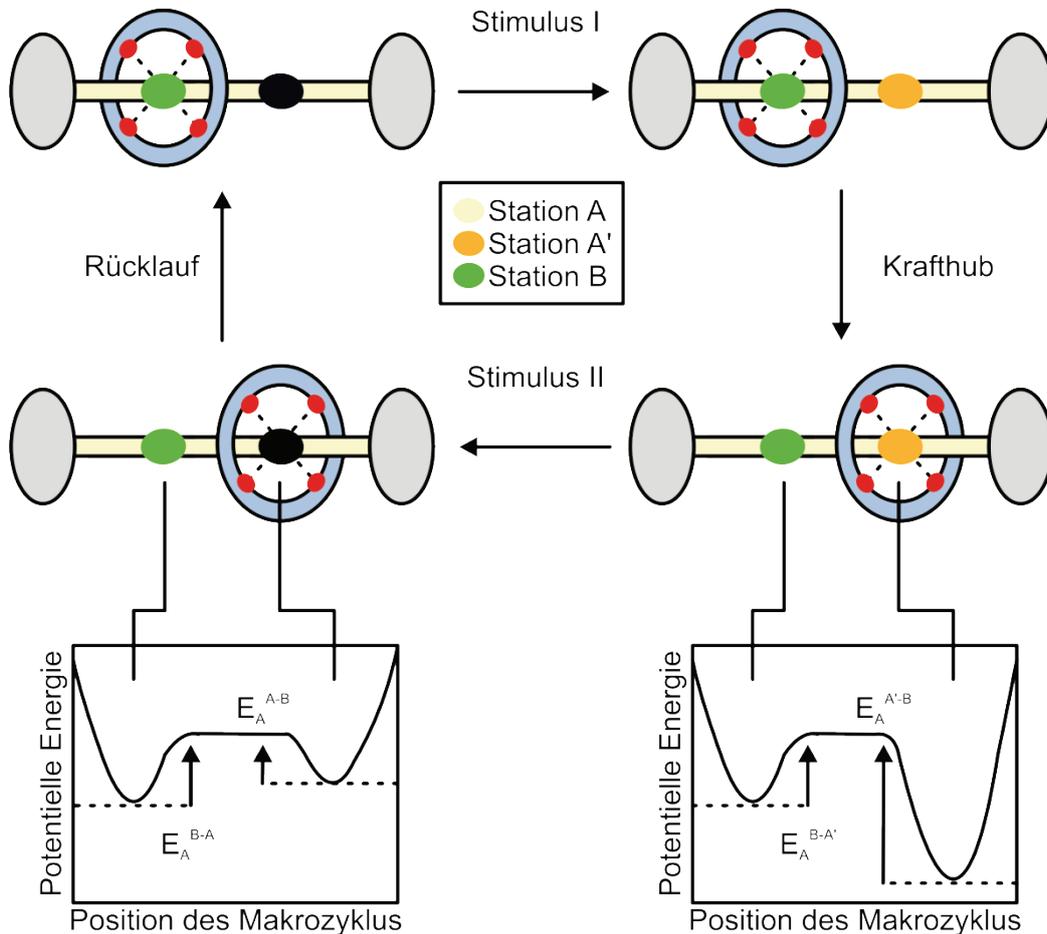


Abbildung 14: Translationsbewegung eines Rotaxans mit Bindungsstellen verschiedener Affinität. Durch einen äußeren Stimulus lassen sich die Bindungspräferenzen gezielt verändern, sodass eine maschinenähnliche Bewegung ausgeführt werden kann. Im unteren Bereich ist eine idealisierte Energiepotentialfläche dargestellt.<sup>[51]</sup>

Das erste auf diese Weise schaltbare Rotaxan wurde von Stoddart und Mitarbeitern im Jahr 1994 hergestellt.<sup>[52]</sup> Es wurde hierbei eine lineare Achse hergestellt, die zwei Bindungsstellen besitzt, eine Biphenyl- und eine Benzidineinheit. Beide Stationen sind elektronenreich und können  $\pi$ -Elektronen donieren, was zu einer nicht-kovalenten Bindung mit ZBPQT<sup>4+</sup>, dem Makrozyklus, führt. Bei Raumtemperatur ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Stationen zu gering, um eine bevorzugte Struktur zu bilden. Es kommt zu einem kontinuierlichen Stationswechsel (*shuttling*). Bei verringerter Temperatur zeigte sich jedoch, dass die Benzidinstation bevorzugt ist, eine Protonierung der Station führt zu einer Umkehr dieser Verhältnisse.<sup>[52]</sup>

Neben  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrückenbindungen prominente Bindungsmotive zum Aufbau von schaltbaren Rotaxanen. David Leigh und Mitarbeitern gelang es in diesem Zusammenhang ein [2]Rotaxan herzustellen, in dem sich der Makrozyklus bei Raumtemperatur zu 95% auf einer Succinamidstation aufhält.<sup>[53]</sup> Es handelt sich hierbei um eine verkleinerte Variante des Hunter/Vögtle-Tetralactam-Makrozyklus. Bei der zweiten Station handelt es sich um ein Phenolderivat, das im Grundzustand eine sehr geringe Affinität zum Reif aufweist. Wird das Phenol jedoch deprotoniert, verändern sich die Bindungsverhältnisse. Das Phenolat weist nun eine deutliche höhere Bindungsstärke zu den Amidprotonen des Makrozyklus auf, weshalb der Reif auf die Phenolat-Bindungsstelle relaxiert (Abbildung 15).

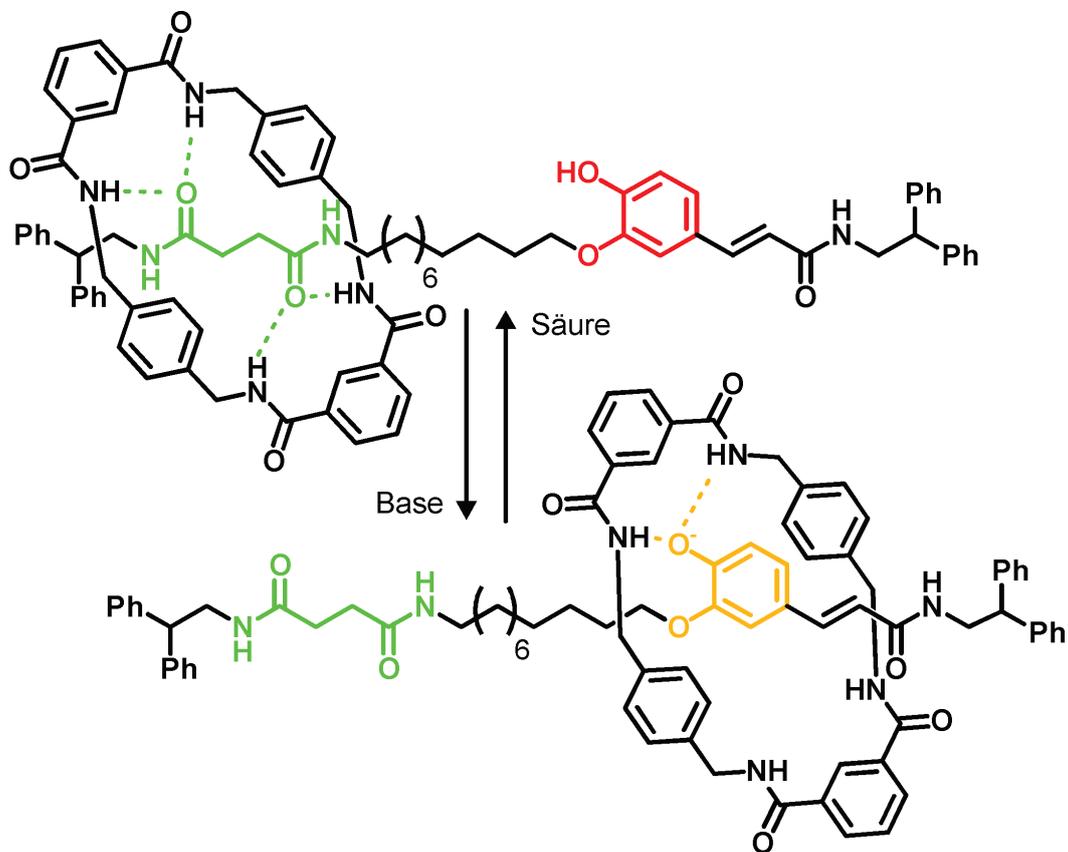


Abbildung 15: Darstellung des Säure/Base-induzierten Schaltvorgangs des TLM-Rotaxans nach Leigh *et al.*<sup>[53]</sup>

Über diese Beispiele hinaus existieren weitere Strukturen, die Möglichkeiten zur induzierten Bewegung auf molekularer Ebene bieten. Zu den prominentesten gehören molekulare Propeller, Drehkreuze, Getriebe und Rotoren.<sup>[54]</sup> Das größte Problem der in diesem Kapitel präsentierten Supramoleküle mit Funktion ist der Mangel an Direktionalität. Obwohl eine gerichtete Bewegung auf molekularer Ebene stattfindet, ist die Bewegung makroskopisch gesehen isotrop. Eine Möglichkeit dieses Problem zu überwinden, ist die Immobilisierung von Rotaxanen oder Catenanen auf einem festen Substrat in geordneten Arealen, um so durch das Gleich-



schalten einer Vielzahl von schaltbaren Molekülen einen makroskopischen Effekt zu erzielen. Während es bereits einige Beispiele für die Abscheidung von Rotaxanen auf Oberflächen gibt, bleibt deren geordnete Immobilisierung immer noch eine große Herausforderung. Ein Überblick des aktuellen Standes der Forschung wird in Kapitel 6.3 und 6.5 dargelegt. Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zu diesem Forschungsgebiet.



## 4. Koordinationschemie

Koordinative Bindungen, auch dative Bindungen genannt, unterscheiden sich von kovalenten Bindungen durch die klare Trennung zwischen einem Elektronenpaar-Donor und einem Elektronenpaar-Akzeptor. Bei kovalenten Bindungen werden Elektronen von beiden Bindungspartnern verwendet, wohingegen koordinative Bindungen Elektronen von lediglich einem Partner enthalten. Dieses Konzept ist nicht allein auf Metallionen und Liganden beschränkt, sondern findet sich auch in der Definition als Lewisbase oder -säure, was äquivalent zur obigen Klassifizierung ist. Die Chemie der koordinativen Bindung geht in ihrer heutigen Form auf Gibbs und Genth zurück, die Mitte des 19. Jahrhunderts über eine Klasse von Salzen berichteten, die in ihrer Schönheit und Farbigkeit nahezu unerreicht seien. Die Vorstellung, dass koordinative Bindungen unabhängig von der Valenz der beteiligten Atome möglich sind, geht auf Alfred Werner und bis in die 1890er Jahre zurück. Alfred Werner gilt als Begründer der Koordinationschemie.<sup>[55]</sup> Er erhielt im Jahr 1913 für seine Erkenntnisse den Nobelpreis.

Eine koordinative Verbindung, oder auch Komplex, besteht aus einem Zentralatom, in den meisten Fällen einem Übergangsmetall, das als Lewisbase fungiert. Dieses Zentralatom ist umgeben von Lewisbasen, den Liganden, welche Elektronenpaare donieren. Liganden können Moleküle sein, die Atome mit freien Elektronenpaaren beinhalten. Gängige Liganden sind hierbei Pyridine, Amine, Ether oder auch Phosphane oder Carboxylate. Um die Bindungsverhältnisse koordinativer Verbindungen mit Hilfe der Valenzbindungstheorie zu erläutern, werden zunächst Hybridorbitale gebildet.<sup>[55]</sup> Der Hybridisierungstyp bestimmt hierbei die räumliche Anordnung der Liganden, wobei beispielsweise tetraedrische Komplexe auf  $sp^3$ -Hybridorbitalen und quadratisch-planare Komplexe auf  $dsp^2$ -Orbitalen basieren. Die Menge an Liganden wird durch die Koordinationszahl angegeben. Während es mit dieser Theorie noch möglich ist das magnetische Verhalten zu erläutern, muss zum Verständnis der Farbigkeit von Komplexen die Ligandenfeldtheorie herangezogen werden. Laut Ligandenfeldtheorie weisen die d-Orbitale von Übergangsmetallionen wie  $Fe^{2+}$  die gleiche Energie auf, sind also entartet. Wird ein oktaedrischer Komplex mit sechs Liganden gebildet, stoßen sich die Elektronenpaare der Liganden elektrostatisch gegenseitig ab. Dies führt zu einer Energieverteilung der d-Orbitale, wobei die Abstoßung in  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Orbitalen am geringsten ist. Somit sind die d-Orbitale nicht mehr entartet, wodurch sich zwei energetisch verschiedene Gruppen bilden. Als  $e_g$ -Orbitale werden die auf den Koordinatenachsen liegenden  $d_z^2$  und  $d_{x^2-y^2}$  be-



zeichnet und die  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ -Orbitale als  $t_{2g}$ . Die Energiedifferenz zwischen dem  $e_g$  und dem  $t_{2g}$  beträgt  $\Delta = 10 Dq$  ( $\Delta$ : Ligandenfeldaufspaltung). Die Größe  $Dq$  ist ein Energiewert, der sich aus der radialen Elektronenverteilung der d-Elektronen ergibt und spezifisch für das Metall und den verwendeten Liganden ist. Für Übergangsmetallionen mit ein bis drei bzw. acht bis zehn d-Elektronen ergibt sich nur ein möglicher elektronischer Zustand aufgrund der Hundschen Regel. Im Gegensatz hierzu ergeben sich für die restlichen Übergangsmetallkomplexe zwei mögliche Verteilungen der Elektronen, einen sogenannten *high-spin*- und einen *low-spin*-Zustand. Als *high-spin* wird derjenige Zustand bezeichnet, der die größere Anzahl ungepaarter Elektronen aufweist. Der Zustand mit der kleinsten möglichen Anzahl ungepaarter Spins ist der *low-spin*-Zustand. Ist die Spinpaarungsenergie größer als  $\Delta$  entsteht ein *high-spin*-Komplex, ist sie kleiner handelt es sich um einen *low-spin*-Komplex. Welchen Wert  $\Delta$  annimmt, hängt hierbei von der Ladung und der Ordnungszahl des Zentralatoms sowie der Art des Liganden ab.<sup>[16, 56]</sup> Abbildung 4 zeigt die oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung für verschiedene Fe(III)-Komplexe.

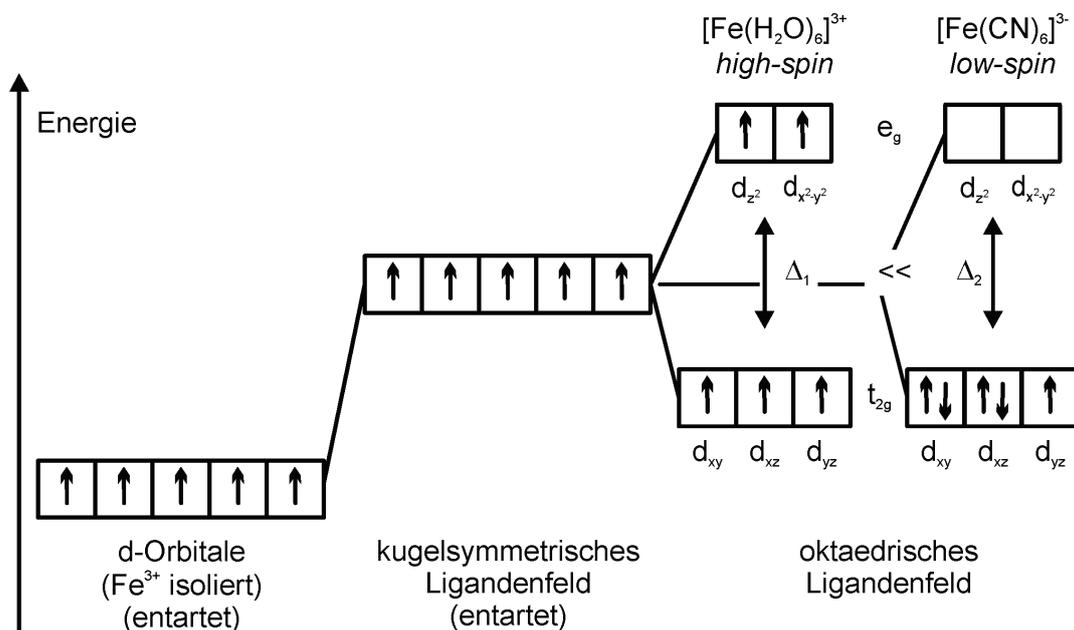


Abbildung 16: Ligandenfeld-Theorie, dargestellt an Fe(III)-Komplexen. Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  bestimmt, ob es sich um einen *high*- oder *low-spin*-Komplex handelt.<sup>[16]</sup>

Ein magnetisches Moment besitzen nur Komplexe mit ungepaartem Spin (Paramagnetismus). Alle Ionen, die ausschließlich gepaarte Elektronen aufweisen, sind diamagnetisch. Komplexe mit unvollständig besetzten d-Niveaus bilden farbige Komplexe aus. Hierbei werden Elektronen vom  $t_{2g}$  in das  $e_g$  Niveau angehoben. Die hierfür notwendige Energie entspricht genau der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$ . Auch bei tetraedrischen Koordinationspolyedern spalten die

entarteten d-Orbitale in zwei elektronische Zustände unterschiedlicher Energie auf. Da sich die Liganden in diesem Fall tetraedrisch nähern, sind die  $t_2$ -Zustände energetisch ungünstiger als die e-Zustände. Bei gleichen Liganden und Zentralatom ist die Ligandenfeldaufspaltung signifikant kleiner als bei vergleichbaren oktaedrischen Komplexen. Daher treten tetraedrische Komplexe in der Regel lediglich als *low-spin*-Verbindungen auf (Abbildung 17). Einen weiteren Spezialfall stellen verzerrte Polyeder dar. In diesem Fall spricht man vom Jahn-Teller-Effekt. Hierbei wechselwirken die Liganden mit den Elektronen des Metallions, was bei einer Streckung des Oktaeders einer Energieerniedrigung aller Orbitale mit Z-Komponente nach sich zieht. Bei einem quadratisch-planaren Komplex handelt es sich daher formal gesehen um einen verzerrten Oktaeder, bei dem  $\Delta_2$  sehr groß ist und daher  $d_{x^2-y^2}$  stets unbesetzt bleibt.<sup>[16, 56]</sup>

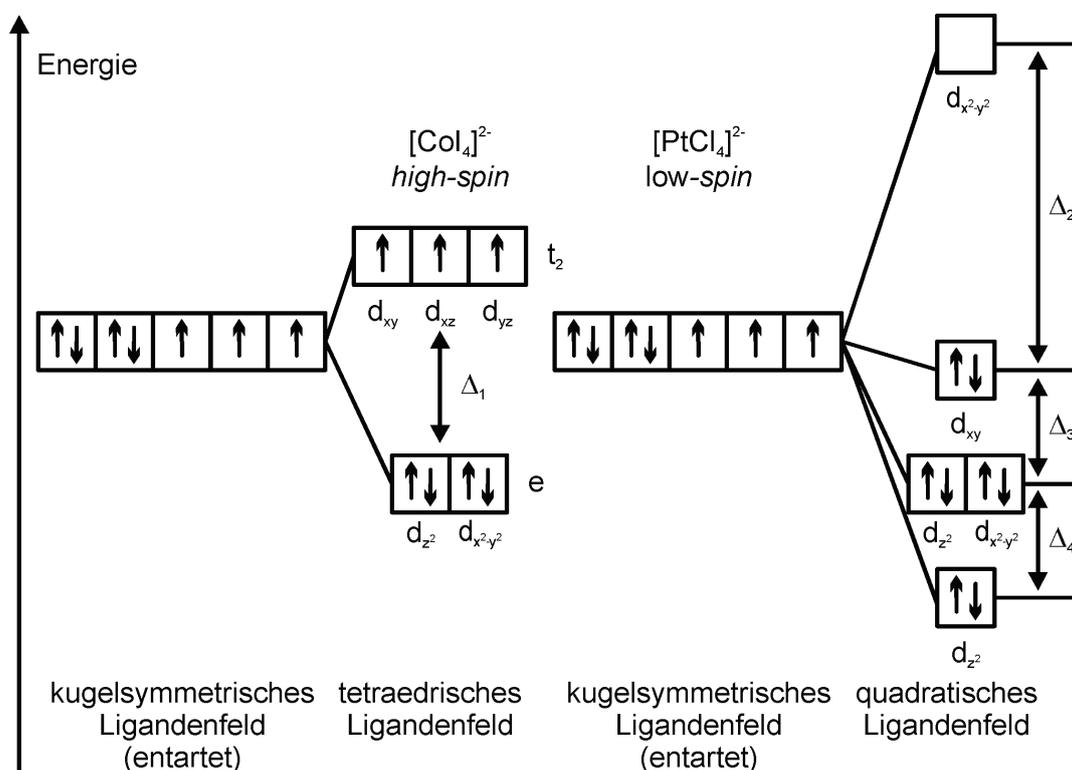


Abbildung 17: Ligandenfeld-Theorie, dargestellt an Co(II)- (links) und Pt(II)-Komplexen. Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  bestimmt, ob es sich um einen *high*- oder *low-spin*-Komplex handelt.<sup>[16]</sup>

Komplexverbindungen eignen sich hervorragend zur Erzeugung von Strukturen mit definierter Größe. Daher zählt die koordinative Bindung zu den am häufigsten verwendeten Wechselwirkungen der supramolekularen Chemie, weshalb in diesem Fall auch von metallo-supramolekularer Chemie gesprochen wird. Im besten Fall formen sich die gewünschten Strukturen spontan, ohne die Zufuhr von Energie. Es handelt sich hierbei um Selbstanordnung. Besondere Verdienste in diesem Bereich haben sich P. J. Stang und M. Fujita erwor-

ben.<sup>[57]</sup> Abbildung 18 zeigt gängige Übergangsmetallkomplexe mit Pyridinen (a-d) und Terpyridinen (c,e).

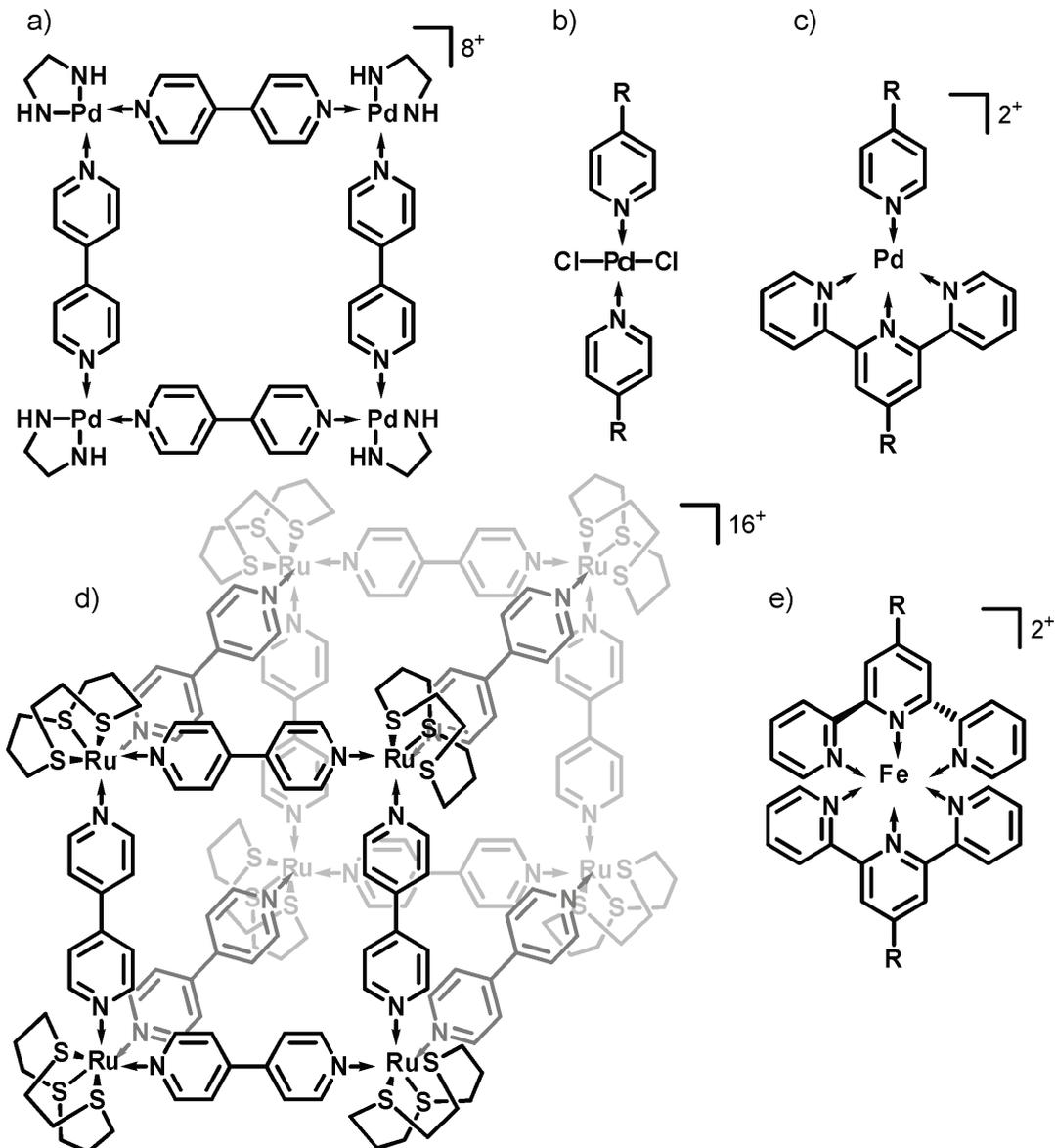


Abbildung 18: Beispiele für Metallkomplexe mit Pyridin und Terpyridin. Die Gegenionen wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. a) Pyridin-Pd(II)-Komplex nach Stang *et al.*, b) Pyridin-PdCl<sub>2</sub>-Komplex; c) Terpyridin/Pyridin-Pd(II)-Komplex; d) Pyridin-Ru(II)-Kubus nach Thomas *et al.*; e) Terpyridin Fe(II)-Komplex.<sup>[57-58]</sup>

Darüber hinaus beschäftigt sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen mit der Untersuchung von Terpyridinkomplexen; in diesem Zusammenhang sind in neuerer Zeit die Untersuchungen von Ulrich S. Schubert zu erwähnen.<sup>[59]</sup> Logische Erweiterung der Herstellung definierter koordinativer Verbindungen ist auch hier die Übertragung der Konzepte auf oberflächengebundene Strukturen.<sup>[60]</sup>



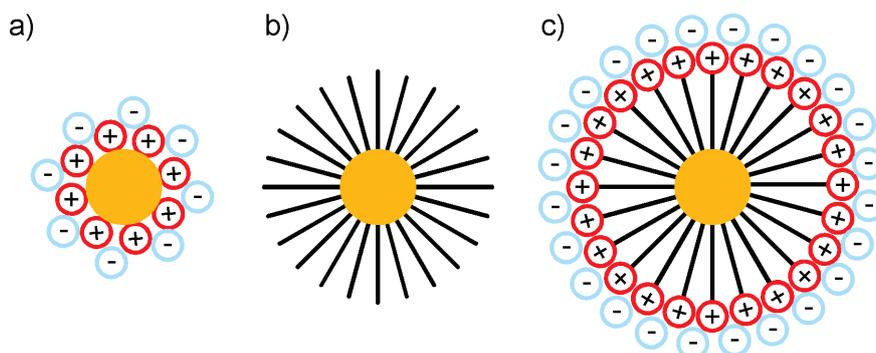
## **5. Metallische Nanopartikel**

Als metallische Nanopartikel (NPs) bezeichnet man Cluster bestehend aus einigen bis hin zu  $10^7$  Atomen, die eine Größe zwischen einem und 100 nm aufweisen. Die Eigenschaften dieser Partikel unterscheiden sich grundlegend von denen in Lösung befindlicher, einzelner Moleküle.<sup>[61]</sup> Sie bilden somit einen Grenzbereich zwischen dem klassischen Verständnis von Materie und der Quantenphysik und -chemie. Die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern oder metallischen Substraten hängen unter anderem stark von der nanoskopischen Struktur ab.<sup>[62]</sup> Hierbei kann nahezu jedes Element sowie jede Verbindung oder Legierung NPs ausbilden. Je nachdem, ob es sich um metallische oder organisch-polymere NPs handelt, weisen sie entweder isolierende oder leitende Eigenschaften auf. Hierbei spielt auch die Modifikation der Partikeloberfläche eine wichtige Rolle.<sup>[63]</sup> Nanopartikel werden in der Regel immer in Kombination mit dem Begriff Kolloid genannt. Kolloide sind kleinste Partikel, die in einem Material suspendiert oder dispergiert vorliegen und stabile Systeme bilden. Natürliche Kolloide sind beispielsweise Nebel und Blut. Hierbei bezeichnen Aerosole Feststoffe oder Flüssigkeiten, die in einem Gas verteilt sind, Emulsionen sind Flüssigkeiten, die in Flüssigkeiten verteilt sind, Gele bezeichnen Flüssigkeiten die in Feststoffen verteilt sind, und Sole Feststoffe die in Flüssigkeiten verteilt sind.<sup>[15]</sup> Da in der vorliegenden Arbeit lediglich Goldnanopartikel (Au-NPs) verwendet wurden, beziehen sich die folgenden Erläuterungen lediglich auf Au-NPs. Au-NPs wurden wahrscheinlich bereits im vierten oder fünften Jahrhundert v. Chr. in Ägypten und China entdeckt.<sup>[64]</sup> Verwendet wurden die Partikel zum Färben von Keramik- und Glasprodukten. Das bekannteste Beispiel in diesem Zusammenhang ist der sogenannte Lycurgus-Becher, der Rubinrot erscheint bei durchstrahlendem Licht und grün bei reflektiertem Licht. Seitdem wurde kolloidalem Gold eine mysteriöse Kraft nachgesagt, bis im 17. Jahrhundert erste wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt wurden. 1857 stellte Faraday Au-NPs durch die Reduktion von Tetrachloraurat her.<sup>[65]</sup> Im zwanzigsten Jahrhundert expandierte die Zahl der Untersuchungen von kolloidalem Gold, was sich in einer Vielzahl von Publikationen zur Präparation, Stabilisierung und Anwendung widerspiegelt.<sup>[65-66]</sup> Von großer Bedeutung waren in diesem Zusammenhang besonders die erste gröÑenselektive Synthese von citratstabilisierten Au-NPs von Turkevich und später Frens, die Herstellung von Phospin-stabilisierten Nanopartikeln und die in dieser Arbeit angewendete Synthese von Alkylthiol geschützten Goldnanopartikeln von Brust und Schiffrin aus dem Jahr 1994.<sup>[66b, 67]</sup>

Wie bereits erwähnt, weisen Nanopartikel elektronische Eigenschaften auf, die sich weder mit denen makroskopischer Festkörper, noch Molekülen vergleichen lassen. Diese Beobachtung ist mit dem sogenannten Größenquantisierungseffekt verbunden, der auftritt, sobald Partikel mit einer Größe kleiner als der de Broglie-Wellenlänge vorhanden sind. Dies führt dazu, dass kleine Änderungen der Partikelgröße und Oberflächenmodifikation großen Einfluss auf deren Eigenschaften haben. Elektronen innerhalb dieser Partikel werden quantenmechanisch wie ein Teilchen im Kasten interpretiert.<sup>[65]</sup> Somit kann die Energie der Elektronen in solchen sogenannten Quantenpunkten, Atomen ähnlich, lediglich diskrete Werte annehmen, was zu Anwendungen im Bereich der Photovoltaik und Beleuchtungstechnik führt.<sup>[68]</sup>

### 5.1 Stabilisierung von Nanopartikeln

Nanopartikel liegen nicht als reine ungeladene metallische Zentren vor. Sie würden sofort koagulieren und aus der Lösung ausfallen. Dieses Verhalten liegt an der hohen chemischen Aktivität, was außerdem zur Folge hat, dass Verunreinigungen und erhöhte Temperaturen starken Einfluss auf die Gestalt der Partikel haben. Darüber hinaus gibt es in der Regel Konzentrationsobergrenzen. Bei erhöhten Konzentrationen treten oft irreversible Aggregationen auf.<sup>[69]</sup> Daher bedient man sich verschiedener Oberflächenmodifikationen, um die Partikel zu stabilisieren (Abbildung 19). Die Erhöhung der Stabilität ist auch aktuell ein wichtiges Forschungsgebiet.<sup>[70]</sup>



**Abbildung 19: Stabilisierungsmechanismen von Nanopartikeln. a) Elektrostatische Stabilisierung; b) sterische Stabilisierung; c) elektrosterische Stabilisierung.**<sup>[69]</sup>

Durch auf der Partikeloberfläche lokalisierte Ionen und deren Gegenionen stabilisierte Au-NPs bezeichnet man als elektrostatisch stabilisiert. Die Koagulation der Partikel wird sterisch verhindert, indem beispielsweise Alkylketten auf der Oberfläche chemisorbiert vorliegen. Die Kombination aus beiden Verfahren wird als elektrosterische Stabilisation bezeichnet. Naturgemäß liegen durch Ladung stabilisierte Partikel eher in polaren Lösungsmitteln vor, während sterisch stabilisierte Kolloide in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder He-

xan stabil sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gemischte Pyridin/Alkylthiol Nanopartikel hergestellt, was in etwa der Variante der elektrosterischen Stabilisierung entspricht, wobei in diesem Fall aber keine Ladung vorliegt, sondern lediglich eine erhöhte Elektronendichte aufgrund des freien Elektronenpaares am Pyridin.

## 5.2 Nukleation und Wachstum

Für die Synthese von Nanopartikeln werden in der Regel mehrere Komponenten benötigt. Zunächst der Partikelvorläufer, der aus dem entsprechenden Metallion besteht und als Komplex oder Salz gelöst in einem passenden Lösungsmittel vorliegen kann. Um eine Koagulation während der Synthese zu vermeiden, ist es nötig einen Stabilisator hinzuzufügen. Die Partikelbildung wird durch Zugabe eines Reduktionsmittels eingeleitet und endet erst bei einem gezielten Abbruch der Reaktion oder wenn Vorläufer oder Reduktionsmittel verbraucht sind. Dieser Prozess wird mit dem Nukleation und Wachstum (*nucleation-and-growth* - NG) Mechanismus beschrieben, der aus den Polymerwissenschaften bekannt ist. Hierbei handelt es sich um eine Theorie, die erstmals von LaMer im Jahr 1950 bezüglich der Herstellung von kolloidalem Schwefel aufgestellt wurde. Es unterteilt die Partikel in drei verschiedene Bereiche entlang der Reaktionskoordinate.<sup>[71]</sup>

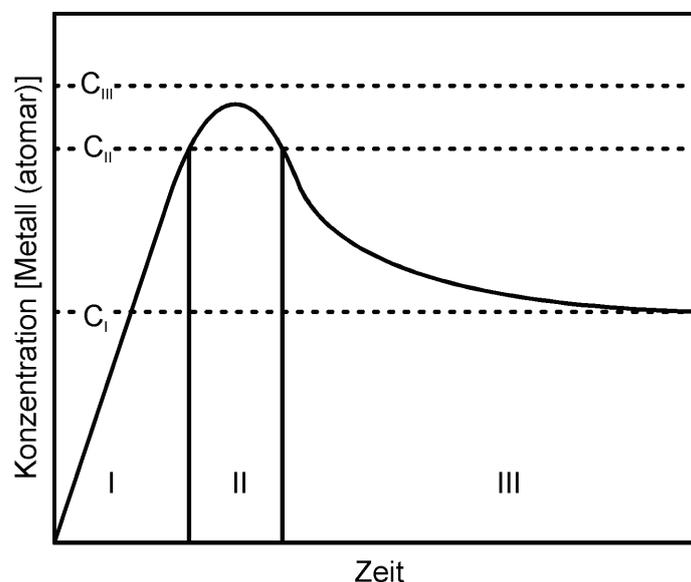


Abbildung 20: Diagramm der Nukleation und des Wachstums nach LaMar.<sup>[71a]</sup>

Hierbei bilden sich aus Metallionen zunächst konstant durch Reduktion Metallatome (Phase I) bis eine Sättigung des Lösungsmittels vorliegt ( $C_I$ ) und eine übersättigte Lösung entsteht. Ist die kritische Konzentration ( $C_{II}$ ) erreicht, bilden sich einzelne kleine Zentren akkumulierter Metallatome, sogenannte Nuklei, Phase II ist erreicht. Diese Phase ist im besten Fall sehr



kurz, damit sich viele Keime zur gleichen Zeit bilden, was monodisperse Nanopartikel zur Folge hat. Während dieser Phase werden weiter Metallatome nachgebildet, was deren Abnahme durch Keimbildung zunächst kompensiert. Wird  $C_{II}$  unterschritten bilden sich keine weiteren Keime (Phase II), die Nuklei wachsen zu Partikeln, diese Phase ist durch die Diffusion der Metallatome zu den Partikeln bestimmt.<sup>[62]</sup> Die Partikelgröße wird hierbei durch das Verhältnis der gebildeten Nuklei zum in der Lösung vorhandenen Monomer bestimmt. Darüber hinaus spielt die sogenannte Ostwald-Reifung eine Rolle. Hierbei wird die Oberflächenenergie von Partikeln minimiert, indem sie sich zu größeren Agglomeraten zusammenschließen. Dieses Verhalten ist vor allem bei organischen bzw. polymeren Nanopartikeln problematisch, da es zu einer verringerten Stabilität in Lösung führt.<sup>[72]</sup>

### 5.3 Synthese von Goldnanopartikeln nach Brust und Schiffrin

Da in der vorliegenden Arbeit einzig die Brust-Schiffrin-Route zur Synthese von Nanopartikeln verwendet wurde, bezieht sich der folgende Abschnitt lediglich auf dieses Verfahren. Es bezeichnet ein Verfahren zur Herstellung von alkythiolgeschützten Goldnanopartikeln mit definierter Größe. Die Synthese erfolgt in einem heterogenen Gemisch aus einer wässrigen und einer organischen Phase. Zunächst wird hierfür Hydrogentetrachloridoaurat(III) in Wasser gelöst und mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators wie Tetraäthylammoniumbromid in die organische Phase transferiert. Die oberflächenaktive Substanz wird zu der organischen Phase gegeben. Thiole chemisorbieren beispielsweise auf der Partikeloberfläche und stabilisieren diese dadurch. Anschließend werden die Ionen reduziert (Abbildung 21). Es gibt hierbei verschiedene Prozeduren, die die zuvor genannten Schritte in unterschiedlichen Reihenfolgen vorsehen. Die erzielten Resultate sind jedoch ähnlich.<sup>[73], [74]</sup> Die auf diese Art hergestellten Nanopartikel weisen eine hohe Stabilität und Monodispersität auf. Dies gilt jedoch lediglich für Partikel ohne funktionelle, terminale Gruppen. Sobald anstelle von reinen Alkylketten funktionelle Gruppen wie Pyridine eingebaut werden sollen, ändert sich die Löslichkeit der Nuklei und Partikel dramatisch, was zu einer Koagulation führt. Partikel, die während der Synthese agglomerieren, können in der Regel nicht mehr gelöst werden. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist die Synthese von stabilen alkygeschützten Nanopartikeln gefolgt von einem Ligandenaustausch. Hierbei werden ähnlich der Bildung von gemischten, selbstorganisierten Monoschichten funktionalisierte Alkythiole zu den fertigen Partikeln gegeben. Da die Au-S-Bindung trotz der hohen Bindungsstärke dynamisch ist, kommt es zum Austausch.<sup>[75]</sup> Auch wenn diese Methode sich als sehr effektiv erwiesen hat, ist es nicht möglich, eine gezielte Anzahl an Austauschreaktionen durchzuführen.

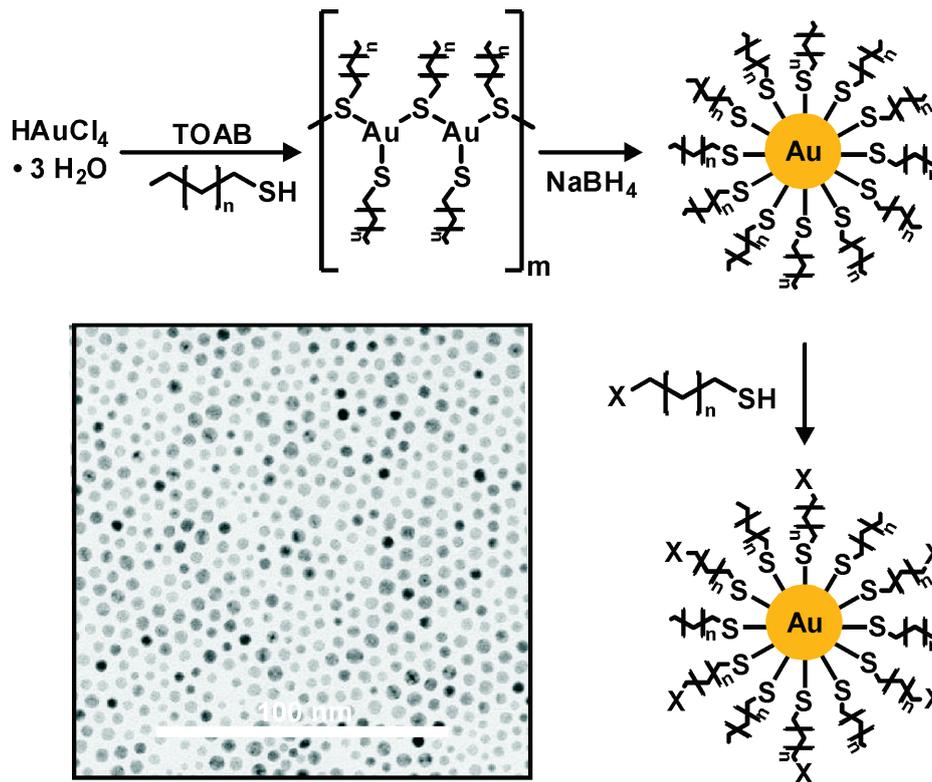
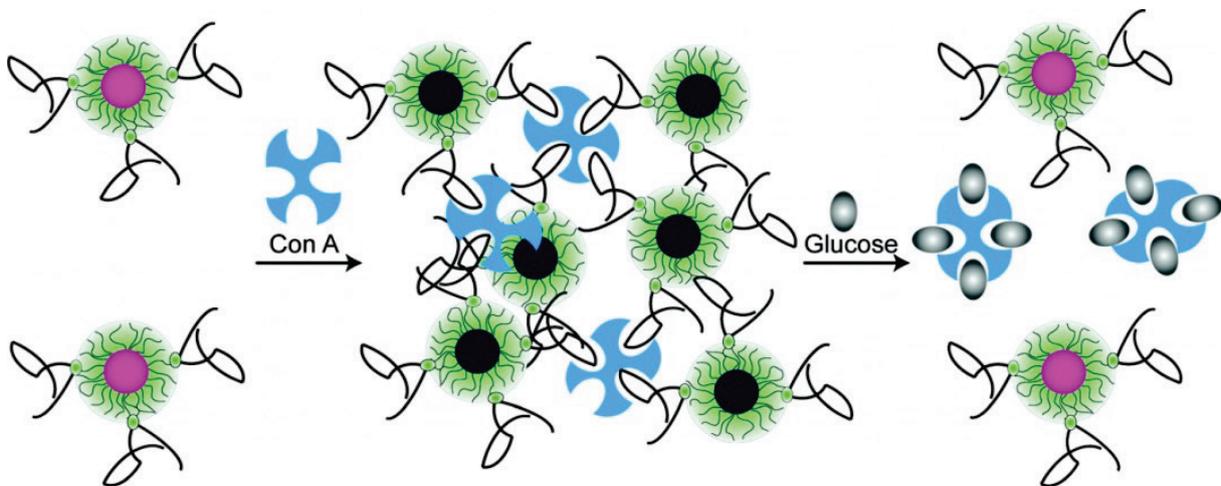


Abbildung 21: Herstellung von alkythiolterminierten Gold Nanopartikeln nach Brust und Schiffrin und Austauschreaktion zu mit funktionellen Gruppen (X) terminierten Nanopartikeln. Unten links: TEM-Aufnahme von Decanthiol geschützten Goldnanopartikeln.<sup>[76]</sup>

Hierzu müssen deutlich aufwendigere Verfahren eingesetzt werden, wie kürzlich von Leung und Mitarbeitern demonstriert worden ist.<sup>[77]</sup> Es wurde hierfür zunächst Polystyrol mit Kronenethern funktionalisiert, zu dem Polymer wurden nun mit Ammoniumionen terminierte Dithiole gegeben. Durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen lagerten sich die Ammoniumionen in die Kavitäten der Kronenether ein. Die Zugabe von mit Alkylthiolen stabilisierten Au-NPs führte zum Ligandenaustausch, wodurch Disulfide auf den Partikeln chemisorbierten. Aufgrund der Distanz zwischen den Alkylthiolen konnte lediglich ein Disulfid pro Nanopartikel gebunden werden. Die einfach funktionalisierten Nanopartikel wurden durch Deprotonierung des Ammoniums freigesetzt.<sup>[77]</sup> Anwendungsgebiete für Goldnanopartikel sind vielfältig.<sup>[65, 78]</sup> Im Bereich der Sensorik macht man sich häufig die sogenannten Oberflächenplasmonenresonanz (*surface-plasmon-resonance* - SPR) zunutze. Hierbei handelt es sich um die kollektive Oszillation der Elektronen des Goldes der Partikel, die bei einer spezifischen Wellenlänge angeregt werden können (ca. 500 nm). Die Lage der SPR-Absorptionsbande im UV/Vis ist abhängig von der Größe der Partikel, deren Abstand zu einander und der Beschaffenheit der Partikeloberflächen.<sup>[79]</sup> Es ist somit möglich die Änderung der SPR-Bande beispielsweise zur (selektiven) Detektion von Anionen und Metallionen zu nutzen.<sup>[80]</sup> Es ist darüber hinaus mög-

lich, kleine Moleküle wie Glucose zu detektieren. Hierzu haben Geddes und Mitarbeiter Au-NPs mit Dextranen funktionalisiert.<sup>[81]</sup> Die Partikel werden durch die Zugabe von Concanavalin A (Con A) miteinander verbunden. Gibt man nun Glucose hinzu, bindet diese an Con A und die Partikel werden freigesetzt (Abbildung 22). Die Detektion dieses Vorgangs erfolgt über herkömmliche UV/Vis-Spektroskopie.<sup>[81c]</sup> Weitere Anwendungsmöglichkeiten bieten die Detektion von Proteinen, Oligonukleotiden oder Antikörpern.<sup>[80b, 82]</sup>



**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Glukose-Detektion durch Dissoziation von Concanavalin A-Au-NP-Aggregaten. Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [81c]. Copyright American Chemical Society 2012.

