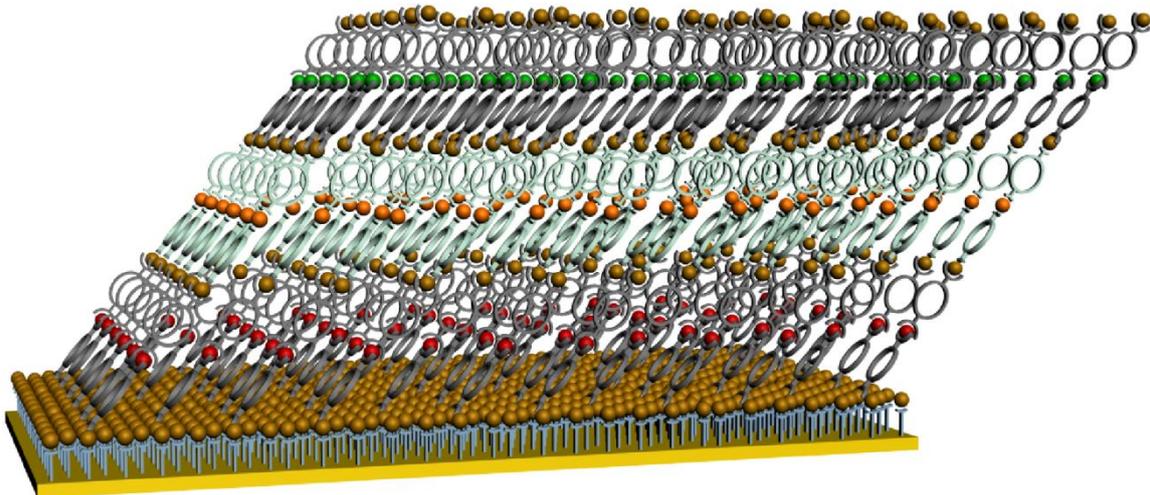


# Programmierbare, metallo- supramolekulare Multischichten auf Goldoberflächen



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

eingereicht von

Sebastian Richter, M. Sc.

aus Berlin

Im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
am Institut für Chemie und Biochemie  
der Freien Universität Berlin

am 16. April 2013



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

Sebastian Richter

16.04.2013



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie und Biochemie des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin im Zeitraum von Oktober 2009 bis März 2013 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley durchgeführt.

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

Disputation am: 20.06.2013



## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Promotionsarbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung von programmierbaren, metallo-supramolekularen Multischichten aus Makrozyklen und Rotaxanen auf Goldoberflächen.

Zunächst wurden verschiedene pyridin- und terpyridin-funktionalisierte Thiole synthetisiert. Durch die Abscheidung dieser Moleküle auf Gold konnten die entsprechenden pyridin- und terpyridin-terminierten selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) hergestellt werden. Der Aufbau von terpyridin-terminierten Monoschichten gelang auch über Click-Reaktionen auf der Oberfläche, die experimentell und theoretisch detailliert untersucht wurden. Es konnte in allen Fällen gezeigt werden, dass die immobilisierten Pyridine und Terpyridine für eine anschließende Koordination von Übergangsmetallionen zugänglich sind. Des Weiteren konnten über Metallkoordination auf den SAMs Monolagen aus Makrozyklen und Rotaxanen abgeschieden werden. Es wurde erstmals nachgewiesen, dass sich die Makrozyklen und Rotaxane durch den Selbstorganisationsprozess auf den SAMs in einer Vorzugsorientierung anordnen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde ein Schicht-auf-Schicht-Verfahren zum Aufbau von dicht gepackten und hoch stabilen Multischichten aus Makrozyklen entwickelt. Zur Herstellung der Multischichten wurden abwechselnd Metallionen und Makrozyklen auf verschiedenen SAMs abgeschieden. Die Verwendung unterschiedlicher Makrozyklen und Metallionen in einer Abscheidungssequenz diente zur Herstellung von gemischten Multischichten. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Aufbau einer solchen gemischten Multischicht durch die verwendete Abscheidungssequenz programmieren lässt. Für alle hergestellten Multischichten wurde eine Vorzugsorientierung der Makrozyklen nachgewiesen. Letztlich konnte gezeigt werden, dass die in der Multischicht dicht gepackten Makrozyklen weiterhin in der Lage sind Gäste zu binden, wodurch auch in unteren Schichten reversibel Pseudorotaxane gebildet werden konnten.

Die Charakterisierung aller hergestellten organischen Schichten wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS), Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS), Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt.

## Abstract

The present thesis describes the assembly and investigation of programmable metallo-supramolecular multilayers of macrocycles and rotaxanes on gold surfaces.

First of all, different pyridine- and terpyridine-functionalized thiols were synthesized. The deposition of these molecules on gold surfaces results in the corresponding pyridine- and terpyridine-terminated self-assembled monolayers (SAMs). Additionally, terpyridine-terminated monolayers were formed using surface-bound azide/alkyne click chemistry. The corresponding layers were extensively investigated experimentally and theoretically. It is shown that the pyridines and terpyridines of all SAMs are capable of coordinating transition metal ions. Furthermore, the metal-mediated deposition of macrocycle and rotaxane monolayers on the corresponding SAMs was performed. Herein, the macrocycles and rotaxanes are preferentially oriented on the surface as a result of self-assembling processes.

In order to form densely packed and highly stable macrocycle multilayers, a layer-by-layer self-assembly approach was applied. The multilayer formation was conducted alternatingly depositing metal-ions and macrocycles on different SAMs. Furthermore, mixed multilayers consisting of pyridine- and terpyridine-terminated macrocycles and several metal-ions within one layer stack were deposited. The component sequence can be programmed at will by adapting the corresponding deposition sequence. As a result of self-assembly processes, all macrocycle multilayers were found to be preferentially oriented. Furthermore, reversible on-surface pseudorotaxane formation was performed successfully giving evidence for the accessibility of the densely packed macrocycles. The guest molecules were found to even penetrate into the lower layers of the multilayer.

The characterization of all investigated organic mono- and multilayers was performed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS), time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS), transmission-UV/Vis spectroscopy and atomic force microscopy (AFM).

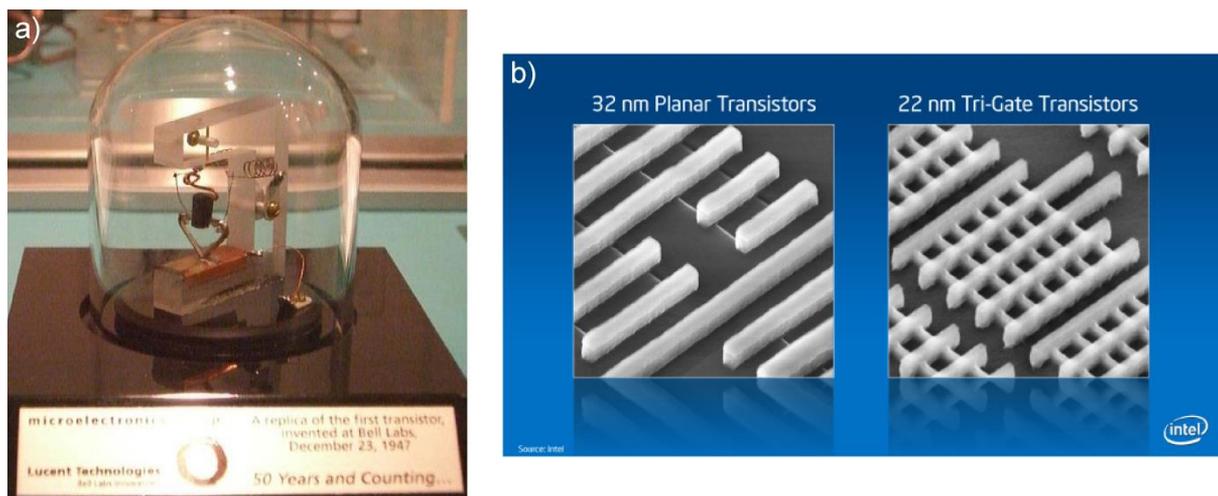
## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Forschungsvorhaben .....	5
3	Theoretische Grundlagen.....	7
3.1	Supramolekulare Chemie .....	7
3.1.1	Schlüsselkonzepte .....	7
3.1.2	Tetralactam-Makrozyklen .....	11
3.1.3	Rotaxane als molekulare Schalter .....	16
3.2	Oberflächenfunktionalisierung .....	24
3.2.1	Selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) auf Gold .....	24
3.2.2	Selbstorganisation organischer Multischichten .....	34
3.2.3	Makrozyklen, Pseudorotaxane und (schaltbare) Rotaxane auf Oberflächen .....	37
3.3	Charakterisierung organischer Dünnschichten .....	42
3.3.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	43
3.3.2	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS) .....	48
3.3.3	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) .....	52
3.3.4	Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie .....	56
3.3.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	60
4	<i>Programmierbare, metallo-supramolekulare Multischichten auf Goldoberflächen</i> .....	64
4.1	Successive Coordination of Palladium(II)-Ions and Terpyridine-Ligands to a Pyridyl-Terminated Self-Assembled Monolayer on Gold .....	64
4.1.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	64
4.1.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	65
4.2	Intermixed Terpyridine-Functionalized Monolayers on Gold: Non-Linear Relationship Between Terpyridyl Density and Metal Ion Coordination Properties .....	87
4.2.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	88
4.2.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	88
4.3	Evidence of Click and Coordination Reactions on a Self-Assembled Monolayer by Synchrotron Radiation Based XPS and NEXAFS.....	123
4.3.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	123

4.3.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	123
4.4	Interpretation of Experimental N K NEXAFS of Azide, 1,2,3-Triazole and Terpyridyl Groups by DFT Spectrum Simulations .....	131
4.4.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	131
4.4.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	131
4.5	Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold.....	137
4.5.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	137
4.5.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	138
4.6	Programmable Multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles on Solid Support and Stimuli-Controlled On-Surface Pseudorotaxane Formation .....	178
4.6.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	178
4.6.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	179
4.7	Programmable Multi-Component Multilayers of Tetralactam Macrocycles on Gold.....	218
4.7.1	Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit.....	218
4.7.2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit.....	219
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	241
6	Danksagungen.....	250
7	Lebenslauf .....	251
8	Publikationsliste .....	252
9	Konferenzbeiträge.....	253
10	Literatur.....	254

# 1 Einleitung

Ein besonders wichtiges Feld im Bereich der modernen Nanotechnologie ist die Miniaturisierung elektronischer Bauteile, die in Computern, Bildschirmen, Smartphones und vielen anderen technischen Geräten ihren Einsatz finden. Die herkömmliche Vorgehensweise wird als *top down*-Ansatz bezeichnet und beschäftigt sich damit, bestehende Bauteile nach und nach immer weiter zu verkleinern. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Miniaturisierung des Transistors, die mit für die Leistungsexplosion in immer kleiner werdenden Computern verantwortlich ist. Das elektronische Bauteil wurde 1947 in den *Bell Laboratories* von Shockley, Bardeen und Brattain erstmals entwickelt (Abbildung 1a).<sup>1</sup> Während sich die Größe des ersten Transistors im Zentimeterbereich bewegte, sind moderne Transistoren beispielsweise von Intel nur noch wenige Nanometer groß und finden sich millionenfach auf Computerchips wieder (Abbildung 1b). Nur diese rasante Entwicklung der Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen wie dem Transistor macht beispielsweise den heute alltäglichen Einsatz von Mikroprozessoren in Smartphones möglich.



**Abbildung 1:** a) Nachbau des ersten Transistors von 1947 (Quelle: Deutsches Museum Bonn). b) Hochmoderne Transistoren von Intel im Nanometermaßstab (Quelle: Intel).

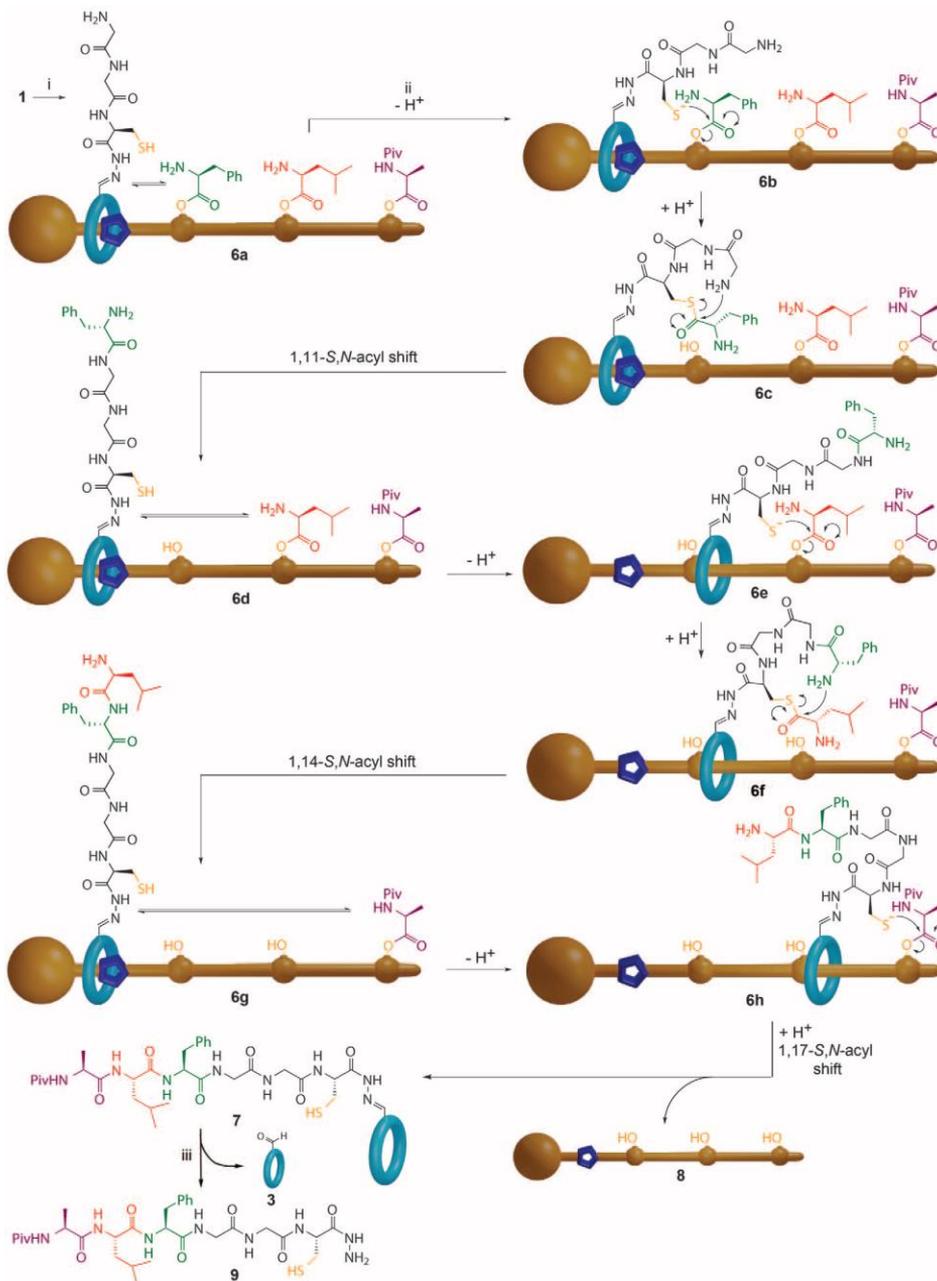
Da der stetigen Verkleinerung mit Hilfe des *top down*-Ansatzes physikalische Grenzen gesetzt sind, wird es ab einer bestimmten Größe immer schwieriger und technisch aufwendiger weitere Fortschritte zu erzielen. Aus diesem Grund wird seit einiger Zeit ein grundsätzlich anderer Ansatz zur Miniaturisierung verfolgt. Bei diesem sogenannten *bottom up*-Ansatz wird versucht, ausgehend von den kleinsten möglichen chemischen Baueinheiten (Atomen oder Molekülen) größere molekulare Strukturen zu entwickeln, die beispielsweise ebenfalls

elektronische Funktionen ausfüllen können. Besonders prominent in diesem Bereich ist die Entwicklung synthetischer molekularer Maschinen. Dies sind molekulare Strukturen, die in der Lage sind aufgrund eines äußeren Stimulus (input) eine mechanische Bewegung auszuführen (output).<sup>2</sup> Vielversprechende Ansätze hierfür sind synthetische molekulare Schalter, die durch externe Stimuli mechanische Bewegungen auf molekularer Ebene ausführen können.<sup>2-6</sup> So gelang es bereits durch die Anordnung molekularer Schalter auf einer Oberfläche einen elektronischen Speicher mit  $10^{11}$  Bits pro  $\text{cm}^2$  zu erzeugen, was mit Siliziumchips bisher nicht möglich war.<sup>7</sup>

Trotz derartig beeindruckender Errungenschaften ist der Weg hin zu einer molekularen Maschine oder einem molekularen Schalter, der in der Lage ist auf makroskopischer Ebene nützliche Arbeit zu verrichten, noch sehr weit.<sup>8</sup> Es existieren einige wenige Beispiele, in denen molekulare Architekturen in der Lage sind als primitive Maschinen kleine makroskopische Effekte zu erzielen.<sup>9-12</sup> Dennoch sind bisher keine Beispiele für einen molekularen Schalter bekannt, der in der Lage ist, nutzbare mechanische Bewegungen zu erzeugen, um Arbeit zu verrichten oder Energie bereitzustellen. Daher konzentriert sich die aktuellen Forschung an molekularen Maschinen und Schaltern darauf eine Möglichkeit zu finden, einen brauchbaren Einsatz der synthetischen Systeme jenseits der molekularen Ebene zu entwickeln. Um ein solches Ziel zu erreichen, müssen molekulare Schalter so angeordnet werden, dass sie untereinander interagieren können. Eine mögliche Variante könnte beispielsweise die Verknüpfung einer Vielzahl molekularer Schalter zu linearen Ketten sein, wobei viele dieser Ketten zu Bündeln vereinigt werden oder in geordneten größeren Arealen auf Oberflächen organisiert werden. Das Resultat der Orientierung der Moleküle ist, dass sie im Verbund eine synchrone Bewegung ausführen, die eine Maximierung der mechanischen Kraft hervorruft. Dies wird als besonders wichtig für die Realisierung nutzbarer molekularer Schalter eingestuft.<sup>8</sup> Hilfreiche molekulare Architekturen in diesem Kontext könnten die seit einiger Zeit stark beachteten dreidimensionalen metallorganischen Netzwerke (*metal-organic frameworks*; MOFs) darstellen.<sup>13</sup> Der Einsatz von molekularen Schaltern in MOFs oder quasi-MOFs auf Oberflächen wäre daher eine besonders interessante Herangehensweise für die Weiterentwicklung von Anwendungen für molekulare Maschinen.