Neben der Sensorik sind Nanopartikel auch vielversprechende Substanzen im Hinblick auf medizinischer Therapeutika oder als Arzneistoffträger.<sup>[83]</sup> Die größte Herausforderung ist es, Wirkstoffe selektiv in Zielbereichen freizusetzen, die sich nur minimal voneinander unterscheiden. Goldnanopartikel sind hierbei von besonderem Interesse, da sie leicht zugänglich sind und vielfältig modifiziert werden können. Beispielsweise können hydrophobe Wirkstoffe nicht-kovalent an die organische Schale von Nanopartikeln binden.<sup>[84]</sup> Kovalent auf Au-NPs gebundene Wirkstoffe können gezielt durch äußere oder innere Stimuli am Zielort freigesetzt werden.<sup>[85]</sup> Externe Stimuli können zum Beispiel chemischer oder auch photochemischer Natur sein. Rotello und Mitarbeiter entwickelten Au-NPs, die als Plattform für die photoinduzierte Spaltung eines Benzylesters dienen. Die Dissoziation änderte in diesem Fall die Oberflächenladung der Partikel von negativ zu positiv, was zu einer Freisetzung von DNA in Zellen führte.<sup>[86]</sup> Unter Verwendung des gleichen Mechanismus setzte die Forschergruppe gezielt das Krebstherapeutikum Fluorouracil frei. Hierbei bestand die Oberfläche der Nanopartikel

aus einer gemischten Schicht aus dem photospaltbaren Fluorouracil und zwitterionischen Alkylketten, die die Löslichkeit erhöhen.<sup>[87]</sup>

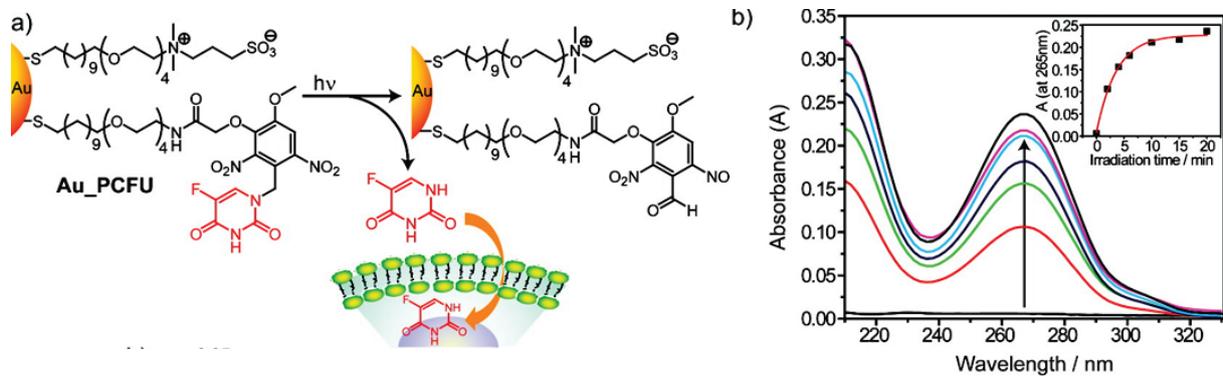


Abbildung 23: a) Photochemische Reaktion zur Freisetzung von Fluorouracil; b) UV/Vis Spektren in Abhängigkeit von der Strahlungs-dosis. Der Einschub zeigt die Auftragung der Absorptionsintensität bei 265 nm gegen die Bestrahlungszeit. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [87]. Copyright American Chemical Society 2009.





### **6. Physikalische und chemische Prozesse an Grenzflächen**

Die auch Grenzflächenchemie befasst sich mit den physikalischen und chemischen Vorgängen an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Treffen gasförmige oder flüssige Moleküle auf ein festes Substrat, kann es zur Repulsion oder Adsorption kommen. Die Adsorption wird je nach Stärke der Bindung zwischen Physisorption (nicht-kovalent) und Chemisorption (kovalent; mitunter auch ionisch) unterschieden. Konsekutiv treten oft weitere Prozesse wie Dissoziation oder Reaktionen mit der Oberfläche oder zwischen mehreren auf einer Oberfläche adsorbierten Molekülen auf.

Die Untersuchung von Grenzflächenphänomenen reicht weit in die Vergangenheit zurück. So untersuchte Benjamin Franklin die Ausbreitung eines Ölfilms auf einer Wasseroberfläche.<sup>[88]</sup> Weit zweckmäßigere Untersuchungen wurden im 19. Jahrhundert von Döbereiner durchgeführt, der das sogenannte Döbereiner-Feuerzeug entwickelte. Das Grundprinzip beruht auf der Zersetzung von Schwefelsäure mit Zink, wobei Wasserstoff entsteht, der sich an einem Platinschwamm entzündet.<sup>[89]</sup> Ein weiterer Meilenstein wurde im 20. Jahrhundert von Sabatier mit dem sogenannten Sabatier-Prozess erreicht, wofür er 1912 den Nobelpreis der Chemie erhielt. Hierbei wird Methan und Wasser aus der nickelkatalysierten Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid erzeugt. Im Jahr 1918 erhielt Fritz Haber den Nobelpreis der Chemie für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff an angereicherten Eisen- bzw. Rutheniumkatalysatoren (Haber-Bosch-Verfahren).<sup>[90]</sup> Gezielte Untersuchungen im Bereich der heterogenen Katalyse und Grenzflächenchemie bzw. -physik wurden von Irving Langmuir durchgeführt, wofür Langmuir 1932 ebenfalls den Nobelpreis der Chemie erhielt. Ein grundlegendes Problem bei der Untersuchung von Grenzflächenphänomenen ist der Bedarf an geeigneten analytischen Techniken. Aus diesem Grund wurden weitere Fortschritte im Bereich der Oberflächenchemie erst mit der Entwicklung der Hochvakuumtechnologie (*ultra-high vacuum* – UHV) Mitte des 20. Jahrhunderts möglich.

Die Oberflächenchemie nimmt heutzutage einen großen Teil der wissenschaftlichen und industriellen Forschung ein, die von katalytischen Untersuchungen über Beschichtungstechniken bis hin zur Konstruktion molekularer Maschinen reicht. Im folgenden Kapitel werden einige grundlegende Phänomene erläutert.

## 6.1 Langmuire-Blodgett-Filme

Zu den wichtigsten Fortschritten im Bereich der Oberflächenchemie zählen die Untersuchungen von Irving Langmuir und Katherine Blodgett, die die nach ihnen benannten Langmuir-Blodgett-Filme entwickelten.<sup>[91]</sup> Ausgangspunkt ist die spontane Ausbildung von Monolagen amphiphiler Moleküle auf Wasseroberflächen wie etwa von *cis*-9-Octadecensäure (Ölsäure). Da Ölsäure aus einer polaren, hydrophilen Kopfgruppe (Säurefunktion) und aus einer unpolaren, hydrophoben Kohlenwasserstoffkette besteht, bildet sich in Wasser eine sogenannte Langmuirschicht aus. Hierbei reicht die hydrophile Kopfgruppe in das wässrige Medium, während der aliphatische Rest zur Minimierung der Oberflächenenergie an der Grenzfläche zur Umgebungsluft angeordnet ist. Es entsteht eine geordnete Monomolekular-Schicht (Abbildung 24, links).<sup>[92]</sup>

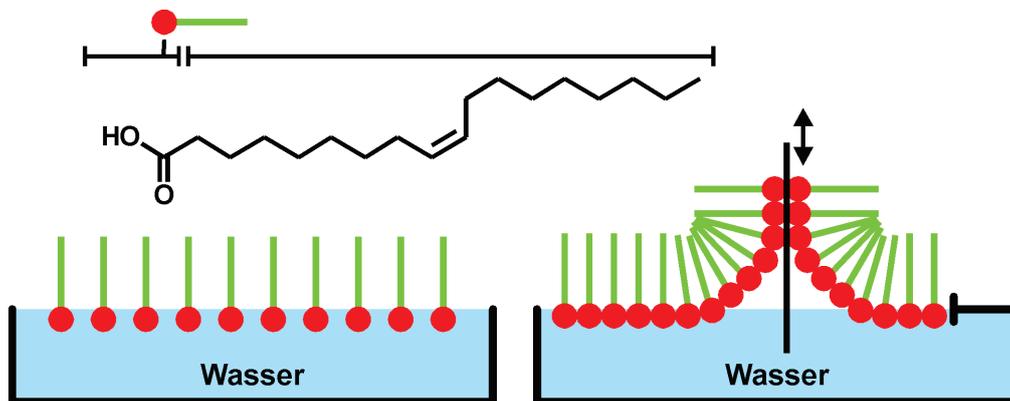


Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Langmuirschicht (links) und eines Langmuir-Blodgett Films.<sup>[92-93]</sup>

Dieses Verhalten machte sich Blodgett zu Nutze, indem sie verschiedene feste Substrate in komprimierte Langmuirfilme tauchte und wieder herauszog. Bei diesem Vorgang findet eine Physisorption der polaren Kopfgruppe am Substrat statt, während die hydrophobe Alkylkette weiterhin die Grenzfläche zur Umgebungsluft darstellt (Abbildung 24 rechts). Wird dieser Vorgang wiederholt, ist es möglich, ein mehrlagiges System auf einem festen Substrat abzuscheiden.<sup>[93a]</sup> Die so erzeugten Schichten ermöglichten einen neuen Einblick in Grenz- und Oberflächenprozesse.

## 6.2 Selbstorganisierte Monoschichten

Selbstorganisierte Monoschichten (*self-assembled monolayers* – SAMs) sind dynamische Systeme, die in der Lage sind, Fehlstellen zu korrigieren.<sup>[94]</sup> Während des Prozesses der Selbstorganisation können sich Sekundärstrukturen mit höherer Ordnung und/oder Funktionen bilden (*self-assembly*). Als SAMs bezeichnet man oberflächenaktive Moleküle, die auf

einem festen Substrat adsorbiert sind und spontan zur Maximierung von intermolekularen Kräften geordnete Strukturen ausgebildet haben.<sup>[94]</sup> Sie können kristalline oder semi-kristalline Eigenschaften aufweisen, und die Bildung verläuft in den meisten Fällen ohne die Zufuhr von Energie. Es ist daher ohne großen Aufwand möglich, im Labormaßstab SAMs auf verschiedenen Substraten abzuscheiden, was zum großen Interesse an diesen Monoschichten beiträgt. Die Oberflächenmodifikation hat unter anderem signifikante Änderungen der Oberflächenenergie und Reaktivität zur Folge.<sup>[95]</sup>

Erste Untersuchungen wurden bereits 1946 von Zisman durchgeführt, wobei die Tragweite der Ergebnisse zu diesem Zeitpunkt nicht erkannt worden ist.<sup>[96]</sup> Erst deutlich später mit der Abscheidung von auf Organosilan basierten SAMs auf verschiedenen Oberflächen von Sagiv und mit der Herstellung von fettsäurebasierten SAMs auf Aluminiumoxid-Substraten durch Nuzzo und Allara wurde deutlich, welche Rolle SAMs zukünftig spielen könnten.<sup>[97]</sup> Große Bedeutung hatte in diesem Zusammenhang die Bildung von Alkylthiol- und Alkyldithiol-SAMs auf Goldoberflächen, welche ebenfalls von Nuzzo und Allara durchgeführt worden ist.<sup>[98]</sup> Generell kann der Aufbau einer selbstorganisierten Monoschicht in drei Bereiche eingeteilt werden (Abbildung 25).

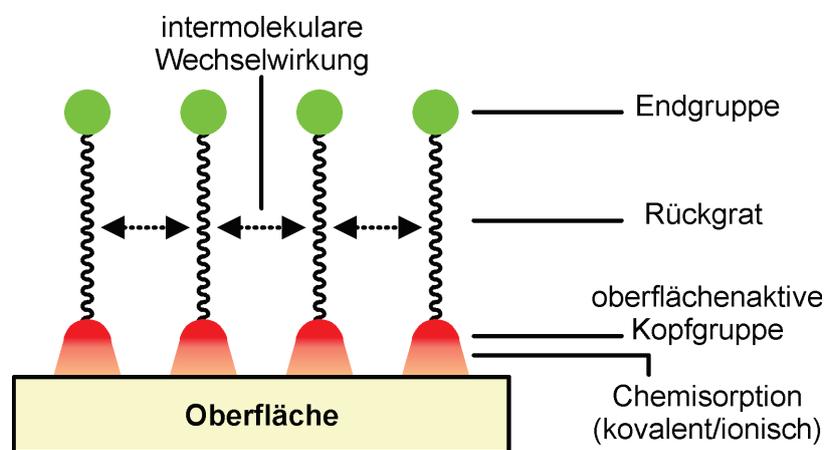


Abbildung 25: Schematische Darstellung des allgemeinen Aufbaus einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM).<sup>[96b]</sup>

Die Verankerung der Moleküle einer SAM auf einer Oberfläche erfolgt über die Chemisorption der oberflächenaktiven Kopfgruppe. Die Bindungsstärke kann hierbei je nach Substrat und Kopfgruppe variieren. Es kann sich um kovalente oder auch um ionische Bindungen handeln. Die homolytische Bindungsstärke der Au-S-Bindung beträgt beispielsweise etwa  $184 \text{ kJmol}^{-1}$ , was zur Bildung von stabilen Monoschichten führt.<sup>[99]</sup> Für die Selbstorganisation von Monoschichten ist in erster Linie das Rückgrat verantwortlich, was sowohl aliphatischer als auch aromatischer Natur sein kann. Hier treten verhältnismäßig schwache intermolekulare



Wechselwirkungen auf. Im Falle von Alkyl-Rückgraten handelt es sich hierbei um induzierte Dipol-Wechselwirkungen (van-der-Waals – vdW), die in der Regel weniger als  $5 \text{ kJmol}^{-1}$  stark sind. Ist das Rückgrat mit Estern, Ethern, Amiden, Aminen oder ähnlichen funktionellen Gruppen ausgestattet, können sich auch Wasserstoffbrücken zwischen den adsorbierten Molekülen ausbilden und zur Selbstorganisation beitragen. Obwohl sowohl vdW-Wechselwirkungen als auch H-Brücken eine verhältnismäßig geringe Stärke aufweisen, ist die Maximierung eben dieser Kräfte der Grund für den eigentlichen Prozess der Selbstorganisation. Die Minimierung der freien Energie der Flächeneinheit führt zu einer spezifischen Ausrichtung der jeweiligen SAM. Der energetisch günstigste Zustand ist in den seltensten Fällen eine senkrechte Anordnung (Abbildung 26).

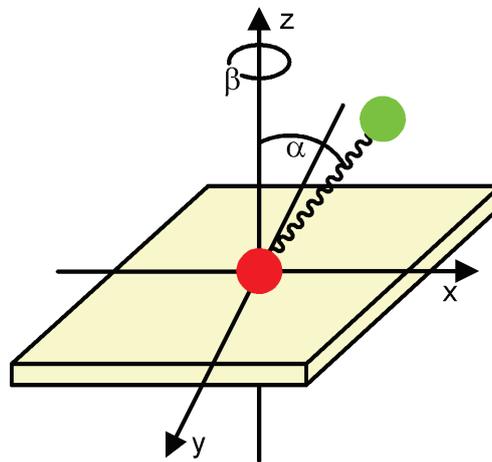


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Orientierung von Molekülen einer SAM im dreidimensionalen Raum;  $\alpha$  = Verkippungswinkel,  $\beta$  = Drehwinkel zur Flächennormalen (z-Achse).<sup>[96b]</sup>

Die maximale Überlappung der vdW-Radien und eine dichteste Packung werden im Falle von reinen Alkylthiol-SAMs auf Au(111) Oberflächen bei einer Verkippung von etwa  $30^\circ$  zur Flächennormalen erreicht.<sup>[96b, 100]</sup> Welche Eigenschaften und Reaktivitäten eine SAM hat, hängt größtenteils von der terminalen Endgruppe der Monoschicht ab, die die Grenzfläche zur Umgebung ausbildet. Handelt es sich hierbei um einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest, ist die Oberfläche hydrophob und reaktionsträge. Carboxyl-Endgruppen sind hydrophil und können mit geeigneten Reagenzien modifiziert werden. Dies gilt auch für viele andere funktionelle Gruppen wie Amine oder ungesättigte Endgruppen.

Die Kinetik der SAM-Bildung kann annähernd mit der Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden, die besagt, dass höhere Konzentrationen des Beschichtungsreagenzes zu einer schnelleren SAM-Bildung führen.<sup>[99, 101]</sup> Es wird angenommen, dass der Belegungsgrad einen quasistationären Zustand einnimmt. Nach Schwartz lässt sich die Bildung einer SAM in

mehrere Phasen unterteilen (Abbildung 27).<sup>[102]</sup> Die im Folgenden dargelegten Annahmen sind jedoch nicht vollständig mit experimentellen Ergebnissen untermauert, weshalb der tatsächliche Mechanismus der SAM-Bildung bis heute nicht vollständig aufgeklärt ist.<sup>[101]</sup>

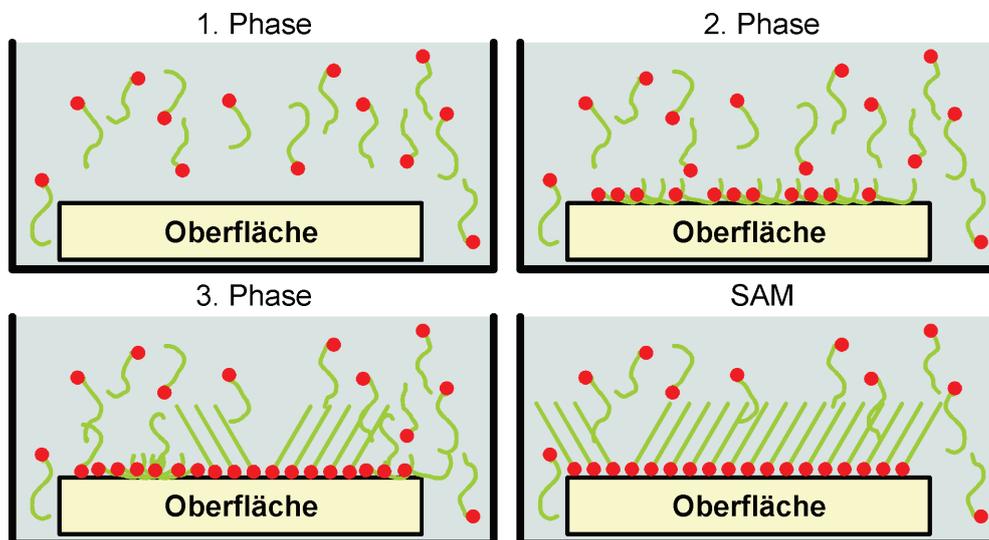


Abbildung 27: Phasen der Bildung einer selbstorganisierten Monoschicht.<sup>[102]</sup>

Die 1. Phase zeigt die Situation direkt nach dem Eintauchen der Oberfläche in die Beschichtungslösung. In der 2. Phase adsorbieren die oberflächenaktiven Kopfgruppen unregelmäßig auf dem festen Substrat. Diese Phase ist in der Regel sehr schnell und erfolgt innerhalb von Minuten bis zu einigen Stunden. Während der zweiten Phase bildet sich eine dichte, regelmäßige Packung der Kopfgruppen auf dem Substrat, wobei das Rückgrat ungeordnet vorliegt. Hierauf folgt Phase 3, in der sich beispielsweise die Alkylketten aufrichten und die eigentliche SAM bilden. Diese Phase wird auch Oberflächenkristallisation bezeichnet.<sup>[102]</sup>

Shon und Lee beschreiben ein ähnliches Modell, welches aus zwei Phasen besteht, eine schnelle Adsorptionsphase mit ungeordneten aber nahezu aufrecht stehenden Alkylketten, gefolgt von einer längeren Kristallisationsphase. Dies wurde mit Hilfe von Schichtdickenmessungen untersucht (Abbildung 28).<sup>[103]</sup> Es stellte sich heraus, dass 80 bis 90% der maximalen Schichtdicke einer geordneten SAM auf Goldoberflächen bestehend aus einem Alkylthiol (**n-C17**) und einem Alkyldithiol (**d-C17**) bereits nach 10 Minuten erreicht wurden, während die abschließende Kristallisation erst nach etwa 24 Stunden abgeschlossen wurde. Im Gegensatz hierzu ist die maximale Schichtdicke einer unsymmetrischen und ungeordneten Monoschicht (**m-C17**) bereits nach 10 Minuten erreicht. Aufgrund der verzweigten Struktur von **m-C17** entsteht keine geordnete Monoschicht, es gibt also keine Kristallisationsphase.<sup>[103]</sup>

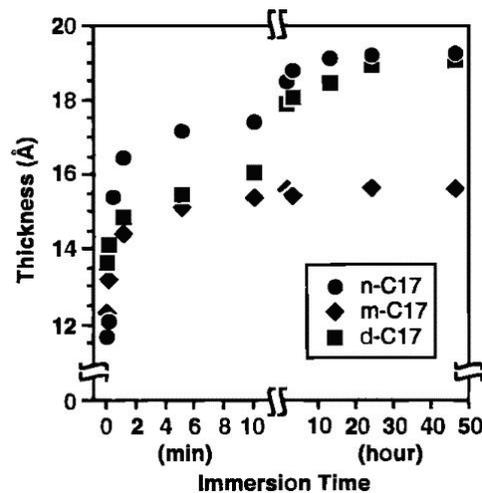


Abbildung 28: Vergleich der Kinetik der Monoschichtbildung von Heptadecanthiol (n-C17), 2,2-Dipentadecylpropan-1,3-dithiol (d-C17), 2-Pentadecylpropan-1,3-dithiol (m-C17). Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [103]. Copyright American Chemical Society 2000.

### 6.2.1 Selbstorganisierte Monoschichten auf Gold

Eine der am häufigsten verwendeten Kombinationen aus Substrat und oberflächenaktiver Substanz sind Alkylthiol-Monoschichten auf Goldoberflächen. Es existieren Beispiele für SAMs auf Goldoberflächen bestehend aus Thiocarbamaten, Thiophenen, Thiophenolen, Thioharnstoffen, Dithiolanen und Disulfiden.<sup>[98b, 104]</sup> Die Reaktion der Thiole mit der Goldoberfläche läuft nach Ulman über eine oxidative Addition der S-H-Bindung an die Goldoberfläche (respektive S-S-Bindung), gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von Wasserstoff.<sup>[98b, 105]</sup> Der Abstand zwischen den adsorbierten Schwefelatomen und die daraus folgende Verkippung des Rückgrates hängt direkt von der Struktur des darunter liegenden Goldes ab. Im Falle von Au(111) bildet sich die hexagonal dichteste Packung aus (Abbildung 29).<sup>[98b, 99]</sup> Es entsteht eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Struktur, bei der die Schwefelatome einen Abstand von 4.99 Å zueinander einnehmen. Die Alkylketten nehmen einen mittleren Abstand von 4.24 Å ein, was nur durch ein Verkappen der entsprechenden Ketten ermöglicht wird (ca.  $30^\circ$ ) und zu einer Maximierung der vdW-Wechselwirkungen und zur Minimierung der freien Energie führt.<sup>[99]</sup> Bei einer C-H-Bindungslänge von 1.9 Å verbleibt ein Zwischenraum von 1.12 Å zwischen den Alkylketten. Dies ist mit theoretischen Berechnungen des maximalen vdW-Radius von 1.2 Å in Einklang.<sup>[106]</sup> Der mittlere Abstand zwischen den Alkylketten ist von erheblicher Bedeutung für die Stabilität und Selbstorganisationseigenschaften der SAM. Ist der Abstand zu groß, kann keine Kristallisation eintreten, wie bereits in Abbildung 28 dargestellt.

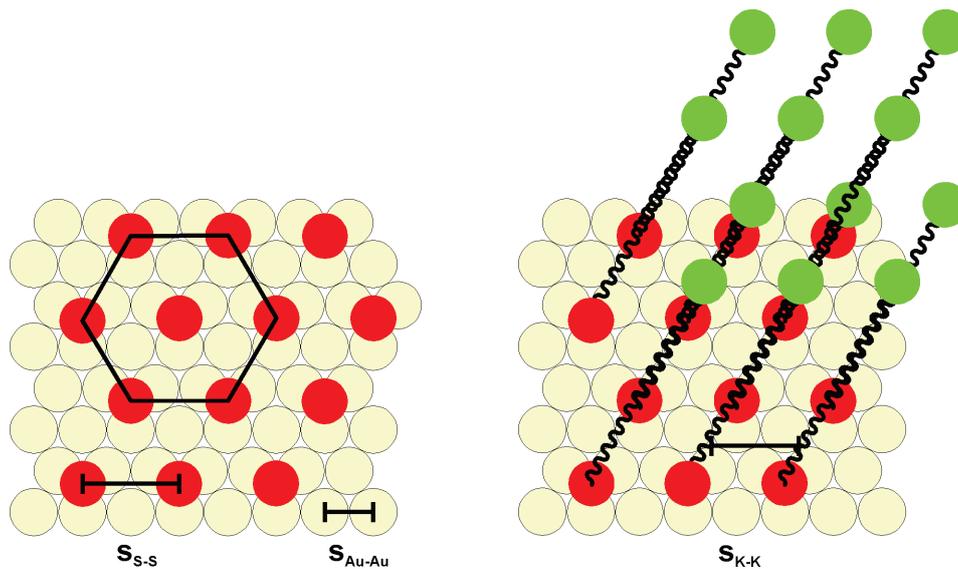


Abbildung 29: Links: Schematische Darstellung einer hexagonalen Packung von S-Atomen auf Au(111);  $s_{\text{Au-Au}} = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $s_{\text{S-S}} = 4.99 \text{ \AA}$  (Abstand angrenzender Schwefelatome); rechts: schematische Darstellung einer SAM aus Alkylthiolen mit kleiner Kopfgruppe auf einer Au(111)-Oberfläche;  $s_{\text{K-K}} = 4.24 \text{ \AA}$  (Abstand benachbarter Alkylketten).<sup>[95, 99]</sup>

Ungeordnete Monoschichten aus Alkylthiolen entstehen auch, wenn die terminale Gruppe sterisch zu anspruchsvoll ist. Ist der Durchmesser größer als der mittlere Abstand zwischen den Schwefelatomen oder ist die Abstoßung zwischen den Kopfgruppen zu groß, kann keine geordnete Schicht entstehen (Abbildung 30, links).

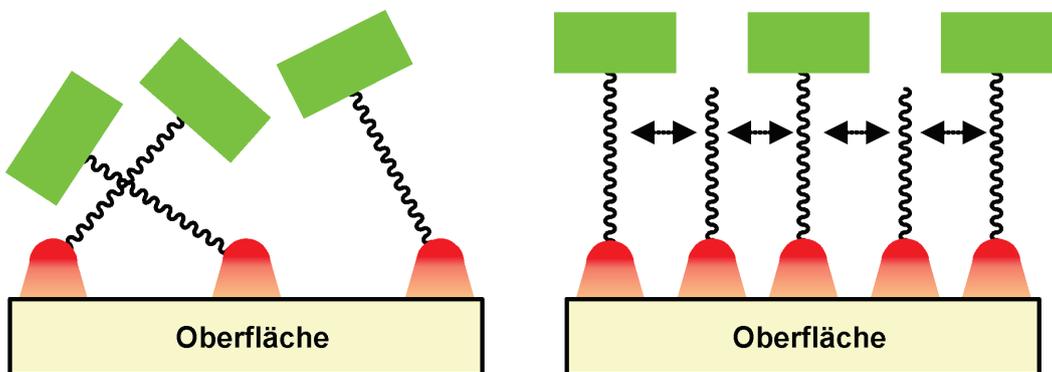


Abbildung 30: Links: Schematische Darstellung einer SAM aus Alkylthiolen mit sterisch anspruchsvoller Kopfgruppe und rechts: einer gemischten SAM auf einer Au(111)-Oberfläche.<sup>[95]</sup>

Um dieses Problem zu umgehen, werden sogenannte gemischte selbstorganisierte Monoschichten abgeschieden. Hierbei wird zu dem sterisch anspruchsvollen Alkylthiol ein Alkylthiol ohne oder mit komplementärer terminaler Gruppe abgeschieden, welche zwischen den funktionalisierten Ketten als Platzhalter (*spacer*) agieren kann (Abbildung 30, rechts). Dazu werden entweder beide Alkylthiole gleichzeitig coadsorbiert, oder es wird zunächst eine Monoschicht aus Alkylthiol A gebildet, welche anschließend in eine Lösung aus Alkylthiol B getaucht wird. A und B können sich hierbei in ihrer Kettenlänge oder auch terminalen Gruppe



unterscheiden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von unsymmetrisch substituierten Disulfiden. Auf diese Weise ist es theoretisch möglich, homogen durchmischte SAMs zu erzeugen. Es kann dabei jedoch zur Bildung einzelner Domänen kommen, in denen ausschließlich A bzw. B vorhanden ist. Darüber hinaus kommt es vor, dass A bevorzugt adsorbiert wird, was besonders bei Alkylthiolen mit unterschiedlicher Kettenlänge der Fall ist.<sup>[93b, 95]</sup> Bei aromatischen Thiolen hingegen kann es vorkommen, dass gemischte Schichten bevorzugt abgeschieden werden. Werden beispielsweise 4-(4-Mercaptophenyl)-2,2':6'2''-terpyridin (**MPTP**) und Thiophenol (**MB**) zusammen auf einer Goldoberfläche coadsorbiert, entsteht eine homogene, hochgeordnete Monoschicht.<sup>[107]</sup> Die Zusammensetzung der Oberfläche, also das Verhältnis von **MPTP/MB** ist über einen weiten Bereich nahezu konstant, obwohl die Verhältnisse der Abscheidungslösung kontinuierlich verändert wurden (Abbildung 31).<sup>[108]</sup> Dabei wurden die entsprechenden Verhältnisse mit Hilfe von Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (XPS) ermittelt.

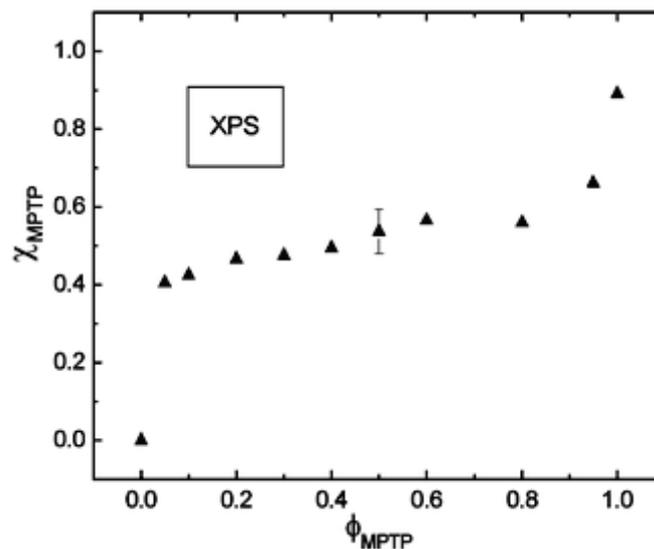


Abbildung 31: Molenbruch von 4-(4-Mercaptophenyl)-2,2':6'2''-terpyridin (**MPTP**) ( $\chi_{\text{MPTP}}$ ) auf der Oberfläche ermittelt mittels XPS als Funktion der Zusammensetzung der Beschichtungslösung ( $\phi_{\text{MPTP}} = [\text{MPTP}]/([\text{MPTP}]+[\text{MB}])$ ). Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz[108]. Copyright The Royal Society of Chemistry 2003.

### 6.2.2 Selbstorganisierte Monoschichten auf Silizium

Selbstorganisierte Monoschichten aus Alkylchloro-, Alkylamino- oder Alkylalkoxysilanen können nur auf hydroxylierten Oberflächen abgeschieden werden. Im Gegensatz zu Au-S-Bindungen, welche einen ionischen Charakter aufweisen, werden hierbei kovalente Polysiloxannetzwerke gebildet, wobei zwischen der oberflächenaktiven Kopfgruppe und zum Beispiel

der Siliziumoberfläche Si-O-Si-Bindungen ausgebildet werden.<sup>[98b, 109]</sup> Neben siliziumbasierten Oberflächen wie Glas, Glimmer, Quarz und Siliziumoxid ist es auch möglich Monoschichten auf Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid oder Indium-Zinn-Oxid (*indium-tin-oxide* – ITO) zu bilden.<sup>[98b, 110]</sup> Vor der eigentlichen Chemisorption kommt es zur Physisorption der hydrolysierten Silane durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Zur Hydrolyse ist eine geringe Menge an Wasser erforderlich, d.h., in vollständig wasserfreier Umgebung findet keine Bindung statt.<sup>[111]</sup> Es kommt zur Kondensationsreaktion zwischen benachbarten Molekülen und somit zur Oberflächenpolymerisation, bei der ein hochverknüpftes Polysiloxannetzwerk entsteht (Abbildung 32).

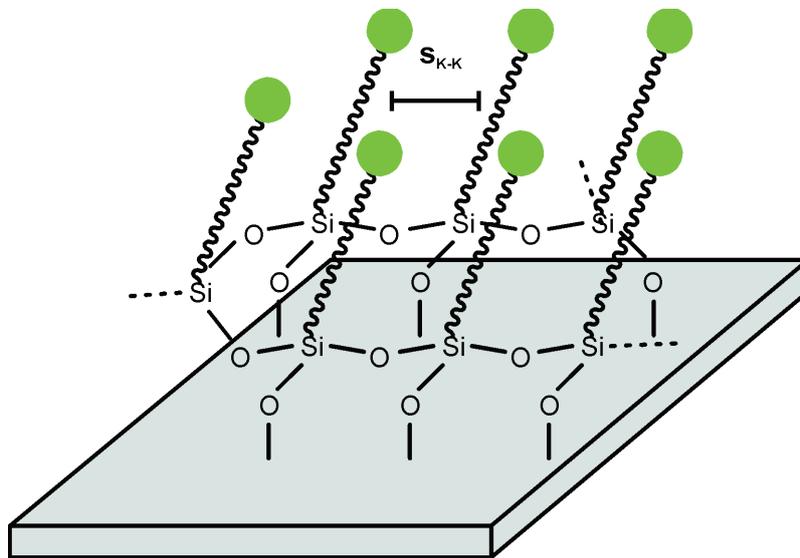


Abbildung 32: Schematische Darstellung einer siloxanverbrückten SAM. Abstand zwischen benachbarten Alkylketten ( $S_{K-K}$ ) beträgt ca.  $4.4 \text{ \AA}$  und der Verkippungswinkel zur Oberflächennormalen beträgt ca.  $20^\circ$ .<sup>[98b]</sup>

Während der Beschichtung kommt es in der Regel zunächst zur Bildung einzelner Inseln, die bereits eine hohe Ordnung aufweisen und mit steigendem Beschichtungsgrad und Beschichtungsdauer zusammenwachsen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also die Verknüpfung zur Oberfläche, während die Geschwindigkeit der Bildung von Monoschichten auf Gold durch die Dauer der Kristallisationsphase bestimmt wird. Es ist jedoch zu beachten, dass die Regelmäßigkeit der ersten Adsorbatschicht direkten Einfluss auf die Ordnung der Monoschicht hat.<sup>[98b, 112]</sup> Es handelt sich hierbei um einen thermodynamischen Effekt. Die Herstellung von SAMs auf hydroxilierten Oberflächen kann bereits bei der Bildung der ersten Adsorptionsschicht problematisch sein. Verwendet man ein Lösungsmittel, welches zu polar ist, werden die Silanole von einer Solvathülle umgeben und sind somit nicht in der Lage zu po-



lymerisieren. Umgekehrt ist es ebenso ungünstig, sehr wasserunmischbare Lösungsmittel zu verwenden.<sup>[111]</sup>

### 6.3 Funktionale Moleküle und Supramoleküle auf Oberflächen

Die Abscheidung von funktionalen molekularen Strukturen auf einem festen Substrat ist von großer Bedeutung für die Entwicklung von molekularen Maschinen, die tatsächlich Arbeit verrichten können. Daher ist es nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl von Arbeitsgruppen Untersuchungen auf diesem Gebiet anstellt. Besonders diejenigen, die bereits funktionierende Schalter, Shuttles oder Ähnliches in Lösung hergestellt haben, haben ihren Fokus auf das Gebiet der Oberflächenchemie und weichen Polymermaterie erweitert, um die zuvor gewonnen Erkenntnisse weiterentwickeln. Hervorzuheben sind hierbei die Arbeitsgruppen um David Leigh, J. Fraser Stoddart, Bartosz Gzybowski, Itamar Willner und Ben Feringa.<sup>[49, 113]</sup> Das Ziel ihrer Untersuchungen ist es, einen makroskopischen Effekt durch molekulare Bewegung zu erzielen. Die erste Abscheidung eines mechanisch verriegelten Supramoleküls wurde von Kaifer *et al.* durchgeführt.<sup>[114]</sup> Jean-Pierre Sauvage und Mitarbeiter immobilisierten die bereits unter Kapitel 3.5 vorgestellten schaltbaren Catenane auf Goldoberflächen durch Chemiesorption mittels Au-S-Bindungsbildung.<sup>[115]</sup> Es war hierbei jedoch nicht möglich, eine Schaltung auf der Oberfläche nachzuweisen. Erfolgreicher waren hingegen David Leigh und Francesco Zerbetto mit der Abscheidung eines [2]Rotaxans (Abbildung 33).<sup>[51]</sup> Grundsätzlich ähnelt das Rotaxan stark dem in Abbildung 15 dargestellten Rotaxan (vgl. Kapitel 3.5). Der verwendete Makrozyklus ist ein TLM, der jedoch mit Pyridindicarbonsäure anstelle von Isophthalsäure versehen wurde. Auf diese Weise können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer carbonsäure-terminierten SAM ausgebildet werden und die Immobilisierung auf einem festen Substrat wird möglich. Die ursprüngliche Schaltung mit Hilfe von Säure/Base-Stimuli ist jedoch nicht mehr möglich, daher wurde als alternativer Schaltstimulus UV-Licht eingesetzt, um die Fumaramid-Bindungsstation zu Malemid zu isomerisieren. Im Grundzustand ist der Makrozyklus auf der Fumaramid-Station lokalisiert. Durch die *cis/trans*-Isomerisierung wird deren Affinität erniedrigt und es kommt zur Translation. Dieser molekulare Prozess induziert einen makroskopischen Effekt, da der hydrophobe, perfluorierte Teil der Achse durch den Makrozyklus abgeschirmt wird. Sind diese [2]Rotaxane auf einer Oberfläche immobilisiert, ändert sich dementsprechend die Hydrophilie der Oberfläche durch Bestrahlung bestimmter Oberflächenregionen mit UV-Licht.

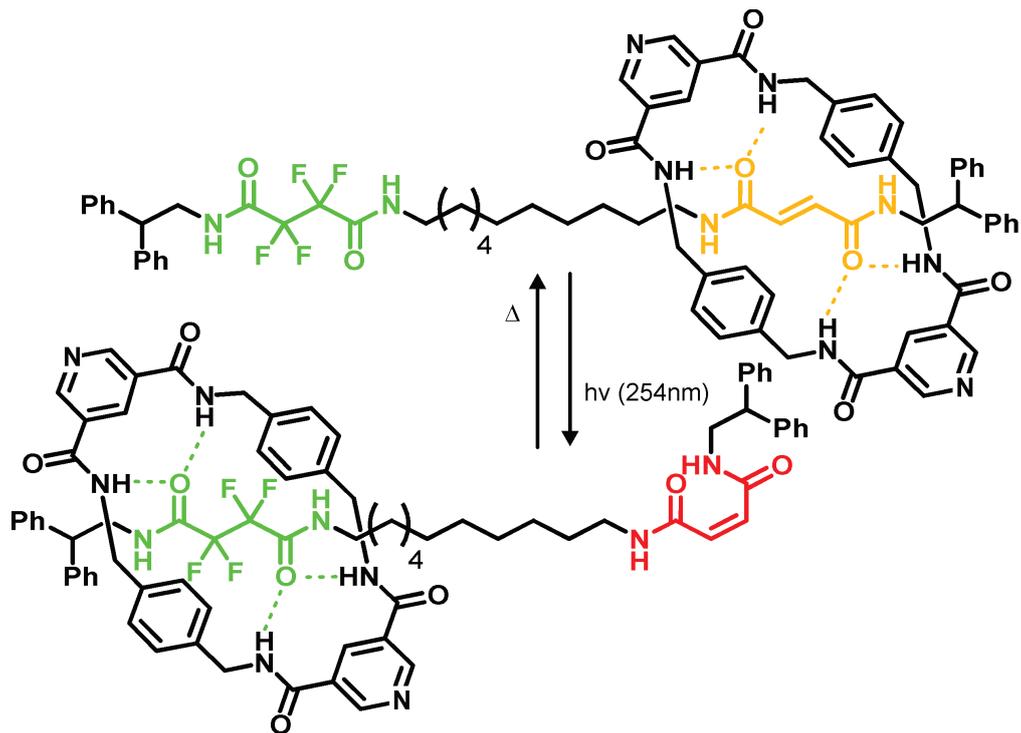


Abbildung 33: Struktur des von Leigh und Zerbetto *et al.* verwendeten [2]Rotaxans und Schaltung mittels UV-Licht.<sup>[116]</sup>

Dieser Effekt kann genutzt werden, um einen Tropfen Diiodomethan ausschließlich durch die Bestrahlung entlang einer Steigung zu bewegen (Abbildung 34).<sup>[116]</sup>

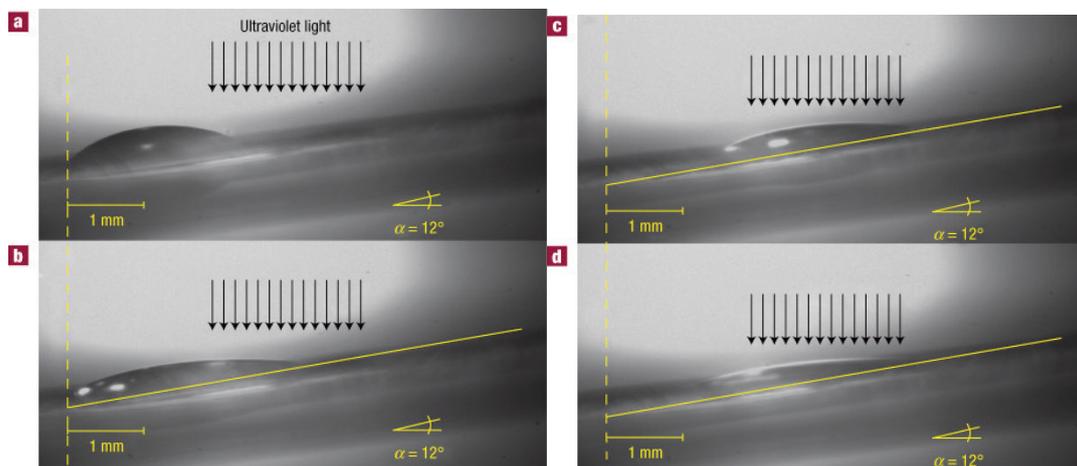


Abbildung 34: Laterale Photographie des licht-induzierten Transportes eines Tropfens Diiodomethan entlang einer 12° Steigung auf einer mit einem [2]Rotaxan beschichteten Glimmroberfläche. Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [115]. Copyright Macmillan Publishers Ltd 2005.

Auch Nanopartikel wurden bereits als festes Substrat für die Abscheidung von mechanisch verriegelten Supramolekülen verwendet.<sup>[117]</sup> Im Gegensatz zu Strukturen, die auf einer lokalisierten, festen Oberfläche gebunden sind, besteht hierbei die Möglichkeit, Schaltprozesse in Lösung zu untersuchen. Es ist beispielsweise möglich, NMR-Spektroskopie für diesen Zweck

zu verwenden, wobei eine starke Verbreiterung der Signale zu beobachten ist. Dies liegt an den unterschiedlichen lokalen chemischen Umgebungen auf der Partikeloberfläche. So gelang es Valentin Kunz nachzuweisen, dass schaltbare Rotaxane, die aus einem TLM und einer Triazol/Diketopiperazin/Triazol-Achse bestehen, in Lösung eine *shuttling*-Bewegung zeigen, während es auf Goldnanopartikeln zu einer definierten Schaltung kommen kann.<sup>[118]</sup> Der Grund für dieses Verhalten liegt vermutlich in der Fixierung der Rotaxane in einer selbstorganisierten Schicht; die Flexibilität wird eingeschränkt und ein *shuttling* ist nicht mehr möglich. NMR-Spektroskopie wurde auch von Feringa und Mitarbeitern an der Universität Groningen durchgeführt. Wie bereits in Lösung demonstriert, haben sie einen molekularen Motor entwickelt, der eine unidirektionale Bewegung durchführt.<sup>[54a]</sup>

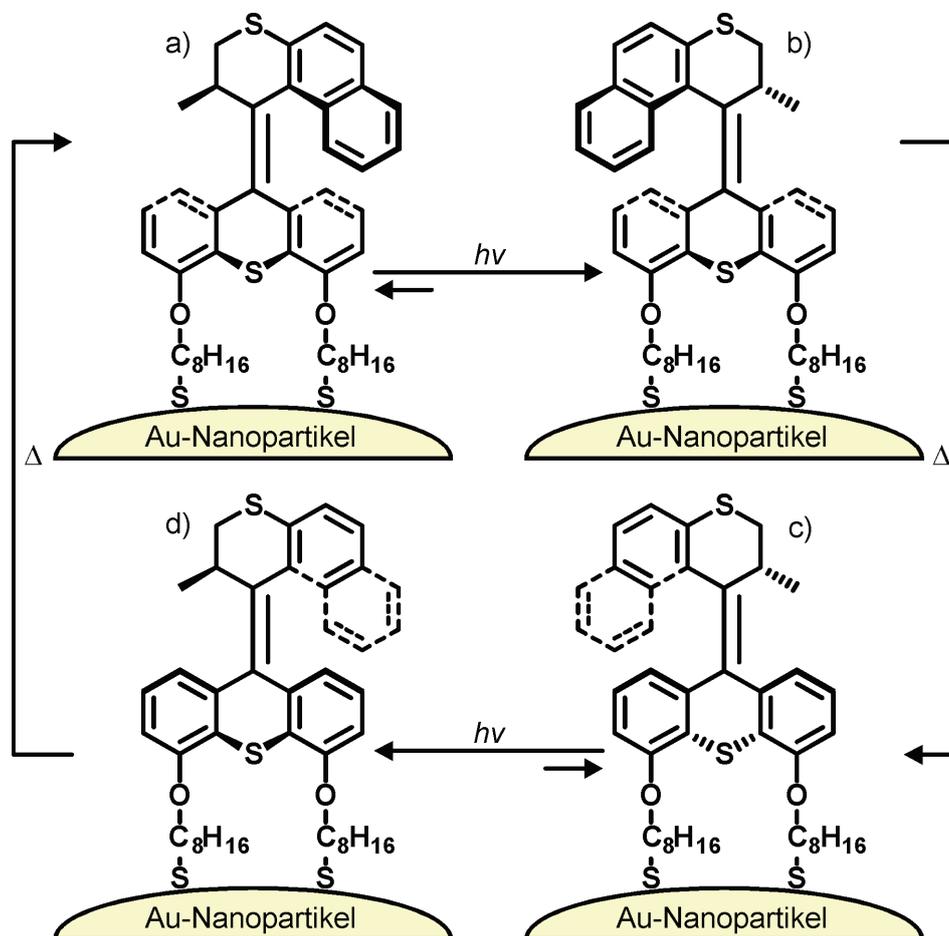


Abbildung 35: Beispiel eines unidirektionalen molekularen Motors nach Feringa *et al.* Die rotierende Einheit ist hierbei durch eine Doppelbindung mit einem Stator verknüpft. Methylsubstituent ist in a) und c) in pseudo-axialer-Position, und in b) und d) in pseudo-äquatorialer Position.<sup>[119]</sup>

Es handelt sich um ein helikal chirales Alken, bei dem eine photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung abläuft. Es kommt zu einer Rotation in eine Richtung um  $360^\circ$ . Der molekulare Rotor besteht hierbei aus zwei identischen Teilen, verbunden durch eine C=C Bindung. Die



Rotation erfolgt basierend auf zwei unterschiedlichen Prozessen. Zum einen die reversible *trans/cis*-Isomerisierung um die Doppelbindung, hervorgerufen durch Bestrahlung mit Licht und zum anderen der irreversiblen thermischen Inversion der Helix. Die Isomerisierung ruft eine Drehung um  $180^\circ$  hervor, während durch die Inversion der Helix die Naphthyle-Einheit des Rotors über die Phenyl-Einheit des Stators rutscht.<sup>[120]</sup> Dieser Vorgang ist energetisch bevorzugt und irreversibel, weshalb die Rückreaktion der Isomerisierung nicht mehr erfolgt. Die Richtung in der die Drehung abläuft wird durch die Konfiguration des stereogenen Zentrums bestimmt. Das die Inversion der Helix energetisch bevorzugt ist liegt in erster Linie an der Ausrichtung des Methylsubstituenten, dessen lokales energetisches Minimum eine pseudo-axiale Ausrichtung ist. Bei dieser molekularen Maschine ist die thermische Inversion deutlich langsamer als die Photoisomerisation und ist geschwindigkeitsbestimmend für die gesamte Rotation.<sup>[121]</sup> Dieser molekulare Motor wurde erfolgreich auf Goldnanopartikeln immobilisiert (Abbildung 35).

### 6.4 Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisation von Multischichten

Zur Abscheidung von Multilagenn mit definierter Struktur auf Oberflächen hat sich die Schicht-auf-Schicht-Abscheidung (*layer-by-layer* – LbL) als besonders zweckmäßig herausgestellt. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Iler bereits 1966 durchgeführt, wobei ein Protokoll zur Durchführung erst deutlich später von Decher *et al.* erstellt wurde.<sup>[122]</sup> Heutzutage ist die LbL-Methode von besonderer Bedeutung, was auf die einfache Durchführung bei gleichzeitig präzise einstellbarer vertikaler Schichtdicke und Zusammensetzung zurückzuführen ist. Das Grundprinzip der LbL-Abscheidung basiert auf der alternierenden Abscheidung von zueinander komplementären Schichten, die jeweils lediglich in einer Monolage abgeschieden werden können. Taucht man beispielsweise eine mit einer SAM bedeckte Oberfläche abwechselnd in eine Lösung aus der kationischen Substanz I und der anionischen Substanz II, wird sich eine alternierende Multischicht aus beiden Substanzen auf der Oberfläche bilden. Zunächst scheidet sich eine kationische Schicht I auf dem Substrat ab, die die Substanz I aufgrund der gleichen Ladung abstoßen wird, aber eine hohe Affinität zu Substanz II aufweist. Wird die Oberfläche nun in Lösung II getaucht, scheidet sich eine einzelne Lage II ab, dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden (Abbildung 36). Das Grundprinzip kann auf viele verschiedene Varianten angewendet werden, die sich hauptsächlich durch die Art der intermolekularen Wechselwirkung unterscheiden, die die Schichten zusammenhält.

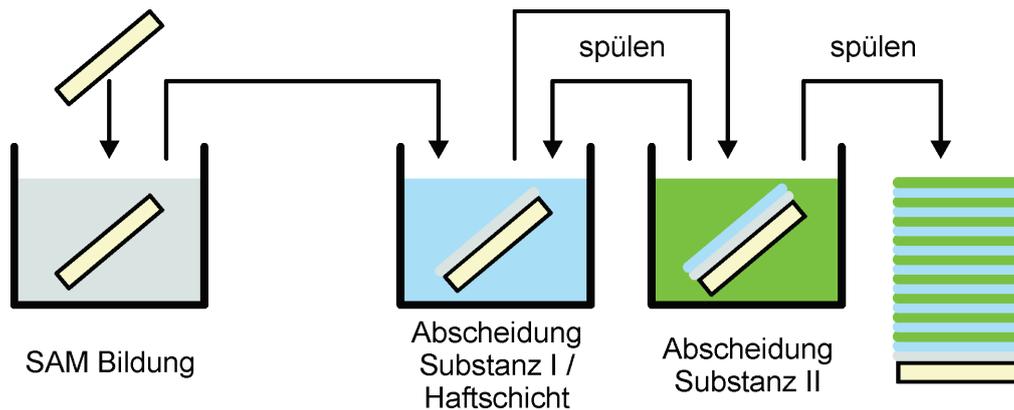


Abbildung 36: Schematische Darstellung einer Multilagenbildung mittels Schicht-auf-Schicht-Abscheidung.

Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, kovalente Verknüpfungen. Eine weitere Variante des LbL-Ansatzes ist der Einsatz von Haft-Zwischenschichten zur Abscheidung von lediglich einer Verbindung. Es werden in erster Linie um Übergangsmetallionen (Substanz I) eingesetzt um weitere Substanzen miteinander zu verbinden. Als Schichten werden häufig Carboxylate verwendet. Auch Pyridine und Terpyridine werden eingesetzt. Im Folgenden werden ausgewählte Varianten des LbL-Verfahrens genauer dargelegt.

#### 6.4.1 Elektrostatisch verbundene Multischichten

Unter elektrostatisch verbrückten Multischichten versteht man die Kombination aus positiv und negativ geladenen Molekülen oder Polymeren, die alternierend abgeschieden werden. Es kann sich hierbei um Polyelektrolyte handeln. In diesem Bereich sind besonders die Arbeiten von Gero Decher und Mitarbeitern zu nennen, die seit den 1990er Jahren einen großen Beitrag zur Entwicklung und dem Verständnis solcher Systeme geleistet haben.<sup>[123]</sup> Ein Beispiel für ein System dieser Art ist die alternierende Abscheidung von Natriumpolystyrolsulfonat und Polyallylaminhydrochlorid zur Bildung von polyelektrolytischen Multischichten (Abbildung 37).<sup>[123a]</sup> Das kationische Substrat wird zunächst in eine Lösung des Polyanions getaucht, gewaschen und anschließend in eine Lösung des Polykations getaucht und erneut gewaschen.<sup>[124]</sup> Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den gegensätzlich geladenen Polymeren sind für den Aufbau der Multischicht verantwortlich. Die Charakterisierung mit Hilfe von Röntgenreflektometrie zeigte eine definierte Struktur der gebildeten Schichten und darüber hinaus ein lineares Wachstum der Schichtdicke entsprechend der Zahl an Schichten.<sup>[125]</sup> Es wird jedoch auch von Multischichten berichtet, deren Schichtdickenwachstum zunächst exponentiell abläuft und später in einen linearen Trend übergeht.<sup>[126]</sup>

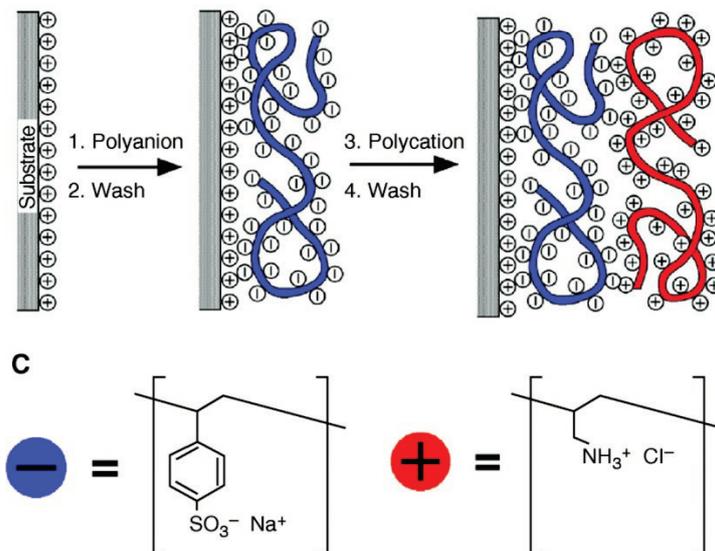


Abbildung 37: Vereinfachte Darstellung der Absorption von Natriumpolystyrolsulfonat und Polyallylaminhydrochlorid zur Bildung von polyelektrolytischen Multischichten. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [123a]. Copyright AAAS 1997.

Die Bedingungen, unter denen die Abscheidung durchgeführt wird, haben einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der resultierenden Filme, was mit Hilfe von *in situ* durchgeführter Analytik mit Quarzkristallwaagen gezeigt werden konnte.<sup>[127]</sup> Faktoren, die hierbei besonders zu beachten sind, sind der pH Wert, die Wahl der Gegenionen und die Temperatur.<sup>[122c, 128]</sup>

#### 6.4.2 Kovalent verbundene Multischichten

Eine weitere Variante zur Erzeugung von Multischichten auf Oberflächen basiert auf der kovalenten Verknüpfung zwischen organischen Molekülen. Aus der großen Bindungsstärke zwischen den einzelnen Schichten resultieren sehr stabile Filme, die auch gegenüber polaren und salzhaltigen Lösungsmitteln beständig sind, was beispielsweise für polyelektrolytisch verbrückte Multischichten nicht gilt.<sup>[129]</sup> Da zur Bildung von chemischen Bindungen in der Regel mehr Energie benötigt wird, als für nicht-kovalente Bindungen, muss meist mit erhöhten Temperaturen gearbeitet werden. Es existieren Beispiele für die Bildung von mit Harnstoffen, Disulfiden oder Estern verknüpften Multischichten.<sup>[130]</sup> Auch die Kombination aus Aminen und Säurechloriden liefert stabile Multischichten.<sup>[131]</sup> Caruso und Mitarbeiter verwendeten die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Zyклоaddition („Klick-Reaktion“) von Alkinen und Aziden, um kovalent verknüpfte Multischichten herzustellen (Abbildung 38).<sup>[129b]</sup> Die oberflächengebundene Bildung von Triazolen verlief hierbei sehr definiert, was sich in einem linearen Anstieg der Absorptionsbande bei 240 nm beobachten lässt. Es wurde keinerlei Dege-

neration oder Selbstbeschleunigung beobachtet. „Klick-Chemie“ ist mittlerweile eines der beliebtesten Verfahren bezüglich kovalent verbrückter Multischichten.<sup>[132]</sup>

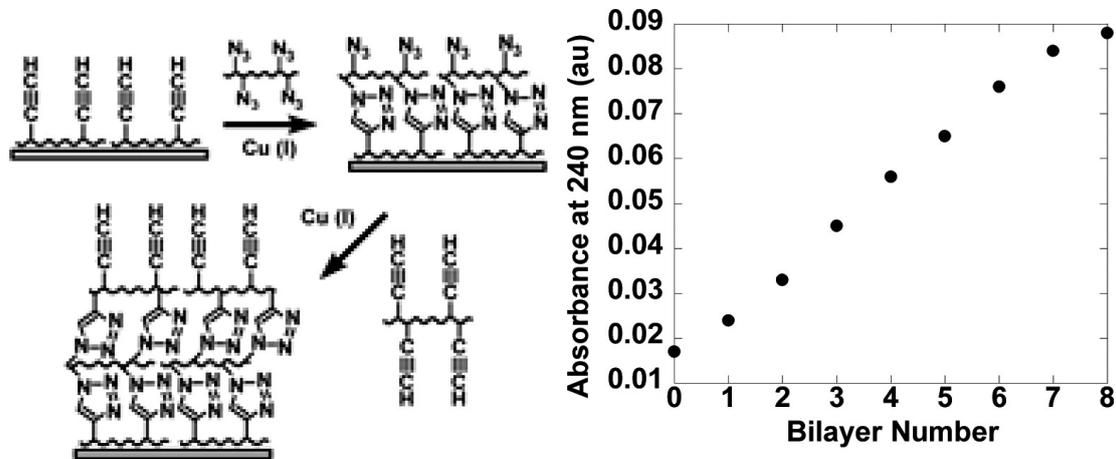


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Multischichtbildung mit Poly(acrylsäure)azid und Poly(acrylsäure)alkin mittels Klick-Chemie (links) und (rechts) graphische Auftragung der Intensität der Absorptionsbande bei 240 nm gegen die Anzahl an abgeschiedenen Doppelschichten, ermittelt mit Hilfe von Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [129b]. Copyright American Chemical Society 2006.

Eine weitere Variante ist ein Verknüpfung zu einem späteren Zeitpunkt. Hierbei werden zunächst nicht-kovalent verknüpfte Multischichten abgeschieden und anschließend durch Erhitzen oder Bestrahlen mit UV-Licht kovalent verbunden.<sup>[132-133]</sup>

### 6.4.3 Wasserstoffverbrückte Multischichten

Wasserstoffbrückenbindungen wurden erstmals 1997 zeitgleich von Rubner *et al.* und Zhang *et al.* zum Aufbau von Multischichten verwendet.<sup>[134]</sup> Der Grundgedanke liegt in der alternierenden Abscheidung von zwei unterschiedlichen Molekülen oder Polymeren, die als Wasserstoffbrückenbindungakzeptor oder -donor fungieren können. Im Gegensatz zu polyelektrolytischen Multischichten können die H-verbrückten Multischichten aus organischen Lösungsmitteln abgeschieden werden und trotzdem die Reversibilität der Bindung erhalten. Granick und Mitarbeiter berichteten beispielsweise von Multischichten, die auf H-Brücken basieren und bei niedrigem pH-Wert abgeschieden wurden. Die Erhöhung des pH-Werts führte zum Ablösen des Filmes.<sup>[135]</sup> Ein Beispiel in Anlehnung an eine theoretische Studie von Marks *et al.* ist in Abbildung 39 dargestellt.<sup>[136]</sup>

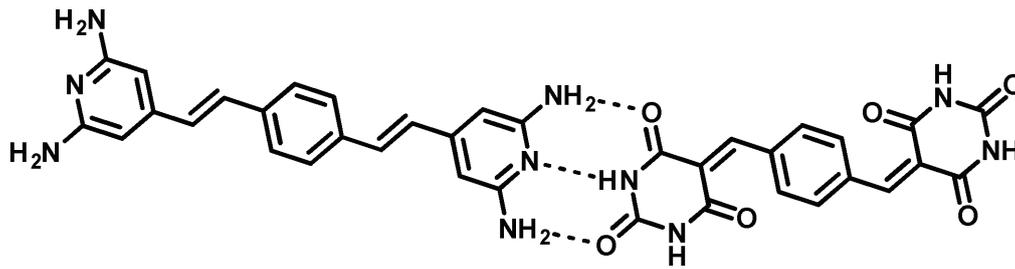


Abbildung 39: Mögliches H-verbrücktes Molekülpaar zum Aufbau von Multischichten.<sup>[137]</sup>

Die Kombination aus einem Dihydropyrimidintrion und einem Diaminopyridin führte zu einer verzahnten Wasserstoffbrückenkombination, die ein stabiles Wachstum und eine stabile Multischicht ermöglichen sollte. Die Abscheidung eines Moleküls, das sowohl Dihydropyrimidintrion als auch Diaminopyridin vereinigt, wurde erfolgreich von Marks *et al.* durchgeführt, jedoch lediglich aus der Gasphase.<sup>[137]</sup> Zhang und Mitarbeiter zeigten, dass es möglich ist, Multischichten aus Polyvinylpyridin und säureterminierten Dendrimeren auf Quarzoberflächen mit Hilfe von H-Brücken abzuscheiden (Abbildung 40).<sup>[138]</sup>

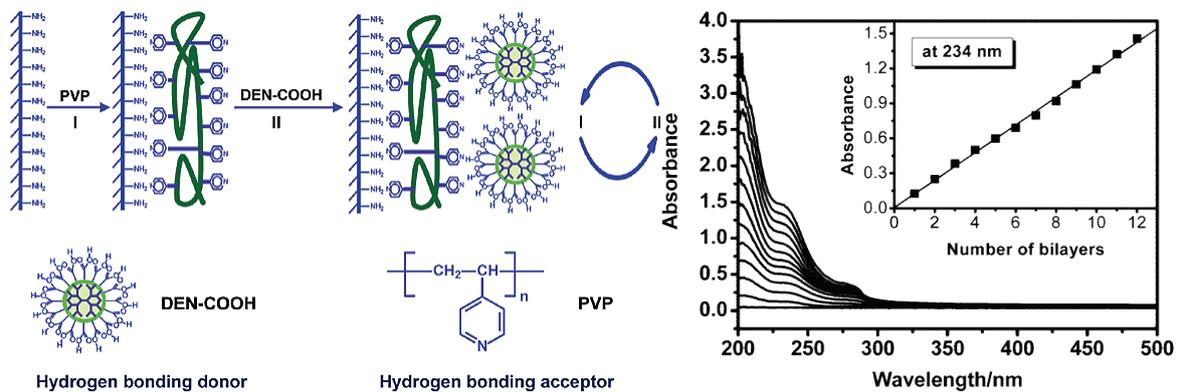


Abbildung 40: Links: Schematische Darstellung der LbL-Abscheidung von Polyvinylpyridin und säureterminierten Dendrimeren auf einer Quarzoberfläche. Rechts: korrespondierende Transmissions-UV/Vis-Spektren von 12 Doppelschichten. Im Inlay ist die Intensität der Absorptionsbande bei 234 nm gegen die Anzahl an Doppelschichten aufgetragen. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz[138]. Copyright American Chemical Society 2006.

In diesem Fall handelt es sich bei dem freien Elektronenpaar am Pyridin um den H-Brücken-Akzeptor und bei der Säurefunktion der Dendrimeren um den Donor. Die Analytik der Multischichten erfolgte auch in diesem Fall durch Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie. Der lineare Anstieg der Extinktion bei 234 nm mit jeder abgeschiedenen Doppelschicht zeigt die Reproduzierbarkeit und Qualität der Multischicht.<sup>[138]</sup>

#### 6.4.4 Koordinativ verbundene Multischichten

Die koordinative Bindung ist ein weiterer Bindungstyp, der zum Aufbau von Multischichten verwendet werden kann. Ein Vorteil der Koordinationschemie liegt in der Vielzahl möglicher

Kombinationen von strukturellen Einheiten, die verwendet werden können. Die Koordinationssphäre des verwendeten Metallions limitiert in der Regel die Verknüpfungsart. Darüber hinaus sind die meisten Bindungen dieser Art unter definierten Bedingungen reversibel, wodurch sowohl Selbstassemblierungsprozesse als auch Fehlerkorrekturen möglich sind. Die Kombination aus hoher Bindungsstärke bei erhaltener Reversibilität zeichnet solche Multischichten aus. Bei den abgeschiedenen Molekülen kann es sich sowohl um einzelne Moleküle als auch um Polymere handeln, vorausgesetzt die benötigten Bindungsstellen sind vorhanden. Als Produkt entstehen oberflächengebundene Koordinationsoligomere und -polymere.<sup>[139]</sup> Beliebte Liganden in diesem Zusammenhang sind unter anderem Bishydroxamate, Phosphonate, Pincer-Liganden und in besonderem Maße auch Pyridine und Terpyridine. Als Metallionen werden häufig Metalle mit einer quadratisch-planaren (z.B. Pd(II), Pt(II), Cu(II)) oder oktaedrischen Koordinationssphären (z.B. Fe(II), Zn(II), Co(II), Ir(II), Ni(II)) verwendet.<sup>[108, 139-140]</sup> Ein Beispiel hierfür wurde von Israel Rubinstein und Mitarbeitern entwickelt (Abbildung 41).<sup>[141]</sup>

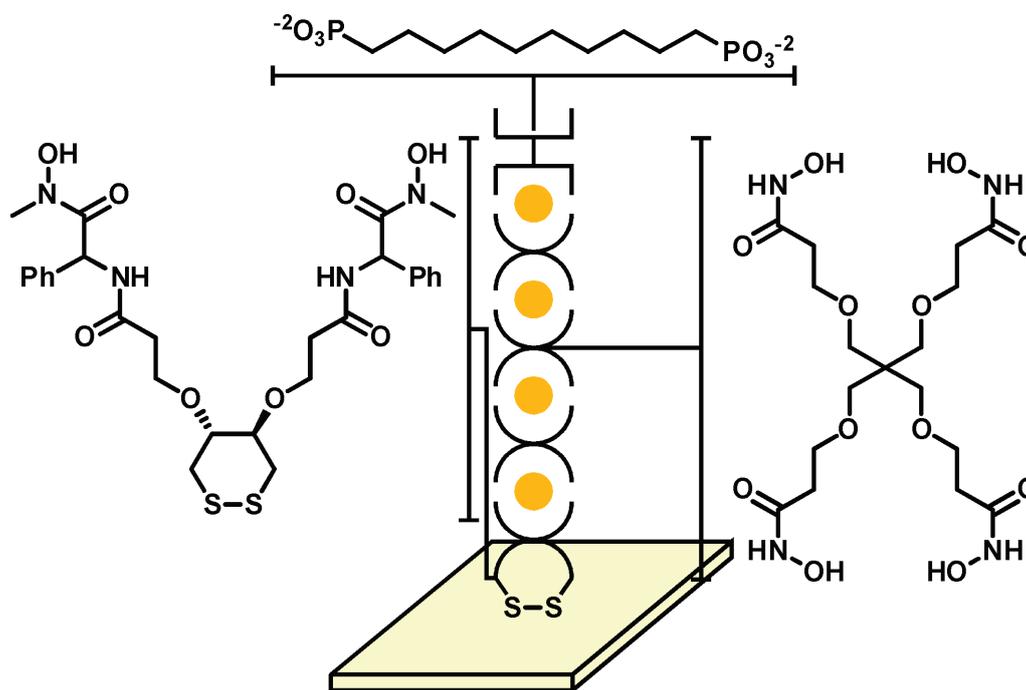


Abbildung 41: Schematische Darstellung des von Rubinstein et al. hergestellten Multilagensystems auf einer Hydroxamat-terminierten Liponsäure-Monoschicht auf einem Goldsubstrat. Es wurden alternierend Bishydroxamate und Zirkonium, bzw. Cer-Ionen abgeschieden.<sup>[141]</sup>

Sie stellten zunächst eine Monoschicht aus einer Hydroxamat-terminierten Liponsäure her und komplexierten diese mit Zirkonium- und Cer-Ionen. Anschließend wurden alternierend Bishydroxamate und Metallionen abgeschieden und auf diese Weise Multischichten erzeugt. Die Wahl des Gegenions hatte dabei großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Mul-

tischicht. Acetate als Gegenionen führten zu einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Ligand und Metall, wohingegen Chlorid zu einer keramischen Komposit-Mittelschicht führte. Die unterschiedliche Struktur spiegelte sich deutlich in den ermittelten Werten bezüglich Schichtdicke, Rauigkeit und elektrischer Leitfähigkeit wider.<sup>[141]</sup> Das Konzept der Selbstanordnung ist in diesem Fall, wie auch im folgenden Beispiel, entscheidend (a) für die Bildung der Monoschicht, (b) zur Bildung der koordinativen Bindung zwischen Metall und Ligand und (c) für die Anordnung der Liganden im Verhältnis zueinander und im Verhältnis zur Oberfläche. Hierbei sind starre Gerüste von Vorteil. Die Arbeitsgruppe von Milko van der Boom verwendet seit einiger Zeit Bipyridine zum Aufbau von koordinativ verbrückten Multischichten (Abbildung 42).<sup>[142]</sup>

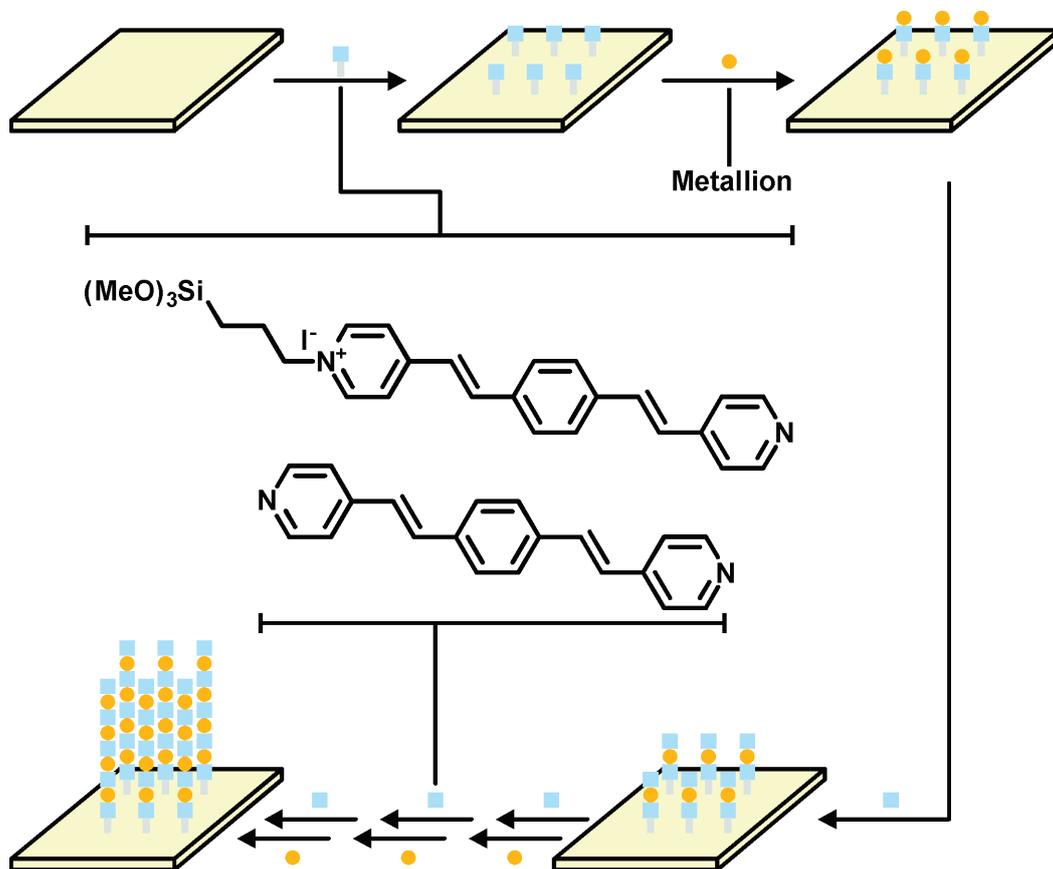


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Multilagenbildung auf einer pyridin-terminierten Monoschicht auf einem Siliziumsubstrat. Es wurden alternierend zweifach mit Pyridinen terminierte Liganden und Bisbenzonnitril-Palladium(II)dichlorid abgeschieden.<sup>[142]</sup>

Als Metallion wurden dabei bevorzugt Palladiumdichloride verwendet, die mit *trans*-ständigen schwachen Benzonnitril-Liganden lineare Komplexe mit Pyridinen ausbilden. Die alternierende Abscheidung der Haftionen und Liganden führte zu einem linearen Schichtwachstum, welches mittels Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie



und Röntgenreflektometrie untersucht worden ist.<sup>[142]</sup> Diesen ersten Ansatz entwickelten van der Boom und Mitarbeiter stetig weiter. Als Liganden wurden zunächst dreizählige Pyridine verwendet, was zu einem exponentiellen Anstieg der Schichtdicke führte. Dieser Effekt wird als Selbstpropagation (*self-propagation* – SP) bezeichnet und die resultierenden Multischichten als *self-propagating molecular assemblies* (SPMAs). Als Begründung wird angenommen, dass Metallionen während der Abscheidung der Haftschrift in tiefere Schichten eindringen und dort gespeichert werden. Wird nun die Oberfläche in eine Lösung des Liganden getaucht, diffundieren die Ionen aufgrund des Konzentrationsgradienten aus der Schicht. Auf diese Weise werden innerhalb eines Beschichtungszyklus mehrere Schichten gebildet.<sup>[143]</sup> Kürzlich wurden die simplen trivalenten Pyridin-Liganden mit einem Ruthenium- oder Osmium-Zentrum ausgestattet. Somit konnten elektrochemische *input-output* Untersuchungen erfolgreich durchgeführt werden.<sup>[144]</sup> Anhand dieses Beispiels lässt sich das Potential von sequentiell abgeschiedenen metallo-supramolekulare Multischichten mit definierter Struktur gut nachvollziehen. Interessante Untersuchungen bezüglich der Multischichtbildung mit Terpyridin-Liganden und Eisen- bzw. Cobalt-Haftschriften und deren Funktion als molekulare Drähte wurde von Licardello und Mitarbeitern erfolgreich durchgeführt.<sup>[145]</sup>

Ein verhältnismäßig junges Forschungsgebiet beschäftigt sich mit der Herstellung von metallo-supramolekulare Gerüsten (*metal-organic framework* - MOF). Der Ausdruck MOF wurde erstmals in den 1990er von Yaghi und Mitarbeitern geprägt.<sup>[146]</sup> Als MOF bezeichnet man ein poröses Netzwerk, dessen einzelne Bausteine lediglich einige Nanometer groß sind.<sup>[63, 147]</sup>

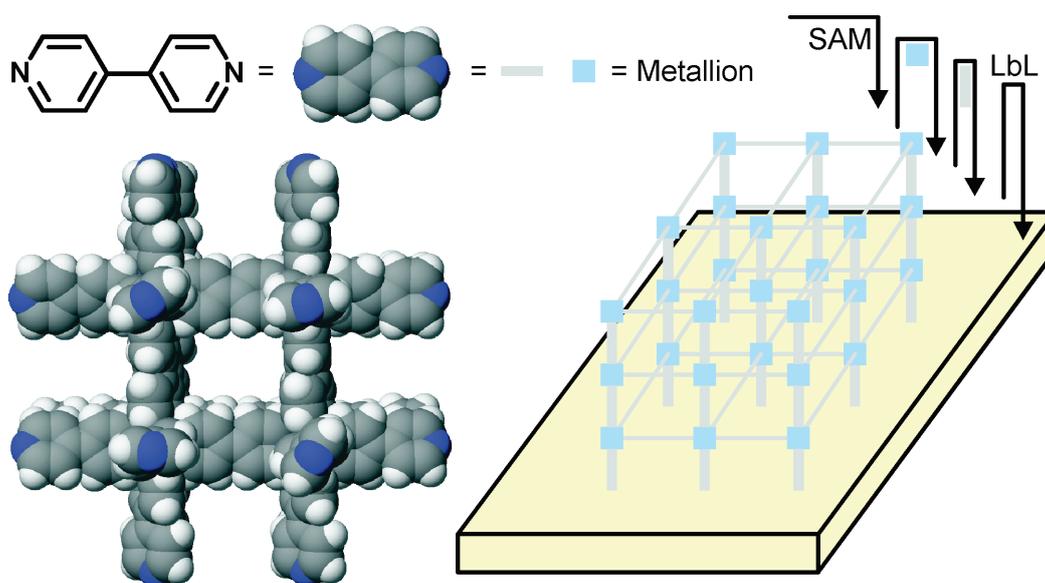


Abbildung 43: Links: Molecular Modeling (Cache MM2) (links) eines 4,4'-Bipyridin-Eisen(II) metallorganischen Gerüsts. Rechts: Schematische Darstellung eines oberflächengebundenen metallorganischen Gerüsts.



Es handelt sich immer um mit Metallionen koordinativ verbrückte, hochvernetzte supramolekulare Polymere mit definierter Struktur. Ein klassisches Beispiel sind 4,4'-Bipyridine, die mit oktaedrisch koordinierenden Metallionen wie Fe(II) miteinander verknüpft sind (Abbildung 43). Im Gegensatz zu herkömmlichen Polymeren weisen MOFs eine hochgeordnete, kristalline Struktur auf. Entsprechend der räumlichen Ausdehnung der verwendeten Liganden weisen diese Strukturen Poren auf, die in der Lage sind Gase, zu speichern, was MOFs beispielsweise für die Speicherung von CO<sub>2</sub> interessant macht.<sup>[148]</sup> Seit kurzem richtet sich der Fokus der Forschung auf die Übertragung von MOFs auf Oberflächen. Diese von Christof Wöll als Oberflächen-MOF (*surface*-MOF – SURMOF) bezeichnete Materialien weisen eine herausragende Ordnung und Kristallinität auf.<sup>[149]</sup>

### 6.4.5 Nanopartikel-(Komposit-)Multischichten

Neben der Abscheidung von organischen Multischichten sind auch Schichten aus Nanopartikeln Schichtsysteme von besonderem Interesse für die Erforschung neuer Materialien, weshalb mittlerweile eine Vielzahl von Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet forscht.<sup>[150]</sup> Denkbar in diesem Zusammenhang sind Anwendungsgebiete wie elektrische und optische Sensorik und Katalyse.<sup>[151]</sup> Auch für Biosensoren könnten diese in Betracht gezogen werden.<sup>[152]</sup> Es ist darüber hinaus möglich, elektrische Baueinheiten herzustellen, ohne die heute üblichen elektrochemischen Verfahren anwenden zu müssen.<sup>[153]</sup> Willner und Mitarbeitern gelang es in diesem Zusammenhang citratstabilisierte Goldnanopartikel und Bipyridiniumcyclophane in Multischichten auf Indium-Zinn-Oxid (*indium-tin-oxide* – ITO) Elektroden abzuscheiden.<sup>[154]</sup> Die Komponenten wurden hierbei durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln (negative geladene Partikeloberfläche) und Cyclophanen (positiv geladen) miteinander verbunden. Diese Multischicht kann eingesetzt werden, um  $\pi$ -Elektronen von Donormolekülen wie elektronenreichen Aromaten zu detektieren. Diese binden durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in die Kavität der Cyclophane. Da die Größe der Kavität limitiert ist, ist die Absorption spezifisch für aromatische Verbindungen spezieller Größe. Die Detektion der Absorption erfolgt über eine Veränderung der Leitfähigkeit des Substrates. Es konnte beobachtet werden, dass mit steigender Multischichtdicke die Sensibilität des Sensors zunimmt.<sup>[154]</sup> Des Weiteren können auch Komplexverbindungen als Verknüpfung zwischen Nanopartikelschichten eingesetzt werden (vgl. Kapitel 6.4.4). Als problematisch hat sich in diesem Zusammenhang die tatsächliche Abscheidung von Monoschichten mit jedem Beschichtungsschritt erwiesen. Selbstpropagationseffekte treten auch hier auf. Beispielsweise stellten Murray *et al.* und Dayer *et al.* fest, dass bei der Verwendung von Cu(II) als Haftschicht mehr

als nur eine Monoschicht abgeschieden wird.<sup>[155]</sup> Dies trat sowohl bei pyridin- als auch carboxylterminierten Nanopartikeln auf, allerdings sind die Untersuchungen zu diesem Thema nicht so detailliert wie die entsprechenden Studien von van der Boom und Mitarbeitern.<sup>[73]</sup> Die definierte Abscheidung von jeweils einer Nanopartikelschicht gelang Rubinstein und Mitarbeitern durch die Verwendung von bishydroxamatfunktionalisierten Goldnanopartikeln, die mit Zirkoniumionen als Haftschiicht per LbL-Abscheidung auf einer Goldoberfläche aufgebracht wurden (Abbildung 44).