In der Biologie finden sich viele sehr effektive molekulare Maschinen, die für die Existenz des Lebens unverzichtbar sind. Dabei versteht es die Natur, die Anforderungen, die an die Nutzbarmachung künstlicher molekularer Maschinen gestellt werden, optimal umzusetzen. Dies betrifft sowohl die Anordnung biologischer Maschinen beispielsweise in Membranen als auch die sogar zeitlich geregelte Synchronisierung biologischer Motoren. Ein viel beachtetes Beispiel in diesem Zusammenhang ist die ATP-Synthase. Dieser biologische Rotor wird

durch einen Protonengradienten angetrieben, der durch die Einbettung der ATP-Synthase in eine Membran gewährleistet wird. Hierbei wird durch eine rotierende Bewegung über eine enzymatische Reaktion Adenosintriphosphat (ATP) erzeugt.<sup>14</sup>



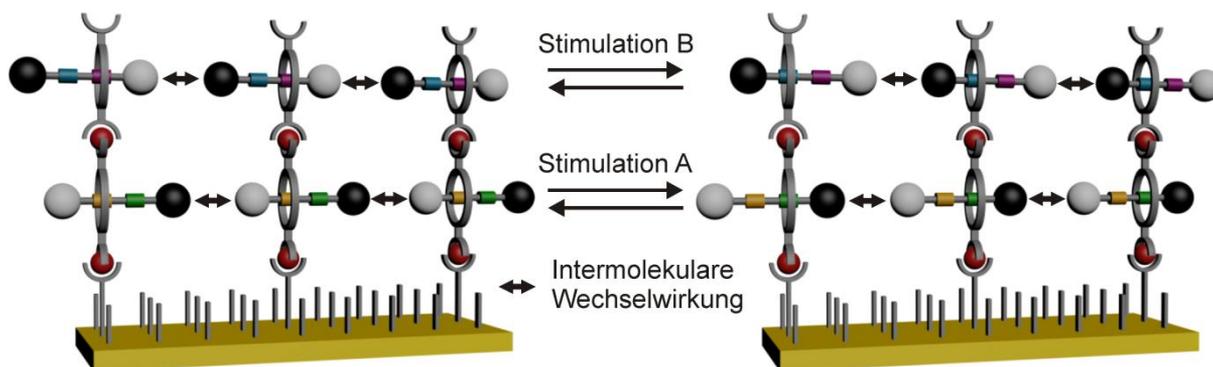
**Abbildung 2:** Herstellung einer Aminosäuresequenz mit Hilfe einer Rotaxan basierten synthetischen molekularen Maschine. Die Grafik wurde mit Genehmigung aus Lewandowski, B.; De, B. G.; Ward, J. W.; Pappmeyer, M.; Kuschel, S.; Aldegunde, M. J.; Gramlich, P. M. E.; Heckmann, D.; Goldup, S. M.; D'Souza, D. M.; Fernandes, A. E.; Leigh, D. A. *Science* **2013**, 339, 189-193 übernommen. Copyright 2013 American Association for the Advancement of Science.

Eine beliebte Vorgehensweise zur Erzeugung synthetischer molekularer Maschinen ist die Nachbildung biologischer Maschinen. Kürzlich wurde von David A. Leigh *et al.* im Wissenschaftsjournal *Science* ein vereinfachtes synthetisches molekulares System vorgestellt, welches die Peptidsequenzierung von Ribosomen nachahmen kann.<sup>15</sup> Ein Ribosom ist in der Lage, Aminosäuren in einer vorgegebenen Reihenfolge zu Peptiden und Proteinen zusammenzusetzen. Die Codierung der Sequenzen der Aminosäureketten liegt in der DNA und wird durch eine Kopie (mRNA) des genetischen Codes an das jeweilige Ribosom weitergeleitet. Die am Ribosom stattfindende Übersetzung der mRNA in eine Aminosäuresequenz wird auch als Translation bezeichnet und ist ein zentraler Bestandteil der Proteinbiosynthese, die in allen Lebensformen von entscheidender Bedeutung ist.<sup>16</sup>

Das synthetische Ribosom von Leigh *et al.* ist eine auf einem Rotaxan basierende molekulare Maschine, bei der sich ein funktionalisierter Makrozyklus über einen Achsenstrang bewegt, der mit einer vorbestimmten Reihenfolge an Aminosäuren ausgestattet ist, und dabei ein entsprechendes Peptid bildet (Abbildung 2). Die Bildung der Aminosäurekette verläuft über eine katalytisch wirkende Thiolgruppe am Makrozyklus, die die Aminosäurebausteine von dem Achsenmolekül löst und an einer Aminbindungsstelle des Makrozyklus anfügt, wo sich dann nach und nach ein sequenzspezifisches Peptidoligomer bildet. Da die Aminosäuren auf der Achse auch gleichzeitig als Stopper wirken und verhindern, dass der Makrozyklus von der Achse gefädelt wird, schlüpft der Makrozyklus erst von der Achse, sobald die letzte Aminosäure zur Aminosäurekette hinzugefügt wurde. Auf diese Weise lässt sich zunächst die Achse abtrennen. In einem letzten Schritt wird auch der Makrozyklus von dem synthetisierten Peptidoligomer abgespalten, wodurch die fertige Aminosäurekette erhalten werden kann. Somit lassen sich ähnlich wie im natürlichen Ribosom auf synthetische Weise vorbestimmte Aminosäuresequenzen herstellen. Dennoch ist das natürliche System dem künstlichen noch weit überlegen. Das wird besonders deutlich wenn man bedenkt, dass die künstliche molekulare Maschine für die Bildung jeder Amidbindung ca. 12 Stunden bei 60 °C benötigt, während ein Ribosom etwa 15-20 Amidbindungen pro Sekunde bei Körpertemperatur knüpft.<sup>15</sup>

## 2 Forschungsvorhaben

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde im Rahmen des sogenannten *layer-by-layer self-assembly*-Projektes durchgeführt. Dabei ist als Fernziel der Schicht-auf-Schicht-Aufbau von Multischichten aus verschiedenen schaltbaren Rotaxanen vorgesehen, die durch jeweils unterschiedliche äußere Einflüsse geschaltet werden können (Abbildung 3). Für den Aufbau der Multischicht soll zunächst eine feste Oberfläche mit einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM) funktionalisiert werden. Die SAM soll mit einer Ligandengruppe terminiert sein, die geeignet ist Metallionen zu koordinieren. Dies können beispielsweise Pyridine oder Terpyridine sein. An die oberflächengebundenen Metallionen soll dann die erste Schicht an schaltbaren Rotaxanen koordiniert werden. Weitere Rotaxanschichten lassen sich dann durch eine abwechselnde Beschichtung der Oberfläche mit Metallionen und Rotaxanen auftragen, weshalb das Beschichtungsverfahren auch Schicht-auf-Schicht-Methode oder im englischen *layer-by-layer self-assembly* genannt wird. Letztlich wird angestrebt, verschiedene schaltbare Rotaxane in unterschiedlichen Schichten der Multischicht abzuscheiden, so dass eine unabhängige Schaltung einzelner Schichten durch zueinander orthogonale äußere Stimuli A, B, C etc. durchgeführt werden kann. Diese äußeren Einflüsse können je nach Design des jeweiligen Rotaxans chemischer, elektrochemischer oder photochemischer Natur sein.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung einer organischen Multischicht auf einem festen Substrat mit zwei Rotaxanen, die über unterschiedliche Stimuli A und B geschaltet werden können.

Der Vorteil des Schicht-auf-Schicht-Aufbaus der Multischicht über Metallkoordinationen ist die damit verbundene Selbstorganisation jeder einzelnen Schicht. Durch die Selbstorganisation der Rotaxanschichten werden Fehlstellen durch eine dynamische Fehlerkorrektur minimiert und so eine möglichst dichte Packung der Moleküle erzeugt. Diese würde dann auto-

matisch eine Vorzugsorientierung der abgeschiedenen Rotaxane auf der Oberfläche generieren, die für einen gerichteten Effekt der molekularen Schaltbewegung elementar ist. Im Idealfall werden die Rotaxane gleichgerichtet organisiert, was bei einer synchronen Schaltung aller Moleküle den maximalen Effekt erzielen würde. Um eine Gleichrichtung der molekularen Schalter zu erzwingen, könnten intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Stoppnern der Rotaxane genutzt werden. Diese könnten beispielsweise auf  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen beruhen. Die Realisierung des Projektes könnte einen wichtigen Schritt darstellen, molekulare Schalter auch im makroskopischen Bereich nutzbar zu machen.

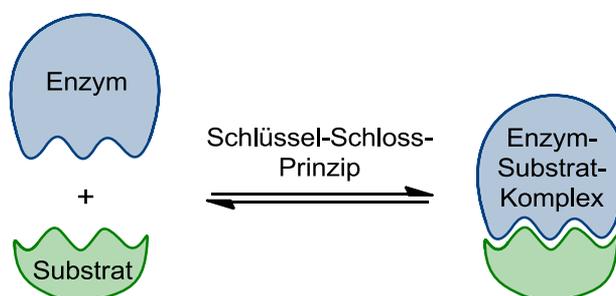
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zunächst, Grundlagen für die Verwirklichung des beschriebenen Projektes zu schaffen. Da das Projekt zu Beginn dieser Arbeit noch rein theoretischer Natur war, ging es vor allem auch darum, Grundlagen im Bereich der Synthese der benötigten organischen Verbindungen, der Oberflächenbeschichtung zum Aufbau von Multischichten und der vielseitigen Analyse der erzeugten Oberflächenstrukturen auf möglichst hohem Niveau zu etablieren, so dass eine Basis für die Durchführung des Gesamtprojektes geschaffen wird. Für die Umsetzung des Forschungsvorhabens innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden fünf wichtige Teilziele definiert. Diese sind (i) eine geeignete Funktionalisierung eines festen Materials für den metallo-supramolekularen Aufbau von Multischichten zu entwickeln, (ii) die Synthese von geeignet funktionalisierten Makrozyklen für die Metallkoordination und als Vorläufer für die spätere Synthese schaltbarer Rotaxane, (iii) die Abscheidung der synthetisierten Makrozyklen über Metallkoordination auf einer Oberfläche nach Möglichkeit in geordneten Strukturen, (iv) die Entwicklung und Etablierung eines geeigneten Schicht-auf-Schicht-Aufbaus von Multischichten und (v) die Etablierung und Weiterentwicklung geeigneter Analysemethoden für eine möglichst einfache und aussagekräftige Charakterisierung der hergestellten Mono- und Multischichtsysteme.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Supramolekulare Chemie

#### 3.1.1 Schlüsselkonzepte

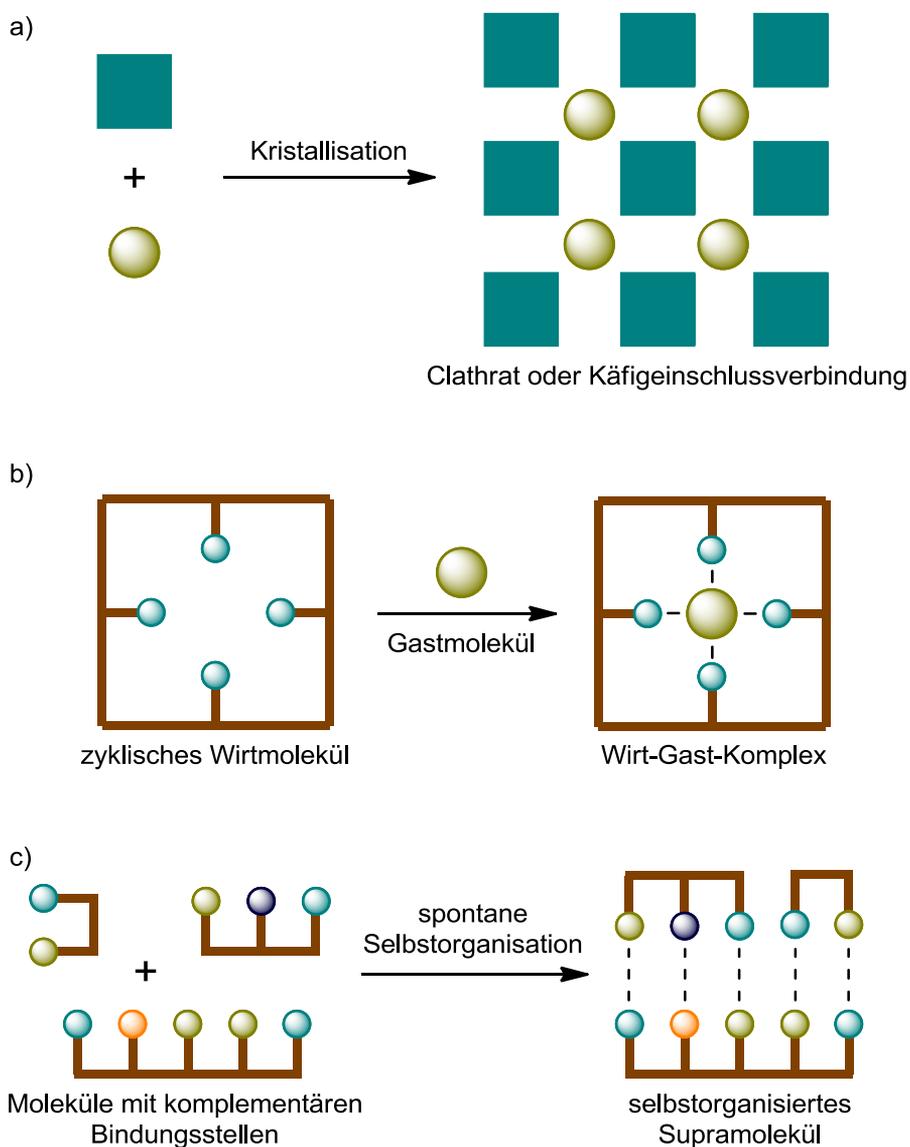
Die moderne Supramolekulare Chemie wurde erst 1978 durch den späteren Nobelpreisträger Jean-Marie Lehn begründet und gilt seitdem als eigenständiges Teilgebiet der Chemie. Lehn definierte die Supramolekulare Chemie als „Chemie jenseits des Moleküls“. <sup>17</sup> Im Allgemeinen wird sie auch als Chemie der nicht-kovalenten Bindungen bezeichnet und grenzt sich damit klar von der klassischen molekularen Chemie der kovalente Bindung ab. Die Ursprünge der Supramolekularen Chemie gehen dabei weit zurück und können auf die Entdeckung der ersten Einschlussverbindungen, sogenannter Clathrate, im 18. Jahrhundert durch Axel Cronstedt und Joseph Priestly zurückgeführt werden. <sup>18</sup> Über ein Jahrhundert später beschrieb Emil Fischer das sogenannte Schlüssel-Schloss-Prinzip anhand der enzymatischen Substraterkennung (Abbildung 4). <sup>19</sup> Die Beschreibung der Rezeptor-Substrat-Bindung kann als ein Grundstein für die Begründung der modernen Wirt-Gast-Chemie nach Pedersen Ende der 1960er Jahre angesehen werden. <sup>20-21</sup> Diese ersten Supramoleküle basierten auf nur zwei Komponenten, dem Wirt und dem Gast. Der Wirt ist ein großes Molekül oder Aggregat mit einem Bindungshohlraum, wie er beispielsweise auch bei vielen Enzymen gefunden wird. Bei dem Gast kann es sich um ein einfaches, einatomiges Ion oder auch ein komplexeres Molekül handeln. Wirt und Gast besitzen zueinander komplementäre Bindungsstellen, so dass eine Einlagerung des Gastes in den Wirt über nicht-kovalente Wechselwirkungen stattfinden kann.



**Abbildung 4:** Schlüssel-Schloss-Erkennung bei der Enzym-Substrat-Bindung.

Sehr bekannte Beispiele für vielseitige Wirtmoleküle stellen synthetische Makrozyklen dar, die im folgenden Kapitel 3.1.2 näher besprochen werden.

Die moderne Supramolekulare Chemie versteht sich keineswegs mehr als reine Wirt-Gast-Chemie, sondern greift alle Aspekte der Selbstorganisation und Selbstanordnung auf. Bei der Selbstorganisation supramolekularer Architekturen werden aus mehreren Einzelmolekülen ohne äußere Einwirkung neue, geordnete Strukturen gebildet. Die Selbstorganisation von supramolekularen Verbindungen aus frei beweglichen Bausteinen lässt sich durch die Wahl geeigneter Moleküle mit definierten Bindungsstellen vorbestimmen.



**Abbildung 5:** Schlüsselparadigmen in der Supramolekularen Chemie. a) Bildung eines Clathrats (Festkörper-Clathrat-Paradigma), b) molekulare Wirt-Gast-Chemie (Wirt-Gast-Paradigma) und c) Selbstorganisation eines supramolekularen Komplexes (Selbstorganisationsparadigma).