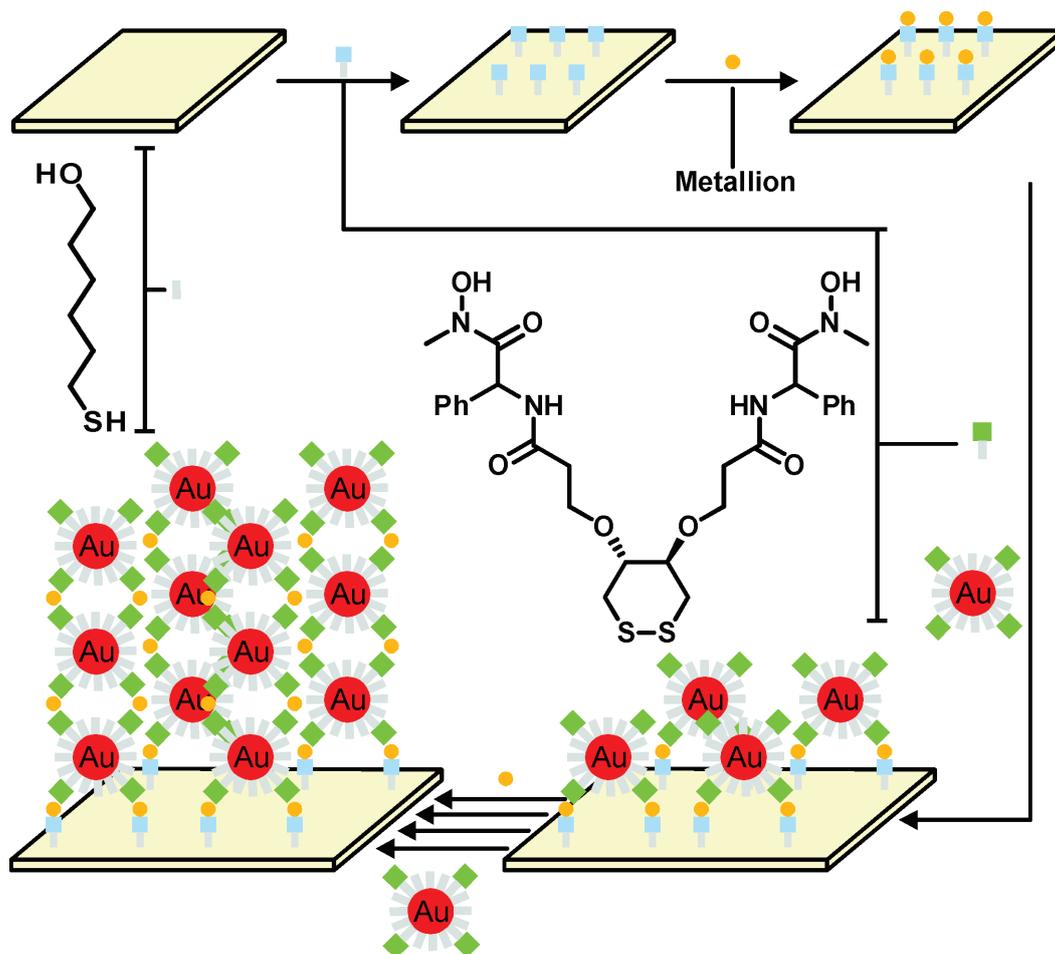
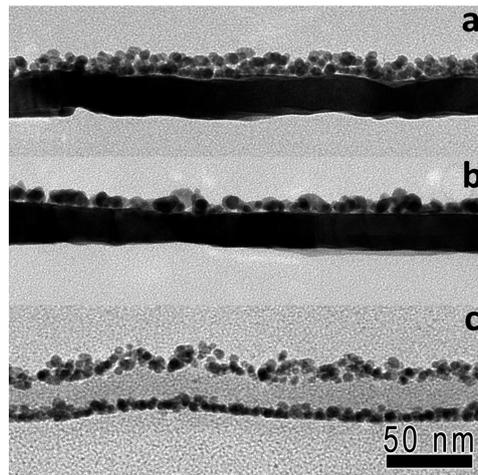


Abbildung 44: Schematische Darstellung einer Multischicht bestehend aus Goldnanopartikeln und Zirkoniumionen auf einem Goldsubstrat. Hergestellt von Rubinstein *et al.*<sup>[73]</sup>

Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie wurde zum Nachweis des regelmäßigen Schichtaufbaus angewendet und die Schichtdicke und Homogenität mit AFM analysiert. Darüber hinaus wurden mit Hilfe eines Ultramikrotoms sehr dünne Querschnitte der Multischichten gewonnen und mit Hilfe von TEM untersucht.<sup>[73]</sup> Als Erweiterung dieser Ergebnisse wurden kürzlich Komposit-Multischichten aufgebaut. Hierbei wurden die Nanopartikelschichten mit Multischichten aus organischen Molekülen kombiniert. Zu diesem Zweck wurden die unter Kapi-

tel 6.4.4 erläuterten Bishydroxamat- und Alkylphosphit-Schicht zwischen den Nanopartikeln abgeschieden. Abbildung 45 zeigt Querschnitts-TEM-Aufnahmen der Multischichten von Rubinstein *et al.*<sup>[156]</sup> Die Nanopartikel sind deutlich zu sehen und auch die organische Zwischenschicht in (c) ist deutlich zu erkennen. Die Kombination aus organischen Molekülen und metallischen Nanopartikeln in Multilagenn könnte zukünftig von großer Bedeutung für die Materialwissenschaften sein.



**Abbildung 45:** Querschnitts-TEM von Goldnanopartikeln auf Goldoberflächen. Abgeschieden wurden zwei koordinativ verbrückte Nanopartikelschichten (a) mit und (b) ohne Bishydroxamat-Zwischenschichten. In (c) wurden zwei Schichten Nanopartikel abgeschieden. Zwischen den Schichten wurde eine Multischicht von Alkylphosphiten abgeschieden. Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [156]. Copyright American Chemical Society 2011.

Im Speziellen könnten hierbei sogenannte plasmonunterstützte Reaktionen (*plasmon assisted catalysis* – PAC) oder photosynthetische Anwendungen von Interesse sein.<sup>[157]</sup> In diesem Zusammenhang wurden kürzlich von Yan und Mitarbeitern PAC-unterstützte Suzuki-Reaktionen durchgeführt. Die Anregung der Oberflächenplasmonen der Goldnanostäbchen lieferte direkt die Energie für die Kupplungsreaktion. Der Palladiumkatalysator wurde in Form von Nanopartikeln auf der Oberfläche der Nanostäbchen immobilisiert.<sup>[10]</sup> Diese Untersuchungen wurden jedoch in Lösung durchgeführt, was zu einem hohen Bedarf an Nanopartikeln und Lösungsmittel führt. Eine höchst interessante Alternative wäre die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Immobilisation von Nanopartikeln auf Goldoberflächen.

Intensive Untersuchungen bezüglich der Abscheidung von Nanopartikeln auf Oberflächen wurden auch von Reinhoudt und Huskens durchgeführt.<sup>[158]</sup> Sie verwendeten supramolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen Cyclodextrin-Nanopartikeln und adamantanterminierten Dendrimeren. Sie waren darüber hinaus in der Lage,  $\mu\text{m}$ -strukturierte Nanopartikel-Dendrimer-Multischichten durch Mikrokontaktdruck (*micro-contact printing* -  $\mu\text{CP}$ ) zu er-

zeugen, indem sie Multischichten auf einem Polydimethylsiloxan-Stempel abschieden und die Strukturen anschließend auf eine Goldoberfläche übertrugen.<sup>[159]</sup> Dies stellt eine signifikante Erweiterung der Kontrollierbarkeit der Multschichten dar.

### 6.5 Multschichten aus Molekülen und Supramolekülen mit Funktion

Eine Möglichkeit, die Wirksamkeit von molekularen Maschinen zu erhöhen, liegt in der unidirektionalen Bewegung von ganzen Arealen aus Strukturen wie schaltbaren Rotaxanen. Die unter Kapitel 6.3 beschriebenen Beispiele sind zwar auf einem Substrat fixiert, ihre Bewegung findet aber nicht geordnet in dieselbe Richtung statt. Um dies zu realisieren bedarf es *self-assembly*-Prozessen auf der Oberfläche, was zum Beispiel durch komplementäre Stoppeinheiten, die sich durch Wechselwirkungen wie H-Brücken zueinander ausrichten, erreicht werden könnte. Weiterhin würde eine Schicht-auf-Schicht-Stapelung von gleichgerichteten schaltbaren Rotaxanen in geordneten Arealen zur Maximierung der Schaltprozesse führen. Es existieren bisher keine Beispiele, die dies ermöglichen, was zur Motivation der Anfertigung der vorliegenden Arbeit führte. Das größte Problem dieses Ansatzes ist die Übertragung der mechanischen Bewegung der Oberfläche auf eine makroskopische, nutzbare Bewegung.

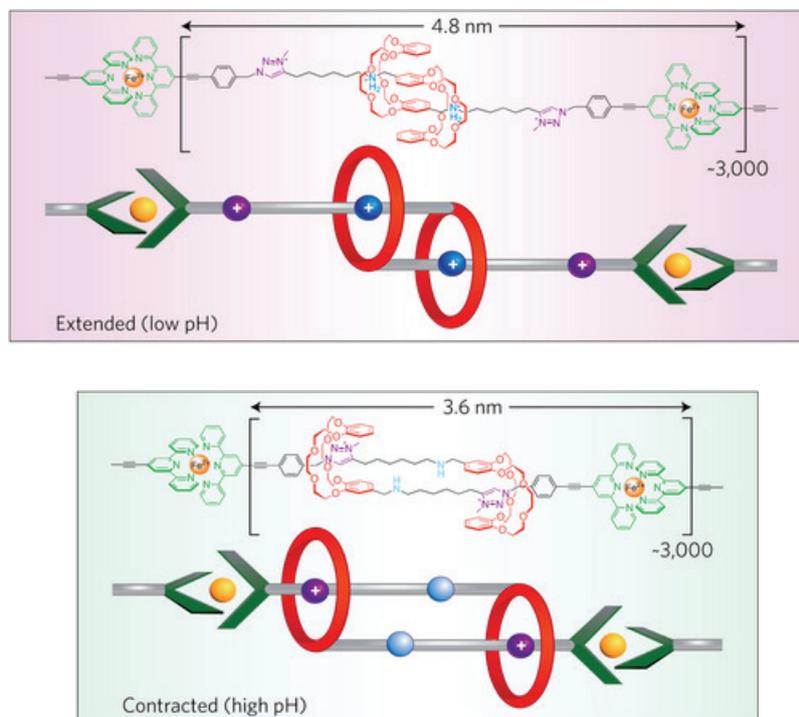


Abbildung 46: Metallo-supramolekulares [2]Daisychain-Polymer in entspanntem Zustand (oben) und in kontrahiertem Zustand (unten). Der Größenunterschied zwischen den beiden Strukturen beträgt 6,9  $\mu\text{m}$ . Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [161b]. Copyright Macmillan Publishers Ltd:[Nature Nanotechnology 2013.



Neben Beispielen, die durch die chemisorbierten Rotaxanen Kraft ausüben können, oder Nanorotoren, die mikroskopische Objekte bewegen können, existieren kaum adäquate Beispiele hierfür.<sup>[9, 113a, 160]</sup> Ein anderes Konzept wurde kürzlich von Nicholas Giuseppone angewendet, um einen makroskopischen Effekt zu erzielen (Abbildung 46).<sup>[161]</sup> Das hergestellte [c2]Daisychain-Rotaxan besteht aus einem Kronenether als Makrozyklus und einer linearen Achse, die eine Amidstation und eine Triazolstation enthält. Die Achse schließt auf beiden Seiten mit einem Terpyridin ab. Durch die Zugabe von oktaedrisch koordinierenden Fe(II)- oder Zn(II)-Ionen entstanden polymerartige Stränge durch die Bildung von Terpyridin-Terpyridin Komplexen. Durch Zugabe einer Säure kommt es zur Kontraktion der Stränge, was zu einer deutlichen Verkleinerung des Gesamtpolymers führt. Der Größenunterschied zwischen den beiden Strukturen beträgt 6.9  $\mu\text{m}$ . Dieser makroskopische Effekt ähnelt stark der Kontraktion von Muskeln. Das Beispiel zeigt, dass es möglich ist, durch die simultane Schaltung von mechanisch verriegelten supramolekularen Strukturen einen makroskopischen Effekt zu erzielen. Die Übertragung auf eine feste Oberfläche steht allerdings bisher noch aus.

Die vorliegende Arbeit kann als Beitrag zu der Herstellung von gleichgerichteten, schaltbaren Rotaxanen in geordneten Arealen verstanden werden. Komposit-Schichten mit Goldnanopartikeln können hierbei den Wirkungsgrad erhöhen, indem die Anregung und Relaxation von Resonanzen der Oberflächenplasmonen genutzt wird.





## 7. Charakterisierung von nanoskopischen Materialien

### 7.1 Charakterisierung ultradünner Schichten auf Oberflächen

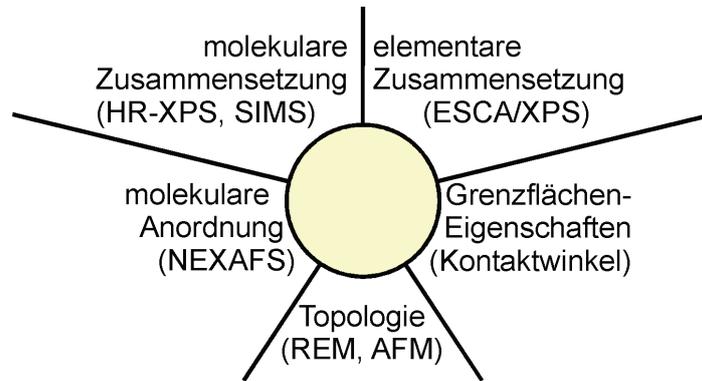
Mit der Entwicklung der Hochvakuumtechnik in den 1960er Jahren wurden die Voraussetzungen geschaffen, um die elementare Zusammensetzung von Molekülen auf einer Oberfläche mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmen zu können. Die elementare Zusammensetzung allein reicht jedoch bei Weitem nicht aus, um die komplexen Zusammenhänge zu erschließen, die sich ergeben, sobald Moleküle oder gar Supramoleküle auf einer metallischen Oberfläche adsorbieren. Vielmehr ist es notwendig, neben der elementaren Zusammensetzung auch die molekulare Zusammensetzung, die elektronischen Eigenschaften, die Bindungseigenschaften auf der Oberfläche, die intramolekularen Bindungseigenschaften, die allgemeine Orientierung der Moleküle sowie die Topografie zu berücksichtigen. Für eine umfassende Oberflächencharakterisierung ist es daher nötig, eine Kombination aus verschiedenen analytischen Verfahren zu verwenden, die sich gegenseitig ergänzen. Es gibt kein universelles Verfahren, welches alle Ebenen und Größenordnungen abdecken kann. In Tabelle 2 sind die Überbegriffe einiger Analyseverfahren aufgeführt.

<b>Information</b>	<b>Technik</b>
elementare Zusammensetzung	ESCA/XPS, SIMS, XRF, AES
molekulare Zusammensetzung	HR-XPS, IRRAS, (SIMS), Transmission-UV/Vis
räumliche Orientierung	Winkelabhängig: NEXAFS, (XPS), IRRAS, (GI-)XRD, XRR
Grenzflächeneigenschaften	Kontaktwinkel, STM
Topologie	Mikroskopie, STM, AFM, (CS-)TEM, REM

Tabelle 2: Ausgewählte Techniken zur Charakterisierung von ultradünnen Schichten auf Oberflächen.<sup>[162]</sup>

Die meisten dieser Analysetechniken sind hochkomplex und wurden über Jahrzehnte immer weiter erforscht und verfeinert. Daher können lediglich Spezialisten umfassende Kenntnisse zu den dafür nötigen Maschinen, Verfahren und Programmen erlangen. Kooperationen zwi-

schen analytisch ausgerichteten Arbeitskreisen und eher synthetisch verankerten Gruppen sind somit üblich und ermöglichen eine Konvergenz, die sehr produktiv sein kann. Ein Großteil der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Analysetechniken (Abbildung 47) wurde mit den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Unger an der Bundesanstalt für Materialprüfung durchgeführt.

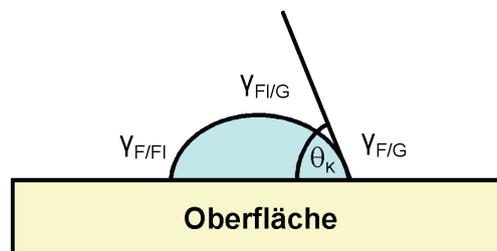


**Abbildung 47:** In dieser Arbeit verwendete Analysetechniken, aus denen sich ein umfassendes Bild der gebildeten ultradünnen Schichten ergibt.

Die nachfolgenden Erläuterungen dienen lediglich dazu, eine kurze Übersicht über die grundlegenden Prinzipien der Messverfahren zu geben.

### 7.1.1 Kontaktwinkel-Messung

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf einem festen Substrat abgelegt, so bildet sich ein Tripelpunkt zwischen den Aggregatzuständen flüssig (Fl), fest (F) und gasförmig (G). Legt man eine Tangente an den Tropfen an so erhält man den Kontaktwinkel  $\theta_K$ . Die Benetzbarkeit der Oberflächen mit Flüssigkeiten steht in direktem Zusammenhang zur Beschaffenheit beider Komponenten. Hierbei bestimmen neben der Porosität und der Topographie eines Substrates vor allem die chemische Zusammensetzung und somit die Differenzen der Grenzflächenspannungen  $\gamma_{F/Fl}$ ,  $\gamma_{F/G}$  und  $\gamma_{F/G}$  die Gestalt des Tropfens (Abbildung 48).<sup>[163]</sup>



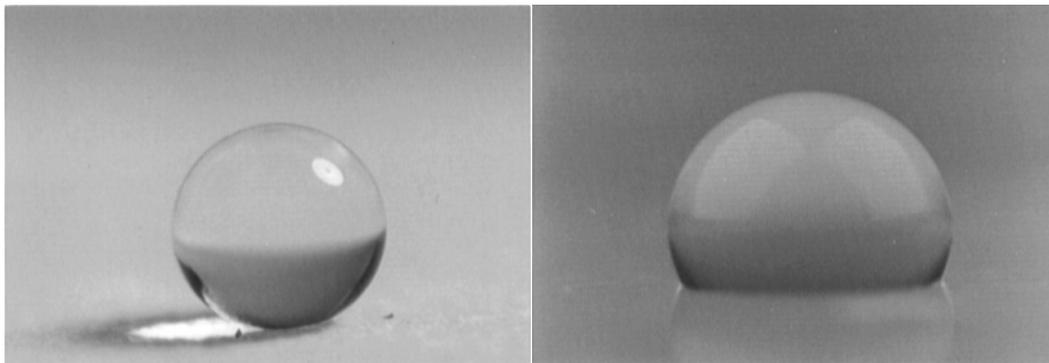
**Abbildung 48:** Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer Oberfläche.<sup>[164]</sup>

Laut Thomas Young bildet sich hierbei ein mechanisches Gleichgewicht zwischen den Grenzflächenspannungen aus, was in einem stabilen Tropfen resultiert. Dementsprechend lässt sich

anhand der sogenannten Young Gleichung (1) das Verhältnis dieser Kräfte zueinander ausdrücken.<sup>[165]</sup>

$$\cos\theta_K = \frac{\gamma_{F/G} - \gamma_{F/Fl}}{\gamma_{Fl/G}} \quad (1)$$

Bei unveränderter Umgebungsluft und Flüssigkeit hängt also der Kontaktwinkel von der chemischen Beschaffenheit und Topographie des festen Substrates ab. Gleichung (1) gilt hierbei ausschließlich für ideal glatte Oberflächen. Es können qualitativ Rückschlüsse auf die Eigenschaften einer Oberfläche getroffen werden, da diese durch eine Vielzahl von Faktoren zusätzlich beeinflusst wird. Daher ist es in der aktuellen Wissenschaft üblich, zwei verschiedene Kontaktwinkel von ein- und derselben Oberfläche zu bestimmen, den maximalen (*advancing*) und den kleinsten (*receding*) Winkel. Hierzu wird dem Tropfen entweder Flüssigkeit hinzugefügt oder entfernt, bis die Oberflächenspannung zu groß wird und der Tropfen zerstört wird. Die Differenz dieser Werte wird als Hysterese bezeichnet und beträgt in der Regel ca. 10°. Es sollte daher immer darauf geachtet werden, dass beide Werte bestimmt werden.<sup>[166]</sup> Außerdem gilt Gleichung (1) nicht für unebene oder strukturierte Substrate. In diesem Fall muss zwischen heterogener und homogener Flüssigkeitsverteilung unterschieden werden. Abbildung 49 (links) zeigt einen Wassertropfen auf einer superhydrophoben, fraktalen Oberfläche.<sup>[167]</sup>



**Abbildung 49:** Benetzung eines Wassertropfens auf einer fraktalen (links) und einer glatten Oberfläche (rechts). Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [167]. Copyright American Chemical Society 1996.

Auf der rechten Seite ist derselbe Versuchsaufbau dargestellt, wobei die superhydrophobe Oberfläche diesmal glatt ist. Es wird deutlich, dass durch die Strukturierung der Oberfläche ein deutlich größerer Kontaktwinkel erzeugt werden kann. Folglich gibt es mehr Faktoren, die den Kontaktwinkel beeinflussen, als der erste Blick vermuten lässt, was oftmals zu einer falschen Interpretation der erhaltenen Daten führt.<sup>[168]</sup>

### 7.1.2 Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie

Wird Licht mit einer Wellenlänge im Bereich des sichtbaren und des ultravioletten Lichtes ( $200 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$ ) verwendet, um elektronische Übergänge einer Probe zu untersuchen, spricht man von UV/Vis-Spektroskopie.<sup>[169]</sup> Passiert ein Lichtstrahl einen festen Körper oder eine Flüssigkeit, kann ein Teil davon absorbiert werden. Das Verhältnis zwischen der Intensität des eingestrahnten Lichts ( $I_0$ ) und der Intensität des Lichts nach Durchstrahlen des Objektes ( $I$ ) wird entsprechend der Gleichung (2) als Transmission ( $T$ ) bezeichnet.<sup>[170]</sup>

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

$$E = A = \log(T) = \varepsilon cd \quad (3)$$

Anstelle der Transmission werden in der Regel die Absorption ( $A$ ) oder Extinktion ( $E$ ) einer Substanz angegeben. Entsprechend Gleichung (3) ist  $E$  durch das Produkt aus dem Extinktionskoeffizienten (auch Absorptionskoeffizient;  $\varepsilon$ ), der Stoffmengenkonzentration ( $c$ ) und der Dicke der durchstrahlten Schicht ( $d$ ) definiert. Werden im Zuge einer Messung  $\varepsilon$  und  $c$  oder  $d$  konstant gehalten, erhält man Information über  $d$  oder  $c$ .

Grundlage der UV/Vis-Spektroskopie sind Elektronenübergänge aus dem elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) in angeregte Singulettzustände ( $S_{1-3}$ ). Diese Vorgänge lassen sich gut anhand des Jablonski-Termschemas erörtern (Abbildung 50).

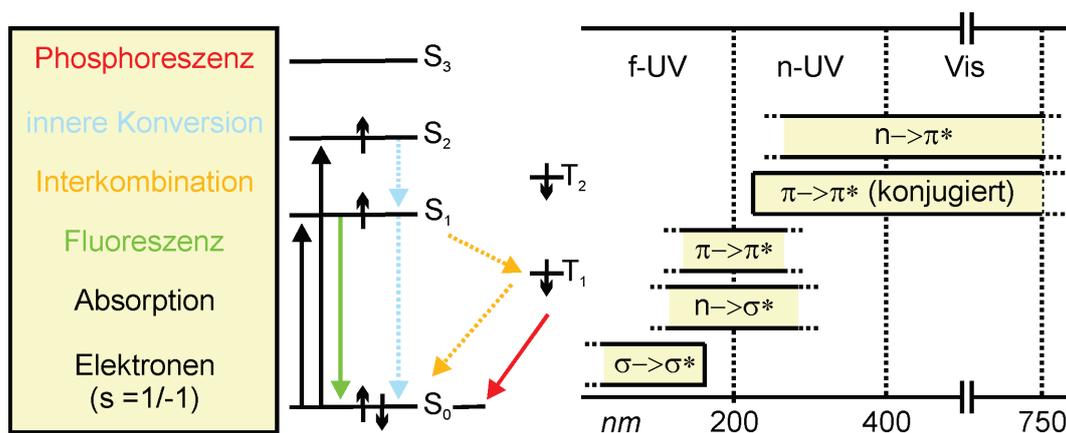


Abbildung 50: Jablonski-Termschema (links) und Bereiche der Elektronenübergänge (rechts).  $S_0$  bezeichnet den Singulettgrundzustand,  $S_1$ - $S_3$  die elektronisch angeregten Zustände und  $T_1$ - $T_2$  die Triplettzustände.<sup>[169]</sup>

Durch Absorption von Licht mit der Wellenlänge  $\lambda = h\nu$  werden Elektronen in einen Singulettzustand höherer Energie angeregt. Durch Emission von Strahlung in Form von Fluores-

zenz oder strahlungslos durch innere Konversion kann eine Rückkehr zum Grundzustand erfolgen. Es kann auch zur strahlungslosen Spin-Umkehr (Interkombination, *intersystem crossing*) kommen, was in einem Tripletzustand resultiert. Durch spinverbotene Phosphoreszenz oder erneutes *intersystem crossing* kann es zur Rückkehr in den Grundzustand kommen. Die Detektion der  $\sigma\text{-}\sigma^*$ -Übergänge ist aufgrund des großen energetischen Abstandes in der Regel mit herkömmlichen Spektrometern nicht möglich, wohingegen  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge detektierbar sind. Konjugierte und aromatische Verbindungen mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen erscheinen oft farbig und sind im Bereich des sichtbaren Lichtes leicht zu untersuchen, da die Energie, die für HOMO-LUMO-Übergänge notwendig ist, der Energie des sichtbaren Lichtes entspricht. Metallkomplexe weisen weitere Absorptionbanden auf, die unter anderem d-d\*-Übergängen zugeordnet werden können. Darüber hinaus kommt es zum Elektronentransfer vom verwendeten Metall zum Ligand (*metal-to-ligand charge transfer* - MLCT) oder vom Liganden zum Metall (*ligand-to-metal charge transfer* LMCT) (Abbildung 51).

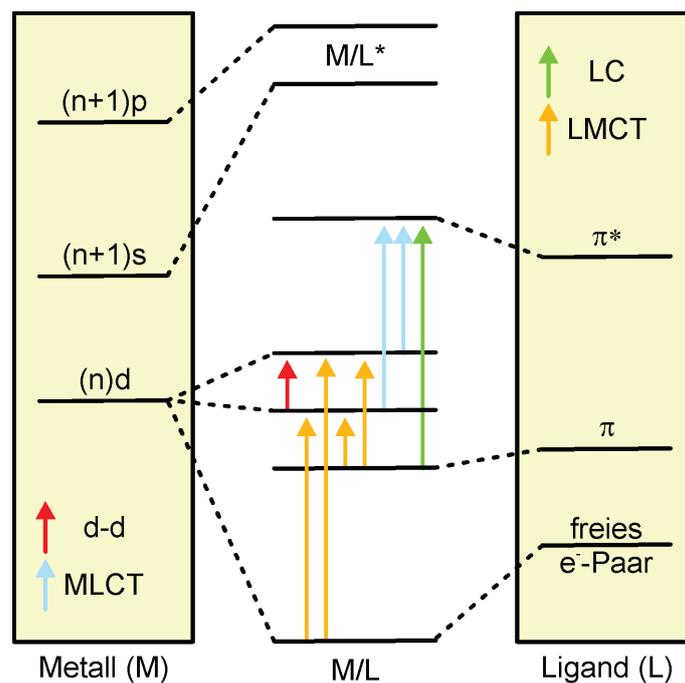


Abbildung 51: Schematische Darstellung von Übergängen in metallorganischen Komplexen.<sup>[171]</sup>

Im Bereich des Liganden treten weiterhin ligandenzentrierte Übergänge (*ligand-centered* – LC) auf, die jedoch aufgrund der Komplexbildung verschoben sind. LMCT-Banden treten in der Regel bei Metallen höherer Oxidationsstufe auf, während MLCT-Übergänge eher für Komplexe niedrigerer Oxidationsstufen beobachtet werden.<sup>[56]</sup> Bei der Untersuchung von metallisch-kolloidalen Verbindungen wie z.B. von Goldnanopartikeln treten zusätzlich Plasmonenresonanzen auf, die aus der Anregung der kollektiven Oszillation von Elektronen im

Festkörper resultieren. Die Lage und Intensität der Plasmonenresonanz ist hierbei abhängig von der Größe und der Gestalt der Partikel.<sup>[172]</sup>

Neben der Untersuchung von Lösungen mittels UV/Vis-Spektroskopie ist es auch möglich, feste Substrate zu untersuchen, sofern diese transparent sind. Es wird dann anstelle einer gefüllten Küvette die zu untersuchende Oberfläche in den Strahlengang des Spektrometers gestellt und die Extinktion wie gewohnt gemessen. Besonders geeignet sind hierfür Glasoberflächen, da sie keinerlei Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts aufweisen. Allerdings ist es auch möglich, sehr dünne Goldschichten (ca. 20 nm) zu verwenden. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden von George Whitesides und Mitarbeitern zu Beginn der 1990er Jahre durchgeführt. Sie studierten die Absorption von markierter Ribonuclease A auf selbstorganisierten Monoschichten auf 5 bis 10 nm dünnen Goldschichten.<sup>[173]</sup> Später wurden weitere Studien bezüglich lichtinduziertem Elektronentransfer und der Absorption von Metalloporphyrinen durchgeführt.<sup>[174]</sup> Detaillierte Studien bezüglich der Abscheidung von Nanopartikelmultischichten und Organometallmultischichten wurden von Israel Rubinstein und Mitarbeitern durchgeführt.<sup>[73, 140b, 140c, 141, 156, 175]</sup> Beispielsweise untersuchten sie die Absorption von Kobaltphthalocyanin (CoPC) auf einer Diimidazol-Liponsäure-SAM über einen Zeitraum von 540 s mit Hilfe von Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie.<sup>[175a]</sup>

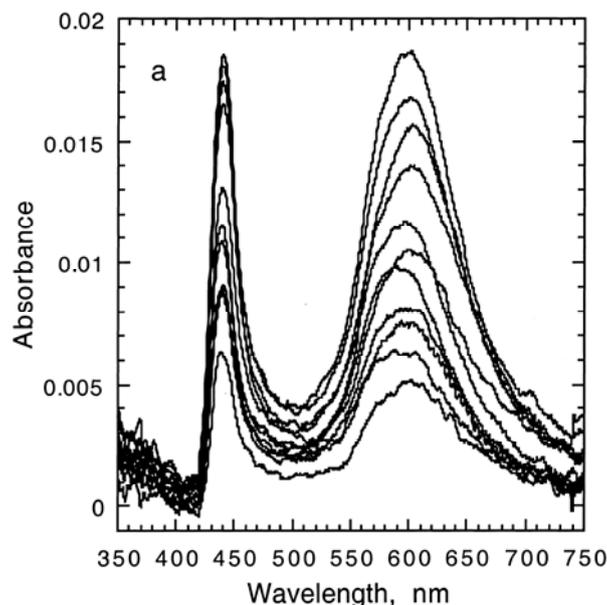


Abbildung 52: Transmission-UV/Vis-Spektren der zeitabhängigen Absorption von Kobaltphthalocyanin (CoPC) auf einer Diimidazol-Liponsäure-SAM. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [175a]. Copyright American Chemical Society 2000.

Sie konnten feststellen, dass mit steigender Reaktionszeit die Intensität der Absorptionsbande bei 450 nm (CoPC) ansteigt, genauso wie die Plasmonenresonanz bei ca. 600 nm. An diesem

Beispiel wird deutlich, dass es mit der Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie möglich ist, mit geringem Aufwand detaillierte Informationen über ein Substrat zu erhalten.

### 7.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur Analyse der chemischen und elementaren Zusammensetzung einer (beschichteten) Oberfläche oder eines Feststoffes hat sich die Photoelektronenspektroskopie als Standardmethode etabliert. Bei diesem Verfahren wird die zu untersuchende Probe im Hochvakuum mit Photonen bestrahlt, wobei man unter anderem zwischen tief ultravioletten ( $<100$  eV, *ultraviolet photoelectron spectroscopy* - UPS) und Röntgen- ( $>100$  eV, *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) Photonen unterscheidet. Die Energie der Photonen wird direkt auf kernnahe Elektronen (XPS) oder Valenzelektronen (UPS) übertragen, welche daraufhin emittiert werden. Dieses Phänomen wird als photoelektrischer Effekt bezeichnet und wurde von Hertz und Hellwachs 1887 entdeckt.<sup>[176]</sup> Erstmals korrekt erklärt wurde dies von Einstein im Jahr 1905 basierend auf Plancks Quantisierung des Lichtes (1900). Sowohl Planck als auch Einstein erhielten für ihre Untersuchungen auf diesem Gebiet im Jahr 1918 (Planck) und 1921 (Einstein) den Nobelpreis für Physik.<sup>[177]</sup>

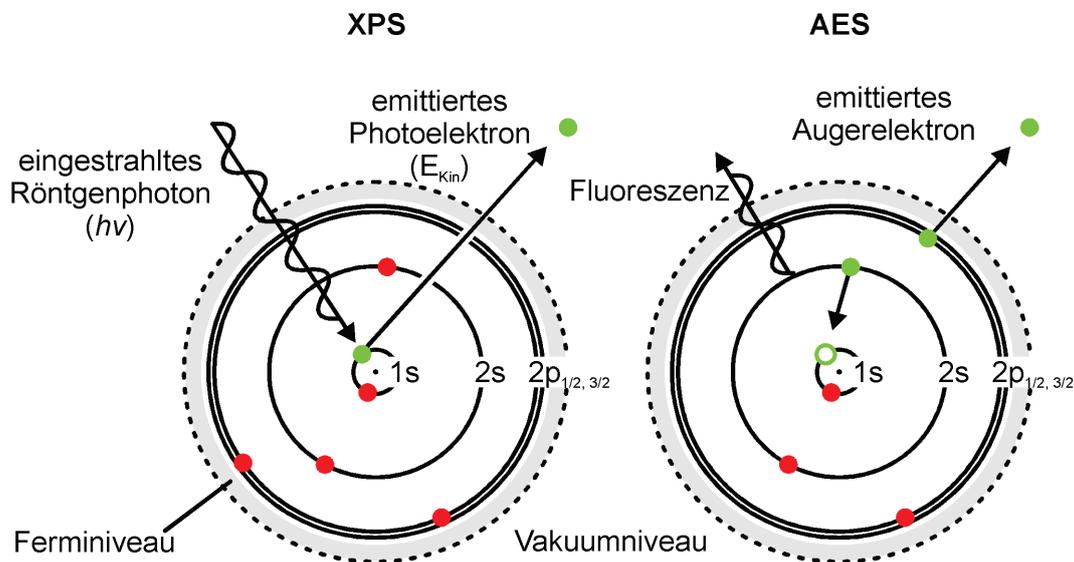


Abbildung 53: Elektronische Vorgänge der Röntgenphotoelektronenspektroskopie am Beispiel eines Kohlenstoffatoms.<sup>[178]</sup>

Die Verwendung dieser Technik für analytische Zwecke wurde unter anderem von Rutherford, Robinson und Rawlinson vorangetrieben. Letztere bestrahlten Gold mit Röntgenstrahlen und beobachteten eine Energieverteilung der emittierten Elektronen.<sup>[178b, 179]</sup> Große Erfolge auf diesem Gebiet erzielte ab den 1950er Jahren Kai Siegbahn in Upsala (Schweden), der im Jahr 1981 ebenfalls mit dem Nobelpreis für Physik geehrt wurde. Siegbahn prägte den

Begriff *electron spectroscopy for chemical analysis* (ESCA) der als Synonym für XPS verwendet wird.<sup>[178a]</sup> Die dabei im Element auftretenden elektronischen Vorgänge sind in Abbildung 53 dargestellt. Durch verlustfreie Energieübertragung der eingestrahnten Photonen (deren Energie dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  multipliziert mit der Frequenz des Lichtes  $\nu$  entspricht) werden Elektronen mit einer für das entsprechende Element und energieniveauspezifischen kinetischen Energie ( $E_{Kin}$ ) aus dem Verbund gelöst.  $E_{Kin}$  hängt auch von der Energie der eingestrahnten Photonen und von inelastischen Stößen mit anderen Atomen ab. Werden diese Elektronen analysiert, spricht man von XPS. Der entstandene Lochzustand ist energetisch ungünstig, weshalb ein Elektron aus einem höheren Energiezustand relaxiert. Die hierbei freiwerdende Energie wird entweder durch Emission eines Auger-Elektrons oder durch Fluoreszenzemission emittiert. Beide sekundären Strahlungen können ebenfalls detektiert werden, was die Grundlage der Auger-Elektronenspektroskopie bzw. Röntgenfluoreszenzspektroskopie bildet. Der schematische Aufbau eines XP-Spektrometers ist in Abbildung 54 dargestellt.

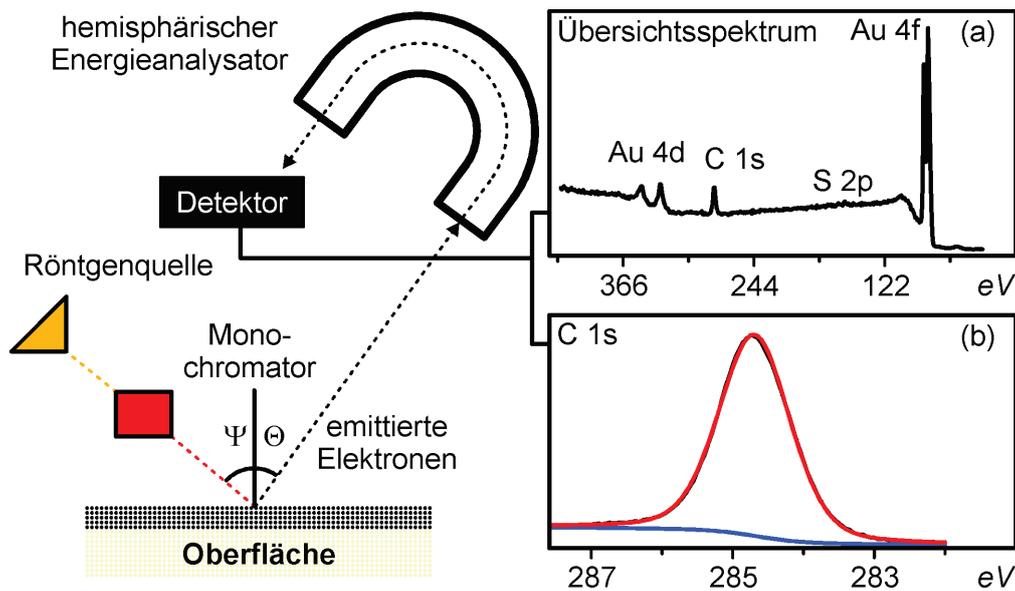


Abbildung 54: Links: schematischer Aufbau eines XP-Spektrometers und (a) ein daraus resultierendes Übersichts- und (b) hochaufgelöstes Spektrum. Die dargestellten Spektren wurden von einer Decanthiol-Monoschicht auf einer Goldoberfläche aufgenommen.<sup>[177]</sup>

Durch die verlustfreie Energieübertragung werden kernnahe Elektronen emittiert. Deren kinetische Energie besteht genau aus der Differenz der Energie des Elektrons zum Kern im Grundzustand (Bindungsenergie, BE) und der Energie des eingestrahnten Photoelektrons.

$$BE = h\nu - E_{Kin} - \phi_{Spektr.} \quad (4)$$

Gleichung (4) kann als Grundgleichung der XP-Spektroskopie verstanden werden.  $\phi_{\text{Spektr.}}$  ist hierbei ein gerätespezifischer Parameter, der sich aus der sogenannten Spektrometerfunktion (Differenz von Austrittsarbeit der Probe und des Analysators) ergibt. Als Strahlungsquellen werden häufig Aluminium  $K_{\alpha}$ - (1487 eV) und Magnesium  $K_{\alpha}$ - (1254 eV) Strahler eingesetzt.<sup>[176b, 178a]</sup> Spektren mit spezifischer, variabler Photonenenergie können durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung erhalten werden, wodurch die Anregung bestimmter Elemente besser vonstatten gehen kann und somit Signalüberlagerungen vermieden werden. Abbildung 54 (a) zeigt ein Übersichtsspektrum einer Decanthiol-Monoschicht auf einer Goldoberfläche, wobei in (b) ein hochaufgelöstes Spektrum dargestellt ist.<sup>[180]</sup> Eine höhere Auflösung kann durch Verwendung eines Monochromators erzielt werden, wobei durch die Veränderung des Emissionswinkels ( $\theta$ ) die Oberflächensensitivität gezielt reguliert werden kann.<sup>[181]</sup>

Die Auflösung modernen Geräten ist mittlerweile ausreichend hoch, um neben verschiedenen Elementen auch die chemische Umgebung der einzelnen, in einem Molekül enthaltenen Atome zu bestimmen. So gelang es Dietrich *et al.* eine aminterminierte selbstorganisierte Monoschicht mit 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylisothiocyanat (**ITC**) zu modifizieren und mit Hilfe von hochaufgelöster XP-Spektroskopie zu charakterisieren (Abbildung 55).<sup>[182]</sup>

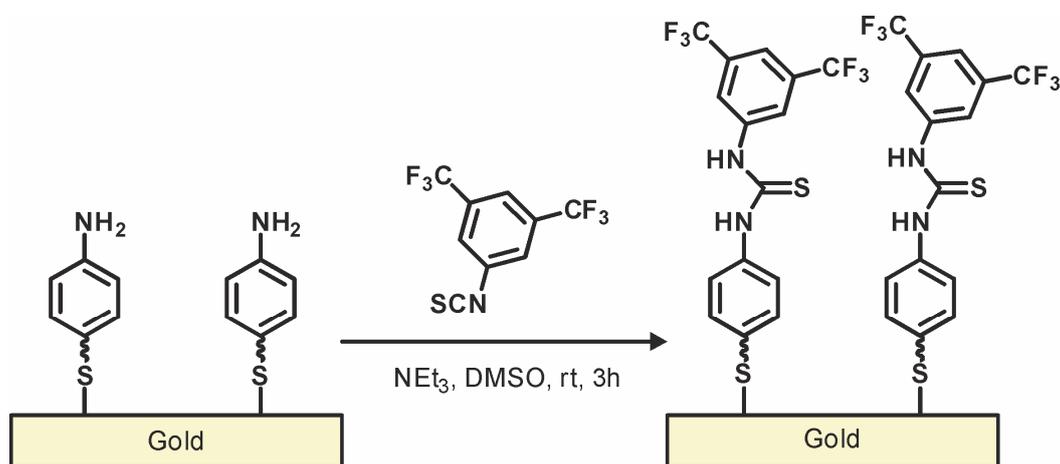


Abbildung 55: Oberflächenmodifikation von ATP2 2-(4'-Amino-1,1':4,1''-terphenyl-4-yl)ethan-1-thiol mit 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylisothiocyanat (ITC) zu ATP2-F 3,5-bis(trifluoromethyl)phenylisothiocyanate.<sup>[182]</sup>

Die Immobilisierung des mehrfach fluorierten Thioharnstoffes ermöglicht hierbei eine erleichterte Detektion, da fluorgebundene Kohlenstoffatome eine deutlich verschobene Bindungsenergie (BE) aufweisen, und Fluor auch bei einer geringen Elementkonzentration schon detektiert werden kann. Abbildung 56 zeigt hochaufgelöste Photoelektronenspektren der Bereiche der Bindungsenergien des C 1s (a und b) des N 1s (b und e) und des S 2p (c und f).<sup>[182]</sup>

Die aminterminierte selbstorganisierte Monoschicht weist fünf verschiedene Spezies im Bereich des C 1s auf. Die Hauptkomponente bei 284.7 eV kann aromatischem Kohlenstoff zugeordnet werden. Es können außerdem C-S, C-N, C-O bzw. C=N und C=O identifiziert werden. Darüber hinaus können zwei Stickstoffkomponenten für freies (399.9 eV) und protoniertes bzw. wasserstoffverbrücktes (400.9 eV) Amin detektiert werden. Im Bereich der Bindungsenergie des S 2p wurden Dubletts für ungebundenes Thiol (164.2/165.4 eV) und an Gold gebundenes Thiol (162.7/163.9 eV) detektiert. Nach der Reaktion mit ITC taucht im Bereich der BE des C 1s eine zusätzliche Komponente bei 293.3 eV auf, die der CF<sub>3</sub>-Gruppe zugeordnet werden kann. Außerdem verändert sich das Komponentenverhältnis im N 1s durch die neu gebildete N-C-Bindung deutlich.<sup>[182]</sup> Es ist somit gelungen, eine Oberflächenmodifikation nachzuweisen.