Bei derartigen Selbstorganisationsprozessen spielt das Konzept der Fehlerkorrektur eine große Rolle. Die Reversibilität der gebildeten nicht-kovalenten Bindungen lässt während des Selbstorganisationsprozesses die Korrektur von entstandenen Fehlbindungen zu, da es sich in der Regel um einen thermodynamisch kontrollierten Prozess handelt. Auf diese Weise lassen sich aus vielen Einzelbausteinen hoch komplexe Strukturen bilden.<sup>22-23</sup> Die Entwicklung der Supramolekularen Chemie lässt sich also anhand der beschriebenen Schlüsselparadigmen wiedergeben, die uns von der schon früh beschriebenen Chemie der Clathrate (Festkörper-Clathrat-Paradigma, Abbildung 5a) über die molekulare Wirt-Gast-Chemie (Wirt-Gast-Paradigma, Abbildung 5b) bis hin zum Konzept der Selbstorganisation (Selbstorganisationsparadigma, Abbildung 5c) führen.<sup>18</sup>

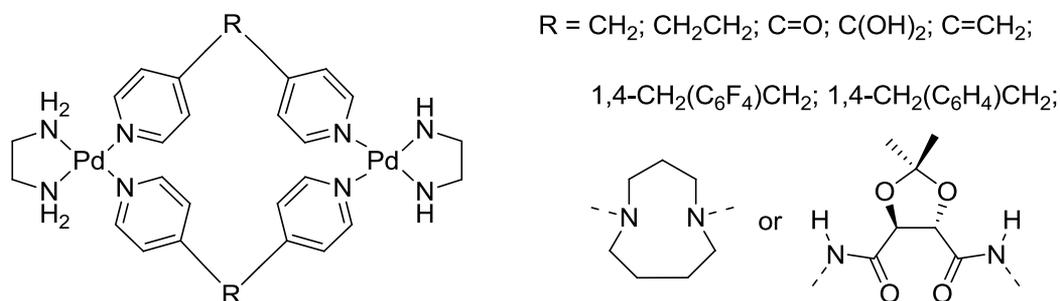
In einem Supramolekül werden die eingesetzten Einzelmoleküle durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, die im Vergleich zur klassischen kovalenten Bindung (150-700 kJ/mol) eher schwach sind.<sup>24</sup> Die dabei am häufigsten verwendeten nicht-kovalenten Bindungen sind in Tabelle 1 mit entsprechenden Bindungsenergien dargestellt. Zu ihnen gehören die elektrostatischen Wechselwirkungen, koordinative Bindungen, Ionen-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Supramolekulare Wechselwirkungen	Bindungsenergie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Beispiele
<b>Ion-Ion</b>	100-350	NaCl
<b>Koordinative Bindung</b>	100-300	Metall-Pyridin
<b>Ion-Dipol</b>	50-200	Ammonium-Kronenether
<b>Wasserstoffbrückenbindung</b>	4-160	Carbonsäuredimer
<b>Kationen-<math>\pi</math></b>	5-80	K <sup>+</sup> -Benzol
<b>Dipol-Dipol</b>	5-50	-C $\equiv$ N Gruppen
<b><math>\pi</math>-<math>\pi</math></b>	2-50	Benzol ( <i>edge-to-face</i> )
<b>Van-der-Waals</b>	<5	Alkylketten

**Tabelle 1:** Aufstellung der wichtigsten nicht-kovalenten Wechselwirkungen in der Supramolekularen Chemie.<sup>24-25</sup>

Von den in Tabelle 1 aufgeführten supramolekularen Wechselwirkungen spielt in dieser Arbeit besonders die koordinative Bindung und die daraus resultierende metallo-supramolekulare Chemie eine zentrale Rolle, da für die Verwirklichung des Projektes der Aufbau von Multischichten auf Oberflächen über Metallkoordinationen verwirklicht werden soll. Die Koordinationschemie kann auf Alfred Werners Theorie im Jahre 1893 über die Ko-

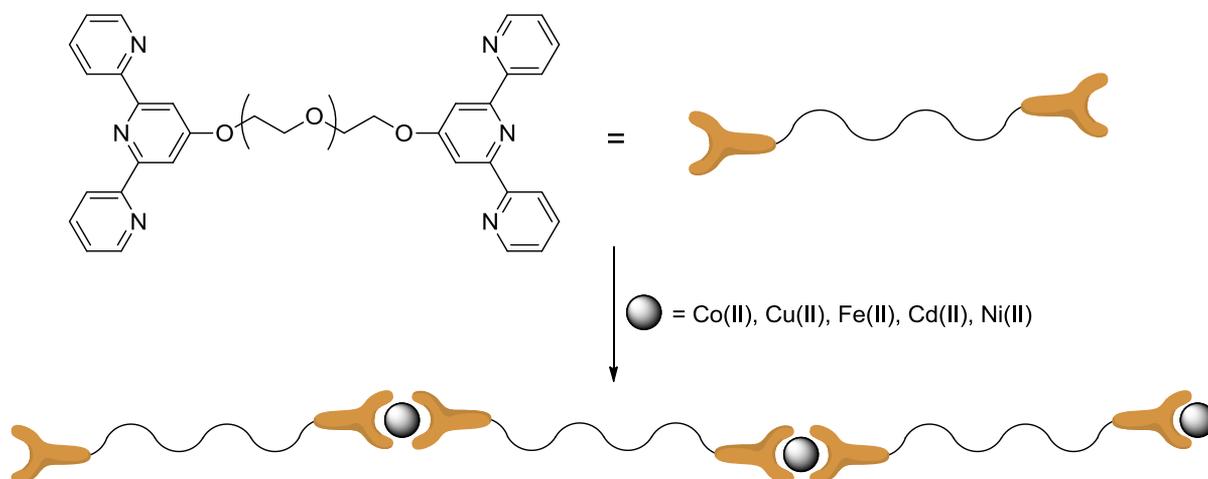
ordination von Metallionen durch reguläre Polyeder aus Liganden mittels dativer Bindungen zurückgeführt werden.<sup>26-27</sup> In der Supramolekularen Chemie ist die Metall-Liganden-Bindung ein sehr beliebtes Motiv zum Aufbau komplexer Architekturen. Dabei spielen besonders Pyridin- und Terpyridinliganden eine große Rolle, da sie stabile Komplexe mit einer großen Bandbreite an Übergangsmetallen bilden können. Einige der ersten Beispiele für die Selbstorganisation von zyklischen metallo-supramolekularen Komplexen stammen von Fujita *et al.*<sup>28-31</sup> Er beschrieb die Selbstorganisation einfacher zyklischer [2:2]-Komplexe bestehend aus zwei Metallzentren, welche über zwei Liganden miteinander verbrückt sind. Als Metallzentren wurden zwei Palladium(II)-Ethyldiamin-Komplexe verwendet, die über zwei Bispyridin-Derivate miteinander verbunden sind (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Zyklische metallo-supramolekulare [2:2]-Komplexe nach Fujita *et al.*

Durch die Verwendung des Ethyldiaminliganden wird eine *cis*-Koordination der Pyridinliganden am Palladiumzentrum vorgegeben und somit die Bildung von zyklischen Strukturen begünstigt. In diesem Falle werden die gezeigten [2:2]-Komplexe bevorzugt gebildet, gibt man die genannten Metallzentren und Liganden zusammen. Durch die Wahl von anderen Metallzentren beziehungsweise entsprechend vorgeformten Liganden, lässt sich die Bildung vieler weiterer und komplexerer Geometrien über den Mechanismus der Selbstorganisation verwirklichen.<sup>22</sup>

Die metallo-supramolekulare Chemie der Terpyridine wird unter anderem von Ulrich S. Schubert intensiv untersucht.<sup>32-33</sup> Dazu beschäftigt er sich besonders mit der Selbstorganisation von Koordinationspolymeren, die auf Terpyridinliganden basieren.<sup>34-35</sup> Zur Darstellung von metallo-supramolekularen Polymerketten wurden verschiedene Metallzentren und Spacer zwischen den Bisterpyridinliganden untersucht. Die Bildung von Polymerketten gelang mit Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) und Fe(II) über Selbstorganisationsprozesse (Abbildung 7).<sup>36</sup>



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der metallinduzierten Selbstorganisation von Koordinationspolymeren.

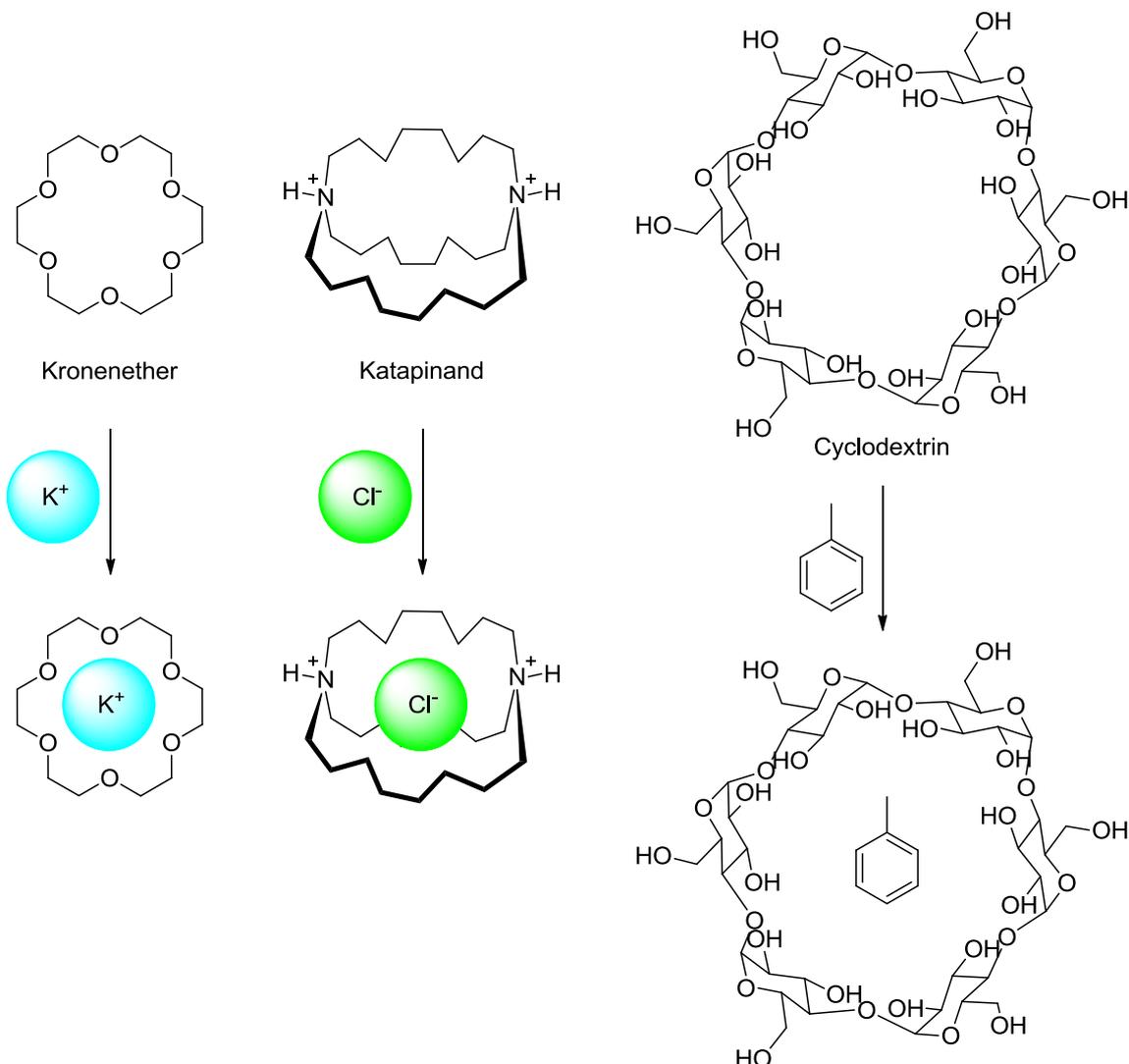
Die Supramolekulare Chemie ist mittlerweile längst zu einem Feld interdisziplinärer Forschung geworden und vereint gleichsam Chemiker, Physiker, Biologen und Mediziner. Neue, eigenständige Forschungszweige sind entstanden, die sich zu großen Teilen an den Konzepten der Supramolekularen Chemie bedienen. Dazu gehören sowohl Gebiete der Materialwissenschaften als auch die Nanochemie und -technologie. Des Weiteren haben die Konzepte der Supramolekularen Chemie neue chemische Substanzklassen hervorgebracht, zu denen die molekularen Maschinen, nicht-kovalente Polymere, metallorganische Netzwerke (MOFs) und mechanisch verriegelte Moleküle zählen.

### 3.1.2 Tetralactam-Makrozyklen

In der Organischen Chemie werden ausgedehnte, zyklische Verbindungen mit neun oder mehr Atomen als Makrozyklen bezeichnet. Es erfolgt eine Einteilung in Verbindungsklassen, die sich auf die zyklischen Grundstrukturen beziehen. Die Klasse der weit verbreiteten Kronenether setzen sich beispielsweise stets aus zyklischen Ethern zusammen, bei denen sich unterschiedlich viele Ethylenoxyeinheiten aneinanderreihen. Verwandte Moleküle, bei denen Sauerstoffatome durch andere Heteroatome wie Stickstoff ausgetauscht wurden, werden in Unterklassen erfasst.

Bei der großen Vielfalt an makrozyklischen Systemen spielen in der Supramolekularen Chemie besonders diejenigen eine große Rolle, die aufgrund von spezifischen Bindungsstellen als Wirte für passende Gäste fungieren können. Die Wirt-Gast-Chemie dieser Makrozyklen kann dabei je nach Größe und Aufbau sehr unterschiedlich ausfallen. So können unterschiedliche Ringe auch unterschiedliche Gäste binden. Es wird in kationen- und anionen-

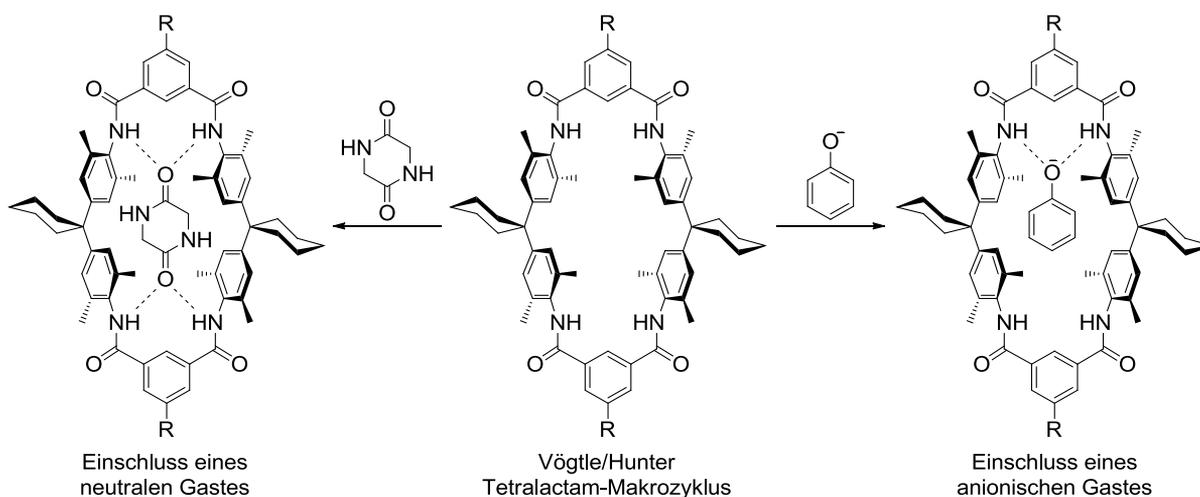
bindende Ringsysteme sowie in Makrozyklen unterschieden, die neutrale Moleküle binden können. In Abbildung 8 ist jeweils ein klassisches Beispiel für die drei Wirkklassen und ihrer Wirt-Gast-Chemie gezeigt. Kronenether sind sehr bekannt für Ihre Eigenschaft, Alkalimetallionen zu binden,<sup>37</sup> während bicyklische Katapinane einfache Halogenidionen<sup>38</sup> und Cyclodextrine neutrale hydrophobe Gäste binden können.<sup>39-40</sup>



**Abbildung 8:** Typische Makrozyklen für die Bindung von Kationen, Anionen und neutralen Molekülen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit dem Tetralactam-Makrozyklus (TLM) nach Hunter und Vögtle,<sup>41-42</sup> der in Bezug auf seine Wirt-Gast-Chemie in der Lage ist, sowohl Anionen als auch neutrale Gäste zu binden (Abbildung 9). Die Gäste werden dabei in der Regel über Wasserstoffbrückenbindungen an die Amidprotonen innerhalb der Kavität des Reifes gebunden, weshalb freie Elektronenpaare des Gastes für eine Bindung am TLM nötig sind.<sup>43-44</sup> Die Funktionalisierung des TLMs gelingt besonders gut an den Isophthalsäu-

reeinheiten des Rings,<sup>45</sup> wobei auch Beispiele für eine Funktionalisierung am Cyclohexan bekannt sind.<sup>46</sup>

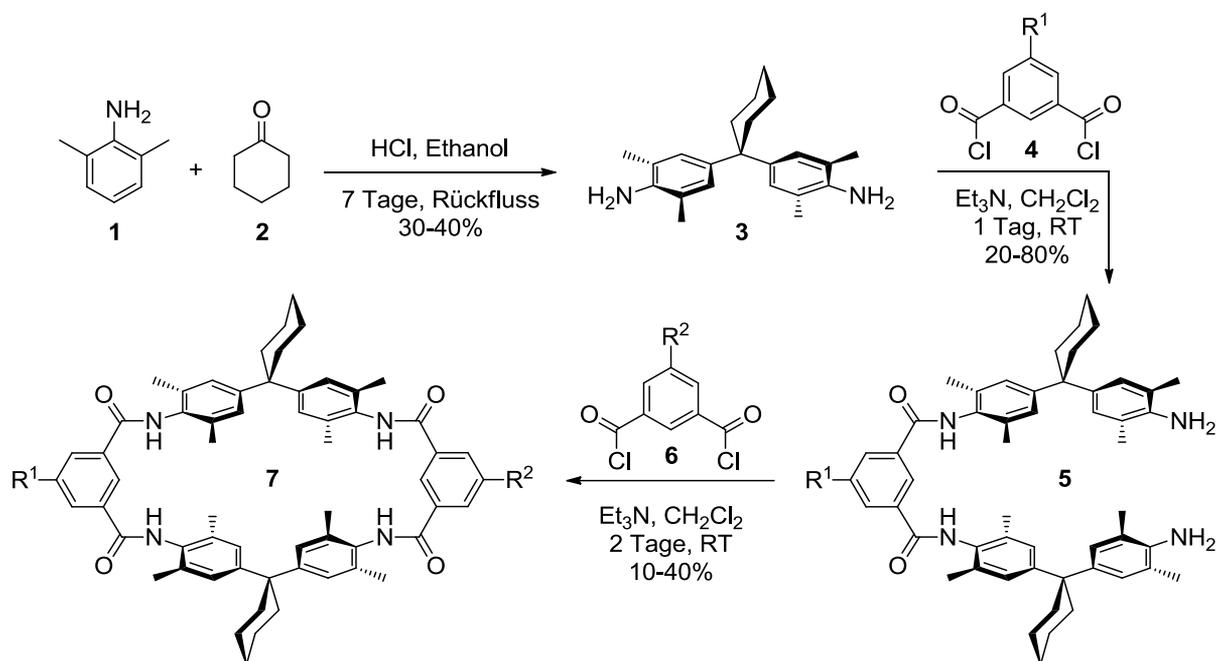


**Abbildung 9:** Tetralactam-Makrozyklus nach Hunter und Vögtle mit zwei Beispielen für seine Wirt-Gast-Chemie.

Aus der Literatur ist bekannt, dass derartige Makrozyklen im Kristall und auf Metalloberflächen sehr geordnete und dicht gepackte Strukturen bilden.<sup>47-48</sup> Kristallstrukturanalysen zeigen, dass die TLMs in der kristallinen Phase untereinander über Wasserstoffbrücken verknüpft vorliegen, wobei die TLMs in unterschiedlichen Konfigurationen beobachtet werden.<sup>49</sup> Die genannten Eigenschaften und der im Vergleich mit anderen Makrozyklen wie den Kronenethern relativ starre Aufbau machen den Tetralactam-Makrozyklus zu einem idealen Kandidaten für das vorliegende Forschungsvorhaben.