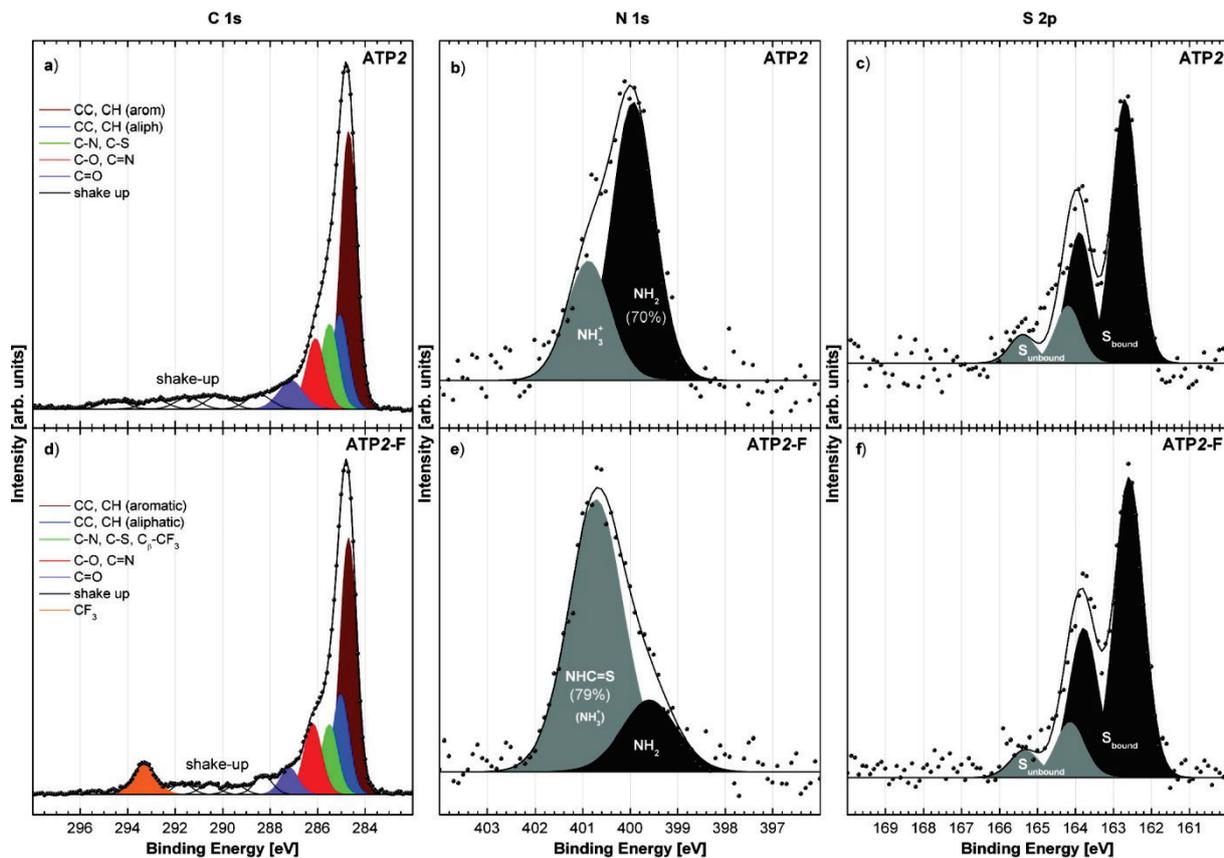


Abbildung 56: Hochaufgelöste C 1s, N 1s und S 2p XP-Spektren von ATP (a-c) und ATP2-F (d-f). Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [182]. Copyright American Chemical Society 2010.

Es ist außerdem möglich, mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie die relative Zusammensetzung durch Kohlenstoff/Gold-Verhältnisse zu bestimmen, wobei die Tiefe aus der Informationen gewonnen werden können limitiert ist. Dies liegt nicht an der unzureichenden Eindringtiefe der Strahlung (bei 1 keV etwa 1000 nm), sondern an der mittleren freien



Weglänge der emittierten Elektronen ( $\lambda$ ), die etwa 10 nm beträgt. Elektronen aus tieferen Ebenen verlieren durch inelastische Stöße innerhalb der über ihnen liegenden Schichten zu viel Energie und tragen lediglich zum Hintergrundrauschen bei. Dieser Effekt kann im weitesten Sinne durch eine Modifikation des Lambert-Beersche Gesetzes beschrieben werden. Die Abschwächung eines Substratsignals kann als Maß für die Schichtdicke der Deckschicht verwendet werden.

$$I_K = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos\theta}\right) \quad (5)$$

Experimentell wird sowohl die Intensität des Substrats einer unmodifizierten Oberfläche ( $I_0$ ) gemessen, als auch die Intensität des Substrats der modifizierten Probe ( $I_K$ ). Mit Hilfe des Emissionswinkels  $\theta$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  kann anschließend durch Umformung von Gleichung (5) mit Gleichung (6) die Schichtdicke ( $d$ ) experimentell bestimmt werden.

$$d = \lambda \cos\theta \exp\left(\frac{I_0}{I_K}\right) \quad (6)$$

Problematisch ist bei dieser Vorgehensweise jedoch die Bestimmung von  $\lambda$ , da sich dieser Wert je nach Art der Deckschicht und Packungsdichte verändert.<sup>[178b, 183]</sup>

### 7.1.4 Kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie

Eine der am schwierigsten zu erfassenden Eigenschaften einer Adsorbatschicht ist die zwei- und dreidimensionale Struktur auf Oberflächen zu einem festen Bezugspunkt. Einige wenige analytische Techniken wie Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (infrared-reflection absorption spectroscopy - IRRAS), niederenergetische Elektronenbeugung (*low-energy electron diffraction* - LEED) und Röntgen- oder Neutronendiffraktometrie (*grazing incidence X-ray diffraction* - GI-XRD; *grazing incidence neutron diffraction* - GI-ND) sind in der Lage, hierzu Informationen zu liefern. Eine weitere Technik, die mittlerweile verlässlich Informationen über die Zusammensetzung und Struktur von Oberflächen liefert, ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie, speziell die kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (*near-edge X-ray absorption fine structure* – NEXAFS auch *X-ray absorption near-edge structure* – XANES genannt), welche erstmals zu Beginn des 20ten Jahrhunderts für strukturelle Untersuchungen eingesetzt und theoretisch untersucht worden ist.<sup>[184]</sup> Tatsächliche Relevanz erlangte NEXAFS jedoch erst deutlich später in den 1970er Jahren.<sup>[185]</sup>

Im Gegensatz zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie die Energie der einfallenden Strahlung eines Synchrotrons genutzt. Al-K $\alpha$  Strahlung beispielsweise besitzt eine spezifische Energie von 1487 eV, während Synchrotronstrahlung aus einem breiten Spektrum besteht, das von Infrarot- bis zu harter Röntgenstrahlung reicht. Elektronensynchrotronstrahlung wird generiert, indem geladene Elektronen (erzeugt mit Hilfe von z.B. einer Glühkathode) zunächst in einem Linearbeschleuniger (*linear accelerator* – Linac) beschleunigt werden. In einem Vorbeschleuniger erreichen die Elektronen dann den Bereich nahe der Lichtgeschwindigkeit und werden in einen Elektronenspeicherring (Synchrotron) injiziert und durch ein starkes Magnetfeld auf eine Kreisbahn gezwungen, wobei Synchrotronstrahlung tangential zur Kreisbahn emittiert wird. Zusätzlich wird Strahlung durch die Abfolge von Dipolmagneten mit wechselnder vertikaler Ausrichtung, den Undulatoren und Wiggeln, erzeugt. Die so erzeugte Strahlungskeule besteht aus linear polarisiertem Licht.<sup>[178b, 186]</sup> Nachbeschleuniger halten die Geschwindigkeit der Strahlung konstant. Abbildung 57 zeigt den schematischen Aufbau eines Elektronensynchrotrons.

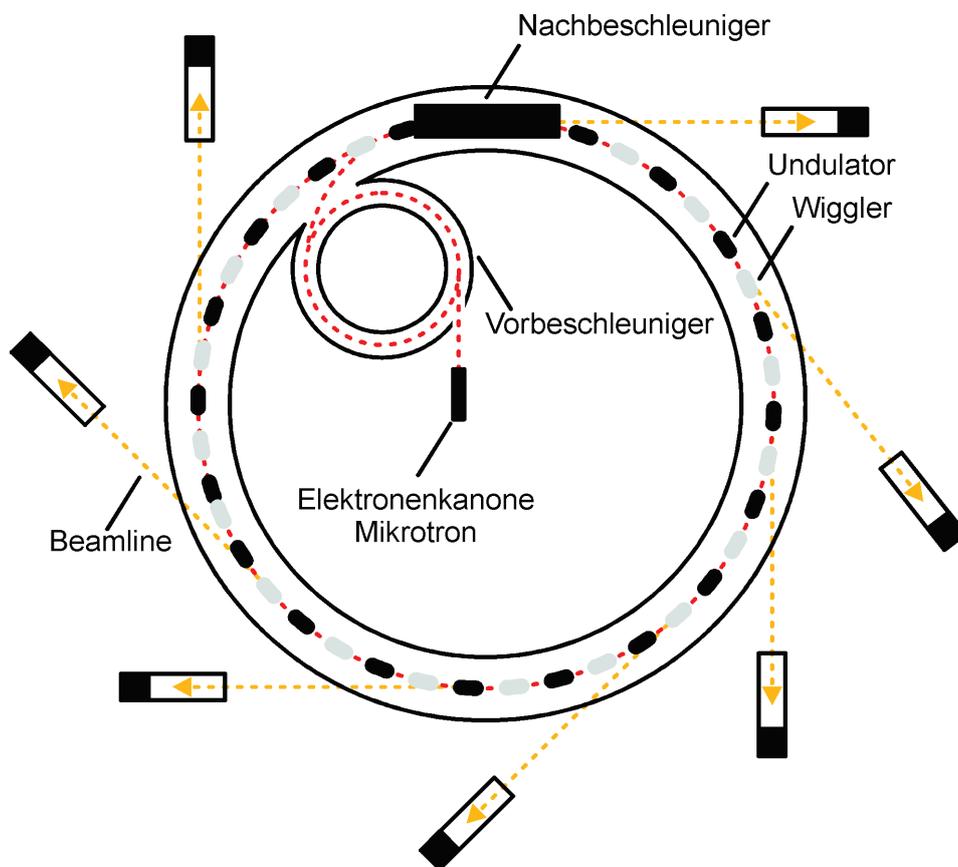


Abbildung 57: Schematischer Aufbau eines Elektronensynchrotrons.<sup>[187]</sup>

Die tangential emittierte Strahlung ist linear polarisiert und wird über *beamlines* zu den jeweiligen Analyseeinheiten geleitet. Für Röntgenabsorptionsspektroskopie wird ausschließlich monochromatisches Röntgenlicht verwendet. Je nach dem, welche Anregungsenergie verwendet wird, unterscheidet man zwischen dem Bereich oberhalb der Röntgenabsorptionskante (*extended X-Ray absorption finestructure* – EXAFS) und NEXAFS.<sup>[188]</sup> Abbildung 58 zeigt die unterschiedlichen Bereiche anhand einer selbstorganisierten Monoschicht von 4-(Pyridin-4-yl)phenylthiol auf einer Goldoberfläche und die elektronischen Vorgänge der Röntgenabsorptionsspektroskopie.

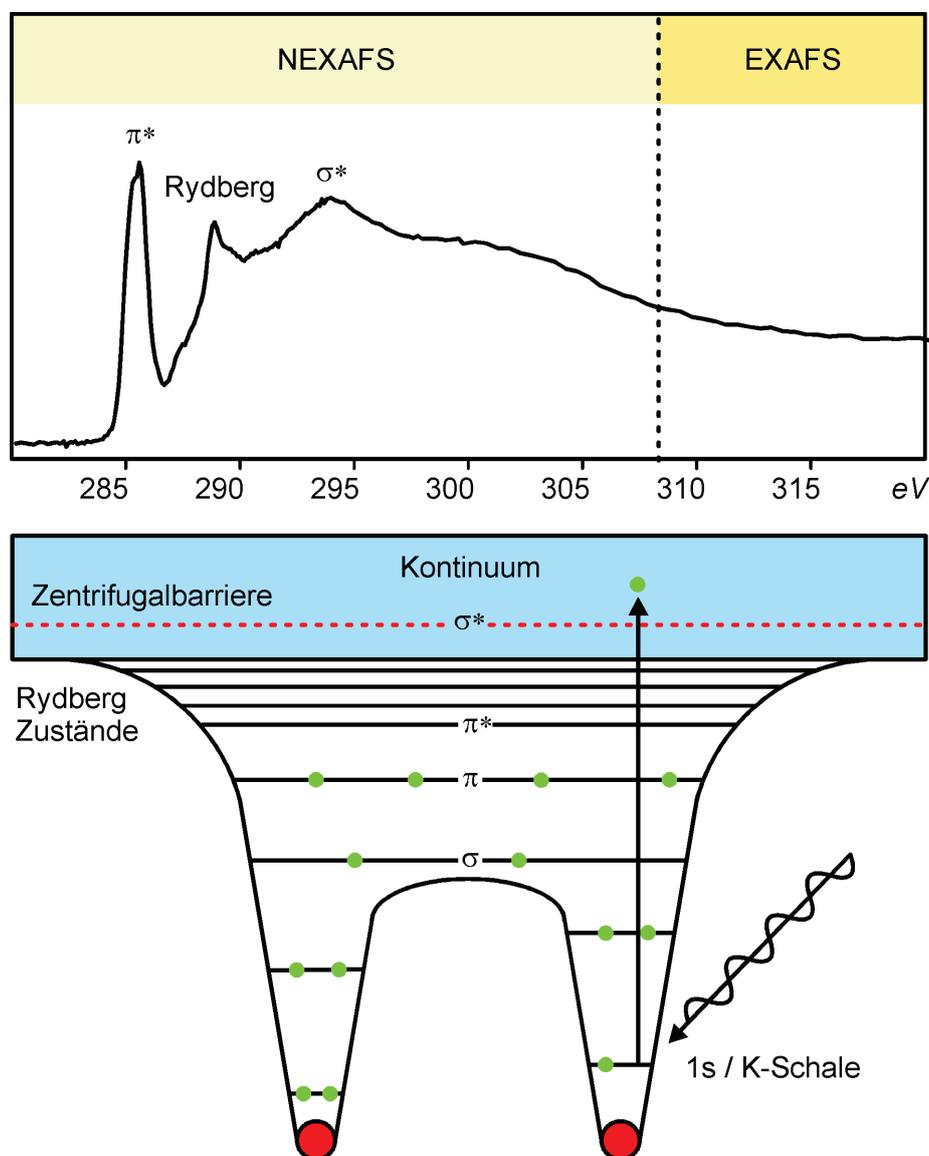


Abbildung 58: Röntgenabsorptionsspektrum einer 4-(Pyridin-4-yl)phenylthiol Monoschicht auf einer Goldoberfläche (oben) und schematische Darstellung der elektronischen Vorgänge der Röntgenabsorptionsspektroskopie.<sup>[180, 185]</sup>

Sobald die eingestrahlenen Röntgenphotonen genau die Energie besitzen, um Übergänge von kernnahen Elektronen (z.B.  $n = 1$ , K-Schale) in unbesetzte, antibindende Molekülorbitale und

Rydbergorbitale ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  und R) anzuregen, steigt die Absorption sprunghaft an. Der erzeugte Lochzustand ist energetisch ungünstig, was zum Relaxieren eines höher energetischen Elektrons führt. Die so erzeugten Augerelektronen erzeugen eine Kaskade von weiteren Elektronen, die in einem Elektronenschwarm austreten und detektiert werden können. Es können hierbei alle austretenden Elektronen gemessen werden (*total-electron-yield* - TEY) oder ausschließlich höherenergetische Elektronen (*partial electron-yield* – PEY). Der PEY-Modus wird durch eine dem Detektor vorgelagerte Retentionsspannung realisiert. Die Messung mittels PEY hat den Vorteil eines besseren Signal/Rausch-Verhältnisses, die Gesamtzahl an ausgewerteten Elektronen ist aber relativ klein. Darum besteht die Gefahr, dass eventuelle Messfehler, verursacht beispielsweise durch die Versuchsanordnung, zu größeren Fehlern führen. Zur Auswertung der erhaltenen Spektren muss außerdem aufgrund apparativer Fehler (Monochromatoren; Synchrotron; usw.) eine Energiekorrektur durchgeführt werden.<sup>[178b, 185, 189]</sup> Die für die Übergänge nötige Energie hängt ab von (a) der Grundzustandsenergie, der kernnahen Elektronen (Ausgangszustand, *initial state*) und (b) der Energie des angeregten Zustandes, der der Elektronen (Endzustand, *final state*).

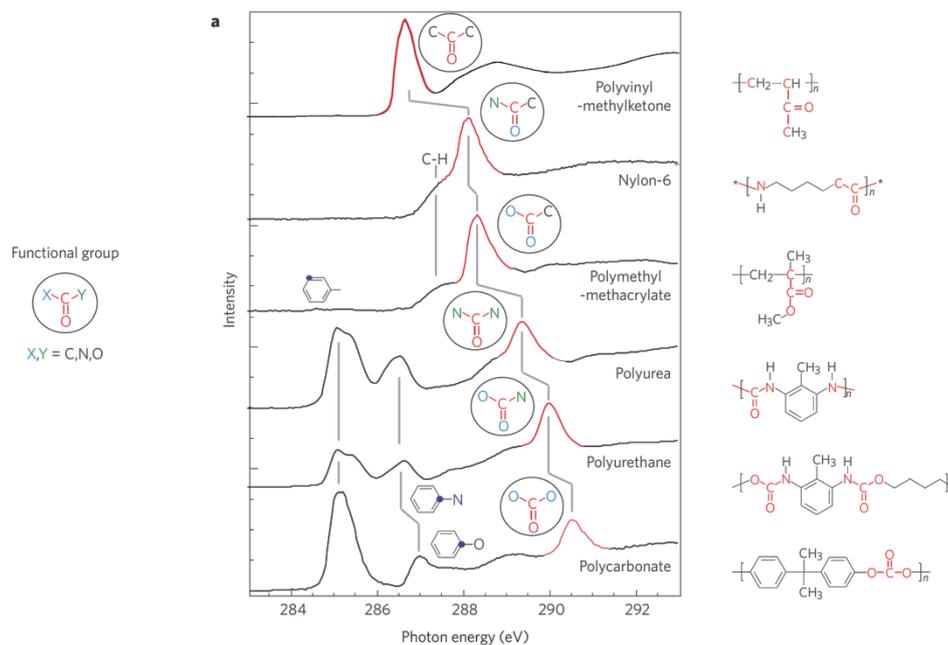


Abbildung 59: NEXAFS C-K-Kanten-Spektren in Abhängigkeit der Substituenten von Carbonylgruppen.<sup>[190]</sup> Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [191]. Copyright Macmillan Publishers Ltd 2009.

Somit liefern NEXAFS-Untersuchungen sowohl Informationen über das Element aus dessen K-Schale das angeregte Elektron kommt, als auch über die energetische Lage des MOs, in das resonant angeregt wird. Abbildung 59 zeigt eine Reihe von NEXAFS-Untersuchungen,

durchgeführt von Ade und Stoll im Jahr 2009. Dargestellt ist die Kohlenstoff-K-Kante von Polymeren, die unterschiedlich substituierte Carbonylgruppen enthalten.<sup>[191]</sup> Ausgehend von einem Keton (oben) erfolgt eine chemische Verschiebung der  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$  Übergänge (287-291 eV) in Richtung höherer Photonenenergie mit Veränderung der Substituenten hin zu elektronegativeren Bindungspartnern. Die stärkste Verschiebung wird für ein Phenylcarbonat (unten) beobachtet.<sup>[190-191]</sup> Neben der  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$  können außerdem  $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$  Übergänge (285-288 eV) für Polymere mit aromatischen Komponenten beobachtet werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit der kernnahen Elektronen ( $P_i$ ) in unbesetzte MOs und damit auch die Intensität der Absorption, entsprechend Gleichung (7), ist direkt abhängig von  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  und dem Dipoloperator  $\mu$ .<sup>[178b]</sup> Die Überlappung des elektrischen Feldvektors ist also entscheidend.

$$I \propto P_{if} \propto |\langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle|^2 \quad (7)$$

Chemische Bindungen und damit auch die entsprechenden Molekülorbitale weisen eine definierte Ausrichtung im Raum aus. Die Molekülorbitale und Übergangsdipolmomente der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungen stehen, vereinfacht gesehen, senkrecht zueinander.

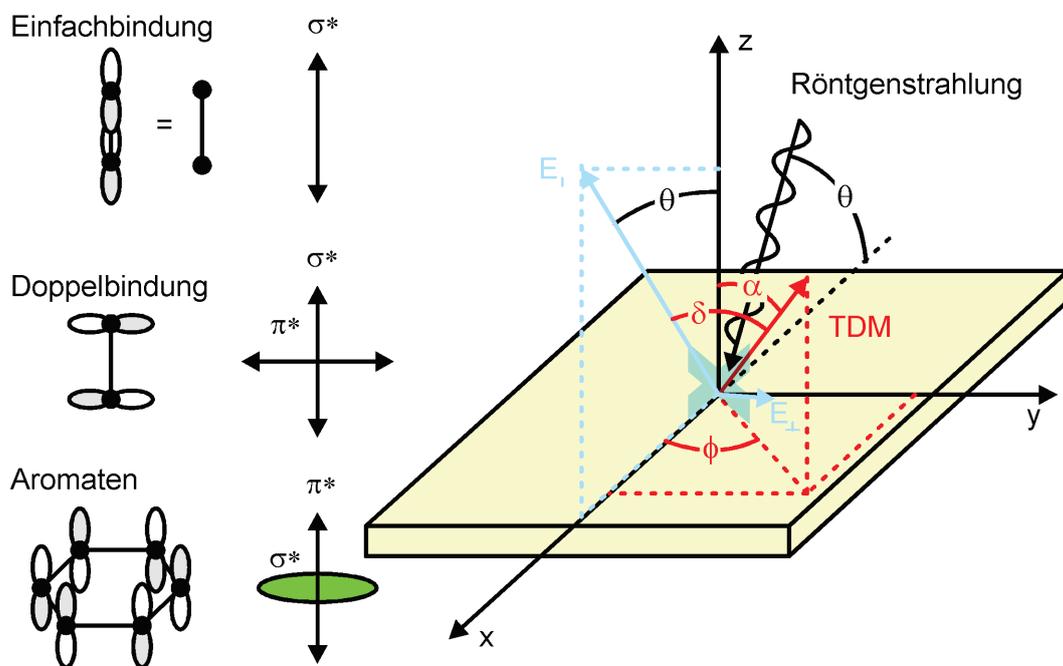


Abbildung 60: rechts: Schematische Darstellung von der räumlichen Ausrichtung von der Orientierung von  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  Orbitalen wichtiger Bindungstypen; links: Schematische Darstellung des Übergangsdipolmoments (TDM). Die s- bzw. p-Polarisation der einfallenden Röntgenstrahlung wird durch  $E$  ausgedrückt.<sup>[185]</sup>



Die  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Resonanzen können als dipolarer Übergang von einem Grundzustand (z.B.  $1s$ ) in einen angeregten  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Zustand angesehen werden. Die Winkelabhängigkeit der entsprechenden Resonanzen werden demnach durch die Lage der Übergangsdipolmomente (*transition dipole moment* – TDM) bestimmt. Es kann sich hierbei sowohl um einen Vektor, als auch um eine Fläche handeln. In Abbildung 60 (links) sind die räumlichen Anordnungen von  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  Orbitalen dargestellt, die rechte Seite zeigt schematisch die geometrischen, elektronischen Gegebenheiten unter der Annahme von Vektor TDMs.<sup>[185]</sup> Die Intensität der Resonanzen hängt direkt von der Übergangswahrscheinlichkeit ab, welche wiederum von der Überlappung der eingestrahlten, monochromatischen, linear polarisierten Röntgenstrahlung und dem TDM des entsprechenden Orbitals abhängt. Die genauen mathematischen Zusammenhänge sind unter anderem in Joachim Stöhrs Standardwerk *NEXAFS Spectroscopy* erläutert.<sup>[185, 192]</sup> Zur Verdeutlichung stellt Abbildung 61 eine NEXAFS-Untersuchung von selbstorganisierten Monoschichten von 4-Methylthiophenol (**MTP**) und 4-Ethylthiophenol (**ETP**) auf Goldoberflächen dar.<sup>[193]</sup> In (a) ist das Röntgenabsorptionsspektrum von **MTP**, in (b) das Spektrum von **ETP** bei einem Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung von  $15^\circ$  (blaue Linie) und  $90^\circ$  (schwarze Linie) bezüglich der Oberfläche dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Intensität der Resonanz in  $\pi^*$ -Orbitalen im Falle von **MTP** eine höhere Intensität bei einem Winkel von  $15^\circ$  aufweist, wobei bei **ETP** eine höhere Intensität bei  $90^\circ$  beobachtet wird. Diese Beobachtung lässt direkte Rückschlüsse auf die Ausrichtung des TDMs und somit auf die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zu. Wie in Abbildung 60 dargestellt, ist der TDM in  $\pi^*$ -Orbitale von Benzolderivaten senkrecht zur Ebene des Aromaten ausgerichtet. Da die Polarisierung der einfallenden Strahlung ebenfalls senkrecht zur Oberflächennormalen ausgerichtet ist, würde man für ein ideal senkrecht auf der Oberfläche stehendes Molekül (parallel zur Oberflächennormalen) eine maximale Intensität der Resonanz erwarten. In diesem Fall wäre die Überlappung von TDM und einfallender Strahlung maximal. Jedoch wird im Falle des **MTP** eine höhere Intensität bei einem Einfallswinkel von  $15^\circ$  zur Oberfläche beobachtet, was auf eine Verkipfung von  $60^\circ$  zur Oberflächennormalen schließen lässt. Die Substitution der Methylgruppe durch eine Ethylgruppe führt zu einer Anordnung auf der Oberfläche, die sich der Oberflächennormalen annähert, der Verkipfungswinkel zur fällt auf  $30^\circ$  zur Oberflächennormalen (Abbildung 61 (d)), was am Wechsel der Intensitätsmaxima in Abbildung 61 (b) deutlich wird.<sup>[193]</sup>

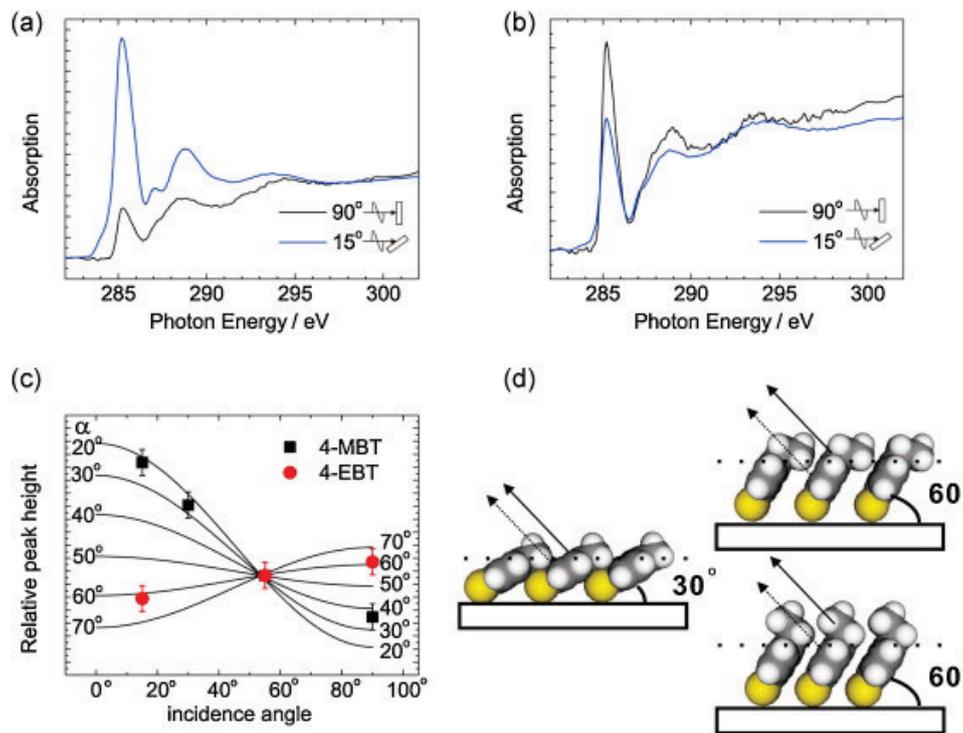


Abbildung 61: NEXAFS-Spektren der C-K-Kante von selbstorganisierten Monoschichten auf Goldoberflächen bestehend aus (a) 4-Methylthiophenol und (b) 4-Ethylthiophenol aufgenommen in einem Winkel von  $90^\circ$  (schwarze Linie) und  $15^\circ$  (blaue Linie) zur Oberfläche. (c) Stellt die relative Peakhöhe der  $\pi^*$ -Resonanz in Abhängigkeit des Einfallswinkels dar. (d) Schematische Darstellung der strukturellen Anordnung von 4-Methylthiophenol (links) und 4-Ethylthiophenol (rechts). Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [193]. Copyright Elsevier 2013.

In diesem Fall ist der TDM der  $\pi^*$ -Orbitale der nun aufgerichteten Moleküle nahezu parallel zur Polarisationssebene der einfallenden Synchrotronstrahlung. Die Auftragung der relativen Peakhöhen der  $\pi^*$ -Resonanz von **MTP** und **ETP** bei variierendem Einfallswinkel der Röntgenstrahlung in Abbildung 61 (c) untermauert diese Beobachtung.<sup>[193]</sup> NEXAFS hat sich aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zu einem der wichtigsten Analyseinstrumente der Oberflächenforschung entwickelt.

### 7.1.5 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Detektion von Ionen mit Hilfe von massenspektrometrischen Verfahren wie der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (*Time-of-Flight Secondary-Ion Spectroscopy*, ToF-SIMS) hat sich zu einer der bedeutendsten Analysemethoden entwickelt. Ein großer Vorteil ist hierbei die große Sensitivität nicht nur gegenüber Atomen, sondern auch von ganzen Molekülen oder Agglomeraten. Es existieren generell zwei unterschiedliche Verfahren, das dynamische (d) SIMS und das statische (s) SIMS. sSIMS zeichnet sich durch eine sehr viel geringere Stromdichte der eingestrahnten Primärionen ( $<1 \text{ nAcm}^{-1}$ ) aus, wodurch eine nahezu zerstörungsfreie Analyse möglich wird.<sup>[194]</sup> Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde von Benninghoven und Mitarbeitern Anfang der 1970er Jahre geleistet.<sup>[195]</sup> Durch die Bestrahlung

einer Oberfläche mit Primärionen (u. a.  $\text{Cs}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{2+}$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $1 < E < 50 \text{ keV}$ ) werden beim Einschlag durch die Kollision mit oberflächengebundenen Atomen oder Molekülen entweder direkt Sekundärionen erzeugt oder indirekt über sogenannte *knock-on*-Effekte. Dabei wird durch elastische oder reaktive Stöße Energie übertragen. Der hochenergetische primäre Einschlag erzeugt in erster Linie atomare Fragmente. Durch eine kaskadenförmige Fortpflanzung des Impulses werden mit zunehmendem Abstand zum Einschlagsort vermehrt molekulare Fragmente oder Ionen erzeugt (Abbildung 62).<sup>[196]</sup>

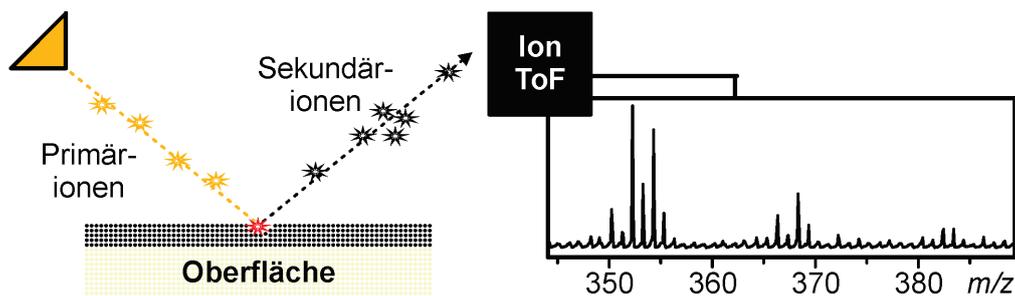


Abbildung 62: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus einer ToF-SIMS-Messung.<sup>[180]</sup>

Dass jeder Koordinatenpunkt der Oberfläche lediglich einmal von einem Primärion getroffen wird, ist eine der wichtigsten Voraussetzungen im statischen SIMS, um die Sensitivität für die obersten Monolagen zu gewährleisten ( $< 10^{12}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$ ).<sup>[196]</sup>

Als Analysator haben sich Flugzeitspektrometer bewährt. Es werden die entstehenden Ionen spezifischer Ladung ( $z$ ) in einem elektrischen Feld bekannter Stärke ( $U$ ) beschleunigt (2 - 8 keV) und erhalten auf diese Weise eine spezifische kinetische Energie ( $E_{kin}$ ). Die Geschwindigkeit in einem Driftrohr ( $v$ ) hängt somit lediglich von der Masse der Ionen ( $m$ ) ab.

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = zU \quad (8)$$

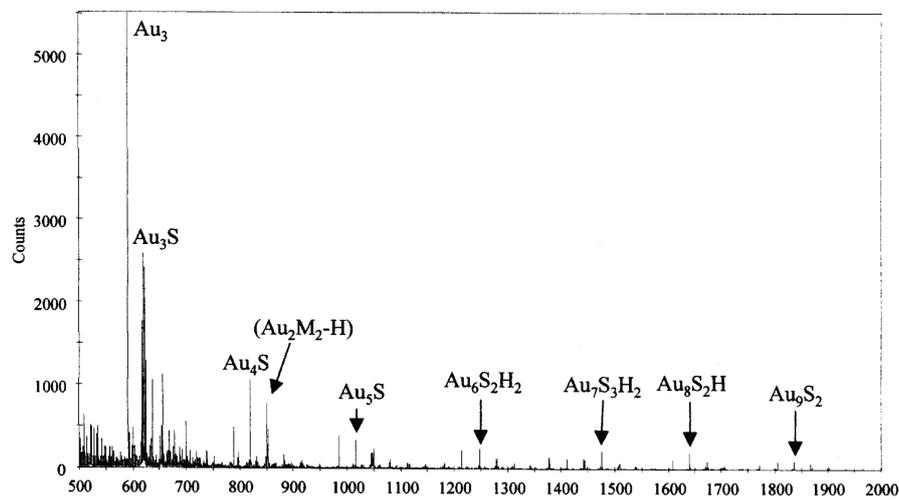
Im Hochvakuum des Flugzeitrohres kann die Geschwindigkeit der Ionen als nahezu konstant betrachtet werden. Da die Strecke ( $s$ ) und die Beschleunigungsspannung bekannt sind, lässt sich Formel (8) mit Formel (9)

$$v = \frac{s}{t} \quad (9)$$

zu Gleichung (10) umformen und so die Masse der Teilchen in direkten Zusammenhang zur Flugzeit der Ionen (*ToF*) setzen ( $k = \frac{s}{\sqrt{2U}} = \text{konstant}$ ).

$$ToF = k \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (10)$$

Es wird also die Zeit zwischen dem Primärionenstrahlpuls und dem Detektorpuls gemessen und mit Hilfe eines Zeit-zu-Digital-Konverters (*time-to-digital converter*, TDC) digitalisiert.<sup>[162, 178b]</sup> Eine sehr präzise massenspektrometrische Analyse von molekularen Schichten auf Oberflächen ist auf diese Weise möglich.<sup>[197]</sup> Besonders gut untersucht sind in diesem Zusammenhang *n*-Alkylthiole auf Goldoberflächen. Hierbei entstehen typische Au-S-Alkyl-Fragmente, die entsprechend der Kettenlänge variieren können.<sup>[198]</sup> Bernasek und Mitarbeiter untersuchten eine selbstorganisierte Tetradecanthiol-Monoschicht auf Gold mit Hilfe von statischer ToF-SIMS (Abbildung 63).<sup>[199]</sup>



**Abbildung 63:** ToF-SIMS-Spektrum (positiver Modus) einer Tetradecanthiol-SAM auf einem Goldsubstrat. Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [199]. Copyright American Chemical Society 2002.

In der Regel werden neben einfach an Gold gebundenen Spezies auch Gold-Schwefel-Cluster detektiert, wobei spezifische Fragmente mittlerweile als deutlicher Hinweis auf die Bildung einer Monoschicht gelten. Bei der Untersuchung von Multischichten auf Oberflächen, die durch *layer-by-layer*-Verfahren erzeugt wurden, ist es durch die hohe Oberflächensensitivität dieser Methode möglich, jede neu abgeschiedene Schicht einzeln zu adressieren und spezifische Fragmente zu detektieren.

Eine weitere bedeutende Anwendungsmöglichkeit der ToF-SIMS ist die Erstellung von Tiefenprofilen, was besonders in den Materialwissenschaften von Bedeutung ist. Bei dieser Technik wird eine spezifische Stelle durchgehend mit Primärionen gesputtert und die Ionenentwicklung in einem definierten zeitlichen Rahmen untersucht. Besonders Polymerfilme

von einigen Nanometern Dicke können so sehr präzise auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden.<sup>[200]</sup> Darüber hinaus ist es nicht nur möglich, Tiefeninformationen zu gewinnen, sondern auch horizontal die Zusammensetzung einer Oberfläche zu ermitteln. Dies ist besonders im Hinblick auf  $\mu\text{m}$ -strukturierte Oberflächen interessant. Üblicherweise werden gemusterte Oberflächen mit Hilfe von Rastersondenmikroskopen untersucht, was die gewonnenen Informationen auf strukturelle oder elektronische Eigenschaften limitiert. Durch das sogenannte *imaging* können neben dem Totalionenstrom auch spezifische Ionen über einer Fläche analysiert werden (Abbildung 64).<sup>[201]</sup>

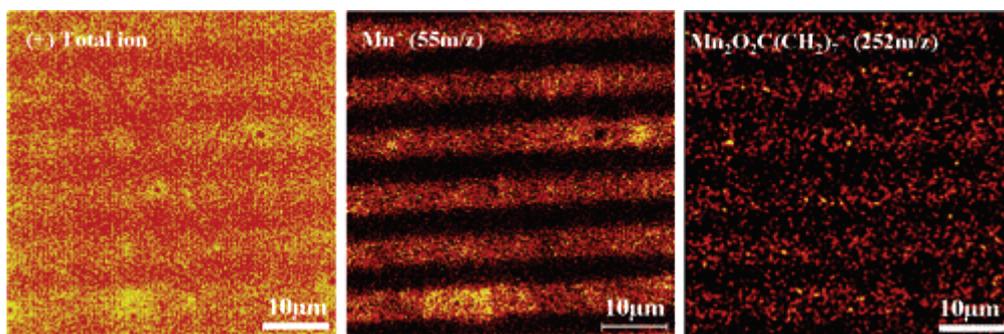


Abbildung 64: ToF-SIMS-Bilder von mikrokontakt-bedruckten Goldoberflächen. Links: Totalionenstrom, Mitte:  $\text{Mn}^+$ -Detektion, rechts:  $[\text{Mn}_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7]^+$ -Detektion. Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [201]. Copyright American Chemical Society 2005.

Es konnte gezeigt werden, dass Acetylthiol-Dodecanmangan(III,IV)-Cluster durch Mikrokontaktdruck kovalent in spezifischen Mustern auf Goldoberflächen immobilisiert werden können.<sup>[202]</sup> Als Beweis diente unter anderem ToF-SIMS *Imaging*, wobei der Totalionenstrom, das Ion  $\text{Mn}^+$  und das Ion  $[\text{Mn}_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7]^+$  zur Auswertung herangezogen wurden. Die Strukturierung konnte nicht nur durch Rastersondenmikroskopie, sondern auch auf einer chemischen Grundlage bewiesen werden.<sup>[201]</sup>

### 7.1.6 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy* – AFM) ist ein bildgebendes Verfahren zur Oberflächenanalytik und gehört zur Klasse der Rastersondenmikroskopie (*scanning probe microscopy* – SPM). Als Ableger des Rastertunnelmikroskops (*scanning tunneling microscopy* – STM) wurde diese Technik erstmals von Binnig, Quate und Gerber eingeführt, um hochaufgelöst die Topologie von Oberflächen zu untersuchen.<sup>[203]</sup> Die Möglichkeit, Oberflächen hochaufgelöst darzustellen, stellt einen Wendepunkt in der modernen Oberflächenanalytik dar und ist inzwischen eine der wichtigsten Standardtechniken in diesem Bereich, weshalb Binnig und Rohrer kurz nach der Einführung dieser Technik im Jahr 1986 den Nobelpreis erhielten.<sup>[178b]</sup> Zur Ermittlung der Oberflächentopographie wird eine Blattfeder (Cantilever),

an deren Ende eine Nadel (Tip) heraussteht, in räumliche Nähe zu dem zu untersuchenden Substrat gebracht. Der Tip ist hierbei idealerweise pyramidenförmig und endet mit einer aus einem einzelnen Atom bestehenden Spitze. Der Cantilever ist mit einem Stellelement aus piezoelektrischer Keramik verbunden und kann so in einem definierten Raster über die Oberfläche geführt werden. Auf diese Art wird die x-/y-Position bestimmt; die z-Position, also die vertikale Position, verändert sich während der Messung in Abhängigkeit von der Topographie des Substrates bzw. der Wechselwirkung zwischen Tip und Substrat. Die vertikale Position des Cantilevers wird mit Hilfe einer Photodiode, die die Reflektion eines Laserstrahls am Cantilever detektiert, ermittelt. Der schematische Aufbau (links) und ein entsprechendes Bild (rechts) sind in Abbildung 65 dargestellt.

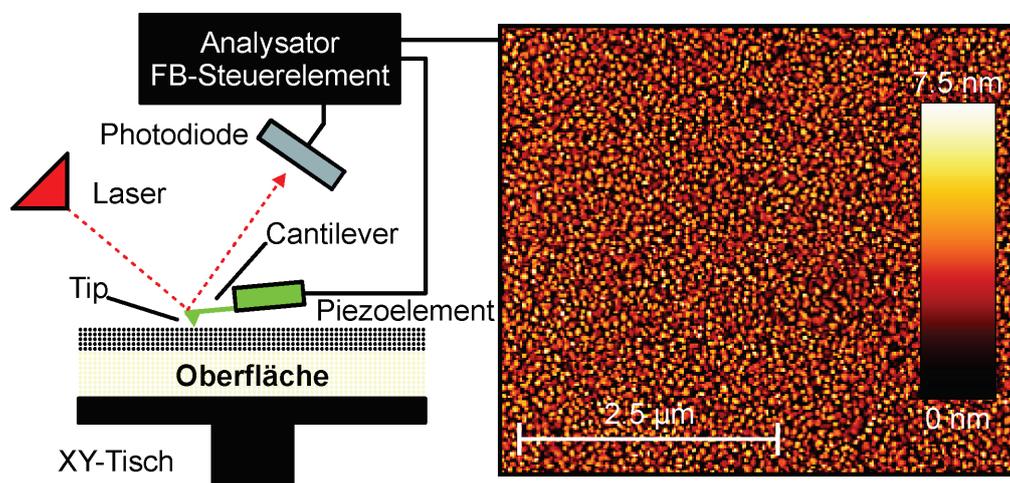
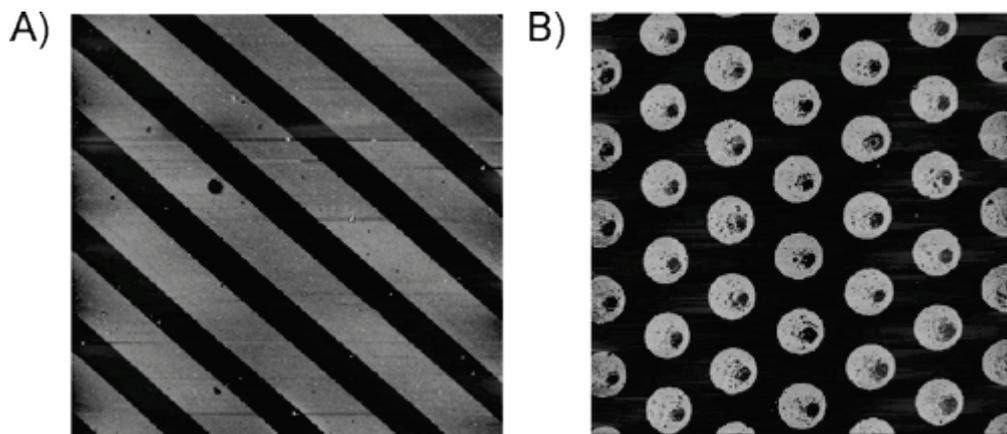


Abbildung 65: Links: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops); Rechts: Höhenaufgelöste Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer gereinigten, polykristallinen Goldoberfläche (Semikontaktmodus).<sup>[204]</sup>

Jeder Messpunkt der vertikalen Position des Cantilevers steht für einen Pixel im resultierenden Bild. Somit liefern Messungen mit erhöhter Scan-Rate (Scans pro Linie) Bilder mit mehr Pixeln. AFM-Messungen können in verschiedenen Modi durchgeführt werden, wobei sich die Kräfte, die zur vertikalen Positionsveränderung des Cantilevers führen, unterscheiden. Im Kontaktmodus (*contact-mode*) berührt der Tip das Substrat leicht und dessen Abstoßung führt zur Deformation, während im Nichtkontaktmodus (*non-contact-mode*) zu keiner Zeit Kontakt zwischen Tip und Oberfläche bestehen sollte. Hierbei ist die Anziehung zwischen Tip und Substrat für die Deformation verantwortlich. Darüber hinaus wird häufig im sogenannten intermittierenden Modus (*tappingmode*, *semi-contact mode*) gemessen. Der Cantilever oszilliert mit seiner natürlichen Frequenz, und die Abweichung von der Frequenz und Ausschlag der Welle liefert die gewünschte Information.<sup>[205]</sup> Es werden also während einer Messung verschiedene Informationen gewonnen. Zum einen wird die vertikale Position des Cantilevers

detektiert, wodurch Informationen über das Höhenprofil erhalten werden. Des Weiteren liefert die Änderung der Frequenz Informationen über die Interaktion des Tips mit dem Substrat. Kommt es zu einer anziehenden Wechselwirkung, wird die Frequenz verringert, da der Tip kurzzeitig retardiert wird.

AFM-Messungen sind besonders hilfreich zur Ermittlung von Höhen bei lithographisch strukturierten Oberflächen. So konnten Reinhoudt und Huskens *et al.* mit Hilfe von Kontakt-AFM-Messungen nachweisen, dass es nicht möglich ist, strukturierte Multischichten aus Dendrimeren und Goldnanopartikel-Multischichten durch herkömmliche Verfahren auf bikontaktbedruckten Cyclodextrin-Monoschichten abzuscheiden. Jedoch gelang es, durch die Abscheidung von Multischichten auf Polydimethylsiloxan-Stempeln, gefolgt vom Kontaktdruck, definierte Strukturen zu erzeugen (Abbildung 66).<sup>[159]</sup>



**Abbildung 66:** AFM-Höhenprofile ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) von Linien (A) und Punkten (B) von vier nanotransferierten Dendrimer/Cyclodextrin-Doppelschichten auf einer Cyclodextrin-Monoschicht durchgeführt im Kontaktmodus. Übernommen und angepasst mit Erlaubnis aus Referenz [159]. Copyright American Chemical Society 2006.

Die Höhendifferenz zwischen der reinen Monoschicht (schwarzer Bereich) und den Multischichten (helle Bereiche) ist deutlich zu erkennen. Aufgrund der besseren vertikalen Auflösung wurden die Messungen im Kontakt-Modus durchgeführt. Eine weitere Besonderheit der AFM liegt in der Möglichkeit, gezielt Veränderungen des Substrates durchzuführen. Es ist möglich, durch Kraft/Distanz-Messungen intermolekulare Kräfte genau zu bestimmen.<sup>[206]</sup> Darüber hinaus können durch mechanischen Kontakt weiche Schichten gezielt abgetragen werden, um so die Schichtdicke einer (Multi-)Schicht auf einem festen Substrat zu bestimmen. Diese Technik wurde von Rubinstein *et al.* angewendet, um die Schichtdicke von bis-hydroxamatbasierten Multischichten, welche mit Hilfe von Koordinationschemie abgeschieden wurden, nachzuweisen (Abbildung 67).<sup>[141]</sup>

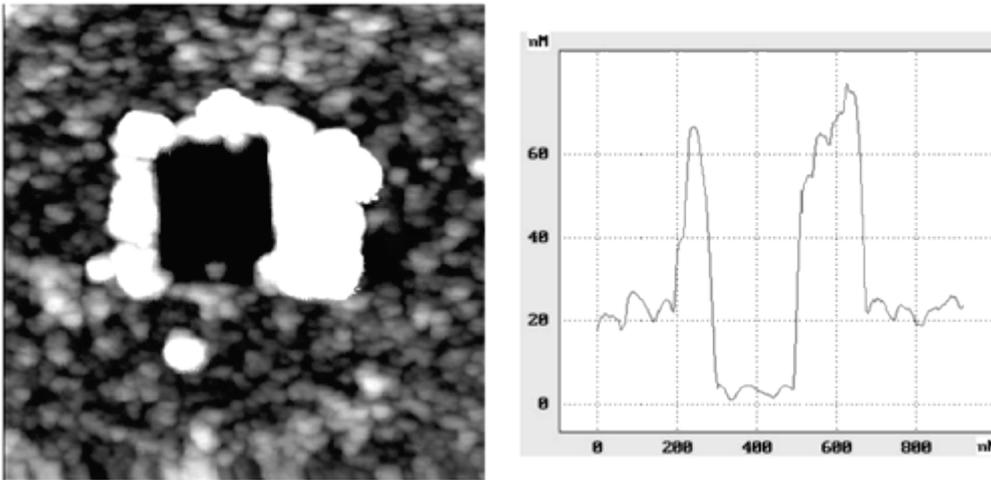


Abbildung 67: AFM-Höhenprofil ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) von Zirkonium/Bishydroxamat-Multischichten (9 Doppelschichten) aufgenommen im Semikontakt-Modus. Der rechteckige Bereich ohne Multischicht wurde durch mehrmaliges Messen bei erhöhter Kontaktkraft im Kontakt-Modus erzeugt. Übernommen mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [141] Copyright American Chemical Society 2004.

Auf der untersuchten Oberfläche wurden neun Doppelschichten aufgetragen. Damit beträgt die Schichtdicke einer Doppelschicht 2.4 nm.

## 7.2 Charakterisierung von Nanopartikeln

Im Gegensatz zu ultradünnen Schichten auf Oberflächen liegen Nanopartikel in der Regel gelöst oder dispergiert in einem flüssigen Medium vor. Deswegen sind analytische Untersuchungen wie Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance* – NMR), Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie anwendbar. Um jedoch die tatsächliche Größe und Gestalt der Partikel ermitteln zu können, müssen wie bei der Untersuchung von Oberflächen hochentwickelte Techniken wie die Elektronenmikroskopie angewendet werden.

### 7.2.1 Elektronenmikroskopie

Objekte, die etwa 0.1 mm voneinander entfernt sind und einen ausreichend großen Kontrast aufweisen, kann das menschliche Auge scharf auflösen. Um kleinere Objekte visuell darstellen zu können, müssen Mikroskope eingesetzt werden. Die Auflösung ( $d$ ) eines Lichtmikroskops folgt dem Gesetz von Abbe (11).

$$d = \frac{0.612\lambda}{\eta \sin\alpha} \quad (11)$$

Hierbei ist  $\eta$  der Brechungsindex des Mediums, durch das die Strahlung sich bewegt, und  $\alpha$  der Öffnungswinkel der Blende. Es folgt, dass die Auflösung eines Mikroskops ungefähr der halben Wellenlänge der eingesetzten Strahlung ( $\lambda$ ) entspricht. Somit ist ein Mikroskop,

das mit Licht der Wellenlänge 400 nm operiert, maximal in der Lage, Objekte mit einer Größe von 200 nm abzubilden.<sup>[207]</sup> Die maximale Auflösung von Mikroskopen wurde durch die Verwendung von Elektronenstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 0.1 nm entsprechend der de Broglie-Wellenlänge enorm verbessert. Die Technik der Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) wurde im Jahr 1931 von Max Knoll und Ernst Ruska an der Technischen Universität Berlin entwickelt.<sup>[208]</sup> Mit Hilfe dieser Technik war es bereits Mitte des 20. Jahrhunderts möglich, einzelne Netzebenen atomar aufgelöst mit einem Abstand von 1.2 nm abzubilden. Mittlerweile ist es problemlos möglich, Strukturen mit bis zu 0.1 nm abzubilden.<sup>[209]</sup> Da der Elektronenstrahl bei TEM durch die Proben hindurchstrahlt, ist die Dicke des zu untersuchenden Substrates auf wenige Mikrometer limitiert. Um dieses Problem zu umgehen, wurden ab 1935 unter anderen von Knoll, Ardenne und Zworykin Untersuchungen zur Entwicklung eines Rasterelektronenmikroskops (REM; *scanning electron microscope* – SEM) unternommen.<sup>[210]</sup>

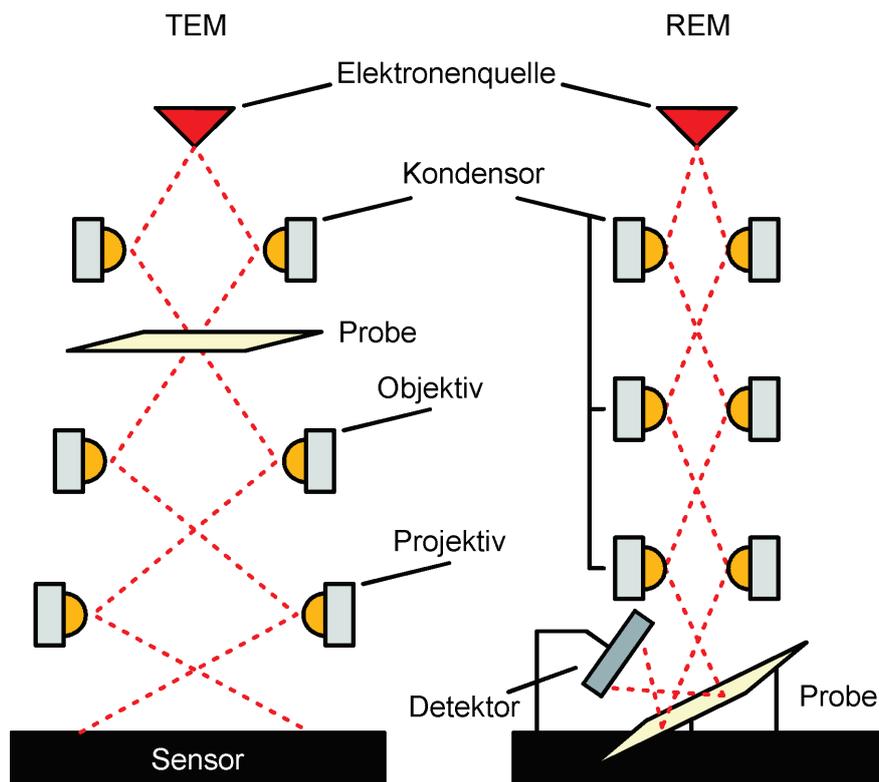


Abbildung 68: Schematische Darstellung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) und eines Rasterelektronenmikroskops (REM).<sup>[208, 211]</sup>

Rasterelektronenmikroskope erzeugen im Gegensatz zu TEM kein tatsächliches Bild der Strukturen, sondern erzeugen eine Rekonstruktion, ähnlich eines Röhrenfernsehers. Der Elektronenstrahl wird in einem Raster über die zu untersuchende Oberfläche geleitet. Treffen

die Elektronen auf Elektronen der Probe, interagieren sie miteinander. Über die Detektion der Sekundärelektronen, die aus der Probe heraus gelöst werden, ist es möglich, ein genaues Bild der Oberfläche zu erhalten, ohne diese durchstrahlen zu müssen.<sup>[207]</sup> Abbildung 68 zeigt den schematischen Aufbau eines TEMs und eines REMs. Mit Hilfe dieser Techniken können Abbildungen von kleinsten Strukturen erzeugt werden. Es gelang beispielsweise Haag und Böttcher *et al.*, mit Hilfe von kryo-TEM zu zeigen, dass Alkylketten, die mit Dendrimern terminiert sind, sich zu spezifischen Strukturen zusammensetzen. Hierbei wurde festgestellt, dass je nach Generation (G) des Dendrimers die Struktur von einer faserartigen Anordnung in G1 zu Mizellen in G2 und G3 wechselt. Die supramolekularen Oligomeren wiesen eine sehr geringe Polydispersität auf. Abbildung 69 zeigt die erhaltenen kryo-TEM Aufnahmen und eine schematische Darstellung des *self-assembly*-Prozesses.<sup>[212]</sup>

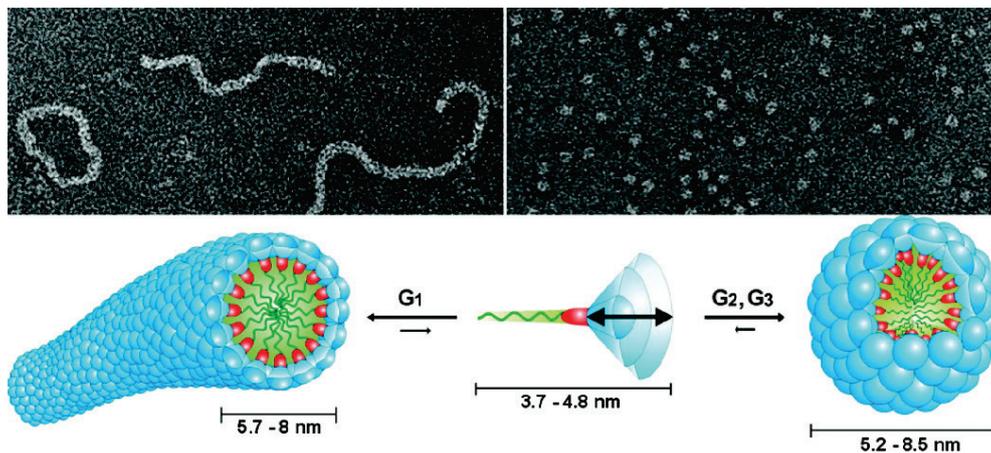


Abbildung 69: Aromatische, dendritische Amphiphile, die je nach Größe der hydrophilen Kopfgruppe (Dendrons verschiedener Generationen) faserartige Strukturen (kryo-TEM Aufnahme oben links; schematische Darstellung unten links) oder Mizellen (kryo-TEM Aufnahme oben rechts; schematische Darstellung unten rechts). Übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung aus Referenz [212]. Copyright American Chemical Society 2004.

Die dendritischen Amphiphile sind in der Lage, hydrophobe Verbindungen wie Pyrene einzuschließen und können folglich als Nanotransporter in wässrigen Medien angesehen werden.<sup>[212]</sup>

### 7.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Um die Größe von Aggregaten in Lösung zu messen, wird häufig das Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (*dynamic light scattering* - DLS) verwendet. Die DLS ist nicht invasiv und wird in der Regel zur Bestimmung der Größe von Partikeln verwendet. Historisch basiert die DLS auf den Untersuchungen zur Lichtstreuung, die im 19. Jahrhundert von Rayleigh, Mie, Einstein, Smoluchowski und Debye durchgeführt wurden.<sup>[213]</sup> Hierbei wird mit Hilfe der Streuung von Licht die Diffusionsrate, also die Brownsche Molekularbewegung von Parti-



keln, gemessen. Werden zwei sich in einer Lösung befindende Partikel mit einem Laser bestrahlt, so wechselwirkt das eingestrahle Licht mit der lokalen Elektronenwolke der Teilchen. Das Licht wird gestreut oder reflektiert.<sup>[214]</sup> Dies führt entweder zu destruktiven oder konstruktiven Interferenzen. Da sich die Teilchen in Lösung gemäß ihrer Diffusionsrate bewegen, entsteht eine zeitliche Abhängigkeit zwischen positiven und negativen Interferenzen. Betrachtet man nun eine Vielzahl von Molekülen in Lösung, führt dieses Verhalten zu einer Fluktuation der Lichtintensität, die gemessen werden kann und direkt vom Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) abhängt. Zur Bestimmung der Größe der Partikel verwendet man die Stokes-Einstein Gleichung (12).<sup>[63]</sup>

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (12)$$

Es wird hierbei immer der hydrodynamische Durchmesser ( $d$ ) der Partikel bestimmt. Unter Verwendung der Boltzmann Konstante ( $k$ ) und der absoluten Temperatur ( $T$ ) hängt der Diffusionskoeffizient lediglich von der Viskosität des Lösungsmittels ( $\eta$ ) und  $d$  ab, wodurch  $d$  als einzige Unbekannte ermittelt werden kann.<sup>[101]</sup> Der Diffusionskoeffizient ist antiproportional zur Partikelgröße. Die oben genannten Rechnungen gelten idealerweise für perfekt sphärische Partikel. Um gelöste Partikel bildet sich eine Solvathülle, die je nach Lösungsmittel unterschiedlich groß und unterschiedlich fest gebunden sein kann. Da diese Hülle die Geschwindigkeit der sich bewegenden Teilchen verändert, verändern sich auch die erhaltenen Werte bezüglich der Größe der Partikel. Partikel, deren Oberfläche ionischer Natur ist, weisen in einem polaren Lösungsmittel eine deutlich größere Solvathülle auf als ungeladene Partikel und erscheinen daher größer. Liegen Partikel mit verschiedenen Größen innerhalb einer Lösung vor, erhält man als Ergebnis eine Intensitäts-Größenverteilung. Es ist zu beachten, dass entsprechend Rayleigh für die Intensität des gestreuten Lichts Näherung (13) gilt.

$$I \approx \frac{d^6}{\lambda^4} \quad (13)$$

Dementsprechend haben größere Partikel einen deutlich größeren Anteil an der Intensitäts-Größenverteilung. Es ist jedoch möglich, unter Anwendung der Mie-Theorie die erhaltenen Werte zur Intensität-Größenverteilung in Volumen- bzw. Anzahl-Größenverteilung zu berechnen. Dies führt jedoch durch die entsprechenden Umwandlungen und Annahmen zu einem größeren Fehler bezüglich der Größe der Teilchen.<sup>[213]</sup> Abbildung 70 zeigt eine schematische Darstellung einer DLS-Messapparatur.

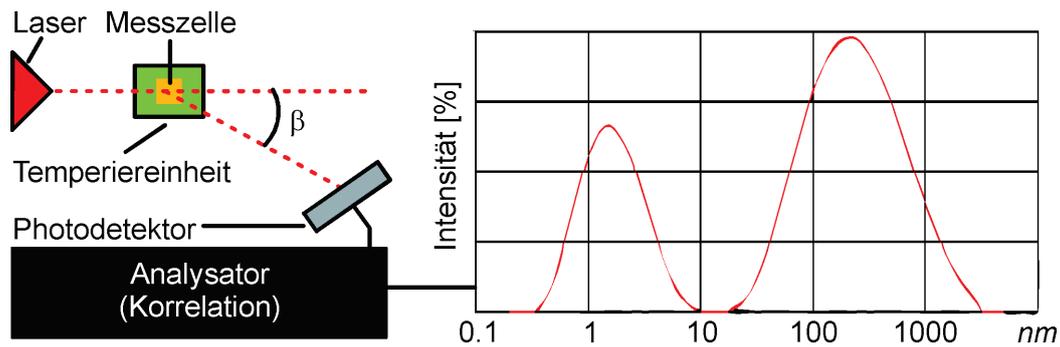


Abbildung 70: Schematische Darstellung einer DLS-Analysevorrichtung.<sup>[214]</sup> Das dargestellte Spektrum zeigt Decanthiolgeschützte Goldnanopartikel.<sup>[76]</sup>

DLS ist mittlerweile eines der wichtigsten Verfahren zur Analyse von kolloidalen Verbindungen. Nam *et al.* stellten mit 4-(2-(6,8-Dimercaptooctanamido)ethylamino)-2-methyl-4-oxobut-2-säure modifizierte Goldnanopartikel her und untersuchten die Aggregation der Partikel bei einem pH-Wert von 5.5 (Abbildung 71).<sup>[215]</sup>

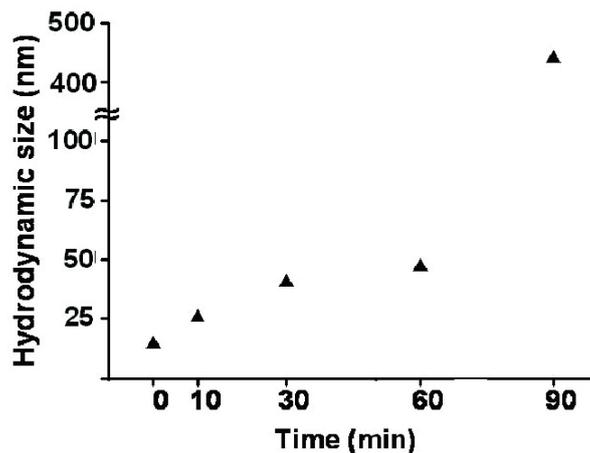


Abbildung 71: Aggregation von mit 4-(2-(6,8-Dimercaptooctanamido)ethylamino)-2-methyl-4-oxobut-2-säure modifizierten Goldnanopartikeln, untersucht mittels DLS. Die Lösung wurde mittels eines Acetat-Puffers auf pH 5.5 eingestellt. Übernommen und angepasst mit freundlicher Erlaubnis aus Referenz [215]. Copyright American Chemical Society 2009.

Hierbei wird deutlich, dass nach lediglich 90 Minuten eine vollständige Aggregation der Partikel stattgefunden hat. Dieses Verhalten kann von großem Vorteil für die moderne Krebstherapie sein, da Tumorzellen einen anderen pH-Wert aufweisen als gesunde Zellen.



## 8. Veröffentlichte Arbeiten

### **8.1 Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridine-ligands to a pyridyl-terminated self-assembled monolayer on gold**

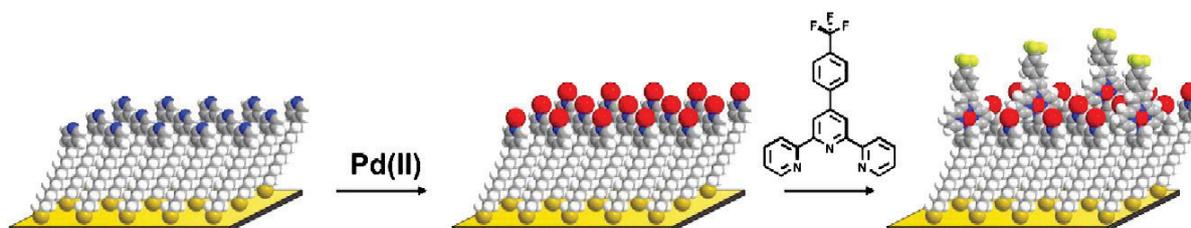
Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Erik Darlatt, Christoph H.-H. Traulsen, Hyegeun Min, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 17. August 2011, veröffentlicht online am 29. Oktober 2011 in *Surface Science*<sup>[216]</sup> und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung von **Elsevier (Copyright 2012)**.

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2011.10.020>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (*supplementary information*).

#### **8.1.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung**

Diese erste Veröffentlichung ist auf die Darstellung einer pyridin-terminierten SAM und deren prinzipielle Untersuchung als Basis für koordinativ abgeschiedenen Multischichten ausgelegt (Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Schematische Darstellung der hergestellten selbstorganisierten Monoschicht bestehend aus 12-(Pyridin-4-yl)dodecan-1-thiol und deren Modifikation mit Pd(II)-Ionen und Terpyridinliganden.

Da SAMs auf Goldoberflächen zu den am besten untersuchten Systemen gehören, fiel die Entscheidung zugunsten von Goldsubstraten. Dementsprechend ist die oberflächenaktive Kopfgruppe ein Thiol. Durch die Verwendung eines Alkyl-Rückgrates kommt es zur Selbstorganisation durch Maximierung von van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die terminale Pyridin-Gruppe kann als Ligand für Übergangsmetallionen fungieren und diese binden. Aus diesem Grund wurde 12-(Pyridin-4-yl)dodecan-1-thiol (PDT) synthetisiert.

Die Bildung der Monoschicht wurde durch charakteristische Signale mit Hilfe von XPS-Analytik nachgewiesen. Im Bereich der BE des S 2p wurde als Hauptkomponente ein Dublett

bei 162.1 eV nachgewiesen, was der Au-S Bindung entspricht. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die atomare Zusammensetzung der Oberfläche bezüglich Kohlenstoff/Stickstoff und Schwefel den aus der Summenformel abgeleiteten Erwartungen entspricht. Mit Hilfe von winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass sich die Alkylkette annähernd senkrecht auf der Oberfläche befindet, während das aromatische, terminale Pyridin statistisch verteilt und ohne Vorzugsorientierung vorliegt. Dies sollte von Vorteil für die zukünftige Abscheidung von sterisch anspruchsvollen Liganden sein. Darüber hinaus wurden AFM-Untersuchungen und ToF-SIMS-Analytik verwendet, um die abgeschiedenen SAM vollständig zu charakterisieren. Um mehr über die vorgestellte Monoschicht zu erfahren und um deren Stabilität einschätzen zu können, wurden Protonierungs-/Deprotonierungsexperimente mit Schwefelsäure/Ethanol durchgeführt.

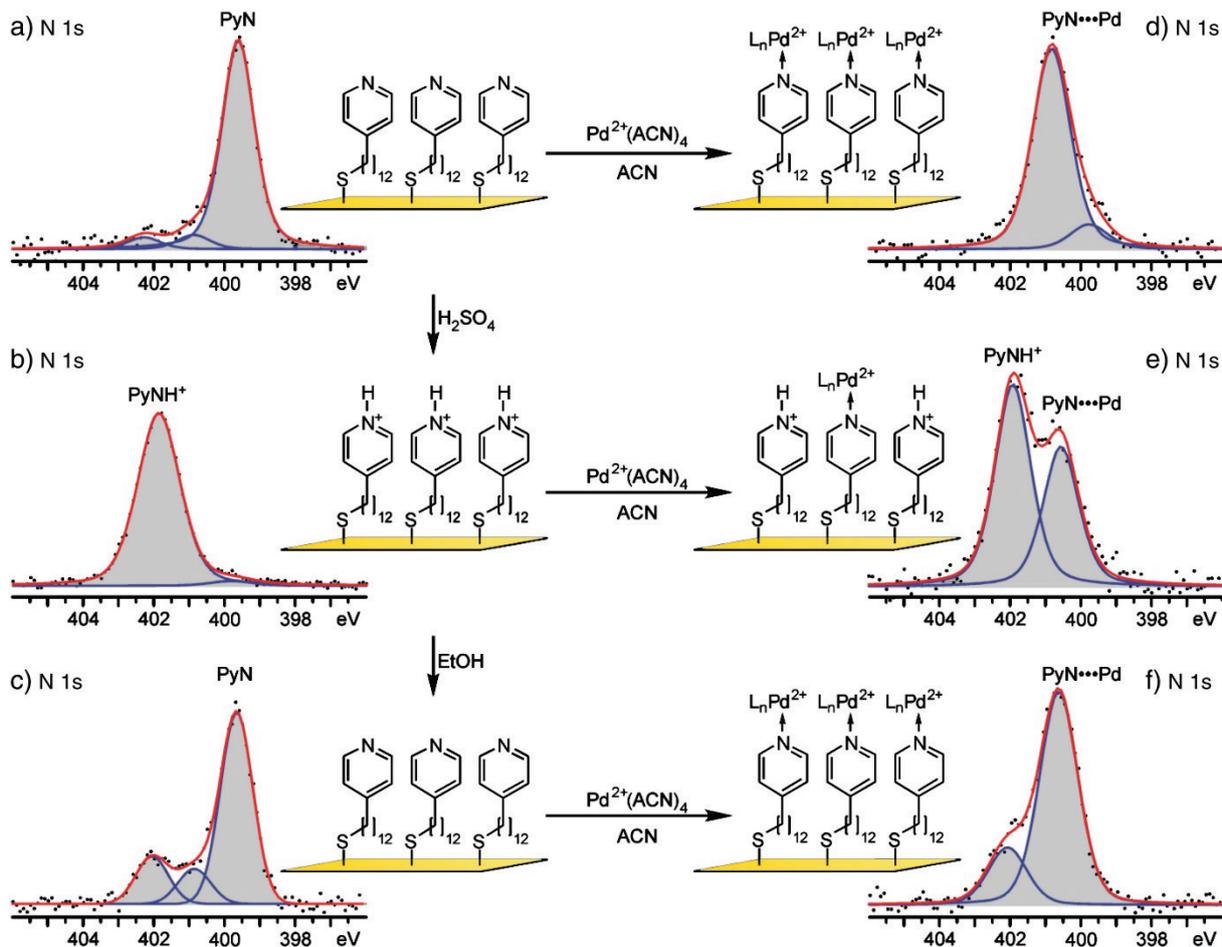


Abbildung 73: N 1s XP-Spektren von verschiedenen 12-(Pyridin-4-yl)dodecan-1-thiol SAMs auf Goldoberflächen. Dargestellt sind a) die unmodifizierte SAM, b) die mit Schwefelsäure protonierte und c) anschließend deprotonierte SAM. Unter d), e) und f) sind a), b) und c) nach Abscheidung von Pd(II)-Ionen dargestellt.

Es zeigte sich, dass keine Zersetzung erfolgt und die Abscheidung von Pd(II)-Ionen auch nach einem Protonierungs-/Deprotonierungszyklus problemlos durchgeführt werden kann.



Lediglich die vollständig protonierte SAM kann nur unzureichend durch Pd(II) komplexiert werden. Untersucht wurde dieses Verhalten mit hochaufgelöster XP-Spektroskopie (Abbildung 73). Um zu belegen, dass sich tatsächlich Pyridin-Pd(II)-Komplexe auf der Oberfläche gebildet hatten, wurden ToF-SIMS und XPS verwendet. Beide Techniken konnten darüber hinaus belegen, dass die Abscheidung eines Terpyridinliganden auf der palladierten SAM möglich ist. Um dies mittels XPS nachweisen zu können, wurde ein fluorierter Terpyridinligand hergestellt und abgeschieden.

Alle durchgeführten Abscheidungen erfolgten nach dem *layer-by-layer*-Prinzip und belegen, dass es möglich ist, sterisch anspruchsvolle Liganden wie Terpyridine auf PDT abzuscheiden. Hierbei wird die Flexibilität der terminalen Pyridin-Gruppe als vorteilhaft angesehen, da sich die Schicht so besser auf den sterischen Anspruch des Liganden einstellen kann. Ziel ist es also, in Anlehnung an natürliche Systeme das *self-assembly* Konzept nicht nur einzusetzen, um eine hochgeordnete Monoschicht aufzubauen, sondern auch um Metallionen abzuscheiden. Nachfolgende Liganden richten sich ebenfalls entsprechend des thermodynamischen Minimums von selbst aus.

Dieses erste Paper bildet das Fundament für weitere Studien und zeigt, dass die von uns angewendeten Methoden und Analyseverfahren geeignet sind um weitere Schichten aufzubauen.

### **8.1.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten**

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Oberflächenbeschichtungen wurden von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Protonierungsexperimente auf der Oberfläche wurden von Sebastian Richter durchgeführt. Die Abscheidung des Terpyridinliganden wurde in Eigenleistung durchgeführt. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg, Sebastian Richter und Erik Darlatt. Die ToF-SIMS-Messungen wurden von Erik Darlatt in Zusammenarbeit mit Hyegeun Min durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg, Sebastian Richter und Erik Darlatt. Das Konzept und das Verfassen des Manuskriptes geschahen durch Johannes Poppenberg. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskriptes bei.

## 8.2 Intermixed Terpyridine-Functionalized Monolayers on Gold: Nonlinear Relationship between Terpyridyl Density and Metal Ion Coordination Properties

Christoph H.-H. Traulsen, Erik Darlatt, Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Santina Hoof, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 23. April 2012, veröffentlicht am 28. Juni 2012 in *Langmuir*<sup>[217]</sup> und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung von der **American Chemical Society (Copyright 2012)**.

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1021/la301644r>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (*supplementary information*).

### 8.2.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Um flexibler bei der geplanten Abscheidung von Multischichten mit Hilfe von Koordinationschemie sein zu können, wurden neben pyridin- auch terpyridin-terminierte SAMs als Basis untersucht. Diese Publikation befasst sich mit der Synthese, Abscheidung und Modifizierung einer solchen SAM (Abbildung 74).

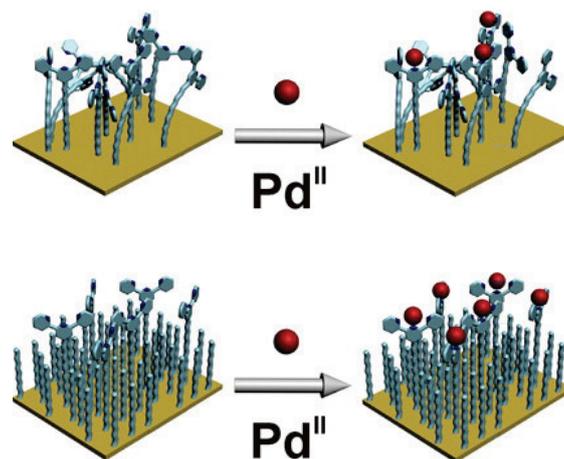


Abbildung 74: Schematische Darstellung der hergestellten selbstorganisierten Monoschichten mit 12-(2,2':6',2''-Terpyridin-4-yl)dodecan-1-thiol und deren Modifikation mit Pd(II)-Ionen. Oben ist eine reine TDT-SAM dargestellt, unten eine gemischte TDT/Decanthiol-Monoschicht.

Konzeptionell wurden in dieser Studie ebenfalls Alkylthiol-Monoschichten mit terminalen Liganden auf Goldoberflächen untersucht. Im Fokus steht hierbei allerdings die Optimierung der Monoschicht in Bezug auf die Abscheidung von Metallionen, um nachfolgende Multischichten mit einem maximalen Bedeckungsgrad zu erzeugen. Nötig ist dies, da der sterische

Anspruch von Terpyridinen zu groß ist, um bei maximaler Packungsdichte auf der Oberfläche ein stabiles Rückgrat bilden zu können. Die terminale Gruppe ist schlicht zu groß. Aus diesem Grund musste eine gemischte SAM erzeugt werden, indem ein zweites, unfunctionalisiertes Alkylthiol coadsorbiert wurde. Zu diesem Zweck wurde 1-Decanthiol (**DT**) verwendet. Es stellte sich heraus, dass im Gegensatz zu aromatischen gemischten Monoschichten die Zusammensetzung von gemischten SAMs aus 12-(2,2':6',2''-Terpyridin-4-yl)dodecan-1-thiol (**TDT**) und **DT** direkt mit der Zusammensetzung der Abscheidungslösung korreliert. Ermittelt wurde dies mit Hilfe von C K-Kanten-NEXAFS-Untersuchungen von gemischten SAMs mit verschiedenen **TDT/DT**-Verhältnissen (Abbildung 75).

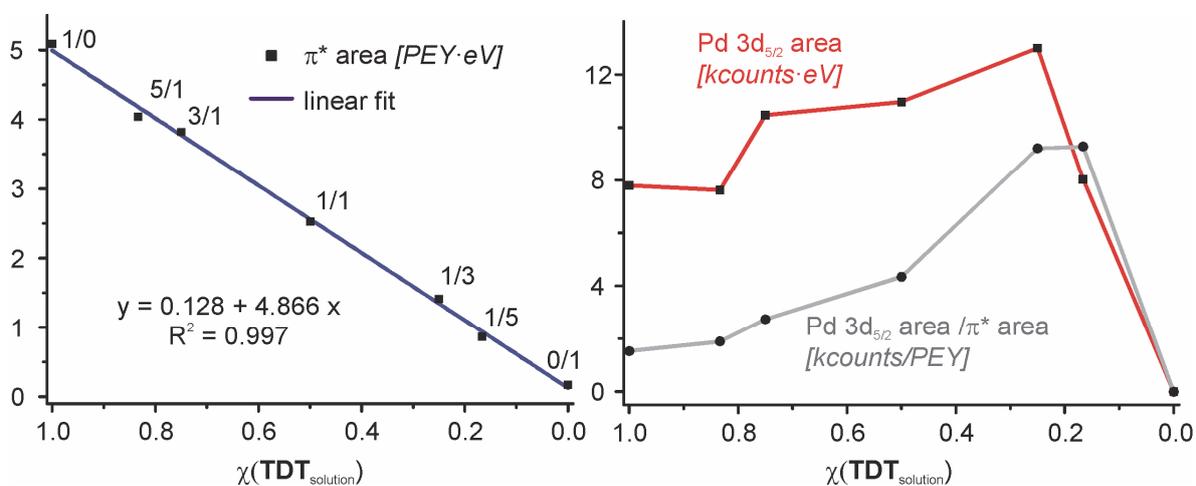


Abbildung 75: Links: Peakfläche der  $\pi^*$ -Resonanzen (285.0 eV und 285.6 eV) die 12-(2,2':6',2''-Terpyridin-4-yl)dodecan-1-thiol zugeordnet werden können, aufgetragen gegen den Molenbruch der Abscheidungslösung ( $\chi(\text{TDT}_{\text{solution}}) = [\text{TDT}]/([\text{TDT}]+[\text{DT}])$ ). Rechts: absolute Pd  $3d_{5/2}$  Peakfläche (rote Linie) und Pd  $3d_{5/2}$  Peakfläche; geteilt durch die entsprechenden Peakflächen der  $\pi^*$ -Resonanzen (graue Linie).

Neben einer vollständigen Analytik der SAMs mit Hilfe von XPS, ToF-SIMS, AFM und NEXAFS wurden dieselben analytischen Verfahren angewendet um zu ermitteln, bei welcher **TDT/DT**-Zusammensetzung sich die optimale Menge an Palladium abscheiden lässt. Hierzu wurden Pd(II)-Ionen auf gemischten Monoschichten mit unterschiedlichen **TDT/DT**-Verhältnissen abgeschieden und die Peakflächen der Pd  $3d_{5/2}$  miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, dass sich, entgegen den Erwartungen, mehr Palladium auf Monoschichten mit einer geringen Menge an Terpyridin abscheiden lässt. Zurückzuführen ist dies auf die geringere Ordnung der SAM mit mehr **TDT**. Durch den sterischen Anspruch der terminalen Gruppen kann sich hier keine dicht gepackte, geordnete Monoschicht bilden. Es kommt teilweise zu einer Rückfaltung der Terpyridine in Richtung der Goldoberfläche. Dementsprechend stehen diese Gruppen nicht mehr zur Verfügung, um Metallionen zu koordinieren. Dies konnte durch winkelabhängige NEXAFS-Untersuchungen bestätigt werden. Die Untersuchungen bestätig-



ten außerdem, dass auch im Falle der Terpyridin-terminierten SAM das Alkyl-Rückgrat geordnet ist, während die Terpyridine ohne Vorzugsorientierung vorliegen. Wie bereits erwähnt, ist dies vorteilhaft für die Abscheidung von Multischichten mit sterisch anspruchsvollen Komponenten. Bei gemischten Monoschichten stellt sich immer auch die Frage, ob es eventuell zu einer Phasenseparation innerhalb der Monoschicht kommt. Es ist deshalb zu klären, ob sich Inseln auf der Oberfläche bilden, die lediglich aus einer Komponente, also **TDT** oder **DT**, bestehen oder ob tatsächlich eine Durchmischung stattfindet. Eine Inselbildung kann durch die Tatsache ausgeschlossen werden, dass es in diesem Fall einen direkten Zusammenhang zwischen **TDT** in der Lösung und Pd(II) auf der Oberfläche geben müsste. Es müsste hierbei nicht unbedingt ein linearer Zusammenhang sein. Das Maximum müsste aber in jedem Fall bei der reinen **TDT**-SAM liegen und das Minimum bei der geringsten **TDT**-Menge auf der Oberfläche. Da dies nicht der Fall ist, kann von einer homogen gemischten Schicht ausgegangen werden.

Die in dieser Veröffentlichung eingeführte, terpyridin-terminierte SAM erweitert den Baukasten zur Abscheidung von Multischichten mit Hilfe von Koordinationschemie. Das ermittelte optimale Fenster mit einem **TDT/DT**-Verhältnis von etwa 1/3 ist die Basis sowohl für den Aufbau von oktaedrischen Komplexen (Terpyridin/Terpyridin) als auch von quadratisch-planaren Komplexen (Terpyridin/Pyridin). Sie bildet die Grundlage für die folgenden Publikationen.