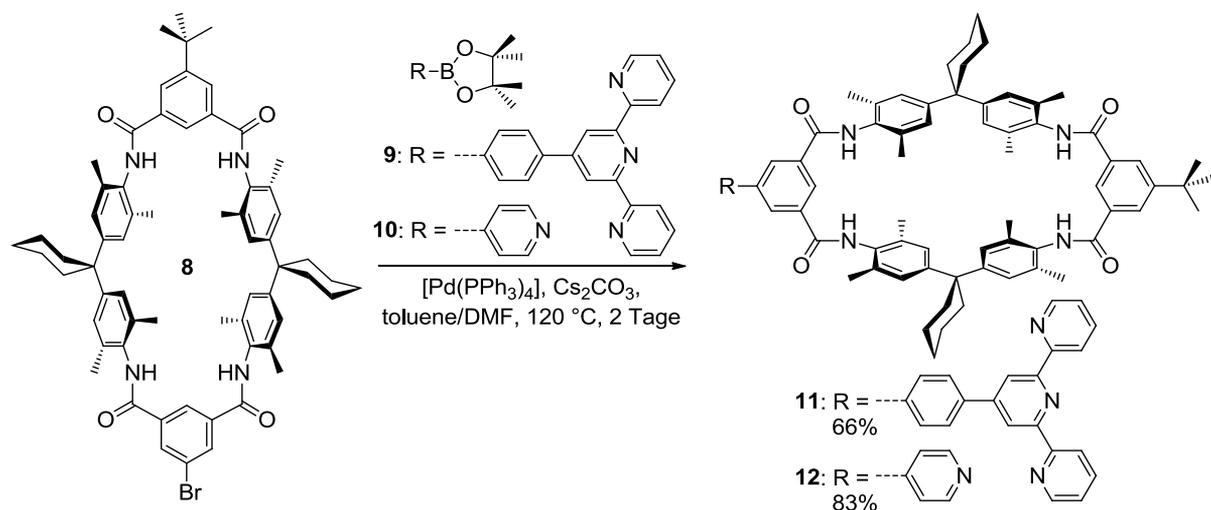
In Abbildung 10 ist das typische Syntheschema zur Herstellung von Tetralactam-Makrozyklen dargestellt.<sup>41</sup> Zunächst wird das sogenannte Hunter-Diamin **3** unter Säurekatalyse aus dem Anilinderivat **1** und Cyclohexanon **2** hergestellt. Anschließend reagiert das Isophthalsäurechlorid **4** zweimal mit **3** zum erweiterten Diamin **5**. Falls die gewünschten Säurechloride nicht kommerziell erwerblich sind, können diese mit Thionylchlorid einfach aus den entsprechenden Isophthalsäuren hergestellt werden. Die abschließende Zyklisierung von **5** und einem weiteren Isophthalsäurechlorid **6** liefert den Makrozyklus **7**. Dabei wird unter Hochverdünnung gearbeitet, um der Entstehung der zahlreichen Nebenprodukte entgegenzuwirken. Prominente Nebenprodukte sind Oktalactam-Makrozyklen und Catenane, bei denen es sich um zwei mechanisch miteinander verknüpfte Makrozyklen handelt.

Die Ausbeuten während der Zyklisierung lassen sich durch die Ausnutzung des Templateffektes noch erhöhen, so dass Ausbeuten von über 50% erreicht werden können.<sup>50</sup>



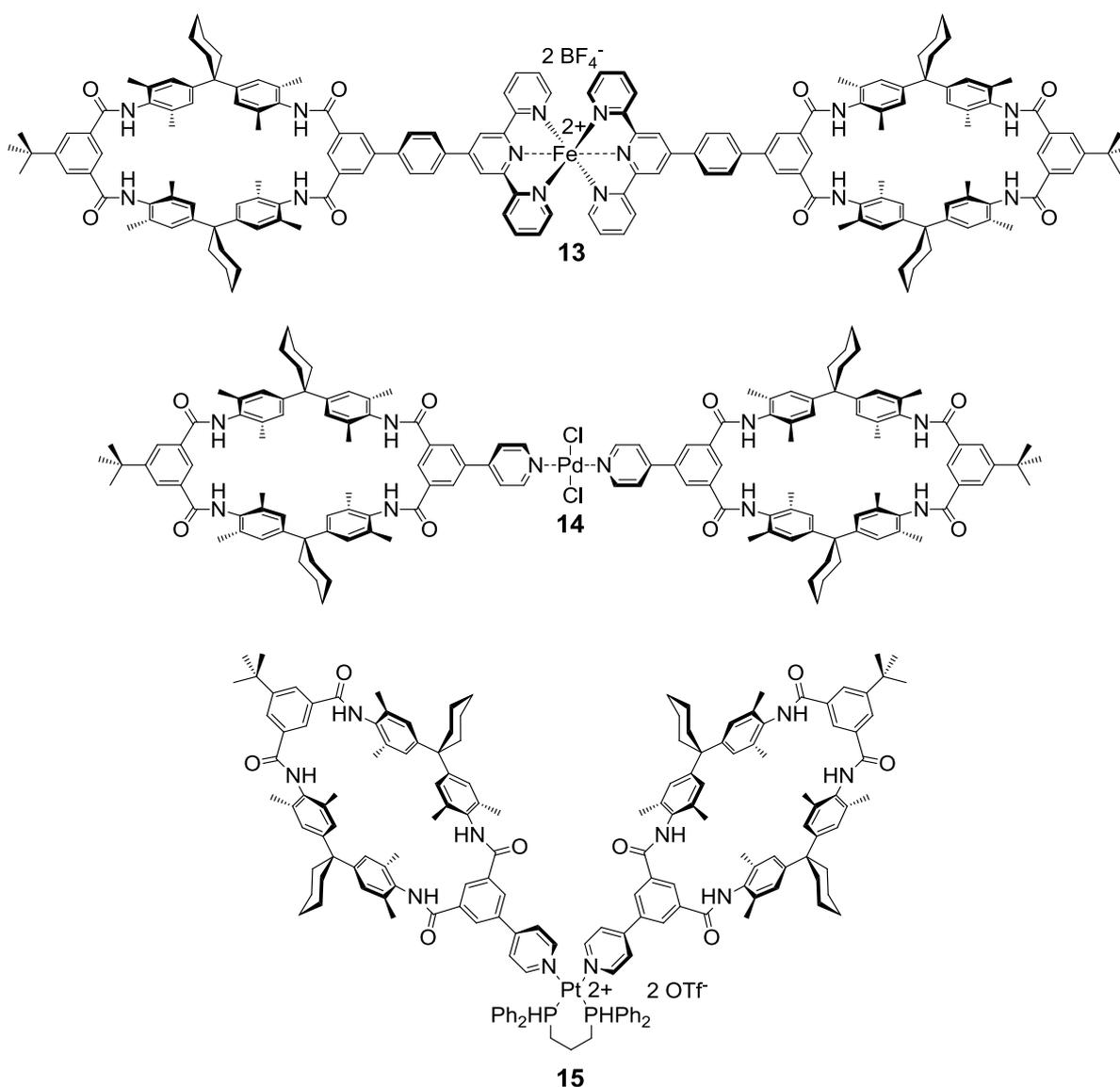
**Abbildung 10:** Typische Syntheseroute zur Darstellung eines funktionalisierten TLMs.

Für die vorliegende Arbeit ist die Funktionalisierung des TLMs in den 5-Positionen der beiden Isophthalsäureeinheiten ( $R^1$  und  $R^2$ ) von besonderer Bedeutung. Die Einführung geeigneter Gruppen an diesen Stellen durch den Einsatz entsprechender Isophthalsäurechloride **4** und **6** soll es ermöglichen, die erhaltenen Makrozyklen im Nachhinein weiter zu funktionalisieren. Für die Herstellung von Mono- und Multischichten aus dem TLM über Metallkoordination ist die Funktionalisierung mit Pyridinen oder Terpyridinen besonders vielversprechend.



**Abbildung 11:** Synthese des einfach terpyridin- oder pyridin-substituierten TLMs.

Diese können mit geeigneten Übergangsmetallionen aufgrund ihrer starken Metall-Ligand-Rückbindung sehr stabile und robuste Komplexe bilden. Im Falle des Terpyridins kommt zusätzlich noch der dynamische Chelateffekt hinzu, der für eine zusätzliche Stabilisierung der Komplexe sorgt.<sup>32</sup> Durch den Einsatz von Terpyridin- und Pyridinliganden lassen sich demnach sehr stark gebundene Metall-Ligand-Komplexe herstellen, die für den Aufbau von langlebigen und robusten supramolekularen Multischichten auf Oberflächen von entscheidender Bedeutung sind. In Arbeiten von Baytekin und Schalley *et al.* wurde die einseitige Funktionalisierung des Tetralactam-Makrozyklus mit Pyridinen und Terpyridinen bereits erarbeitet (Abbildung 11).<sup>45</sup>



**Abbildung 12:** Struktur der Koordinationsdimer **13**, **14** und **15**. Die Selbstorganisation von **13** aus **11** mit  $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  findet in Acetonitril bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde statt. Die Selbstorganisation von **14** aus **12** mit  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  findet in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb von 16 Stunden statt und die Selbstorganisation von **15** aus **12** mit  $(\text{dppp})\text{Pt}(\text{OTf})_2$  findet in Dimethylformamid bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten statt.

Hierbei wird von einem TLM **8** ausgegangen, der in den 5-Positionen der Isophthaleinheiten mit Brom beziehungsweise *tert*-Butyl funktionalisiert wurde. Während die *tert*-Butylgruppe zur Verbesserung der Lösungseigenschaften dient, kann der Bromsubstituent dazu genutzt werden, den Makrozyklus an ein Pyridin oder Terpyridin zu koppeln. Dies wird über eine Suzuki-Kupplung realisiert, wobei **8** mit einem pinacolboronester-funktionalisierten Terpyridin **9** oder Pyridin **10** umgesetzt wird. Auf diese Weise lassen sich der einfach terpyridin-substituierte Makrozyklus **11** in einer Ausbeute von 66% und der einfach pyridin-substituierte Makrozyklus **12** in einer Ausbeute von 83% synthetisieren.

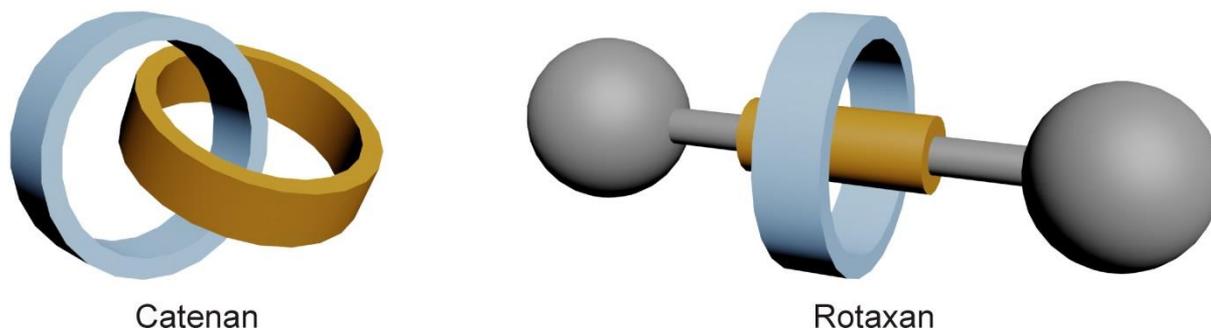
Die beiden Makrozyklen **11** und **12** wurden bereits auf Ihre Koordinationseigenschaften hinsichtlich der Koordination mit Eisen- und Palladiumionen erfolgreich getestet.<sup>45,51</sup> Es konnten ein mit Eisen(II)-Ionen verbrücktes Dimer **13** des terpyridin-funktionalisierten TLMs und zwei mit Palladium(II)-Ionen verbrückte Dimere **14** und **15** des pyridin-funktionalisierten TLMs hergestellt werden (Abbildung 12). Die Eisenionen dienen dabei als oktaedrisch koordinierende Metallzentren mit sechs Koordinationsstellen, so dass eine optimale Geometrie für die Koordination zweier Terpyridinliganden gegeben ist. Palladium(II)-Ionen besitzen eine quadratisch-planare Koordinationssphäre mit entsprechend vier Koordinationsstellen. Für die Bildung von Palladium(II)-verbrückten Pyridindimeren müssen zwei der Koordinationsstellen für die Bindung von **12** blockiert werden. Dies kann in *trans*-Stellung mit Hilfe von Chloridionen oder in *cis*-Stellung mittels eines 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan-Liganden (dppp) am Palladium realisiert werden. Auf diese Weise lassen sich durch die Modifikation des Metallzentrums das *trans*-Dimer **14** oder das *cis*-Dimer **15** des pyridin-funktionalisierten Makrozyklus **12** verwirklichen.

### 3.1.3 Rotaxane als molekulare Schalter

In den letzten Jahrzehnten haben die mechanisch verriegelten Moleküle (*mechanically interlocked molecules*; MIMs) in der Supramolekularen Chemie immer mehr an Bedeutung gewonnen. Vor allem, da sie als vielversprechende molekulare Baugruppen für die Herstellung molekularer Maschinen gelten.<sup>2,8,52</sup> MIMs sind molekulare Verbindungen, die nicht-kovalent miteinander verbunden sind, aber auch nicht zwingend supramolekulare Komplexe sein müssen. Die Trennung der chemischen Strukturen in einem mechanisch verriegelten Molekül lässt sich wiederum nur durch das Brechen von mindestens einer kovalenten Bindung erreichen.

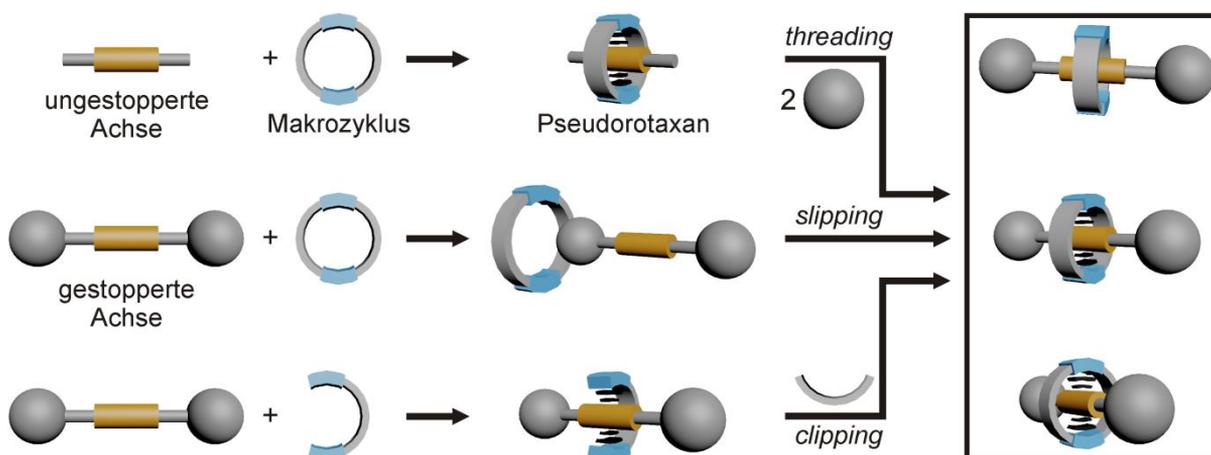
Makrozyklen bilden dabei den Grundbaustein für den Aufbau der beiden bekanntesten MIM-Klassen: Den Catenanen und den Rotaxanen. Catenane sind chemische Strukturen, bei de-

nen zwei oder mehr Makrozyklen ineinander gefädelt sind, während bei Rotaxanen ein lineares Molekül (Achse) durch ein oder mehrere Makrozyklen gefädelt wurde und durch sterisch anspruchsvolle Stoppergruppen an dessen Enden am Ausfädeln mechanisch gehindert wird (Abbildung 13).<sup>53-59</sup>



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung eines einfachen Catenans und Rotaxans.

Weitere mechanisch verriegelte Moleküle, die bereits synthetisch verwirklicht werden konnten, sind die Borromäischen Ringe<sup>60-63</sup> und Solomon-<sup>64-66</sup> und Kleeblattknoten.<sup>67-71</sup> Catenane entstehen zum Beispiel bei der in Abbildung 10 gezeigten Synthese eines TLMs. So kann beispielsweise ein erweitertes Diamin **5** in einen schon gebildeten Makrozyklus **7** einfädeln und anschließend zum Ring geschlossen werden. Dies führt zu zwei ineinander gefädelt, mechanisch verriegelten Tetralactam-Makrozyklen, einem Catenan. Da sich die vorliegende Arbeit nicht weiter mit Catenanen beschäftigt, werden im Weiteren nur die Rotaxane näher besprochen. In der Nomenklatur hat sich für Rotaxane die Bezeichnung [n]Rotaxan etabliert, wobei n für die Anzahl an Komponenten steht, aus denen das Rotaxan gebildet wird. Das heißt, ein [n]Rotaxan besteht aus einer Achse und n-1 Makrozyklen. Demnach würde man das in Abbildung 13 gezeigte Rotaxan als ein [2]Rotaxan bezeichnen.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der drei wichtigsten Darstellungsmethoden eines [2]Rotaxans: threading, slipping und clipping.

Die ersten Rotaxansynthesen Anfang der 1960er Jahre verliefen noch rein statistisch und waren daher mit sehr geringen Ausbeuten behaftet. Eine Verbesserung dieser Synthesemethode gelang durch die Verwendung von kovalenten Bindungen, die die Rotaxanbildung dirigieren und anschließend wieder gebrochen werden.<sup>72-73</sup> In der modernen Rotaxan-Synthese werden zumeist Templateffekte genutzt, um so templatgesteuerte Synthesen mit sehr viel höheren Ausbeuten zu erreichen.

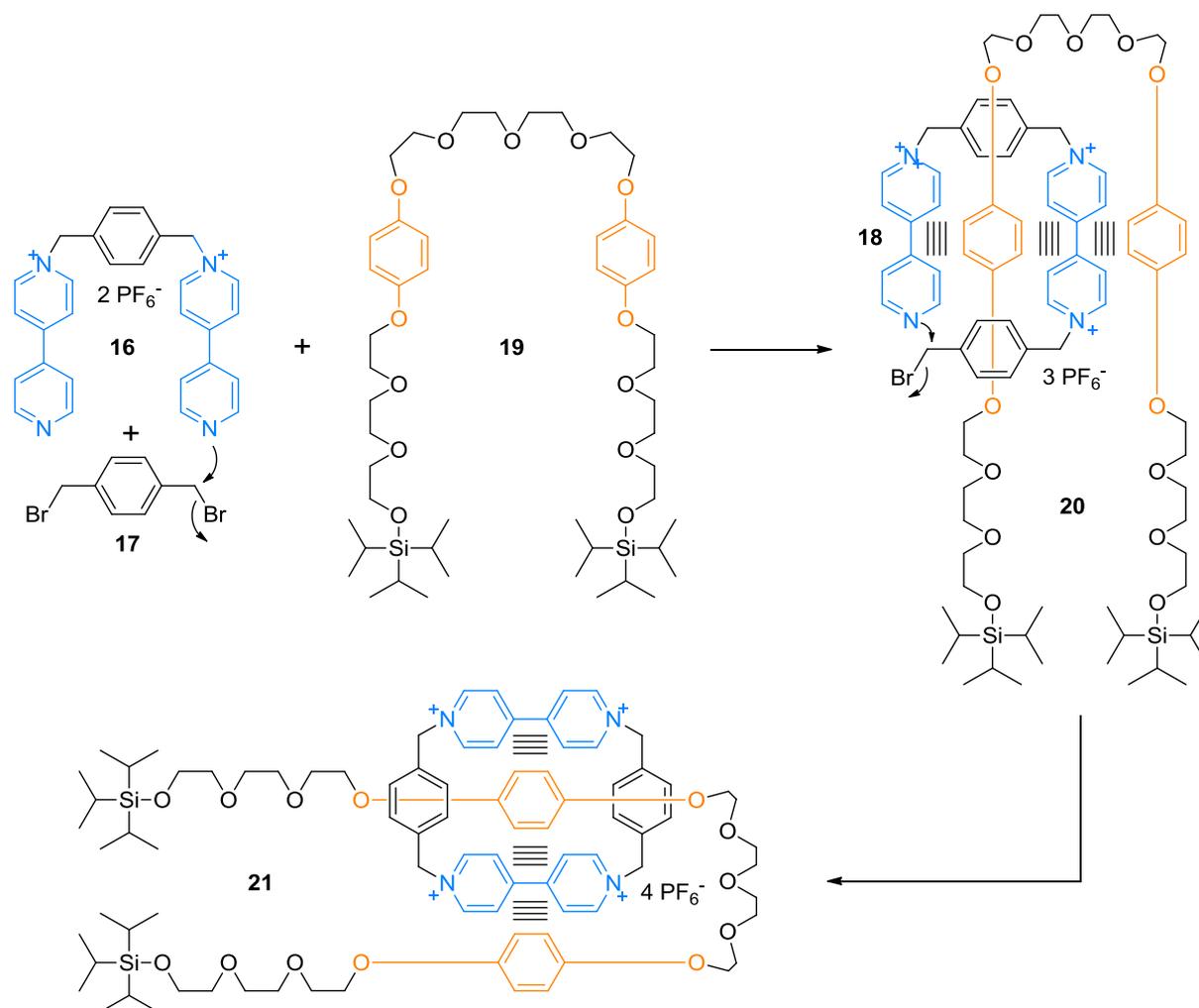
Bei dieser Strategie wird eine Templatstruktur mit einer Komponente, zum Beispiel einem Makrozyklus über nicht-kovalente Wechselwirkungen gebunden. Dieses supramolekulare Zwischenprodukt kann nun genutzt werden, um über weitere kovalente Bindungen das gewünschte mechanisch verriegelte Molekül zu bilden. Dabei gibt es für die Synthese eines [2]Rotaxans drei besonders prominente Strategien (Abbildung 14).<sup>74</sup> (i) Die sogenannte *threading* (engl.: Einfädeln) Methode verläuft zunächst über die templatgesteuerte Bildung eines Pseudorotaxans.

Dabei wird das Achsenmittelstück über intermolekulare Wechselwirkungen in den Makrozyklus eingefädelt. Anschließend kann die eingefädelt Achse mit sterisch anspruchsvollen Stoppergruppen reagieren, wodurch sich das gewünschte [2]Rotaxan bildet. (ii) Bei der sogenannten *slipping* (engl.: Schlüpfen) Methode werden die Stopper so gewählt, dass sie nur wenig größer sind als der verwendete Makrozyklus. Wird eine Lösung, in der sich der Makrozyklus und die entsprechend gestoppte Achse befinden, erwärmt, wird der Makrozyklus energetisch stark genug angeregt, um über die Stopper auf die Achse aufzufädeln. Das so gebildete, thermodynamisch stabilere Produkt wird zusätzlich durch Abkühlen auf Raumtemperatur vor einer Zersetzung durch das Ausfädeln der Achse gehindert. (iii) Die dritte Synthesvariante wird *clipping* (engl.: Klammern) genannt. Hierbei bindet beispielsweise ein Fragment des späteren Makrozyklus über nicht-kovalente Wechselwirkungen an die bereits gestoppte Achse. Durch eine anschließende Ringschlußreaktionen wird das gewünschte [2]Rotaxan gebildet.

1991 gelang Stoddart *et al.* die erste  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Templat-gesteuerte Synthese eines [2]Rotaxans.<sup>3</sup> In Abbildung 15 ist die *clipping*-Synthese des molekularen Schuttels dargestellt. Dabei reagiert zunächst das eingesetzte Bispyridinium **16** mit einem 1,4-Bis(bromomethyl)benzol **17** zu der Bipyridiniumeinheit **18**. Diese bildet mit den Hydrochinoneinheiten des Achsmoleküls **19** einen thermodynamisch stabilen  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Komplex **20**, der die Zyklisierung des noch offenen Makrozyklus um die Achse begünstigt. Es entsteht das [2]Rotaxan **21**.

Eine beliebte Variante, um mit dem Tetralactam-Makrozyklus [2]Rotaxane herzustellen, ist die Anionen-Templat-Synthese.<sup>45,75-79</sup> Anionische Achsfragmente können bei geeigneter Ge-

ometrie über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amidprotonen des TLMs in dessen Kavität binden (Abbildung 9).

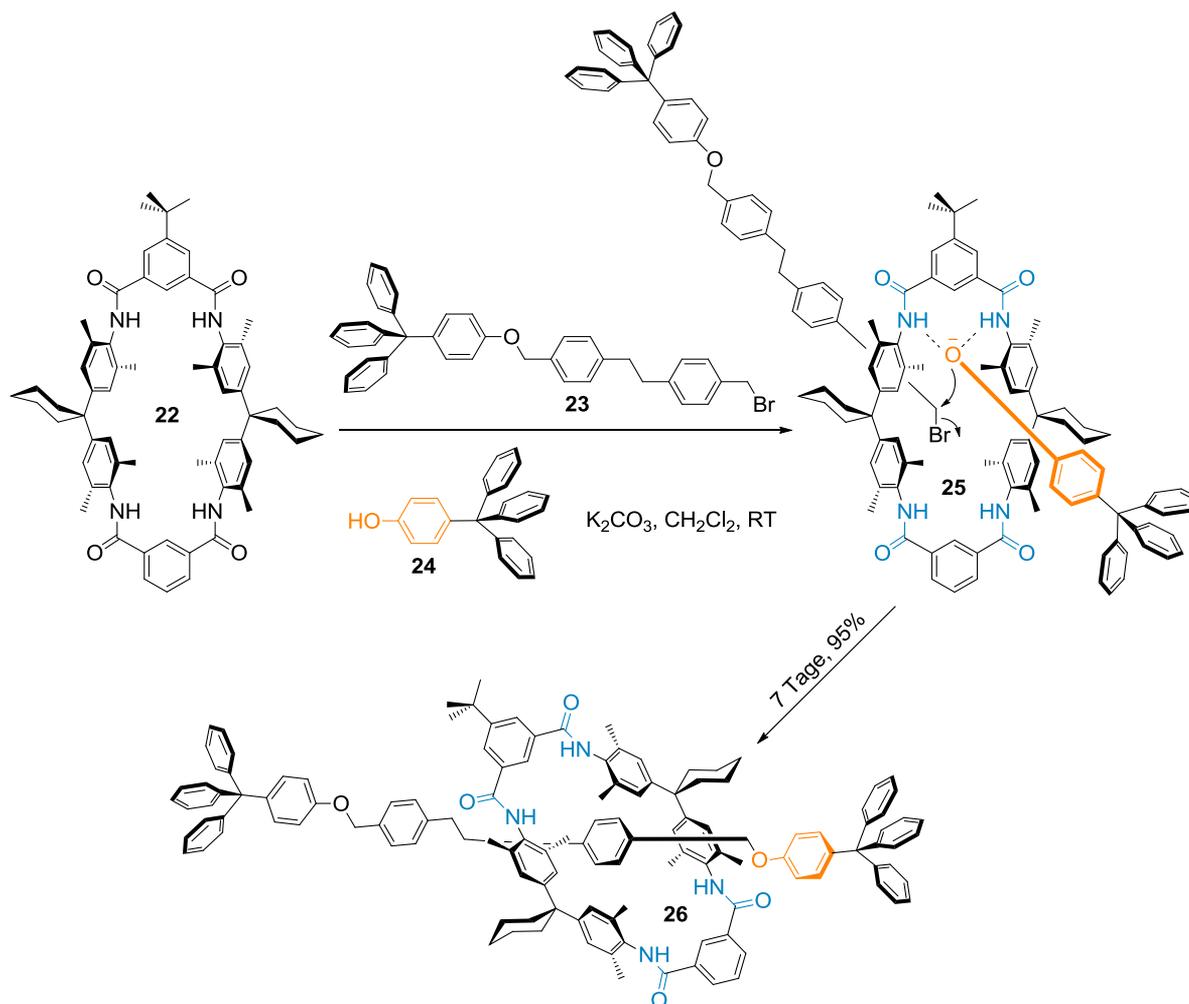


**Abbildung 15:** Synthese eines [2]Rotaxans über  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen.

Das entstandene Pseudorotaxan dient dann als Ausgangsstruktur für die Bildung eines entsprechenden [2]Rotaxans. In Abbildung 16 ist die erstmals 1999 von Vögtle *et al.* beschriebene Synthese eines Rotaxans mit Tetralactam-Makrozyklus über den Anionen-Templateffekt gezeigt.<sup>80</sup> Dabei lagert sich zunächst in den Tetralactam-Makrozyklus **22** ein Phenolstopper **24** über Wasserstoffbrückenbindungen ein. Es entsteht der anionische Komplex **25**, der als supramolekulares Nukleophil an der bromierten Methylengruppe der Halbachse **23** angreifen kann und das resultierende Etherrotaxan **26** bildet.

Ähnliche Etherrotaxane wurden analog von Schalley *et al.* synthetisiert, wobei durch die Verwendung von terpyridin-funktionalisierten Makrozyklen entsprechende Metallkomplexe hergestellt werden konnten (Abbildung 17).<sup>45,51</sup> Zur Koordination von zwei [2]Rotaxanen **27** an ein Metallzentrum wurden Metalle mit oktaedrischer Koordinationssphäre verwendet. Da-

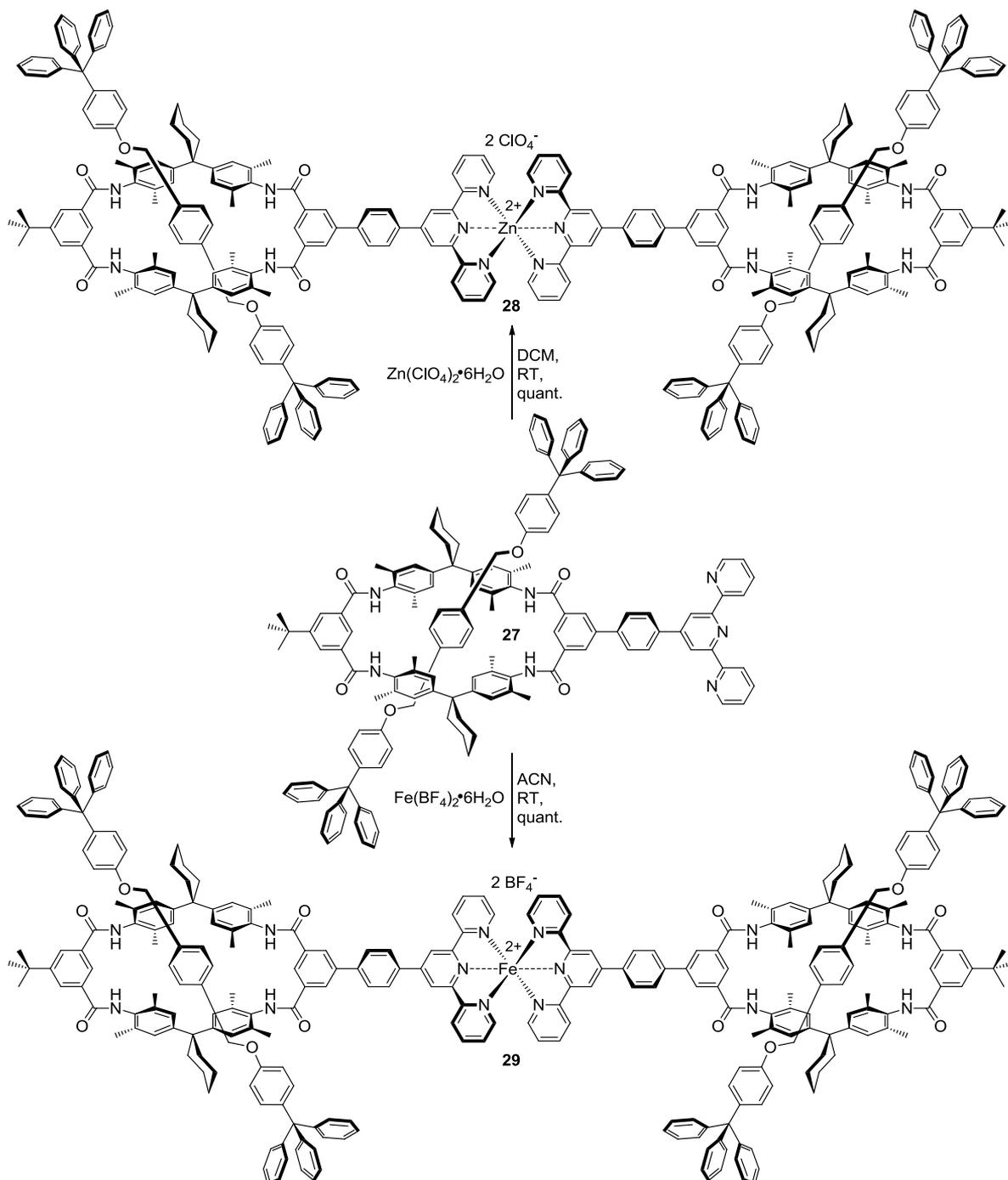
bei konkten Komplexe aus zwei Rotaxanliganden **27** mit Zink(II)-Ionen (**28**) oder Eisen(II)-Ionen (**29**) hergestellt werden.



**Abbildung 16:** Synthese eines [2]Rotaxans mittels Anion-Templateffekt nach Vögtle.

[2]Rotaxane lassen sich auch als sogenannte molekulare Schalter oder Shuttle konstruieren. Dabei kann durch einen äußeren Einfluss der Makrozyklus entlang der Achse bewegt werden beziehungsweise dessen Bindungsposition auf der Achse beeinflusst werden. Dies wird in der Regel durch die Verwendung von Achsen mit zwei oder mehr unterschiedlichen Bindungsstellen für den Reif umgesetzt. Der Makrozyklus bindet dann bei unterschiedlichen äußeren Bedingungen unterschiedlich stark an den einzelnen Bindungsstationen der Achse (Abbildung 18). So ist seine Affinität beispielsweise zur orangefarbenen Bindungsstelle zunächst höher als zur grünen Bindungsstelle. Durch einen äußeren Stimulus A drehen sich die Verhältnisse um, so dass nun die grüne Station stärker bindet als die orangefarbene. Folglich wandert der Makrozyklus von der orangefarbenen zur grünen Station. Dieser Pro-

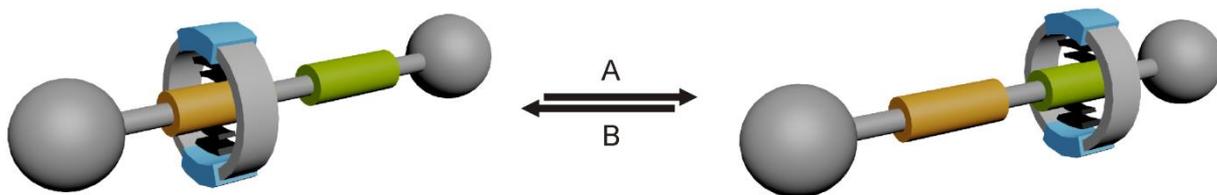
zess ist in der Regel reversibel und lässt sich durch die Einwirkung eines komplementären Stimulus B wieder rückgängig machen, wodurch mehrere Schaltzyklen möglich werden.



**Abbildung 17:** Herstellung der beiden dimeren Metallkomplexe **28** und **29** aus dem terpyridin-funktionalisierten Rotaxan **27** und den Übergangsmetallionen Zink(II) und Eisen(II).