### 8.2.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Herstellung der Monoschichten wurden in Eigenleistung durchgeführt. Die Synthese der Vergleichsverbindung **TPT** und die damit erfolgten Beschichtungsexperimente geschahen durch Sebastian Richter. Die Abscheidung des Palladiums wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die XPS-, NEXAFS-, ToF-SIMS- und AFM-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Einige Startmaterialien für die Synthese wurden in Eigenleistung in Zusammenarbeit mit Santina Hoof hergestellt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Johannes Poppenberg und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts wurden in Eigenleistung durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

### 8.3 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocyces and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold

Sebastian Richter, Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen, Erik Darlatt, Anja Sokolowski, Dominik Sattler, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 26. Juni 2012, veröffentlicht am 04. September 2012. Veröffentlicht in *The Journal of the American Chemical Society*<sup>[218]</sup> und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der **American Chemical Society (Copyright 2012)**.

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1021/ja306212m>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (*supplementary information*).

#### 8.3.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In dieser Veröffentlichung wurden erstmals TLM und TLM-Etherrotaxane auf selbstorganisierten Monoschichten abgeschieden. Hierzu wurde zum einen die bereits eingeführte **PDT-SAM** und zum anderen eine SAM, bestehend aus einem pyridin-terminierten Stilbenthiole ((*E*)-4-(Pyridin-4-yl)stilbenthiole - **PST**) als Grundlage verwendet (Abbildung 76).

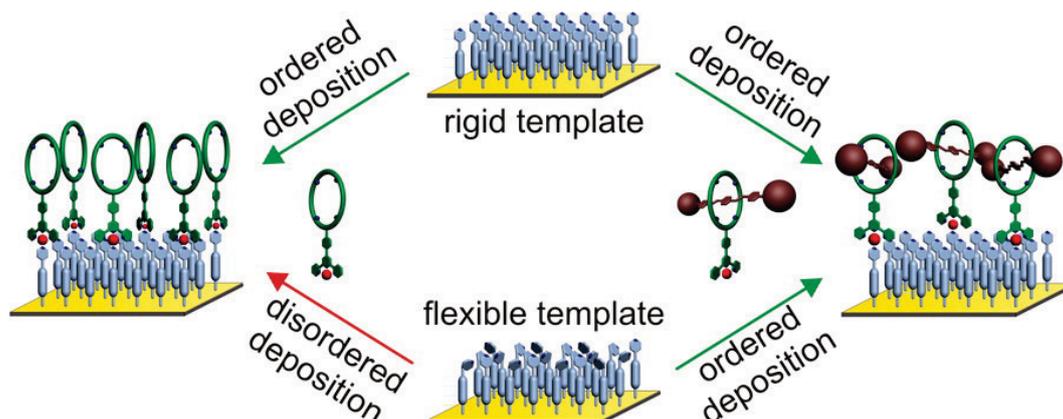


Abbildung 76: Schematische Darstellung der hergestellten selbstorganisierten Monoschichten und deren Modifikation mit Pd(II)-Ionen komplexierten TLM und TLM-Etherrotaxanen.

Wie bereits erläutert, konnte mit Hilfe von NEXAFS-Spektroskopie bewiesen werden, dass die terminale Pyridingruppe der **PDT-SAM** ohne Vorzugsorientierung vorliegt und daher flexibel ist. Im Gegensatz hierzu ist **PST** durch sein aromatisches Grundgerüst sehr rigide, was auch auf die terminale Pyridingruppe zutrifft. Dies konnte ebenfalls mit winkelabhängi-

ger NEXAFS-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dieser Unterschied sollte signifikante Auswirkungen auf nachfolgende Abscheidungen von Makrozyklen bzw. Rotaxanen haben.

Um dies zu untersuchen, wurden Tetralactam-Makrozyklen einseitig mit Terpyridin modifiziert und als solches unter gleichen Bedingungen auf **PDT**- und **PST**-SAMs abgeschieden. In gleicher Weise wurde ein palladiumkoordiniertes Etherrotaxan (basierend auf dem zuvor hergestellten TLM) synthetisiert und ebenfalls auf **PDT** und **PST** abgeschieden (Abbildung 77).

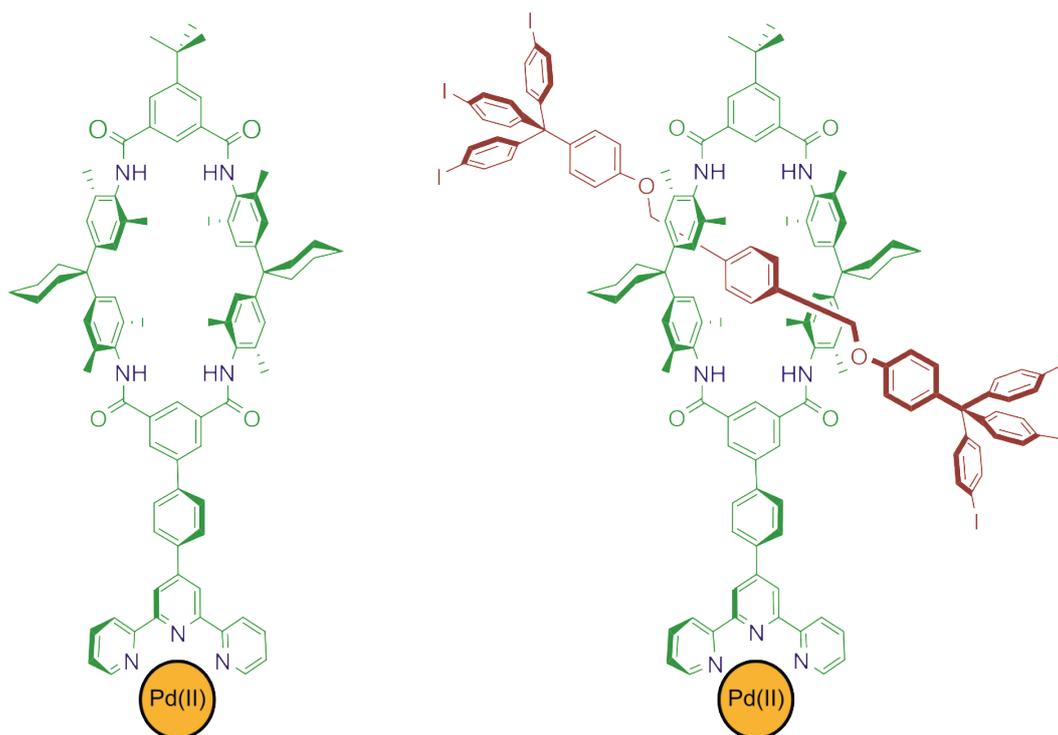


Abbildung 77: Darstellung des zur Oberflächenbeschichtung verwendeten Tetralactam-Makrozyklus und Etherrotaxans, komplexiert mit Pd(II).

Die Abscheidung des komplexierten TLM und des Rotaxans auf **PDT** und **PST** konnte mit Hilfe von XP-Spektroskopie nachgewiesen werden. Hierbei wurde zum einen Palladium in der BE Region des Pd  $3d_{5/2}$  nachgewiesen und darüber hinaus ein deutlicher Anstieg des Kohlenstoff/Gold Verhältnisses nach der Abscheidung detektiert. Entsprechende Kontrollexperimente mit unfunktionalisierten Monoschichten sowie ToF-SIMS- und NEXAFS-Untersuchungen haben ebenfalls die Abscheidung bewiesen. Es war darüber hinaus möglich, die abgeschiedenen Mengen zu quantifizieren. Besonders relevant für weiterführende Experimente waren Untersuchungen bezüglich der optimalen Depositionszeit, die anhand von ToF-SIMS- und NEXAFS-Analytik durchgeführt wurden. Es stellte sich heraus, dass eine vollständige Bedeckung der Monoschicht erst nach 24 Stunden Beschichtungszeit erreicht worden ist. Von besonderer Bedeutung ist in dieser Publikation die Untersuchung bezüglich der Vorzugsorien-

tierung, die mit Hilfe von winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie durchgeführt worden ist. Zum ersten Mal wurde bewiesen, dass es möglich ist, mit Hilfe des *layer-by-layer self-assembly* Ansatzes mittels Koordinationschemie geordnete Monoschichten aus Tetralactam-Makrozyklen (auf **PST**) und TLM-Etherrotaxanen (auf **PST** und **PDT**) herzustellen. Trotz der Vielzahl unterschiedlich orientierter aromatischer Einheiten existiert ein linearer Dichroismus im Bereich der  $\pi^*$ -Resonanz (Abbildung 78).

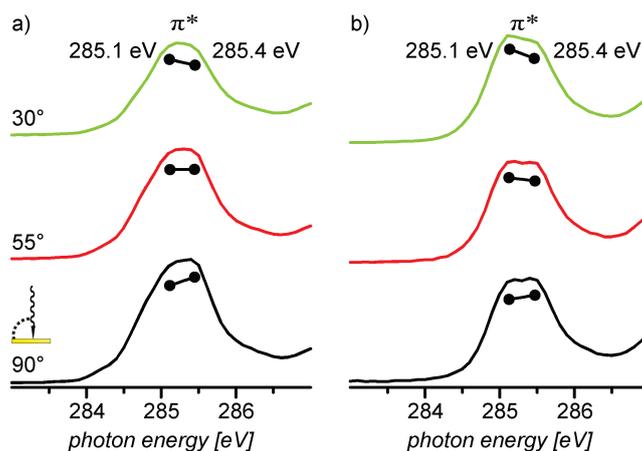


Abbildung 78: Region der  $\pi^*$ -Resonanz der winkelabhängigen NEXAFS C K-Kanten Spektren von TLM-Etherrotaxanen abgeschieden auf einer a) PST- und b) PDT-SAM.

Mit dieser Veröffentlichung konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Hilfe von Koordinationschemie geordnete Schichten auf SAMs auf Gold abzuscheiden. Außerdem wurde die optimale Beschichtungszeit ermittelt. Auf dem Weg zur Abscheidung von geordneten Arealen von Supramolekülen mit Funktion in Multischichten ist dies ein essentieller Beitrag.

### 8.3.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der Makrozyklen und Rotaxane, sowie deren Palladiumkomplexe und die damit erfolgten Beschichtungsexperimente, die Herstellung der **PDT**-SAMs und die Planung und Koordination aller Analyseexperimente geschah durch Sebastian Richter. Die Synthese des Stilbenthiois und dessen Abscheidung auf Goldoberflächen wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Kontrollexperimente bezüglich der unfunktionalisierten Monoschichten wurden in Eigenleistung durchgeführt. Einige Startmaterialien für die Synthese wurden in Zusammenarbeit mit Dominik Sattler und Anja Sokolowski hergestellt. Die XPS-, NEXAFS- und ToF-SIMS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Johannes Poppenberg und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Sebastian Richter. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

## 8.4 Programmable multilayers of nanometer-sized macrocycles on solid support and stimuli-controlled on-surface pseudorotaxane formation

Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Erik Darlatt, Bilge Baytekin, Thomas Heinrich, Peter M. Deutinger, Katharina Huth, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 26. Juni 2012, angenommen am 14. Mai 2013. Veröffentlicht in *Chemical Science*<sup>[219]</sup> und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung von **Royal Chemical Society (Copyright 2013)**.

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC50558H>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (*supplementary information*).

### 8.4.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

In dieser Veröffentlichung werden die zuvor erlangten Kenntnisse erfolgreich angewendet, um Multischichten aus Tetralactam-Makrozyklen in geordneten Arealen abzuscheiden. Außerdem wurden Wirt-Gast-Experimente an diesen Multischichten durchgeführt (Abbildung 79).

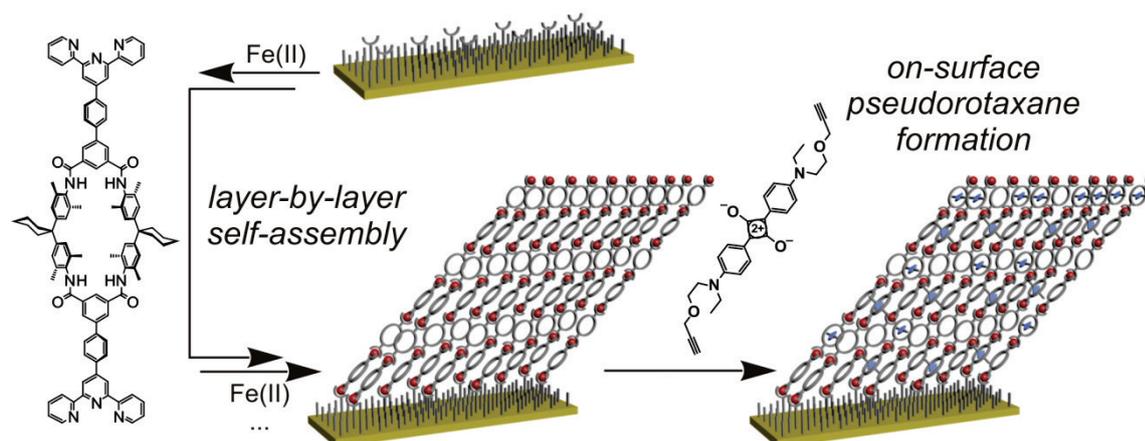
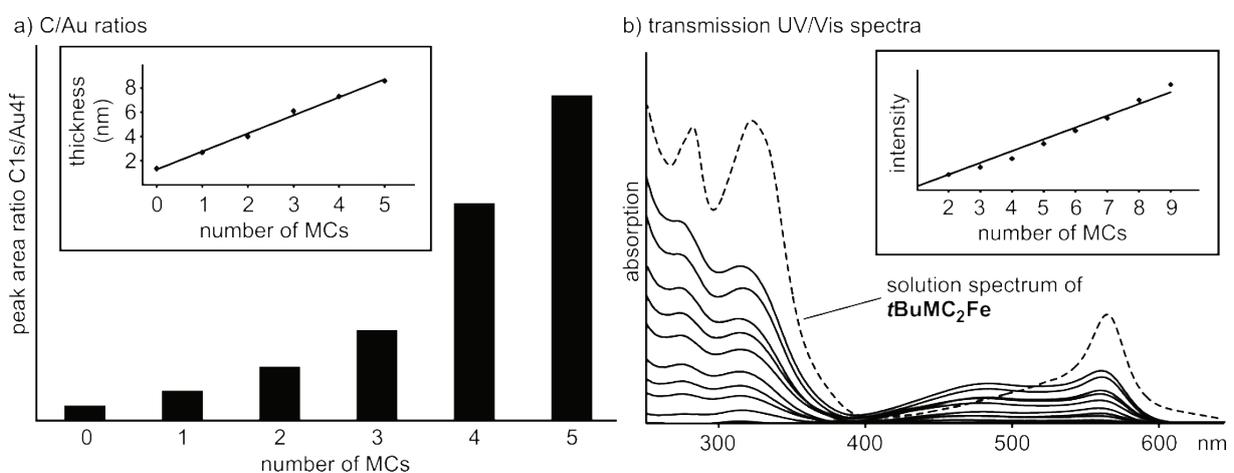


Abbildung 79: Schematische Darstellung der hergestellten Mono- und Multischicht unter Anwendung des Schicht-auf-Schicht Verfahrens mit Eisen(II)-Ionen und diterpyridin-terminierten TLM auf einer gemischten TDT/DT (1/3) SAM.

Alle, innerhalb der vorherigen Studien gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Wahl, Synthese und Abscheidung der Monoschicht, der Metallionen-Haftschrift, die Beschichtungsdauer der TLM usw. konnten für die hier beschriebenen Studien verwendet werden. Es wurde ein diterpyridin-terminierter TLM hergestellt, was sich als große Herausforderung erwies,

dessen Isolierung aber schließlich, mit Hilfe von Dialysetechniken, in annehmbarer Ausbeute gelungen ist.

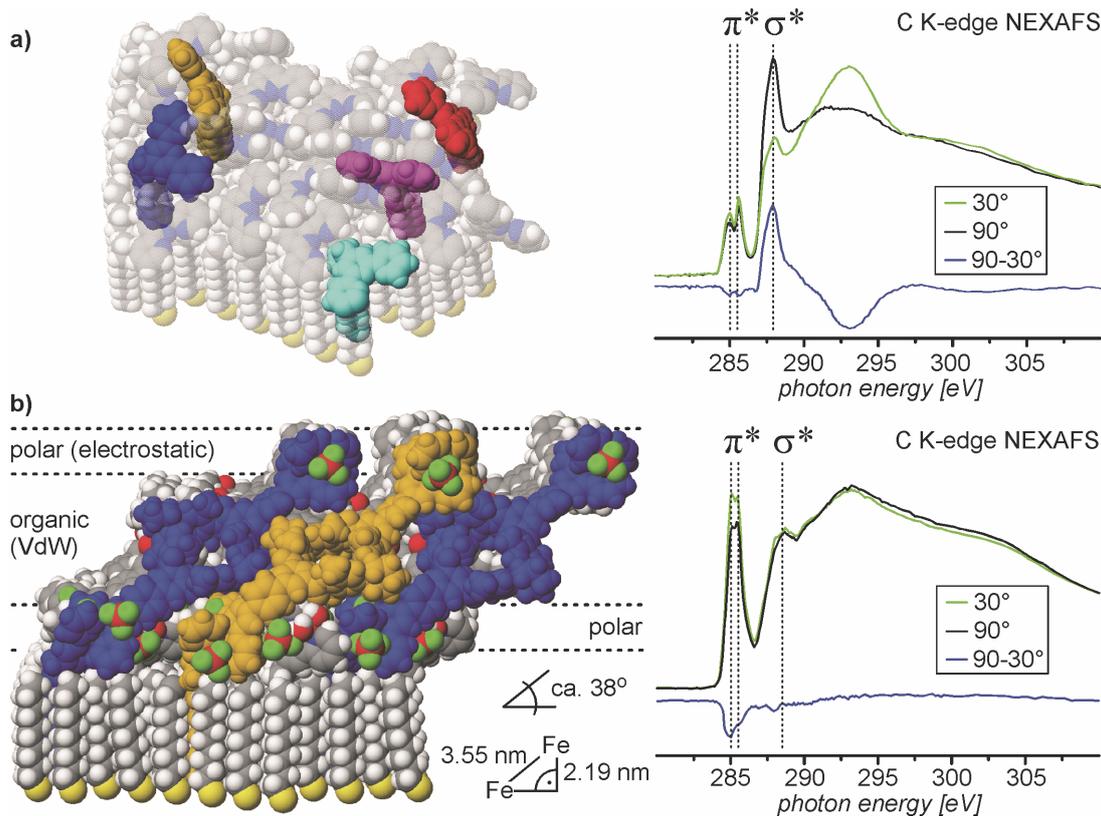
Als Grundlage für alle erfolgreich abgeschiedenen Multischichten diente die optimierte, gemischte TDT/DT (1/3) SAM auf Goldoberflächen. Die Abscheidung der Multischichten gelang unter Anwendung der *layer-by-layer self-assembly*-Prozedur mit entsprechenden Reinigungsschritten. Eine große Herausforderung stellte die Analytik des Schichtwachstums sowie der finalen Multischicht dar. Hierzu wurde XPS und erstmals auch Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie verwendet (Abbildung 80).



**Abbildung 80:** Analytik der Multischicht hergestellt unter Anwendung des Schicht-auf-Schicht Verfahrens mit Eisen(II)-Ionen und Diterpyridin-TLM auf einer gemischten TDT/DT (1/3) SAM. a) Zeigt das C 1s/ Au 4d Peakflächenverhältnisse ermittelt mit Hilfe von XPS aufgetragen gegen die Anzahl an abgeschiedenen TLM-Schichten. Der Einschub zeigt die ermittelte Schichtdickenabschätzung. b) Zeigt Transmissions-UV/Vis-Spektren, aufgenommen nach jeder TLM-Abscheidung, der Einschub stellt die Absorptionsintensität bei ca. 270 nm gegen die Anzahl an abgeschiedenen Makrozyklen und eine entsprechende lineare Regression dar. Der Abscheidung jeder Makrozyklus-Schicht geht immer auch die Abscheidung einer Fe(II)-Ionen-Haftschrift voraus.

Es konnte festgestellt werden, dass die Schichtdicke linear mit jeder Abscheidung eines jeden weiteren Makrozyklus ansteigt. Dies korreliert mit dem linearen Anstieg der  $\pi$ - $\pi^*$  Absorptionsbande. Im Gegensatz dazu konnte mit Hilfe von XP-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die Peakfläche der Fe(II)-Komponente ein alternierendes Verhalten aufweist. Dies liegt an der Abschwächung der emittierten Elektronen durch die Abscheidung der dicht gepackten organischen Makrozyklusschichten.

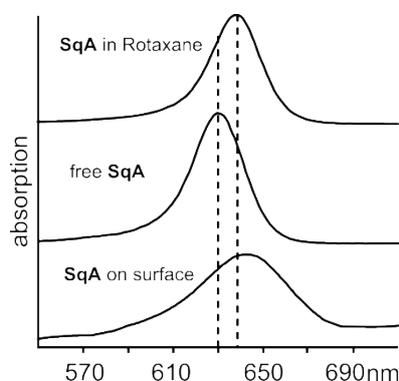
Es konnte weiterhin bewiesen werden, dass sich Areale aus Makrozyklen mit einer Vorzugsorientierung ausbilden. Hierzu wurden winkelabhängige NEXAFS-Untersuchungen durchgeführt. Die reine Monoschicht weist hierbei keine Orientierung der aromatischen  $\pi^*$ -Resonanz auf, während nach der Abscheidung von drei Fe(II)-TLM-Doppelschichten genau dieser Bereich einen linearen Dichroismus aufweist (Abbildung 81).



**Abbildung 81:** Kraftfeldberechnung und winkelabhängige NEXAFS-Spektren inklusive der Differenzspektren von a) einer TDT/DT (1/3) Monoschicht und b) 3 Doppelschichten Fe(II)-TLM auf einer TDT/DT (1/3) Monoschicht. Dargestellt sind auch die entsprechenden Strukturmodelle, ermittelt mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen (MM2) von a) einer TDT/DT (1/3) und b) einer Fe(II)-TLM Schicht auf einer TDT/DT (1/3) Monoschicht.

Hierbei wird deutlich, dass die Intensität bei einem Einfallswinkel des Synchrotronlichts von  $30^\circ$  zur Oberfläche maximal ist. Dies lässt darauf schließen, dass die zugehörigen Aromaten mehr als  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen verkippt sind. Um diese Beobachtung zu bestätigen, wurde ein Strukturmodell entwickelt und mit Hilfe von Kraftfeldmessungen (MM2) überprüft. Hierbei wird deutlich, dass die Terpyridine der SAM ungeordnet, also flexibel vorliegen. Dies ermöglicht eine Verkipfung der Makrozyklen entsprechend Abbildung 81 b). Die in vorherigen Studien angestrebte Flexibilität der selbstorganisierten Monoschicht ist also tatsächlich von Vorteil für die Ausrichtung der TLM auf der Oberfläche. Neben Multischichten mit nur einem Metall wurden auch Schichten mit Nickel als Haftschiicht abgeschieden, sowie gemischte Multischichten, die abwechselnd Fe(II) und Ni(II) zur Verknüpfung der Makrozyklen enthalten. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass es möglich ist, einen Squarain-Farbstoff innerhalb der Kavität der Makrozyklen auf der Oberfläche zu binden. Das Squarain-Derivat wird hierbei durch Wasserstoffbrückenbindungen in der Kavität der Makrozyklen fixiert; es bilden sich oberflächengebundene Pseudorotaxane. Dies konnte durch Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie bewiesen werden, da die Absorptionsbande des Farbstoffs eine

bathochrome Verschiebung aufweist, sobald es zu der Bildung eines Pseudorotaxans kommt (Abbildung 82).



**Abbildung 82:** UV/Vis-Spektrum des Squarain-Derivats (SqA) abgeschieden auf neun Fe(II)-TLM-Schichten, im Vergleich zu freiem SqA in Lösung und komplexiertem SqA innerhalb eines in Lösung hergestellten [2]Rotaxans.

Die in dieser Veröffentlichung vorgestellten Ergebnisse sind die ersten ihrer Art im Hinblick auf die Abscheidung von geordneten Arealen von Tetralactam-Makrozyklus-Multischichten auf Goldoberflächen mit Hilfe von metallosupramolekularer Chemie. Auf dem Weg zur Erzeugung von geordneten Arealen von mechanisch verriegelten Supramolekülen mit Funktion ist dies ein entscheidender Fortschritt.

#### 8.4.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese des Makrozyklus, die Herstellung der Multischichten mit Eisen oder Nickel, sowie alle Testreaktionen mit weiteren Metallen und alle Experimente zur Wirt-Gast-Chemie auf der Oberfläche wurden von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Herstellung der Multischicht mit verschiedenen Metallen in einer Sequenz wurde von Sebastian Richter durchgeführt. Die Herstellung der Monoschicht, die Synthese und die Untersuchung des Testkomplexes wurden in Eigenleistung durchgeführt. Die Synthese des Squarainderivats wurde von Johannes Poppenberg in Zusammenarbeit mit Katharina Huth durchgeführt. Die UV/Vis-Messungen der Multischichten wurden von Johannes Poppenberg in Zusammenarbeit mit Thomas Heinrich und Peter M. Deutingen durchgeführt. Die Kraftfeldrechnungen (MM2) für das Strukturmodell wurden in Eigenleistung durchgeführt. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt und Thomas Heinrich durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg, Sebastian Richter und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts wurden von Johannes Poppenberg durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

## 8.5 Sequence-Programmable Multicomponent Multilayers of Nanometer-Sized Tetralactam Macrocycles on Gold Surfaces

Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen, Johannes Poppenberg, Erik Darlatt, Thomas Heinrich, Charlene Leppich, Markus Holzweber, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 04. Juni 2013, veröffentlicht am 19. August 2013. Veröffentlicht in *The Journal of Physical Chemistry C*<sup>[220]</sup> und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der **American Chemical Society (Copyright 2013)**.

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1021/jp405492v>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (*supplementary information*).

### 8.5.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Die in dieser Veröffentlichung vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass das Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationkonzept auch für deutlich komplexere Strukturen angewendet werden kann. Hierzu wurden mit Terpyridinen bzw. Pyridinen terminierte TLM und vier verschiedene Metallionen in einer definierten Sequenz auf PST-terminierten Goldoberflächen abgeschieden (Abbildung 83).

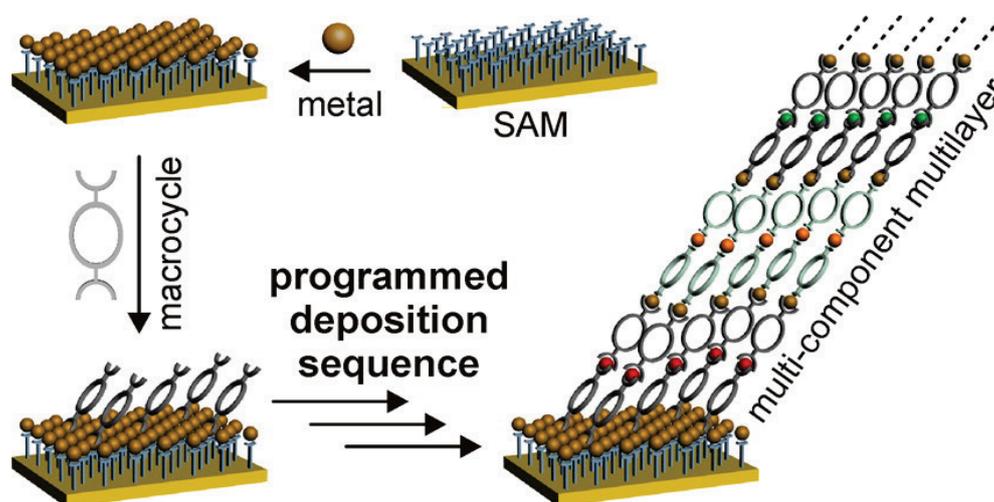
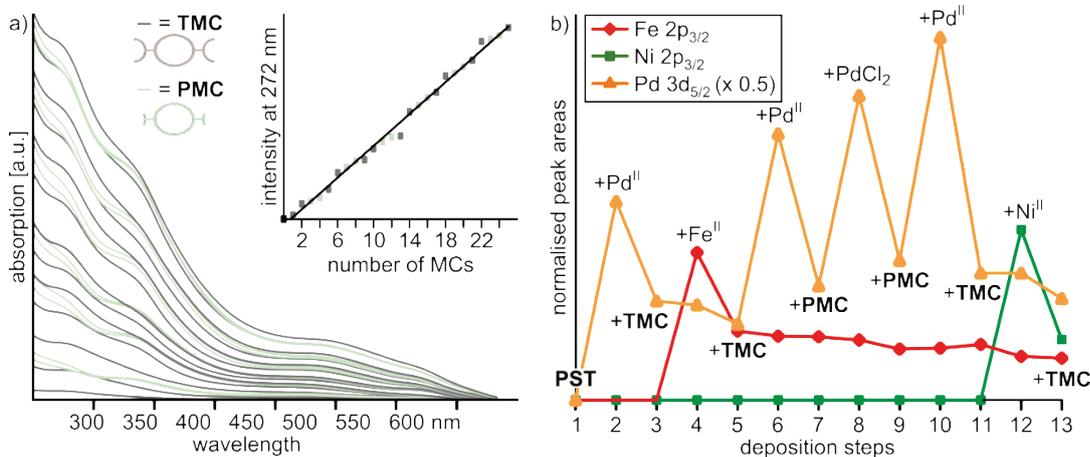


Abbildung 83: Schematische Darstellung der hergestellten Mono- und Multischicht unter Anwendung des Schicht-auf-Schicht-Verfahrens mit Eisen(II)-, Nickel(II)-, Palladium(II)-Ionen, Palladiumdichlorid, diterpyridin- und dipyridin-terminierten TLMs auf einer PST-SAM.

Es wurde zunächst ein dipyridin-terminierter TLM hergestellt, der in Multischichten abgeschieden wurde; als Verbindungsmetall wurde in diesem Fall *trans*-Palladiumdichlorid einge-

setzt, welches eine lineare Koordinationssphäre für Liganden aufspannt. Ähnlich der diterpyridin-terminierten TLM-Multischichten ergibt sich hierbei ein lineares Schichtdickenwachstum, ermittelt mit Hilfe von XP-Spektroskopie. Im Gegensatz zu vorherigen Multischichten kommt es jedoch zu einem deutlichen Selbstverstärkungseffekt, der mit Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie analysiert werden konnte. Es wird vermutet, dass sich zusätzlich zu koordiniertem  $\text{PdCl}_2$  weiteres  $\text{PdCl}_2$  in der Kavität der Makrozyklen einlagert. In diesem Zusammenhang sind bereits sogenannte *second-sphere* Rotaxane bekannt, die eben diesen Effekt ausnutzen. Das gleiche Verhalten konnte für Multischichten aus diterpyridin- und dipyridin-terminierten Makrozyklen beobachtet werden, die mit quadratisch-planar koordinierenden Pd(II) verknüpft wurden.

Die Abscheidung der komplett gemischten, programmierbaren Multischichten erfolgte ebenfalls entsprechend des LbL-SA-Ansatzes, jedoch konnte hier kein selbst-beschleunigendes Schichtwachstum festgestellt werden. Die Abfolge der Metallionen und Makrozyklen ergibt sich aus einer Reihe, in der es nicht erlaubt ist, dass sich eine Metallspezies in zwei Haftsichten hintereinander wiederholt. Es wurden immer zwei TLMs der gleichen Art nacheinander abgeschieden. Die Abfolge ist in Abbildung 84 b) verdeutlicht.



**Abbildung 84: Analytik der Multischicht, hergestellt unter Anwendung des Schicht-auf-Schicht-Verfahrens mit Palladium(II)-, Eisen(II), Ni(II)-Ionen, *trans*-Palladiumdichlorid und Diterpyridin- und Dipyridin-terminierten TLM auf PST-SAMs. a) Transmissions-UV/Vis-Spektren aufgenommen nach jeder TLM Abscheidung, der Einschub stellt die Adsorptionsintensität bei ca. 272 nm gegen die Anzahl an abgeschiedenen Makrozyklen dar und eine entsprechende lineare Regression. b) Zeigt die normalisierten Peakflächen der BE-Regionen der verschiedenen Metallionen ermittelt mit Hilfe von XPS, aufgetragen gegen die Anzahl der abgeschiedenen Schichten.**

Die Abfolge der unterschiedlichen Makrozyklen und Metalle lässt sich hervorragend mit Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie, XPS und ToF-SIMS verfolgen. Auch das Schichtdickenwachstum, ermittelt mit XPS, zeigt ein lineares Verhalten. Das durchschnittliche Wachs-



tum entspricht in etwa einem Verkipfungswinkel von  $66^\circ$  zur Oberflächennormalen. Es konnte auch für diese Multischichten eine Vorzugsorientierung nachgewiesen werden.

Die in dieser Veröffentlichung dargelegten Studien erweitern die Anwendbarkeit des Konzeptes, indem als zusätzlicher Aspekt die Programmierbarkeit eingeführt worden ist. Dies ist mit Hinblick auf die Abscheidung von mehreren, mit unterschiedlichen Stimuli schaltbaren Rotaxanen ein wichtiger Fortschritt.

### 8.5.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der Komplexe  $t\text{BuPMC}_2\text{PdCl}_2$  und  $t\text{BuTMC-tBuPMC-Pd}$ , die Herstellung der gemischten Multischichten aus **PMC**, **TMC** und Pd(II) und der gemischten Multischichten aus **PMC**, **TMC**, Pd(II), *trans*-PdCl<sub>2</sub>, Fe(II) und Ni(II) sowie alle UV/Vis-Experimente und die Planung und Koordination des Projekts wurden von Sebastian Richter durchgeführt. Die Synthese des dipyridin-funktionalisierten Makrozyklus **PMC** und die daraus hergestellten Multischichten mit *trans*-PdCl<sub>2</sub> wurden in Eigenleistung in Zusammenarbeit mit Charlene Leppich durchgeführt. Die Herstellung der **TMC** Multischichten mit Eisen(II)-Ionen auf der **PST-SAM** wurden von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Thomas Heinrich durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Johannes Poppenberg und Thomas Heinrich. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen durch Sebastian Richter. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

## 8.6 Synthesis and Coordinative Layer-by-Layer Deposition of Pyridine Functionalized Gold Nanoparticles and Tetralactam Macrocycles on Silicon Substrates

Christoph H.-H. Traulsen, Valentin Kunz, Thomas Heinrich, Sebastian Richter, Markus Holzweber, Andrea Schulz, Larissa K. S. von Krbek, Ulf T. J. Scheuschner, Johannes Poppenberg, Wolfgang E. S. Unger, Christoph A. Schalley

Eingereicht am 20. August 2013, veröffentlicht am 25. Oktober 2013. Veröffentlicht in *Langmuir*<sup>[221]</sup> und in der vorliegenden Arbeit vollständig reproduziert mit freundlicher Genehmigung der **American Chemical Society (Copyright 2013)**.

Der Artikel ist elektronisch verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1021/la403222x>. Im Sonderdruck zu der vorliegenden Arbeit befindet sich ein vollständiger Ausdruck des Artikels, inklusive ergänzender Informationen (*supplementary information*).

### 8.6.1 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Die Studien, welche in dieser Veröffentlichung vorgestellt werden, befassen sich mit der Abscheidung von Multischichten aus Diterpyridin-terminierten Tetralactam-Makrozyklen und Pyridin-funktionalisierten Goldnanopartikeln auf Glas- bzw. Siliziumoberflächen unter Verwendung des Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationsverfahrens. Der bedeutendste Aspekt liegt in der Abscheidung von Nanopartikel/Makrozyklus-Komposit-Multischichten (Abbildung 85).

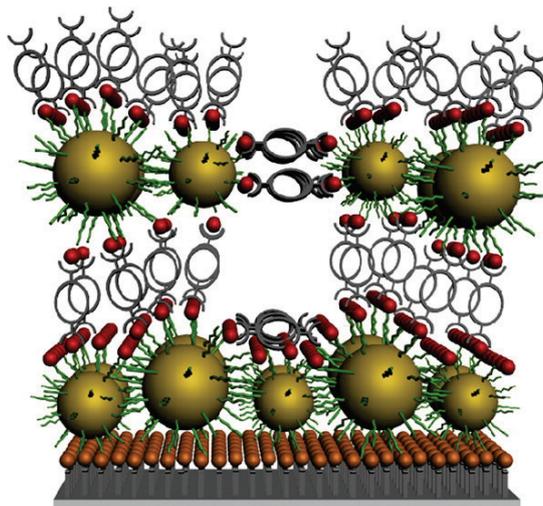


Abbildung 85: Schematische Darstellung einer Komposit-Multischicht aus diterpyridin-terminierten Tetralactam-Makrozyklen und pyridin-terminierten Goldnanopartikeln auf einer pyridin-terminierten Monoschicht auf einer Glas- bzw. Siliziumoberfläche.

Um Komposit-Multischichten aufbauen zu können, mussten zunächst geeignete Pyridin-terminierte Goldnanopartikel (**Au-NPs**) hergestellt werden. Dies gelang, indem zunächst hexanthiolgeschützte (**HT**), unfunktionalisierte Partikel entsprechend der Brust/Schiffarin-Route hergestellt wurden. Darauf folgend wurden in einer Austauschreaktion **PDT/HT Au-NPs** synthetisiert (Abbildung 86).

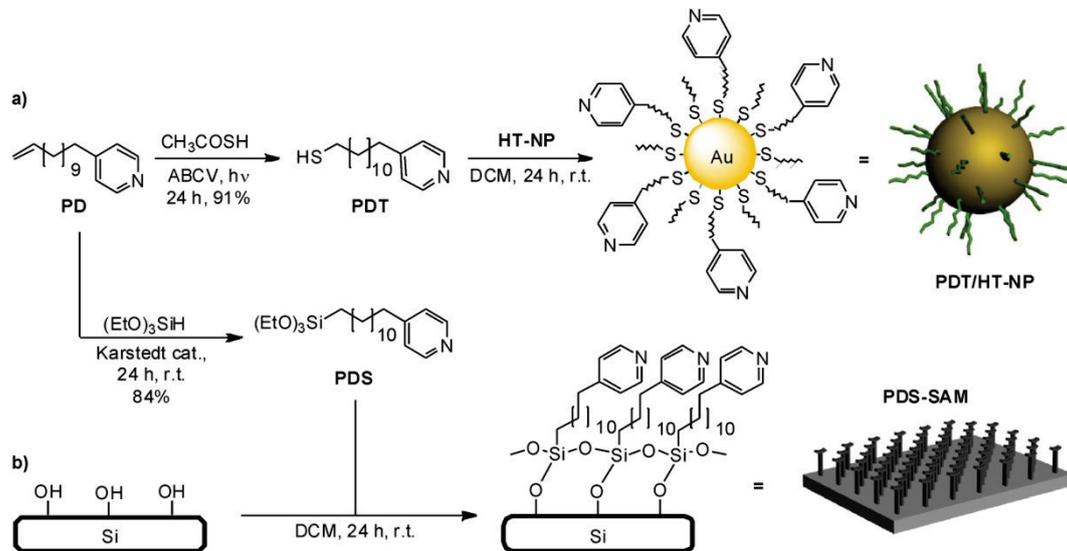


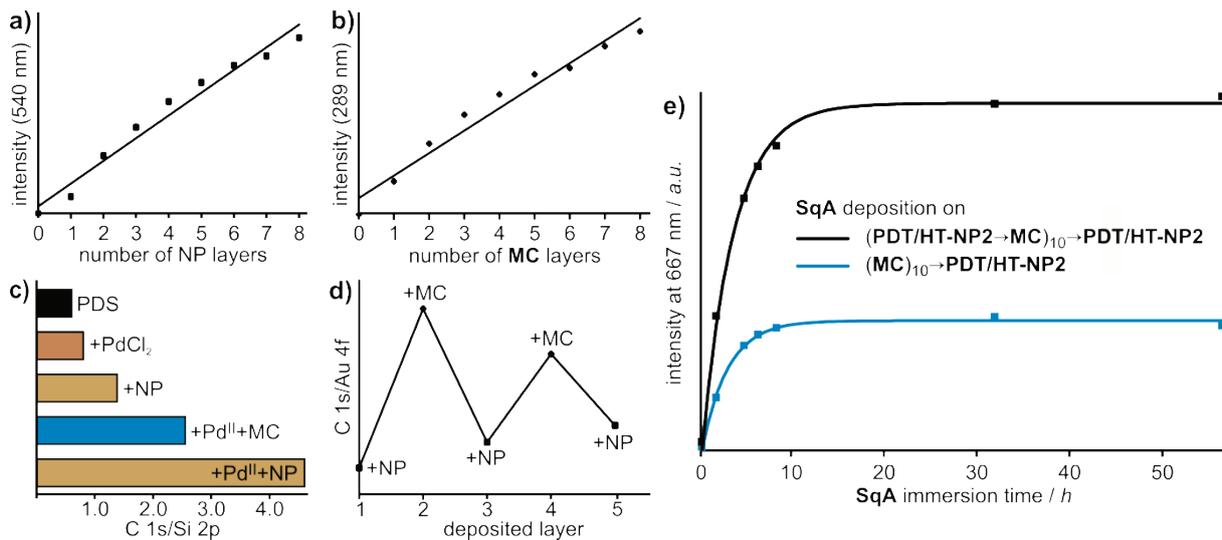
Abbildung 86: Synthese und schematische Darstellung von a) PDT/HT Au-NPs und b) von einer PDS SAM.

Partikel unterschiedlicher Größen wurden hergestellt. Die Analyse der Partikel erfolgte unter Verwendung von TEM, DLS, UV/Vis, NMR und IR. Da die Partikel mit einem Goldkern ausgestattet sind, war es nötig, Alternativen für die bisher verwendeten Goldsubstrate als Grundlage zu verwenden. Die Analyse mit XPS würde andernfalls unnötig verkompliziert werden. Daher wurde die neue **PDS-SAM** in Anlehnung an **PDT** entwickelt. Diese wurde erfolgreich abgeschieden und mit Hilfe von XPS, ToF-SIMS, AFM und NEXAFS analysiert. Es stellte sich heraus, dass die Monoschicht von hoher Qualität und Ordnung ist.

Die Abscheidung von Multischichten auf diesem Substrat wurde zunächst lediglich mit Nanopartikeln oder mit Makrozyklen untersucht. Mit Hilfe von Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie wurde ein linearer Anstieg der Absorptionsintensität festgestellt. Die TLM-Multischicht wurde hierbei mit Pd(II) auf der SAM verankert, während das Schichtwachstum mit Fe(II) durchgeführt wurde. Als charakteristische Absorptionsbande diente der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang bei 289 nm. Zur Abscheidung der Au-NP-Multischicht wurde lediglich Pd(II) verwendet, und das Wachstum anhand der Absorptionsbande bei 540 nm verfolgt. Diese Absorptionsbande kann der Oberflächenplasmonenresonanz der Partikel zugeordnet werden, die auch

in Lösung detektiert werden konnte. Letztere Multischicht wurde außerdem mit XPS untersucht, wodurch das regelmäßige Wachstum bestätigt werden konnte.

Die Herstellung der Komposit-Multschichten erfolgte mit Pd(II)-Ionen, wobei sich Makrozyklus und Nanopartikelschichten abwechselten. Die Abscheidungssequenz wurde mit Hilfe von Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie und XPS bestätigt (Abbildung 87).