Um die zwei unterschiedlichen Bindungszustände diskret beobachten zu können, müssen zwischen ihnen langlebige Bindungsenergieunterschiede vorherrschen. So ergibt sich, dass

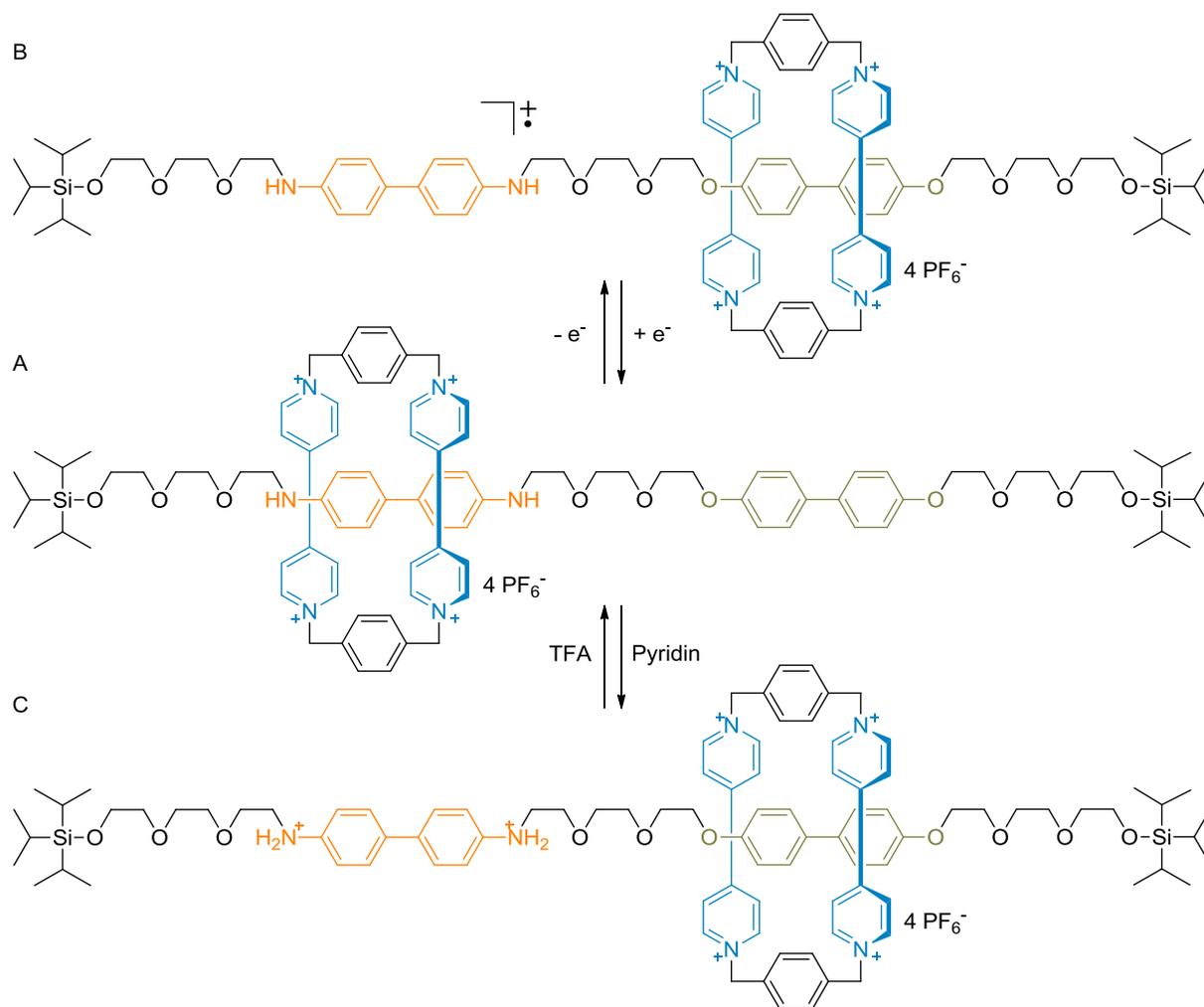
bei Raumtemperatur eine Energiedifferenz von  $8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  zwischen der Bindung des Makrozyklus an den beiden Bindungsstationen der Achse vorliegen muss, damit sich der Makrozyklus zu etwa 95% an der besser bindenden Station befindet.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung des Schaltprozesses in einem schaltbaren Rotaxan. Der Makrozyklus bewegt sich aufgrund des äußeren Stimulus A von der orangefarbenen zur grünen Bindungsstelle und durch Stimulus B wieder zurück.

Als äußere Stimuli können chemische, photochemische oder elektrochemische Signale dienen. Bislang wurde bereits eine große Anzahl verschiedener schaltbarer Rotaxane verwirklicht.<sup>2,8,52</sup>

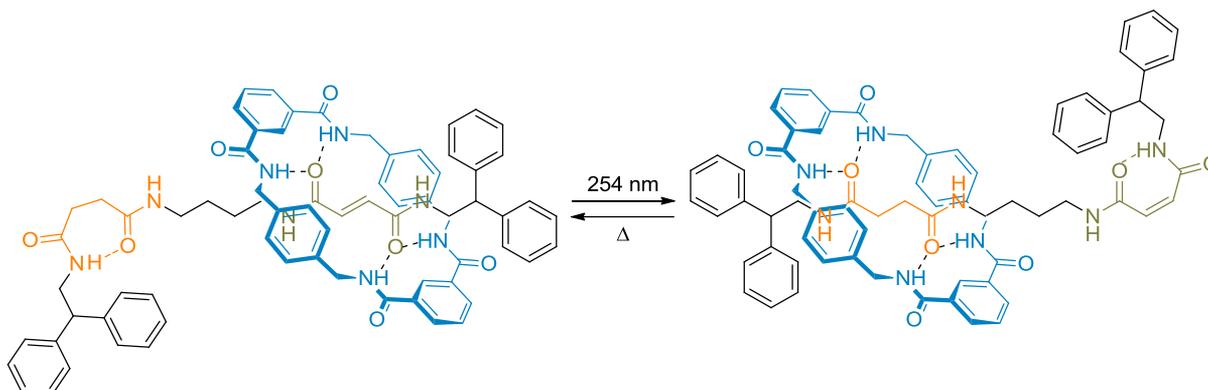
In Abbildung 19 ist ein sehr frühes Beispiel für ein schaltbares Rotaxan von Stoddart *et al.* gezeigt, welches durch unterschiedliche Stimuli beeinflusst werden kann.<sup>81-82</sup> Der Makrozyklus kann sowohl durch chemische als auch durch elektrochemische Impulse zur Bewegung von der einen zur anderen Bindungsstation auf der Achse veranlasst werden. Im Grundzustand A sitzt der elektronenarme blaue Makrozyklus zu 84% auf der elektronenreichen orangefarbenen Benzidinstation. Dies ist den stärkeren  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Benzidins im Vergleich zum ebenfalls elektronenreichen Biphenol geschuldet. Die Bindung zwischen Makrozyklus und Bindungsstation auf der Achse ist also auf  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen zurückzuführen. Durch eine Verringerung/Aufhebung der  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Benzidins lässt sich die Bindungsstärke zwischen Benzidin und Makrozyklus unter die des Biphenols zum Makrozyklus senken. Dies gelingt auf zwei unterschiedlichen Wegen. Das Benzidin lässt sich entweder elektrochemisch oxidieren oder mit Trifluoressigsäure (TFA) protonieren. Im Falle der Oxidation entsteht ein Radikal-Kation (Zustand B), während aus der Protonierung ein Dikation hervorgeht (Zustand C). Durch die positive Ladung am Benzidin kommt es zur Abstoßung mit dem ebenfalls positiv geladenen Makrozyklus, wodurch der Makrozyklus zur grünen Biphenolstation wandert und sich nun zu 100% an dieser Bindungsstelle aufhält. Sobald das Benzidin wieder reduziert beziehungsweise deprotoniert wird, ist die Benzidinstation erneut der bessere  $\pi$ -Donor im Vergleich zum Biphenol und folglich wandert der Makrozyklus zurück, so dass er sich wieder hauptsächlich an der Benzidinstation befindet.



**Abbildung 19:** Ein schaltbares [2]Rotaxan (A), welches sich durch elektrochemische Prozesse (B) oder über ein Säure/Base-Gleichgewicht (C) schalten lässt.

Ein von Leigh und Zerbetto *et al.* untersuchtes Beispiel für ein photoschaltbares [2]Rotaxan ist in Abbildung 20 dargestellt.<sup>83</sup> Um die Bewegung des blauen Tetralactam-Makrozyklus von einer zur anderen Bindungsstation der Achse zu bewirken, werden Photoisomerisationsprozesse in der Achse induziert. So bindet der Makrozyklus zunächst an die grüne Fumarsäureamidstation, in der die *trans*-Doppelbindung für eine nahezu ideale Konformation der Carbonylgruppen sorgen.<sup>84</sup> Diese können so vier Wasserstoffbrückenbindungen zu den Amidprotonen des Reifs ausbilden. Die gleiche Wechselwirkung wäre zwar auch zwischen dem Makrozyklus und der orangefarbenen Bernsteinsäureamidstation möglich, jedoch würden in diesem Fall Rotationsfreiheitsgrade und damit Entropie verloren gehen und zusätzlich wäre die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung nicht mehr möglich. Folglich ist eine Rotaxanstruktur bevorzugt, bei der der Makrozyklus an das Fumarsäureamid bindet.

Durch eine Photoisomerisation ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) wird die *trans*-Doppelbindung des Fumarsäureamids in eine *cis*-Doppelbindung (Maleinsäureamid) geschaltet.



**Abbildung 20:** Schaltung eines [2]Rotaxans durch Photoisomerisation.

Das Maleinsäureamid ist aufgrund seiner veränderten Konformation nur noch zu zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Makrozyklus in der Lage, wodurch die Bindung des Makrozyklus zum Bernsteinsäureamid an Attraktivität gewinnt und der Reif von der Maleinsäureamid- zur Bernsteinsäureamidstation wandert. Unter thermischen Bedingungen lässt sich die *cis*-Doppelbindung wieder in eine *trans*-Doppelbindung umwandeln, wodurch sich der Makrozyklus wieder zur Fumarsäureamidstation zurückbewegt.

## 3.2 Oberflächenfunktionalisierung

### 3.2.1 Selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) auf Gold

Die Funktionalisierung beziehungsweise Umfunktionalisierung kristalliner Oberflächen durch das Aufbringen von organischen Substanzen und Dünnschichten hat in den vergangenen Jahrzehnten enorm an Bedeutung gewonnen. Dies ist der enormen Entwicklung der Oberflächenanalytik innerhalb der letzten 50 Jahre zuzuschreiben, die die Charakterisierung der adsorbierten Schichten ermöglicht.<sup>85-88</sup> So können Oberflächeneigenschaften wie etwa ihre Benetzbarkeit gezielt durch die Abscheidung organischer Verbindungen verändert werden. Im Hinblick auf das vorliegende Projekt wird an dieser Stelle ausschließlich auf diejenigen Prozesse eingegangen, die sich an Grenzflächen zwischen fest/gasförmigen oder fest/flüssigen Phasen vollziehen. Bei der Abscheidung von organischen Molekülen auf Oberflächen gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Mechanismen. Zum einen die sogenannte Physisorption, bei der sich organische Strukturen über nicht-kovalente Wechselwirkungen an Oberflächen anlagern. Die hier wirkenden Kräfte zwischen Substrat und Adsorbat sind

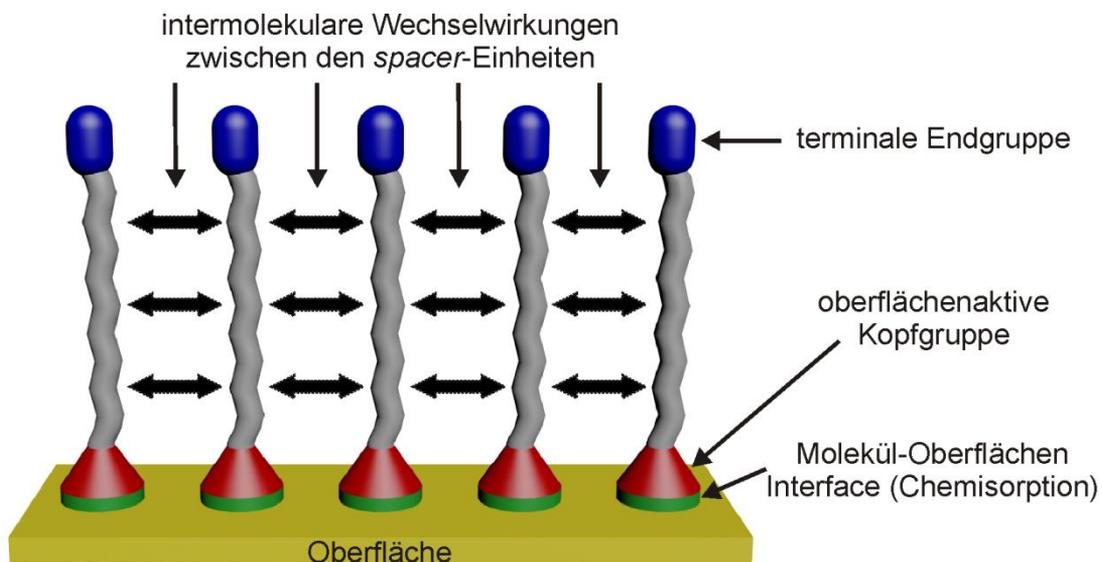
mit  $4\text{-}40\text{ kJ mol}^{-1}$  relativ schwach und reversibel. Zum anderen lassen sich organische Verbindungen auch über relativ feste Bindungen mit meist kovalentem Charakter auf Oberflächen abscheiden. Bei dieser sogenannten Chemisorption betragen die Bindungsenergien zwischen der Oberfläche und den abgeschiedenen Molekülen meist deutlich mehr als  $100\text{ kJ mol}^{-1}$ . Oft verlaufen Chemisorptionsprozesse über physisorbierte Zwischenstufen, wodurch eine exakte Abgrenzung zwischen den beiden Mechanismen teilweise schwierig wird.<sup>89</sup>

Eine besonders intensiv untersuchte und wichtige Methode für die Auftragung organischer Dünnschichten auf festen Substraten ist die Herstellung selbstorganisierter Monoschichten (SAMs). Ihre Ursprünge können im weitesten Sinne bis auf Arbeiten von Benjamin Franklin im Jahre 1774 zurückgeführt werden, in denen er Ölfilme auf Wasser beschrieb.<sup>18</sup> Die ersten konkreteren Untersuchungen von dünnen organischen Schichten wurden von Langmuir und Blodgett durchgeführt.<sup>90-91</sup> Sie untersuchten zunächst Monoschichten amphiphiler Moleküle auf einer Wasseroberfläche und entwickelten eine Methodik, die es erlaubte diese Monolagen von der flüssig/gasförmigen Phase auf eine fest/gasförmige Grenzfläche zu übertragen. Die auf diesem Wege entstandenen Monoschichten wurden nach den beiden Wissenschaftlern als Langmuir-Blodgett-Filme benannt. Etwa ein Jahrzehnt später gelang es Zisman *et al.* erstmals über eine direkte Abscheidung, Monoschichten organischer Substanzen auf Metalloberflächen herzustellen.<sup>92</sup> Die Herstellung von SAMs gilt heute als die wichtigste Methode zur Abscheidung dünner organischer Schichten auf Oberflächen, da sie im Gegensatz zu anderen Methoden, wie der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) oder die Molekularstrahlepitaxie (MBE), den großen Vorteil hat, dass sich hochgeordnete, sehr dichte und damit sehr stabile Schichten bilden und zusätzlich eine sehr große Bandbreite an funktionellen Gruppen eingeführt werden kann.<sup>93-94</sup> Daraus ergibt sich eine große Anzahl an potenziellen Anwendungen im Bereich der Mikro- und Nanofertigung, Nanomaschinen und molekularen Elektronik, Benetzbarkeit, Bionik und molekularen Erkennung.<sup>95</sup>

Bei einer SAM handelt es sich um eine hochgeordnete Anordnung organischer Moleküle auf einer festen Oberfläche. Diese molekulare Anordnung an einer Oberfläche erfolgt spontan aus Lösungen, wobei intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen eine große Rolle spielen, um die komplexen, sekundären Strukturen einer SAM zu bilden. Eine SAM besteht im Allgemeinen aus drei Teilen (Abbildung 21).<sup>94-96</sup> Der untere, oberflächenaktive Teil einer SAM, der für die Bindung der Moleküle an die Oberfläche verantwortlich ist, wird als Kopfgruppe bezeichnet. Er beinhaltet den größten energetischen Anteil bei der Bildung einer SAM. Im Falle der in dieser Arbeit besonders hervorgehobenen Thiolat-Gold-Bindung liegt dieser im Bereich von  $160\text{-}190\text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>97</sup> Diese exotherme Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Kopfgruppe sorgt dafür, dass die SAM-Moleküle möglichst

viele Stellen auf der Oberfläche besetzen, wodurch eine sehr enge Packung der adsorbierten Schwefelatome entsteht. Der Schwefel-Schwefel-Abstand auf der Goldoberfläche beträgt in etwa 4,99 Å.<sup>98</sup>

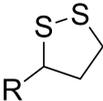
Der mittlere Teil einer SAM (*spacer*) interagiert durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen untereinander (relativ kleiner energetischer Anteil durch beispielsweise Van-der-Waals-Wechselwirkungen), wodurch sich die dichte Packung der Schwefelatome auf die Packung der molekularen Strukturen der adsorbierten Moleküle überträgt. Beide Effekte zusammen (Bindung zur Oberfläche und Wechselwirkung untereinander) führen zur Bildung dichter, hochgeordneter Packungen der adsorbierten Moleküle auf dem Substrat. Eine SAM schließt an ihrer fest/gasförmigen Grenzfläche mit der sogenannten Endgruppe ab, die durch potentielle Wechselwirkungen untereinander ebenfalls zur Stabilisierung der SAM-Struktur energetisch beitragen kann. Die Endgruppe einer SAM dient vor allem der Funktionalisierung der SAM nach außen, so dass sie maßgeblich die Oberflächeneigenschaften mitbestimmt und für weitere Reaktionen an der SAM zur Verfügung steht.



**Abbildung 21:** Schematischer Aufbau einer SAM.

Mittlerweile wurden SAMs aus sehr unterschiedlichen organischen Substanzen mit den verschiedensten oberflächenaktiven Kopfgruppen für sehr viele Oberflächentypen entwickelt (Tabelle 2).<sup>94-96</sup> Dabei sind je nach Oberflächenmaterial unterschiedliche funktionelle Gruppen notwendig, um eine Bindung zwischen den Molekülen und der betreffenden Oberfläche zu ermöglichen. Die am häufigsten verwendeten Oberflächen sind Metall-, Metalloxid-, oder Halbleiteroberflächen. Die wichtigsten und am besten untersuchten SAMs basieren auf Thiol-, Disulfid- oder anderen schwefelbasierten Gruppen auf Gold<sup>98-111</sup> und anderen Reinme-

talloberflächen wie Silber,<sup>111-113</sup> Kupfer,<sup>111</sup> Palladium,<sup>114-115</sup> Platin<sup>116</sup> und Quecksilber<sup>117</sup>. Weitere wichtige SAM-Systeme basieren auf Silanen<sup>93,118-122</sup> (Alkyltrichlorsilane und Alkylalkoxysilane) oder Phosphonaten<sup>93,123-128</sup> auf hydroxylierten Oberflächen (SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, TiO<sub>2</sub>/Ti, mica, Glas, etc.), Carbonsäuren auf Metalloxiden (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgO, ZnO)<sup>129-131</sup> und ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Silicium.<sup>93,132-133</sup>

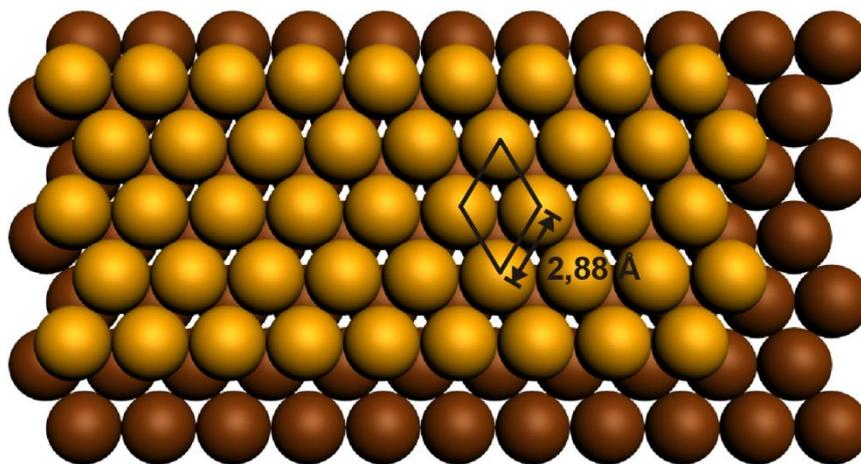
Substrattyp	Funktionelle Gruppe des SAM-Moleküls	Substratart
Reinmetalle	R-SH	Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Hg
	R-SAc	Au
	R-S-R'	Au
	R-S-S-R'	Au, Ag, Pd
		Au
		Au
Metalloxide	R-SiX <sub>3</sub> X = H, Cl, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al, TiO <sub>2</sub> /Ti, ZrO <sub>2</sub> /Zr, mica, Glas
	R-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /R-PO(OH) <sub>2</sub>	Al-OH TiO <sub>2</sub> /Ti, ZrO <sub>2</sub> /Zr, mica, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AgO, Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , TiO <sub>2</sub> /Ti, ZnO
	R-COO <sup>-</sup> /R-COOH	
Halbleiter	R-HC=CH <sub>2</sub> , R-C≡CH	Si, Si(111):H

**Tabelle 2:** Zusammenstellung wichtiger Substrate und den zur SAM-Bildung verwendbaren funktionellen Gruppen organischer Moleküle.

Da die Bildung von SAMs auf Gold(111)-Substraten bei weitem am besten untersucht und verstanden ist, wurden für das vorliegende Projekt ausschließlich Goldoberflächen verwendet. Im Weiteren wird daher auch nur auf die SAM-Chemie von Thiolen und Disulfiden auf Gold eingegangen.

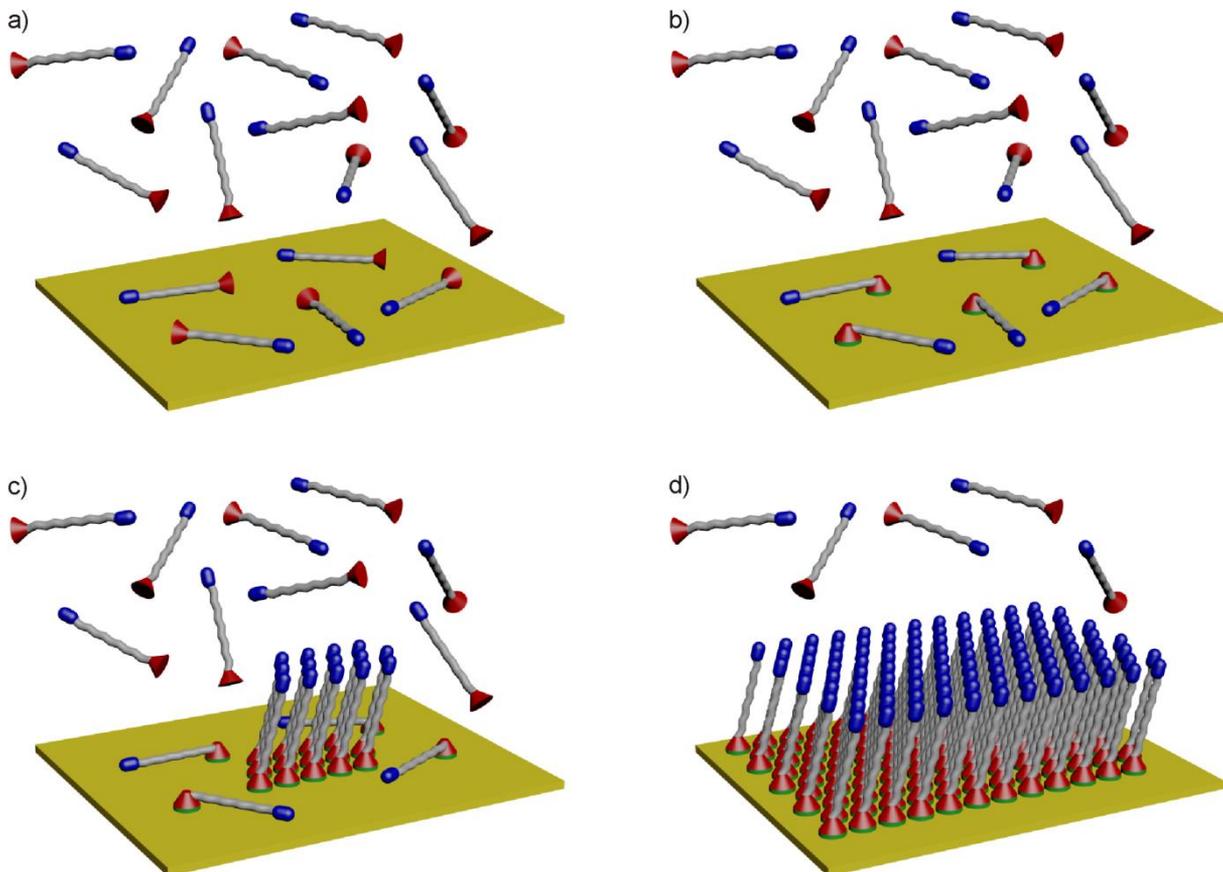
Gold liegt in seiner kristallinen Phase als kubisch-flächenzentriertes Gitter vor. Über die sogenannten Miller'schen Indizes (hkl) wird die Gitterebene des Kristalls angegeben. Ebenen, die mit (111) indiziert werden, stehen senkrecht auf den Raumdiagonalen des Kristalls. Die (111)-Ebene des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters besitzt eine hexagonale Symmetrie, weshalb die oberste Atomlage der (111)-Goldoberfläche auch als Festkörper in der hexagonal dichtesten Packung angesehen werden kann (Abbildung 22). Die leicht unterschied-

lichen Kristallsysteme der beiden oberen für die Adsorption der Thiolverbindungen verantwortlichen Atomlagen haben keine Auswirkungen auf die Adsorptionsenergien, strenggenommen aber auf die nun nicht mehr äquivalenten Adsorptionsplätze.<sup>134-135</sup> Dabei beträgt im Goldkristall der Atomabstand  $2,88 \text{ \AA}$  an der (111)-Oberfläche.<sup>136</sup>



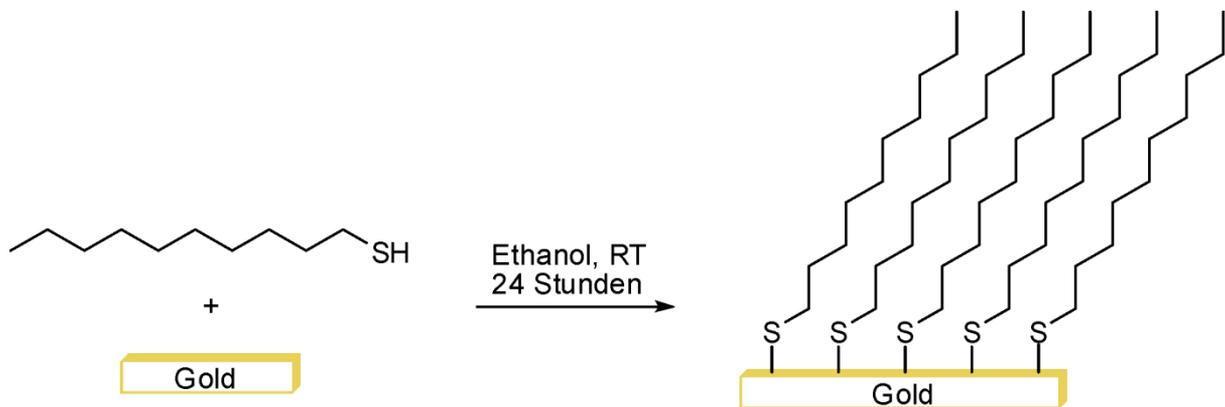
**Abbildung 22:** Schematische Darstellung einer nicht rekonstruierten Gold(111)-Oberfläche mit eingezeichneter Einheitszelle.

Die Selbstorganisation von Thiolen und Disulfiden auf Gold(111)-Oberflächen kann sowohl aus Lösungen als auch in der Gasphase durchgeführt werden und ist damit einfach in der Handhabung.<sup>96</sup> Dabei ist die benötigte Beschichtungszeit und Konzentration sehr stark abhängig von der Struktur der organischen Thiolverbindungen.<sup>137-138</sup> Obwohl noch nicht alle Einzelheiten des Selbstorganisationsprozesses vollständig aufgeklärt werden konnten, ist es weitestgehend akzeptiert ihn vereinfacht in vier Bildungsschritten zu unterteilen (Abbildung 23).<sup>95</sup> Im ersten Schritt beginnen sich die Moleküle langsam über Physisorption auf die Goldoberfläche zu legen. Er wird daher auch als Physisorptionsphase bezeichnet (Abbildung 23a).<sup>139</sup> Im nachfolgenden Schritt chemisorbieren die physisorbierten Moleküle über die Thiolgruppe auf der Oberfläche, was als liegende Phase bezeichnet wird (Abbildung 23b). In Folge dessen entsteht eine starke Gold-Schwefel-Bindung mit kovalentem Charakter, wodurch das Thiolproton abgespalten und vermutlich elementarer Wasserstoff generiert wird.<sup>140</sup> Auch wenn nicht genau bekannt ist, wie diese Reaktion im Detail abläuft und welche Übergangszustände dabei eine Rolle spielen, konnte nachgewiesen werden, dass sich der Schwefel in der Gold-Schwefel-Bindung ähnlich zu einem Thiolat verhält. Das Wachstum der organischen Monoschicht beginnt durch Bildung kleiner Inseln, in denen sich die Moleküle bereits aufgerichtet haben. Diese Phase wird als Aufrichtungsphase bezeichnet (Abbildung 23c). Durch das Wachstum dieser ersten Keimzellen bildet sich letztlich die dicht gepackte und hoch geordnete selbstorganisierte Monoschicht aus (Abbildung 23d).



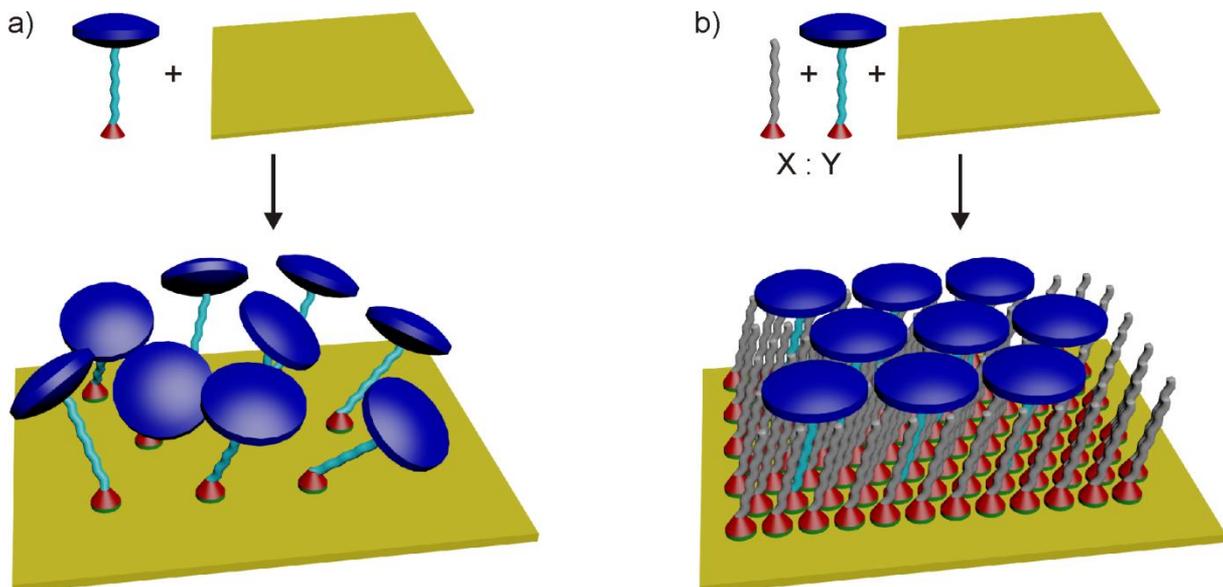
**Abbildung 23:** Schematische Darstellung des typischen Bildungsmechanismus einer SAM auf Gold(111). Gezeigt ist in a) die Physisorptionsphase, b) die liegende Phase nach der ersten Chemisorption, c) die Inselbildung in der Aufrichtungsphase und d) die vollständig geordnete SAM nach dem Aufrichten der Moleküle.

Besonders gut untersuchte SAMs sind die Alkylthiol-Monoschichten, wie sie in den 1980er Jahren von Nuzzo und Allara entwickelt wurden.<sup>106</sup> Das typische Depositionsprotokoll zur Herstellung einer Alkylthiol-SAM sieht eine Einwirkzeit einer 1-10 mM ethanolischen Lösung des Thiols bei Raumtemperatur für 12-24 Stunden auf eine frisch gesäuberte Goldoberfläche vor.<sup>141</sup> Am Beispiel einer SAM aus Decanthiol zeigt sich (Abbildung 24), dass die einzelnen Alkylketten um etwa 30° zur Oberflächennormalen verkippt vorliegen.<sup>111,142</sup> Dieser Winkel kommt durch die maximale Überlappung der Van-der-Waals-Radien der Spacereinheit zustande und führen zu einer dichten Packung der Moleküle auf der Oberfläche. Bei der Bildung einer Alkylthiol-SAM hat die Gold-Schwefel-Bindung in etwa einen Energieanteil von 200 kJ mol<sup>-1</sup>, während die Alkylkette durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen einen Energiebeitrag von 4-8 kJ mol<sup>-1</sup> pro Methylengruppe beisteuert.<sup>94</sup> Die Abstände zwischen den Alkylketten in einer geordneten Alkylthiol-SAM betragen durchschnittlich 4,97 Å.<sup>143</sup>



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung der Bildung einer SAM aus Decanthiol auf Gold.

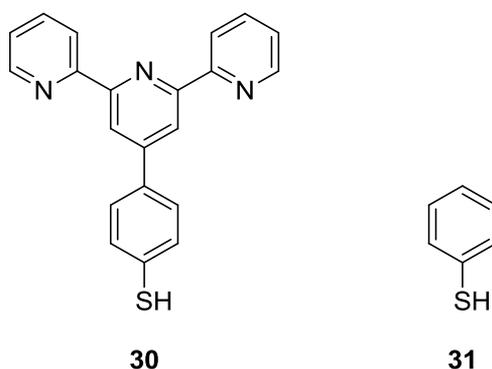
Bei Alkyl-SAMs mit sterisch anspruchsvollen Endgruppen spielen gemischte SAMs eine besonders große Rolle.<sup>144-147</sup> Bei gemischten Monoschichten handelt es sich um eine Mischung verschiedener Thiole in einer definierten Zusammensetzung. Bei der Bildung von SAMs aus Alkylketten mit großen Endgruppen kommt es verstärkt zur Defektbildung in der Monoschicht, da die Endgruppen zu einer sterischen Hinderung bei der Anlagerung der Alkylketten und der für die SAM-Bildung wichtigen Ausbildung von Van-der-Waals-Kräften führen (Abbildung 25a). Es resultieren weit weniger geordnete und dichtgepackte Monoschichten. Dem kann durch die Mischung der sterisch anspruchsvollen Moleküle mit beispielsweise einfachen Alkylthiolen entgegengewirkt werden.



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung a) der Abscheidung eines Alkylthiols mit sterisch anspruchsvoller Endgruppe und b) der Abscheidung einer Mischung aus X Teilen eines Alkylthiols und Y Teilen eines Alkylthiols mit sterisch anspruchsvoller Endgruppe.

Die SAMs werden dann aus einer Lösung abgeschieden, in der sich ein optimiertes Verhältnis (je nach Größe der sterisch anspruchsvollen Endgruppe) beider molekularer Spezies befindet. Bei der Coadsorption können die einfachen Alkylthiole in Wechselwirkung mit den Alkylketten der sterisch gehinderten Moleküle treten und so durch das Auffüllen von „Lücken“ zur Bildung einer dicht gepackten SAM beitragen (Abbildung 25b).<sup>96</sup>

Ein anschauliches Beispiel für die Untersuchung von gemischten Monoschichten liefern Arbeiten von Licciardello und Battocchio *et al.*, die sehr ausführlich gemischte Monoschichten aus den beiden in Abbildung 26 gezeigten aromatischen Molekülen untersuchten.<sup>148-149</sup>

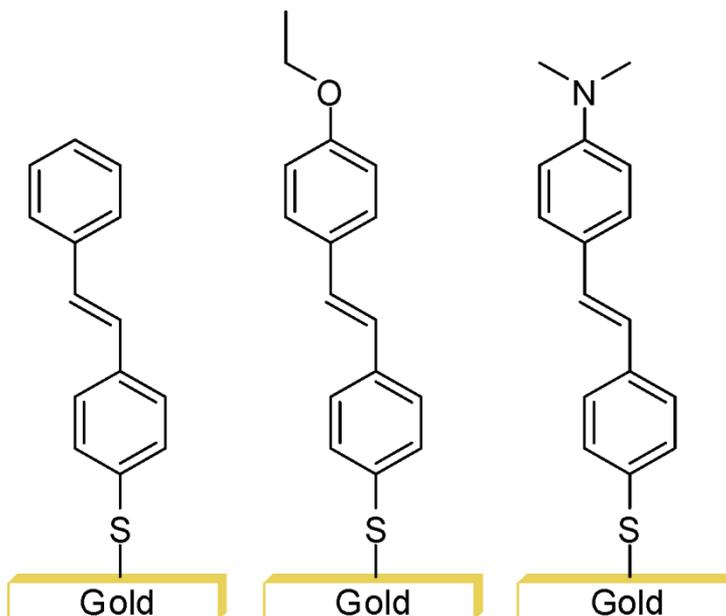


**Abbildung 26:** Struktur der beiden aromatischen Thiole 4'-(4-Mercaptophenyl)-2,2':6'2''-Terpyridin **30** und Mercaptobenzol **31**.

Bei Mischungen aus den beiden Verbindung 4'-(4-Mercaptophenyl)-2,2':6'2''-Terpyridin **30** und Mercaptobenzol **31** werden Lücken einer ungemischten SAM aus **30**, die durch die sterisch anspruchsvollen Terpyridingruppen entstehen, durch die wesentlich kleineren Moleküle **31** aufgefüllt, so dass hochgeordnete und dicht gepackte Monoschichten entstehen. Bemerkenswerter Weise konnte gezeigt werden, dass die gemischten SAMs unabhängig von den vorgegebenen Verhältnissen der beiden Moleküle **30** und **31** in Lösung immer aus einer 1:1 Mischung der beiden Moleküle bestanden. Der Selbstorganisationsprozess bei der Bildung einer derartig gemischten Multischicht ist so effektiv, dass es, sobald ein geringer Anteil einer der beiden Verbindungen zu einer reinen Lösung der anderen Verbindung gegeben wird, immer zu einem Mischungsverhältnis von 1:1 auf der Oberfläche kommt.

Ein großer Vorteil bei der Verwendung von aromatischen Thiolen beziehungsweise Thiolen mit erweiterten konjugierten  $\pi$ -Systemen ist, dass sie oft SAMs bilden, die im Gegensatz zu SAMs, die auf Alkylthiolen basieren, nahezu senkrechte Orientierungen der Moleküle zur Oberfläche aufweisen.<sup>150-151</sup> Dies kann besonders vorteilhaft sein, wenn es darum geht, dass die Endgruppen für weitere Reaktionen an der SAM zugänglich sein sollen. So wurden beispielsweise von Malicki und Marder *et al.* verschieden funktionalisierte SAMs auf Stilbenba-

sis auf Gold untersucht (Abbildung 27).<sup>152</sup> Dabei konnten sie nachweisen, dass die Stilbengerüste nahezu perfekt senkrecht zur Oberfläche stehen.

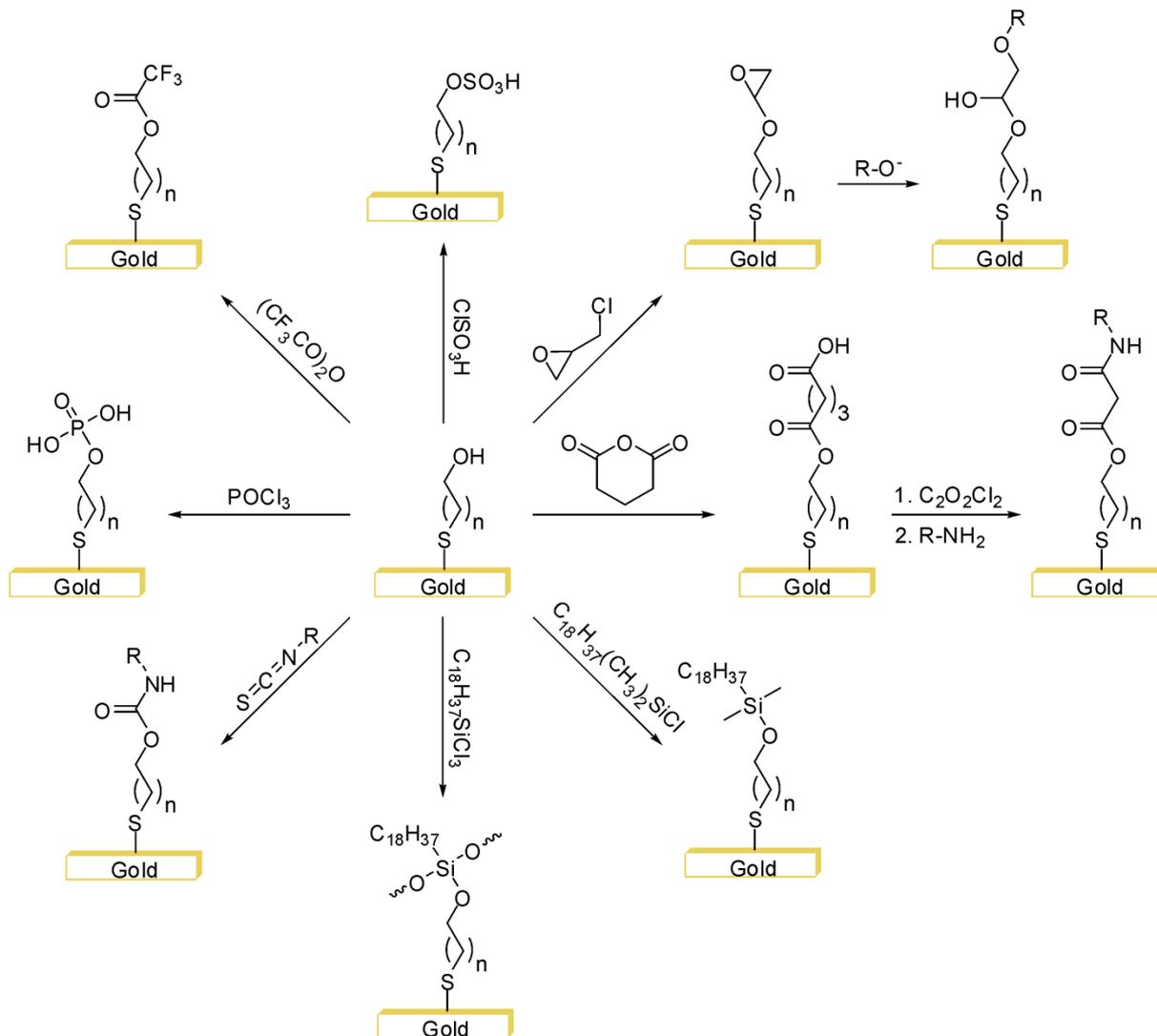


**Abbildung 27:** Schematische Darstellung dreier unterschiedlich funktionalisierter Stilbenthiole-SAMs.

Mittlerweile ist es möglich SAMs auf der Basis von Alkylthiolen herzustellen, die eine große Bandbreite an organischen Funktionalitäten tragen (polare, unpolare, elektrochemisch oder biologisch aktive Gruppen). Zum Aufbau funktionalisierter SAMs gibt es prinzipiell drei unterschiedliche Methoden.<sup>96</sup> (i) Eine SAM wird aus einem zuvor funktionalisierten Thiol gebildet.<sup>109,141</sup> (ii) Es werden funktionalisierte Thiole nachträglich in Defektstellen einer bereits zuvor gebildeten Vorläufer-SAM eingefügt.<sup>153-154</sup> (iii) Eine vorfunktionalisierte SAM wird nachträglich modifiziert.<sup>94,96</sup> Die Modifizierung kann prinzipiell über die Bildung von nicht-kovalenten oder kovalenten Bindungen durchgeführt werden. Dabei lassen sich beispielsweise auf unterschiedliche Weise die Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf die Oberflächenbenetzbarkeit,<sup>155-157</sup> -spannung,<sup>158</sup> -adhäsion<sup>159</sup> oder auch Korrosionsschutz<sup>160-161</sup> verändern.

Zunächst soll in Kürze auf die Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation durch die Bildung kovalenter Bindungen eingegangen werden. Dabei ist es generell möglich, fast alle in Lösung bekannten Reaktionen auch an SAMs durchzuführen, wobei eine große Anzahl verschiedener Reaktionen bereits verwirklicht werden konnten. Dazu gehören zum Beispiel nukleophile Substitutionen, Veresterungen, Acylierungen oder nukleophile Additionen an verschiedenen funktionellen Gruppen wie terminale Amine, Hydroxylgruppen, Carbonsäuren, Aldehyden oder Halogenen. Sullivan und Huck haben derartige Reaktionen in einem

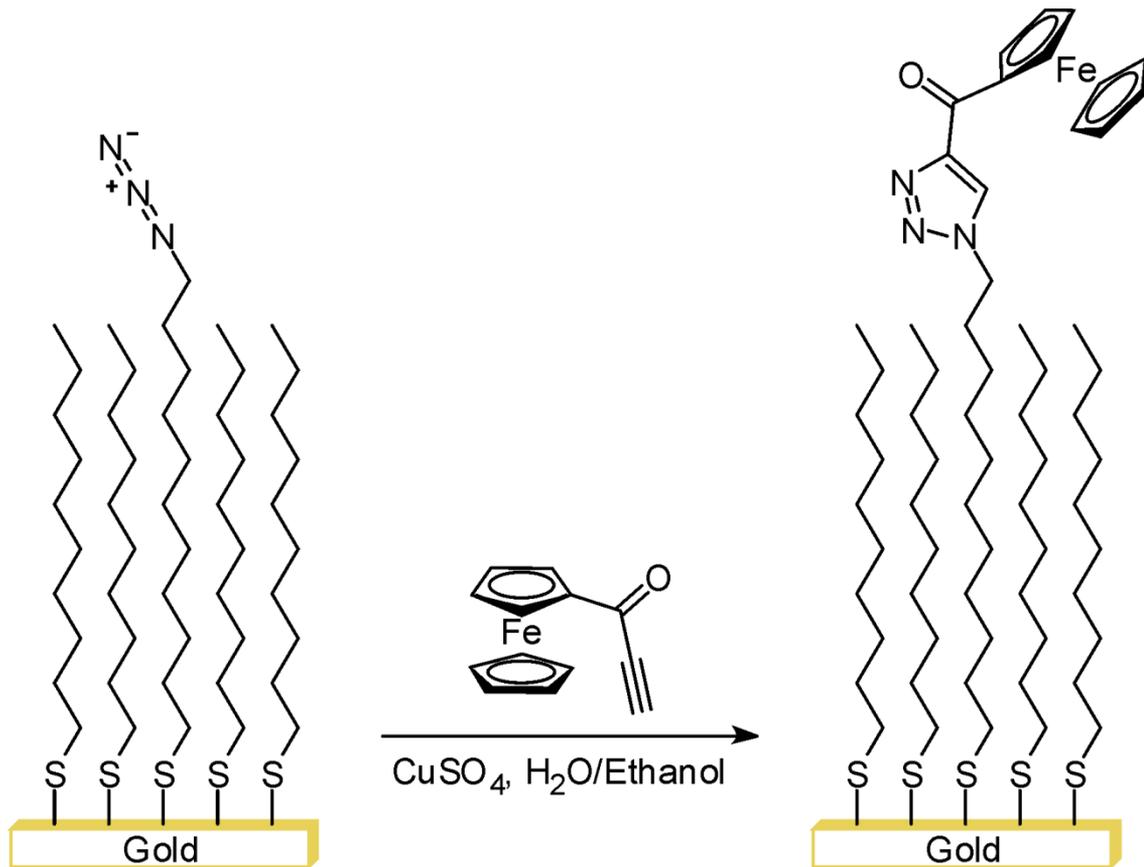
Review zusammengefasst.<sup>162</sup> Dabei ist es grundsätzlich auch möglich, mehrere aufeinander folgende Reaktionen an einer SAM durchzuführen. In Abbildung 28 soll die Vielfalt von organischen Oberflächenreaktionen anhand einer Auswahl von Modifikationen an einer hydroxylterminierten Alkanthiol-SAM auf Gold veranschaulicht werden.<sup>94</sup>



**Abbildung 28:** Einige ausgewählte Reaktionen zur Modifikation einer hydroxylterminierten SAM.

So wurden bereits elektrozyklische Reaktionen wie Diels Alder Reaktionen oder Metathesen an SAMs verwirklicht.<sup>163</sup> Ein weiterer bei der Modifikation von SAMs verwendeter Reaktionstyp ist die 1,3-dipolare Zykladdition eines Azids und Acetylen, die auch als Click-Reaktion bezeichnet wird. Dabei wird ein Triazolring gebildet, wobei es sowohl Beispiele für eine Reaktion von gelösten Aziden an einer mit Acetylen terminierten SAM gibt, als auch für den umgekehrten Fall.<sup>96,164-165</sup> Collman *et al.* verwendeten beispielsweise eine gemischte SAM aus Decanthiol und einem Undecanthalazid. Sie konnten zeigen, dass an der azidterminier-

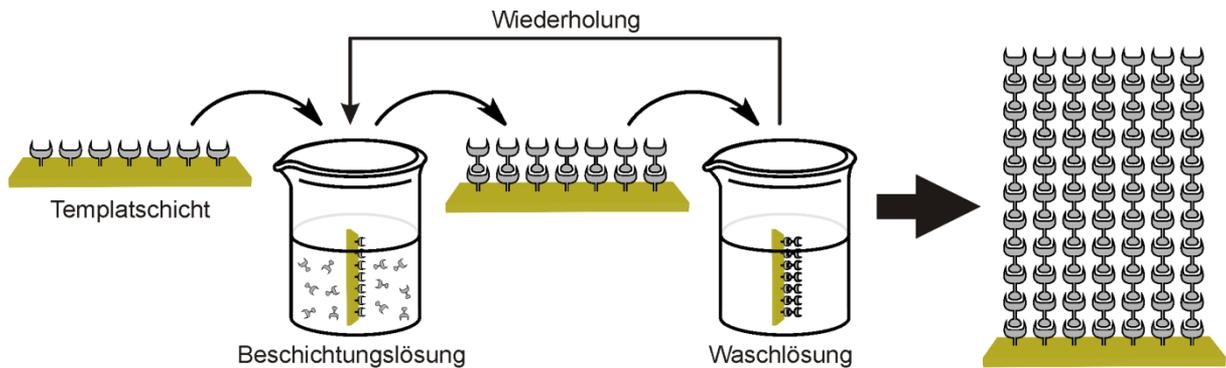
te SAM eine Click-Reaktion mit einem acetylen-substituierten Ferrocen möglich ist (Abbildung 29).<sup>164</sup>



**Abbildung 29:** Click-Reaktion eines Ferrocens an einer azidterminierten SAM.

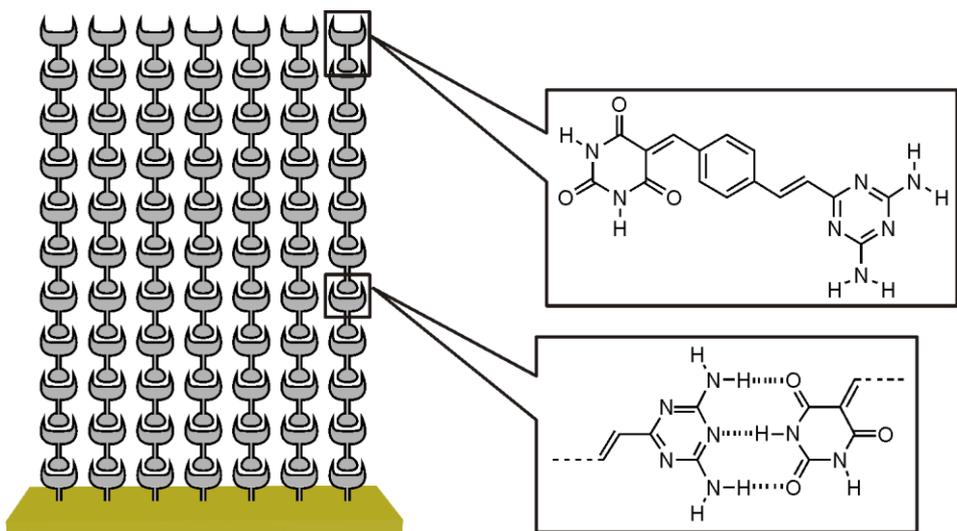
### 3.2.2 Selbstorganisation organischer Multischichten

Ein besonders viel beachteter Mechanismus zur Darstellung von selbstorganisierten Multischichten ist das sogenannte Schicht-auf-Schicht-Wachstum.<sup>166</sup> Dabei werden ausgehend von einer SAM (Templatschicht) einzelne organische Monoschichten schrittweise aufgetragen. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einzelner Schichten beruhen dabei meist auf nicht kovalenten Bindungen. In Abbildung 30 ist das technische Vorgehen zur Darstellung von Multischichten nach dem Schicht-auf-Schicht-Verfahren dargestellt. Es handelt sich um eine sehr einfache und dementsprechend auch sehr gut großtechnisch verwirklichtbare Methode, bei der eine zu beschichtende Oberfläche mehrmals in Lösungen mit den organischen oder anorganischen Verbindungen getaucht wird, wobei zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten lediglich kurz gespült werden muss. Durch die Verwendung verschiedener Substanzen, lassen sich gemischte Multischichten mit programmierten Sequenzen herstellen.



**Abbildung 30:** Schematische Darstellung der Herstellung einer organischen Multischicht mittels Schicht-auf-Schicht-Wachstum.