**Abbildung 87:** Analytische Daten der alternierenden Diterpyridin-Makrozyklus/Au-NP-Multischicht auf einer PDS-SAM. a) Absorptionsintensität bei 540 nm aufgetragen gegen die Anzahl an abgeschiedenen Nanopartikelschichten. b) Absorptionsintensität bei 289 nm aufgetragen gegen die Anzahl an abgeschiedenen Makrozyklusschichten. c) XPS C 1s/Si 2p Peakflächenverhältnis bestimmt nach jedem Abscheidungs-schritt. d) XPS C 1s/Au 4f Peakflächenverhältnis bestimmt nach jedem Abscheidungs-schritt. e) Absorptionsintensität bei 667 nm aufgetragen gegen die Abscheidungszeit von SqA auf einer reinen Diterpyridin-Makrozyklus-Multischicht (abgeschlossen mit einer Schicht Nanopartikel) (blaue Linie) und auf einer Diterpyridin-Makrozyklus/Au-NP-Multischicht (schwarze Linie).

Es zeigte sich, dass über die gesamte Beschichtungsprozedur je nach Beschichtungsschritt nur genau die Absorptionsbande anstieg, die entweder dem Makrozyklus oder den Nanopartikeln erneut zugeordnet werden kann. Die Absorptionsbande bei 540 nm entspricht der Oberflächenplasmonenresonanz der Nanopartikel, während die Bande bei 289 nm dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der Aromaten des Makrozyklus zugeordnet werden kann. XPS zeigte hierbei, dass das Kohlenstoff/Siliziumverhältnis mit jeder abgeschiedenen Schicht zunimmt, während das Kohlenstoff/Goldverhältnis alterniert. Werden Nanopartikel abgeschieden sinkt es, nach der Immobilisierung von Makrozyklen steigt es.

Letztlich wurden die (Komposit-)Multschichten verwendet um oberflächengebundene Pseudotaxane mit einem Squarain-Derivat zu bilden. Besonders interessant ist hierbei, dass Komposit-Multschichten mehr **SqA** aufnehmen können als monomolekulare TLM-



Schichten. Es konnten dabei jedoch keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Aufnahmegeschwindigkeit festgestellt werden.

Die Herstellung solcher Komposit-Multischichten bietet Vorteile gegenüber reinen Nanopartikel- bzw. Makrozyklus-Multischichten. Es konnte gezeigt werden, dass die Menge an SqA, die eingelagert werden kann, deutlich größer ist. Dies ist vermutlich auf die Reduzierung der Ordnung der Makrozyklen zurückzuführen und von großem Vorteil für die sensorische Anwendung dieser Schichten.

### 8.6.2 Beiträge zu der Veröffentlichung und den darin vorgestellten Arbeiten

Die Synthese der reinen **PDT**-funktionalisierten Nanopartikel wurde in Zusammenarbeit mit Larissa von Krbek durchgeführt, während die Synthese des Squarain-Derivates (**SqA**) in Eigenleistung durchgeführt wurde. Die Abscheidung von **SqA** und die Herstellung hierfür verwendeter (Komposit-)Multischichten geschah ebenfalls in Eigenleistung. Valentin Kunz übernahm die Synthese von **PDS** und aller für Oberflächenbeschichtungen verwendeten Partikel, sowie die mit diesen Substanzen verbundenen Bildung von Mono- und (Komposit-)Multischichten. Thomas Heinrich übernahm die Synthese der verwendeten Makrozyklen, sowie alle XPS und NEXAFS-Messungen und die theoretischen Studien bezüglich der Langmuir-Absorptionskinetik. Sebastian Richter führte die Abscheidung von reinen Makrozyklus-Multischichten auf **PDS** durch. Die Entwicklung einer geeigneten Prozedur für Monoschichten auf Glas- bzw. Siliziumoberflächen mit Hilfe von Triethoxysilanen wurde von Johannes Poppenberg in Zusammenarbeit mit Ulf T. J. Scheuschner durchgeführt. Markus Holzweber führte ToF-SIMS, Andrea Schulz AFM-, REM- und TEM-Analysen durch.

Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Valentin Kunz, Thomas Heinrich, Sebastian Richter und Johannes Poppenberg. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen in Eigenleistung. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.



## 9. Zusammenfassung

Das langfristige Ziel des vorliegenden Projektes ist die Herstellung von Multischichten aus schaltbaren Rotaxanen auf Oberflächen, die eine Vorzugsorientierung aufweisen.

Bei der Verwirklichung dieses Projektes wurden folgende Meilensteine erreicht:

- (a) Es wurde eine Vielzahl funktionalisierter, oberflächenaktiver Substanzen hergestellt. Um für nachfolgende Experimente möglichst breit aufgestellt zu sein, wurden sowohl Thiol- als auch Silankopfguppen verwendet, die zur SAM-Bildung auf Gold bzw. Siliziumoberflächen eingesetzt werden können. Es wurden aliphatische und aromatische Rückgrate eingesetzt. Als terminale Gruppe zur Komplexbildung mit Übergangsmetallionen wurden Pyridine und Terpyridine verwendet. Darüber hinaus wurden terpyridin-terminierte Etherrotaxane sowie terpyridin- und pyridin-terminierte Tetralactam-Makrozyklen hergestellt. Außerdem konnten pyridin-terminierte Goldnanopartikel verschiedener Größe erzeugt werden.
- (b) Es konnten geeignete Bedingungen zur Abscheidung von geordneten selbstorganisierten Monoschichten auf Gold- und Siliziumoberflächen ermittelt werden. Die Charakterisierung erfolgte unter Verwendung von XPS, AFM, ToF-SIMS, NEXAFS, Kontaktwinkelmessungen und Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie. In diesem Zusammenhang haben sich besonders das terpyridin-terminierte **TDT** und das pyridin-terminierte **PDS** für die Beschichtung von Gold- bzw. Siliziumoberflächen bewährt. Diese Monoschichten wurden intensiv auf ihre Ordnung und ihre Fähigkeit mit Übergangsmetallionen Komplexe zu bilden, untersucht.
- (c) Auf diesen SAMs wurden mit Hilfe von Koordinationschemie Monoschichten aus Liganden abgeschieden. Hierzu gehören Testliganden, Tetralactam-Makrozyklen und Etherrotaxane. Durch die Optimierung der Abscheideprozedur konnte ein maximaler Bedeckungsgrad erreicht werden. Außerdem wurde der grundlegende Beweis erbracht, dass es möglich ist mit Hilfe des Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationsverfahrens Areale von Supramolekülen zu erzeugen, die eine Vorzugsorientierung aufweisen. Diese Vorzugsorientierung wurde mit Hilfe von winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie belegt.



- (d) Aufgrund dieser Ergebnisse und unter Verwendung der Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie konnten letztlich selbstorganisierte Multischichten aus terpyridin-terminierten Tetralactam-Makrozyklen auf **TDT/DT-SAM** (1/3) abgeschieden und eindeutig charakterisiert werden. Die Vorzugsorientierung, die bereits zuvor bezüglich der TLM-Monoschichten beobachtet wurde, konnte auch in diesem Fall mit Hilfe von winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie bestätigt werden. Darüber hinaus war es möglich die Sequenz der abgeschiedenen Makrozyklen und Metallionen gezielt zu verändern und zu programmieren. Die Kontrollierbarkeit wurde dadurch erweitert. Es wurden außerdem Komposit-Multischichten aus Tetralactam-Makrozyklen und pyridin-terminierten Nanopartikeln hergestellt.
- (e) Es konnte bewiesen werden, dass die oberflächengebundenen Makrozyklen Wirt/Gast-Komplexe mit Squarainen bilden können. Die Komposit-Multischichten sind hierbei durch ihre geringere Ordnung in der Lage, etwa dreimal so viele Gastmoleküle zu binden wie Multischichten, die lediglich Makrozyklen enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurde die Synthese und Abscheidung von Tetralactam-Etherrotaxanen und die Abscheidung von programmierbaren Tetralactam-Makrozyklus-Multischichten verwirklicht. Die abgeschiedenen Multischichten weisen hierbei eine Vorzugsorientierung auf. Darüber hinaus wurden funktionalisierte Goldnanopartikel hergestellt und ebenfalls in Multischichten abgeschieden. Die Kombination aus Goldnanopartikel und Makrozyklus Multischichten ergab definierte Komposit-Multischichten. Das Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationprinzip stellte sich als geeignet heraus.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Erforschung der Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisation von Komposit-Multischichten auf Gold- und Siliziumoberflächen dar. Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass sich Makrozyklen in Arealen mit einer Vorzugsordnung auf Oberflächen immobilisieren lassen und oberflächengebundene Pseudorotaxane bilden können. Auch die hier vorgestellten Komposit-Multischichten aus Makrozyklen und Goldnanopartikeln sind die ersten ihrer Art.



## **10. Ausblick**

Das weitere Vorgehen innerhalb des Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisationsprojektes sollte auf zwei Hauptaspekte ausgerichtet werden.

- (I) Die Abscheidung von Multischichten aus schaltbaren Rotaxanen sollte verwirklicht werden. Hierbei bieten sich Diketopiperazin/Triazol-Rotaxane an, da die entsprechende Expertise innerhalb der Arbeitsgruppe vorhanden ist und sich diese Rotaxane als zuverlässige Schalter erwiesen haben. Die Schaltung erfolgt hierbei durch einen chemischen Stimulus unter der Zugabe und Entfernung von Chloridionen. Der Schaltprozess geht daher auch mit einer zunehmenden Verunreinigung der Oberfläche einher. Als Alternativen sollten daher elektronische und optische Stimuli eingesetzt werden. Dazu könnten sich beispielsweise Achsen mit Diketopiperazin/Viologen-Stationen als geeignet erweisen. Das langfristige Ziel sollte es sein, einen makroskopischen Effekt hervorzurufen und mögliche Anwendungsgebiete zu erschließen. Dies könnten zum Beispiel veränderte Oberflächeneigenschaften sein.
  
- (II) Sensorik sollte als Hauptanwendungsgebiet der Komposit-Multischichten aus Tetralactam-Makrozyklen und Goldnanopartikeln angestrebt werden. Die Komposit-Multischichten müssten, wie in der vorliegenden Arbeit vorgestellt, auf transparenten Substraten aufgebracht werden, um eine Analytik mittels UV/Vis Spektroskopie zu ermöglichen. Sobald die Oberflächen in Kontakt mit Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor kommen, lagern diese in die Kavität der Makrozyklen ein. Es könnte sich hierbei sowohl um optisch aktive Substanzen wie Squaraine, als auch um optisch inaktive Substanzen wie beispielsweise Chloridionen oder auch organische Moleküle wie Acetylsalicylsäure handeln. Die Detektion erfolgt anhand der Lage der Oberflächenplasmonenresonanz der Nanopartikel. Diese verschiebt sich durch die Veränderung der Umgebung der Partikel durch Einlagerung von Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren in die Kavität der Makrozyklen und ist somit als Indikator geeignet.





## 11. Literatur

- [1] P. Herrmann, M. Schmitt, *Dictionary of nanotechnology*, Beuth, Berlin, **2012**.
- [2] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22-36.
- [3] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [4] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114-111.
- [5] G. E. Begtrup, W. Gannett, T. D. Yuzvinsky, V. H. Crespi, A. Zettl, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1835-1838.
- [6] J. A. Rogers, Y. Huang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10875-10876.
- [7] F. Ilievski, A. D. Mazzeo, R. F. Shepherd, X. Chen, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1890-1895.
- [8] a) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849; b) J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489-1499.
- [9] Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745-9759.
- [10] F. Wang, C. Li, H. Chen, R. Jiang, L.-D. Sun, Q. Li, J. Wang, J. C. Yu, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5588-5601.
- [11] H. Dodziuk, *Introduction to supramolecular Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [12] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112; b) D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059.
- [13] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [14] R. D. Gautam, in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Taylor & Francis, Boca Rato, **2007**.
- [15] J. W. Steed, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, Wiley, Chichester, **2007**.
- [16] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7th ed., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [17] V. D. Jadhav, F. P. Schmidtchen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2329-2332.
- [18] W. Jiang, K. Nowosinski, N. L. Löw, E. V. Dzyuba, F. Klautzsch, A. Schäfer, J. Huuskonen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1860-1868.
- [19] H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, N. J. Osborne, *Chem. Commun.* **1996**, 2529-2530.
- [20] R. Kumpf, D. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708-1710.
- [21] H. W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 91-119.
- [22] A. Cossaro, R. Mazzarello, R. Rousseau, L. Casalis, A. Verdini, A. Kohlmeyer, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, M. L. Klein, G. Scoles, *Science* **2008**, *321*, 943-946.
- [23] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- [24] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* **2001**, *294*, 1684-1688.
- [25] a) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4763-4768; b) B. Bensaude-Vincent, *Nanoethics* **2009**, *3*, 31-42.
- [26] A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, *Nature* **1970**, *225*, 535-537.
- [27] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1039-1057.
- [28] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803-809.
- [29] J. J. Christensen, J. O. Hill, R. M. Izatt, *Science* **1971**, *174*, 459-467.
- [30] W. Jiang, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13852-13853.
- [31] D. M. Roundhill, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, **2007**.
- [32] G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *Chem. Commun.* **1979**, 1005-1007.



- [33] H. J. Buschmann, E. Schollmeyer, *J. Inclus. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1997**, *29*, 167-174.
- [34] J. L. Atwood, J. W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, M. Dekker, **2004**.
- [35] N. L. Löw, E. V. Dzyuba, B. Brusilowskij, L. Kaufmann, E. Franzmann, W. Maison, E. Brandt, D. Aicher, A. Wiehe, C. A. Schalley, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 234-245.
- [36] a) E. Weber, F. Vögtle, *Annal. Chem.* **1976**, *1976*, 891-915; b) P. J. Cragg, *A practical guide to supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester, **2005**.
- [37] C. A. Hunter, *Chem. Commun.* **1991**, 749-751.
- [38] a) L. Wambach, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1483-1486; b) B. Dung, F. Vögtle, *J. Inclus. Phenom. Mol.* **1988**, *6*, 429-442.
- [39] a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303-5311; b) S. S. Zhu, M. Nieger, J. Daniels, T. Felder, I. Kossev, T. Schmidt, M. Sokolowski, F. Vögtle, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5040-5046; c) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628-1631; d) B. Baytekin, S. S. Zhu, B. Brusilowskij, J. Illigen, J. Ranta, J. Huuskonen, L. Russo, K. Rissanen, L. Kaufmann, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10012-10028; e) C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann, F. Vögtle, in *Templates in Chemistry I*, (Eds.: C. A. Schalley, F. Vögtle, K. H. Dötz), Springer Berlin/Heidelberg, **2004**.
- [40] E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433-4434.
- [41] C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791-7800.
- [42] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3905-3913.
- [43] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. H. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172-1175.
- [44] a) G. T. Spence, P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *46*, 571-586; b) V. Valderrey, E. C. Escudero-Adán, P. Ballester, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10733-10736; c) M. E. Belowich, C. Valente, R. A. Smaldone, D. C. Friedman, J. Thiel, L. Cronin, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5243-5261.
- [45] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1802-1820.
- [46] a) W. Lu, C. M. Lieber, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 841-850; b) J. J. Gassensmith, S. Matthys, J.-J. Lee, A. Wojcik, P. V. Kamat, B. D. Smith, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2916-2921; c) D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.* **2001**, *118*, 1-9; d) T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12321-12325; e) R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 243-248; f) T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, T. Someya, *Science* **2009**, *326*, 1516-1519.
- [47] T. Elston, H. Wang, G. Oster, *Nature* **1998**, *391*, 510-513.
- [48] D. J. Cárdenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980-11981.
- [49] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72-196.
- [50] a) J.-P. Collin, V. Heitz, S. Bonnet, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1063-1074; b) J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, in *Molecular Machines*, (Ed.: T. R. Kelly), Springer, Berlin/Heidelberg, **2005**.
- [51] E. Kay, D. Leigh, in *Molecular Machines*, (Ed.: T. R. Kelly), Springer Berlin Heidelberg, **2005**.
- [52] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133-137.
- [53] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 1242-1244.



- [54] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152-155; b) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152; c) F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 957-958; d) T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662-10671.
- [55] G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [57] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 734-777.
- [58] a) S. Roche, C. Haslam, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681-1682; b) A. M. Todd, A. N. Swinburne, A. E. Goeta, J. W. Steed, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 89-96.
- [59] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [60] a) C. Haensch, M. Chiper, C. Ulbricht, A. Winter, S. Hoepfener, U. S. Schubert, *Langmuir* **2008**, *24*, 12981-12985; b) A. Winter, S. Hoepfener, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3484-3498.
- [61] J. A. Blackman, in *Handbook of Metal Physics*, (Ed.: A. B. John), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [62] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545-610.
- [63] K. J. Klabunde, R. M. Richards, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [64] A. Moores, F. Goettmann, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1121-1132.
- [65] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 293-346.
- [66] a) J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607-632; b) J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75; c) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709-1727.
- [67] a) G. Frens, *Nature* **1973**, *241*, 20-22; b) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634-3642; c) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801-802; d) K. Topp, Dissertation, Universität Oldenburg, **2011**; e) M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *0*, 1655-1656.
- [68] a) I. J. Kramer, E. H. Sargent, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8506-8514; b) A. J. Shields, *Nat. Photon.* **2007**, *1*, 215-223; c) M. J. Bowers, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15378-15379.
- [69] A. D. Pomogailo, V. N. Kestelman, in *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2005**.
- [70] a) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **1999**, *15*, 948-951; b) K. Rahme, F. Gauffre, J.-D. Marty, B. Payré, C. Mingotaud, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7273-7279; c) X. Zhang, M. R. Servos, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9910-9913.
- [71] a) V. K. LaMer, R. H. Dinagar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847-4854; b) J. Turkevich, *Gold Bull* **1985**, *18*, 86-91.
- [72] Y. Liu, K. Kathan, W. Saad, R. K. Prud'homme, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 036102.
- [73] M. Wanunu, R. Popovitz-Biro, H. Cohen, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9207-9215.
- [74] M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M. E. Bier, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1138-1139.
- [75] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212-4213.
- [76] C. H. H. Traulsen, L. K. S. von Krbek, C. A. Schalley, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2012**.
- [77] C.-P. Chak, S. Xuan, P. M. Mendes, J. C. Yu, C. H. K. Cheng, K. C.-F. Leung, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2129-2138.



- [78] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840-13851.
- [79] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *107*, 668-677.
- [80] a) S. Watanabe, M. Sonobe, M. Arai, Y. Tazume, T. Matsuo, T. Nakamura, K. Yoshida, *Chem. Commun.* **2002**, 2866-2867; b) G. Zhou, C. Zhao, C. Pan, F. Li, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 2188-2192; c) C. E. Lisowski, J. E. Hutchison, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 10246-10253.
- [81] a) K. Aslan, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Anal. Biochem.* **2004**, *330*, 145-155; b) K. Aslan, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2007-2014; c) K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2739-2779.
- [82] a) H. Otsuka, Y. Akiyama, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8226-8230; b) N. L. Rosi, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1547-1562; c) R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, *277*, 1078-1081.
- [83] a) D. Peer, J. M. Karp, S. Hong, O. C. Farokhzad, R. Margalit, R. Langer, *Nat. Nano.* **2007**, *2*, 751-760; b) G. F. Paciotti, L. Myer, D. Weinreich, D. Goia, N. Pavel, R. E. McLaughlin, L. Tamarkin, *Drug Deliv.* **2004**, *11*, 169-183; c) P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, V. M. Rotello, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1307-1315.
- [84] C. Park, H. Youn, H. Kim, T. Noh, Y. H. Kook, E. T. Oh, H. J. Park, C. Kim, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2310-2315.
- [85] a) R. Hong, G. Han, J. M. Fernández, B.-j. Kim, N. S. Forbes, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1078-1079; b) B. Duncan, C. Kim, V. M. Rotello, *J. Control. Release* **2010**, *148*, 122-127.
- [86] G. Han, C.-C. You, B.-j. Kim, R. S. Turingan, N. S. Forbes, C. T. Martin, V. M. Rotello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3165-3169.
- [87] S. S. Agasti, A. Chompoosor, C.-C. You, P. Ghosh, C. K. Kim, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5728-5729.
- [88] a) K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Wiley, Chichester, **2002**; b) B. Franklin, W. Brownrigg, M. Farish, *Phil. Trans.* **1774**, *64*, 445-460.
- [89] G. B. Kauffman, *Platinum Metals Rev.* **1999**, *43*, 122.
- [90] F. Haber, *Naturwissenschaften* **1922**, *10*, 1041.
- [91] a) J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1616-1624; b) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906.
- [92] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1920**, *15*, 62.
- [93] a) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 495-495; b) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 506-512.
- [94] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805-1834.
- [95] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1170.
- [96] a) W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513-538; b) F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-257.
- [97] a) L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 674-676; b) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, *1*, 45-52.
- [98] a) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483; b) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [99] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437-463.
- [100] a) R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558-569; b) R. G. Nuzzo, E. M. Korenic, L. H. Dubois, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 767-773.
- [101] P. W. Atkins, J. De Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [102] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107-137.



- [103] Y.-S. Shon, T. R. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8182-8191.
- [104] a) D. P. Long, A. Troisi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15303-15310; b) J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7139-7141; c) V. Ganesh, R. R. Pandey, B. D. Malhotra, V. Lakshminarayanan, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *619-620*, 87-97; d) W. Limbut, P. Kanatharana, B. Mattiasson, P. Asawatreratanakul, P. Thavarungkul, *Biosens. Bioelectr.* **2006**, *22*, 233-240; e) E. Cooper, G. J. Leggett, *Langmuir* **1999**, *15*, 1024-1032; f) J. Liang, L. G. Rosa, G. Scoles, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17275-17284.
- [105] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825-1831.
- [106] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [107] C. Battocchio, G. Polzonetti, L. Gambino, N. Tuccitto, A. Licciardello, G. Marletta, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2006**, *246*, 145-150.
- [108] A. Auditore, N. Tuccitto, G. Marzanni, S. Quici, F. Puntoriero, S. Campagna, A. Licciardello, *Chem. Commun.* **2003**, 2494-2495.
- [109] A. Ulman, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 573-582.
- [110] a) S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 1074-1087; b) N. Subramanian, R. Schmidt, P. M. Wood-Adams, C. E. DeWolf, *Langmuir* **2010**, *26*, 18628-18630; c) N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136-6144; d) R. Helmy, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2002**, *18*, 8924-8928; e) S. Marcinko, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2270-2273; f) V. Kitaev, M. Seo, M. E. McGovern, Y.-j. Huang, E. Kumacheva, *Langmuir* **2001**, *17*, 4274-4281.
- [111] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 3607-3614.
- [112] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647-1651.
- [113] a) R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163-163; b) H.-R. Tseng, D. Wu, N. X. Fang, X. Zhang, J. F. Stoddart, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 111-116; c) S. R. Bayly, T. M. Gray, M. J. Chmielewski, J. J. Davis, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2007**, 2234-2236; d) E. Katz, L. Sheeney-Haj-Ichia, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3292-3300; e) J. J. Davis, G. A. Orlowski, H. Rahman, P. D. Beer, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 54-63; f) M. M. Boyle, R. A. Smaldone, A. C. Whalley, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 204-210; g) K. Ariga, T. Mori, J. P. Hill, *Soft Matt.* **2012**, *8*, 15-20; h) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 202-220.
- [114] T. Lu, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542-2543.
- [115] N. Weber, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6780-6792.
- [116] J. Berná, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nature Mater.* **2005**, *4*, 704-710.
- [117] a) R. Klajn, L. Fang, A. Coskun, M. A. Olson, P. J. Wesson, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4233-4235; b) A. Coskun, P. J. Wesson, R. Klajn, A. Trabolsi, L. Fang, M. A. Olson, S. K. Dey, B. A. Grzybowski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4310-4320; c) B. Long, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15490-15498.
- [118] V. Kunz, T. Heinrich, C. H. H. Traulsen, C. A. Schalley, *unveröffentliche Ergebnisse* **2013**.
- [119] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337-1340.
- [120] M. Klok, N. Boyle, M. T. Pryce, A. Meetsma, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10484-10485.
- [121] R. W. J. Zijlstra, P. T. van Duijnen, B. L. Feringa, T. Steffen, K. Duppen, D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9828-9836.
- [122] a) R. K. Iler, *J. Colloid Inter. Sci.* **1966**, *21*, 569-594; b) G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1430-1434; c) K. Ariga, J. P. Hill, Q. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319-2340.



- [123] a) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232-1237; b) G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, *Curr. Opin. Colloid In.* **1998**, *3*, 32-39.
- [124] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 772-777.
- [125] Y. Lvov, G. Decher, H. Moehwald, *Langmuir* **1993**, *9*, 481-486.
- [126] C. Porcel, P. Lavalle, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, *Langmuir* **2006**, *22*, 4376-4383.
- [127] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Colloid. Surface A* **1999**, *146*, 337-346.
- [128] a) S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213-4219; b) M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, *Langmuir* **2004**, *20*, 3679-3683; c) M. Salomäki, I. A. Vinokurov, J. Kankare, *Langmuir* **2005**, *21*, 11232-11240.
- [129] a) J. Cho, F. Caruso, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2845-2851; b) G. K. Such, J. F. Quinn, A. Quinn, E. Tjipto, F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9318-9319.
- [130] a) P. Kohli, G. J. Blanchard, *Langmuir* **2000**, *16*, 4655-4661; b) P. Kohli, K. K. Taylor, J. J. Harris, G. J. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11962-11968; c) F. Zhang, Z. Jia, M. P. Srinivasan, *Langmuir* **2005**, *21*, 3389-3395.
- [131] H. Qian, S. Li, J. Zheng, S. Zhang, *Langmuir* **2012**, *28*, 17803-17810.
- [132] X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 1395-1405.
- [133] a) I. Moriguchi, Y. Teraoka, S. Kagawa, J. H. Fendler, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1603-1608; b) Y. Fu, H. Xu, S. Bai, D. Qiu, J. Sun, Z. Wang, X. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 256-259.
- [134] a) W. B. Stockton, M. F. Rubner, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2717-2725; b) L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, J. Shen, L. Chi, H. Fuchs, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 509-514; c) H. Zhang, Z. Wang, Y. Zhang, X. Zhang, *Langmuir* **2004**, *20*, 9366-9370.
- [135] S. A. Sukhishvili, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9550-9551.
- [136] S. Keinan, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1848-1854.
- [137] P. Zhu, H. Kang, A. Facchetti, G. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11496-11497.
- [138] H. Zhang, Y. Fu, D. Wang, L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, *Langmuir* **2003**, *19*, 8497-8502.
- [139] A. Liu, M. Chen, D.-J. Qian, *Colloid. Surfaces A* **2010**, *366*, 183-190.
- [140] a) H. C. Yang, K. Aoki, H. G. Hong, D. D. Sackett, M. F. Arendt, S. L. Yau, C. M. Bell, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11855-11862; b) A. Hatzor, T. Moav, H. Cohen, S. Matlis, J. Libman, A. Vaskevich, A. Shanzer, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13469-13477; c) M. Greenstein, R. Ben Ishay, B. M. Maoz, H. Leader, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Langmuir* **2010**, *26*, 7277-7284; d) C. R. South, M. Weck, *Langmuir* **2008**, *24*, 7506-7511; e) T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4524-4525; f) M.-a. Haga, K. Kobayashi, K. Terada, *Coordin. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2688-2701; g) Y. Pan, B. Tong, J. Shi, W. Zhao, J. Shen, J. Zhi, Y. Dong, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8040-8047; h) S. D. Evans, A. Ulman, K. E. Goppert-Berarducci, L. J. Gerenser, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5866-5868; i) A. Maier, A. R. Rabindranath, B. Tieke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3668-3676.
- [141] I. Doron-Mor, H. Cohen, S. R. Cohen, R. Popovitz-Biro, A. Shanzer, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Langmuir* **2004**, *20*, 10727-10733.
- [142] M. Altman, A. D. Shukla, T. Zubkov, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7374-7382.
- [143] L. Motiei, M. Altman, T. Gupta, F. Lupo, A. Gulino, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8913-8915.
- [144] G. de Ruiter, M. Lahav, G. Evmenenko, P. Dutta, D. A. Cristaldi, A. Gulino, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16533-16544.
- [145] a) N. Tuccitto, V. Torrisi, M. Cavazzini, T. Morotti, F. Puntoriero, S. Quici, S. Campagna, A. Licciardello, *Chem. Phys. Chem* **2007**, *8*, 227-230; b) N. Tuccitto, V.



- Ferri, M. Cavazzini, S. Quici, G. Zhavnerko, A. Licciardello, M. A. Rampi, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 41-46.
- [146] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- [147] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- [148] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [149] a) L. Heinke, H. Gliemann, C. Wöll, *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 116-120; b) B. Liu, O. Shekhah, H. K. Arslan, J. Liu, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 807-810; c) D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176-199; d) D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418-1429.
- [150] a) C. Zhu, S. Guo, Y. Zhai, S. Dong, *Langmuir* **2010**, *26*, 7614-7618; b) J. F. Hicks, Y. Seok-Shon, R. W. Murray, *Langmuir* **2002**, *18*, 2288-2294; c) J. W. Ostrander, A. A. Mamedov, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1101-1110; d) D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2305-2312.
- [151] a) D. M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M. L. Bruening, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2268-2272; b) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18-52; c) L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693-2730.
- [152] S. Zhang, W. Yang, Y. Niu, Y. Li, M. Zhang, C. Sun, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 736-741.
- [153] a) G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J.-O. Bovin, G. Karlsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1951-1956; b) M. D. Musick, C. D. Keating, M. H. Keefe, M. J. Natan, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1499-1501; c) T. Ogawa, K. Kobayashi, G. Masuda, T. Takase, S. Maeda, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 374-378.
- [154] A. N. Shipway, M. Lahav, I. Willner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 993-998.
- [155] a) S. Chen, R. Pei, T. Zhao, D. J. Dyer, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1903-1908; b) F. P. Zamborini, J. F. Hicks, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4514-4515.
- [156] Y. Chaikin, H. Leader, R. Popovitz-Biro, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Langmuir* **2011**, *27*, 1298-1307.
- [157] a) S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G. D. Stucky, M. Moskovits, *Nat. Nano.* **2013**, *8*, 247-251; b) J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin, D. Psaltis, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4417-4423.
- [158] O. Crespo-Biel, B. Dordi, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7594-7600.
- [159] O. Crespo-Biel, B. Dordi, P. Maury, M. Péter, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2545-2551.
- [160] a) T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Science* **2002**, *296*, 1103-1106; b) A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19-30.
- [161] a) G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12504-12508; b) C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Nat. Nano.* **2013**, *8*, 9-10.
- [162] D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [163] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827-863.
- [164] F. M. Fawkes, *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, American Chemical Society, **1964**.
- [165] T. Young, *Phil. Trans.* **1805**, *95*, 65-87.
- [166] R. J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 1269-1302.
- [167] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **1996**, *12*, 2125-2127.
- [168] M. Strobel, C. S. Lyons, *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 8-13.
- [169] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Wemding, **2005**.
- [170] R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, **2012**.
- [171] [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/Methoden\\_ac/komplex\\_uv.svg](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/Methoden_ac/komplex_uv.svg), Universität Freiburg, **2013**.



- [172] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, *Sensors Actuat. B-Chem.* **1999**, *54*, 3-15.
- [173] P. A. DiMilla, J. P. Folkers, H. A. Biebuyck, R. Haerter, G. P. Lopez, G. M. Whitesides, *J. Am Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2225-2226.
- [174] a) K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8367-8368; b) G. Ashkenasy, G. Kalyuzhny, J. Libman, I. Rubinstein, A. Shanzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1257-1261.
- [175] a) G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, G. Ashkenasy, A. Shanzer, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8238-8244; b) G. Kalyuzhny, M. A. Schneeweiss, A. Shanzer, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *J. Am Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3177-3178.
- [176] a) H. Hertz, *Annal. Phys.* **1887**, *267*, 983-1000; b) D. Briggs, P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Wiley, Chichester, **1990**.
- [177] F. Reinert, S. Hüfner, *New J. Phys.* **2005**, *7*, 97.
- [178] a) K. Siegbahn, *Nobel Lecture (Phys.)* **1981**; b) J. C. Vickerman, I. Gilmore, *Surface Analysis: The Principal Techniques*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [179] E. Rutherford, H. Robinson, W. F. Rawlinson, *Phil. Mag.* **1914**, *28*, 281-286.
- [180] C. H.-H. Traulsen, S. Richter, J. Poppenberg, E. Darlatt, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2011**.
- [181] F. Reniers, C. Tewell, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2005**, *142*, 1-25.
- [182] P. M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, B. Schüpbach, A. Bashir, C. Wöll, A. Terfort, W. E. S. Unger, *Langmuir* **2010**, *26*, 3949-3954.
- [183] S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev, T. Strunskus, G. Witte, T. Glogowski, C. Wöll, W. Grünert, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 755-767.
- [184] a) R. d. Kronig, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 317-323; b) W. Kossel, *Z. Phys.* **1920**, *1*, 119-134.
- [185] J. Stoehr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1996**.
- [186] a) M. Pohl, Dissertation, Universität Bielefeld, **2002**; b) K. Wille, *Rep. Prog. Phys.* **1991**, *54*, 1005.
- [187] [https://www.helmholtz-berlin.de/quellen/bessy/elektronenspeicherring/wie-funktioniert-bessy\\_de.html](https://www.helmholtz-berlin.de/quellen/bessy/elektronenspeicherring/wie-funktioniert-bessy_de.html), Helmholtz-Institut Berlin, **2013**.
- [188] J. Haase, *Chem. unserer Zeit* **1992**, *26*, 219-231.
- [189] R. Arnold, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.
- [190] S. G. Urquhart, H. Ade, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8531-8538.
- [191] H. Ade, H. Stoll, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 281-290.
- [192] E. Darlatt, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2013**.
- [193] O. Endo, M. Nakamura, K. Amemiya, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* **2013**, *187*, 72-76.
- [194] H. Bubert, H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [195] a) A. Benninghoven, *Z. Phys.* **1970**, *230*, 403-417; b) A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **1973**, *35*, 427-457.
- [196] A. M. Belu, D. J. Graham, D. G. Castner, *Biomater.* **2003**, *24*, 3635-3653.
- [197] A. Benninghoven, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1023-1043.
- [198] a) D. J. Graham, B. D. Ratner, *Langmuir* **2002**, *18*, 5861-5868; b) S.-J. Xiao, M. Wieland, S. Brunner, *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *290*, 172-183.
- [199] K. V. Wolf, D. A. Cole, S. L. Bernasek, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5009-5016.
- [200] M. S. Wagner, *Anal. Chem.* **2004**, *77*, 911-922.
- [201] M. Mannini, D. Bonacchi, L. Zobbi, F. M. Piras, E. A. Speets, A. Caneschi, A. Cornia, A. Magnani, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1435-1438.
- [202] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1645-1648.
- [203] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.



- [204] a) C. H.-H. Traulsen, S. Richter, J. Poppenberg, E. Darlatt, M. Gensler, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2012**; b) T. Fukuma, S. P. Jarvis, *Rev. Sci. Instr.* **2006**, *77*, 043701.
- [205] N. J. DiNardo, in *Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [206] A. Berquand, N. Xia, D. G. Castner, B. H. Clare, N. L. Abbott, V. Dupres, Y. Adriaensen, Y. F. Dufrêne, *Langmuir* **2005**, *21*, 5517-5523.
- [207] R. Lee, Edward., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, Berlin/Heidelberg, **1993**.
- [208] E. Ruska, *Rev. Mod. Phys.* **1987**, *59*, 627-638.
- [209] H. G. Rubahn, *Nanophysik und Nanotechnologie*, Teubner, Wiesbaden, **2004**.
- [210] D. McMullan, *Scanning* **1995**, *17*, 175-185.
- [211] <http://cmrf.research.uiowa.edu/transmission-electron-microscopy>, University of Iowa, **2013**.
- [212] B. Trappmann, K. Ludwig, M. R. Radowski, A. Shukla, A. Mohr, H. Rehage, C. Böttcher, R. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11119-11124.
- [213] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover Publications, **2000**.
- [214] J. Braun, K. Renggli, J. Razumovitch, C. Vebert, in *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2012**.
- [215] J. Nam, N. Won, H. Jin, H. Chung, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13639-13645.
- [216] J. Poppenberg, S. Richter, E. Darlatt, C. H.-H. Traulsen, H. Min, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 367-377.
- [217] C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, S. Richter, J. Poppenberg, S. Hoof, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Langmuir* **2012**, *28*, 10755-10763.
- [218] S. Richter, J. Poppenberg, C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, A. Sokolowski, D. Sattler, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16289-16297.
- [219] J. Poppenberg, S. Richter, C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, B. Bilge, T. Heinrich, P. Deutinger, K. Huth, W. Unger, C. A. Schalley, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3131-3139.
- [220] S. Richter, C. H. H. Traulsen, T. Heinrich, J. Poppenberg, C. Leppich, M. Holzweber, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18980-18985.
- [221] C. H. H. Traulsen, V. Kunz, T. Heinrich, S. Richter, M. Holzweber, A. Schulz, L. K. S. von Krbek, U. T. J. Scheuschner, J. Poppenberg, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Langmuir* **2013**, *29*, 14284-14292.





## **12. Anhang**

### **12.1 Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Christoph A. Schalley für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Stellung des sehr interessanten Themas und für die Unterstützung während der vergangenen Jahre danken.

Herrn Prof. Dr. Rainer Haag danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats für diese Arbeit.

Mein Dank gilt ebenso dem Kompetenzteam der Bundesanstalt für Materialprüfung um Herrn Dr. Wolfgang Unger, im speziellen Dr. Erik Darlatt und Dr. Markus Holzweber.

Dem gesamten Arbeitskreis und den Alumni des Arbeitskreises Schalley gilt mein Dank für das durchweg angenehme Arbeitsklima. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle Andrea Schulz danken, die unsere Arbeit um einiges leichter macht und viele AFM-, REM- und TEM-Messungen durchgeführt hat.

Mein spezieller Dank gilt dem Kern des Oberflächenteams, Dr. Sebastian Richter und Dr. Johannes Poppenberg, die mich ohne zu zögern aufgenommen haben, sowie Dr. Erik Darlatt der so viele XP- und NEXAFS-Spektren gemessen und ausgewertet hat. Danken möchte ich auch der nachrückenden Generation speziell Thomas Heinrich, Felix Schwarz und Valentin Kunz.

Ebenso möchte ich Santina Hoof, Charlotte Schmidt, Andreas Hoffmann, Charlene Leppich, Larissa von Krbeke, Baha Dib und Sebastian Müller sowie allen anderen Studenten danken, die sich an unserem Projekt mit Praktika und Abschlussarbeiten beteiligt haben.

Den Serviceabteilungen um Dr. Andreas Schäfer und Dr. Andreas Springer, insbesondere Fabian Klautzsch, danke ich für die zahlreichen aufgenommenen NMR- und Massenspektren.

All jenen möchte ich in besonderem Maße danken, die mich sowohl tatkräftig als auch geduldig auf meinem Lebensweg in jedwedem Zusammenhang unterstützt und begleitet haben. Danke Harriet Traulsen-Haesler, danke Johannes Traulsen, danke Ludwig Haesler. Danke Nora und Emma Traulsen. Danke, dass es euch gibt.



Der Lebenslauf ist in der Online-Version  
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten



Der Lebenslauf ist in der Online-Version  
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten



### 12.3 Publikationen

#### In wissenschaftlichen Fachzeitschriften erschienene Publikationen:

"Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridine-ligands to a pyridyl-terminated self-assembled monolayer on gold", J. Poppenberg, S. Richter, E. Darlatt, C. H.-H. Traulsen, H. Min, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 367–377.

"Evidence of click and coordination reactions on a self-assembled monolayer by synchrotron radiation based XPS and NEXAFS", E. Darlatt, C. H.-H. Traulsen, J. Poppenberg, S. Richter, J. Kühn, C. A. Schalley, W. E. S. Unger, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **2012**, *185*, 85–89.

"Intermixed Terpyridine-Functionalized Monolayers on Gold: Nonlinear Relationship between Terpyridyl Density and Metal Ion Coordination Properties ", C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, S. Richter, J. Poppenberg, S. Hoof, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Langmuir* **2012**, *28*, 10755-10763.

"Interpretation of experimental N K NEXAFS of azide, 1,2,3-triazole and terpyridyl groups by DFT spectrum simulations", E. Darlatt, a. Nefedov, C. H.-H. Traulsen, J. Poppenberg, S. Richter, P. M. Dietrich, A. Lippitz, R. Illgen, J. Kühn, C. A. Schalley, C. Wöll, W. E. S. Unger, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2012**, *185*, 621-624.

"Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold", S. Richter, J. Poppenberg, C. Traulsen, E. Darlatt, A. Sokolowski, D. Sattler, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16289-16297.

"Programmable multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles on Solid Support and Stimuli-Controlled On-Surface Pseudorotaxane Formation", J. Poppenberg, S. Richter, C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, T. Heinrich, P. M. Deutinger, K. Huth, B. Baytekin, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3431-3139.



"Sequence-Programmable Multi-Component Multilayers of Nanometer-Sized Tetralactam Macrocyces on Gold Surfaces", S. Richter, C. H.-H. Traulsen, T. Heinrich, J. Poppenberg, C. Leppich, M. Holzweber, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18980-18985.

"Synthesis and Coordinative Layer-by-Layer Deposition of Pyridine-Functionalized Gold Nanoparticles and Tetralactam Macrocyces on Silicon Substrates", C. H.-H. Traulsen, V. Kunz, T. Heinrich, S. Richter, M. Holzweber, A. Schulz, L. K. S. von Krbek, U. T. J. Scheuschner, J. Poppenberg, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Langmuir* **2013**, *29*, 14284-14292.

"Principle Component Analysis (PCA) assisted Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS): A Versatile Method for the Investigation of Self-Assembled Mono- and Multilayers as Precursors for the Bottom-up Approach of Nanoscaled Devices", M. Holzweber, T. Heinrich, V. Kunz, S. Richter, C. H.-H. Traulsen, C. A. Schalley, W. E. S. Unger, *Anal. Chem.* **2014**, *eingereicht*.

"The versatility of "Click" reactions at surfaces: Molecular recognition at interfaces", T. Heinrich, C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, S. Richter, J. Poppenberg, N. L. Traulsen, I. Linder, A. Lippitz, P. M. Dietrich, B. Dib, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *RSC Adv.* **2014**, *eingereicht*.

#### **Poster Präsentationen:**

C. H.-H. Traulsen, J. Poppenberg, S. Richter, E. Darlatt, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, "Mixed Terpyridine terminated SAMs on Gold Surfaces – A template for Arrays of highly ordered Tetralactam Macrocyces", MESA+/SFB 765-Symposium, **2012**, Berlin/Deutschland, 05.07.2012.

C. H.-H. Traulsen, S. Richter, T. Heinrich, V. Kunz, J. Poppenberg, E. Darlatt, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, "Multilayer of Switchable Rotaxanes and Nanoparticles", SupraChem 2013 Conference, **2013**, Aachen/Deutschland, 05.07.2012.



**Vorträge:**

"Layer-by-layer Self-Assembly: Immobilization of Tetralactam-Macrocycles on Gold Substrates", G4 Treffen, RWTH Aachen September 2011.

"Layer-by-layer Self-Assembly: Multilayer-Deposition of Macrocycles and Rotaxanes on Gold Substrates", G4 Treffen, University Bonn September 2012.

“Supramolecular Coordination Oligomers”, Colloquium MnF&BnT MESA+ Institute for Nanotechnologie University of Twente, Enschede Mai 2013



Kopien der Originalarbeiten sind in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten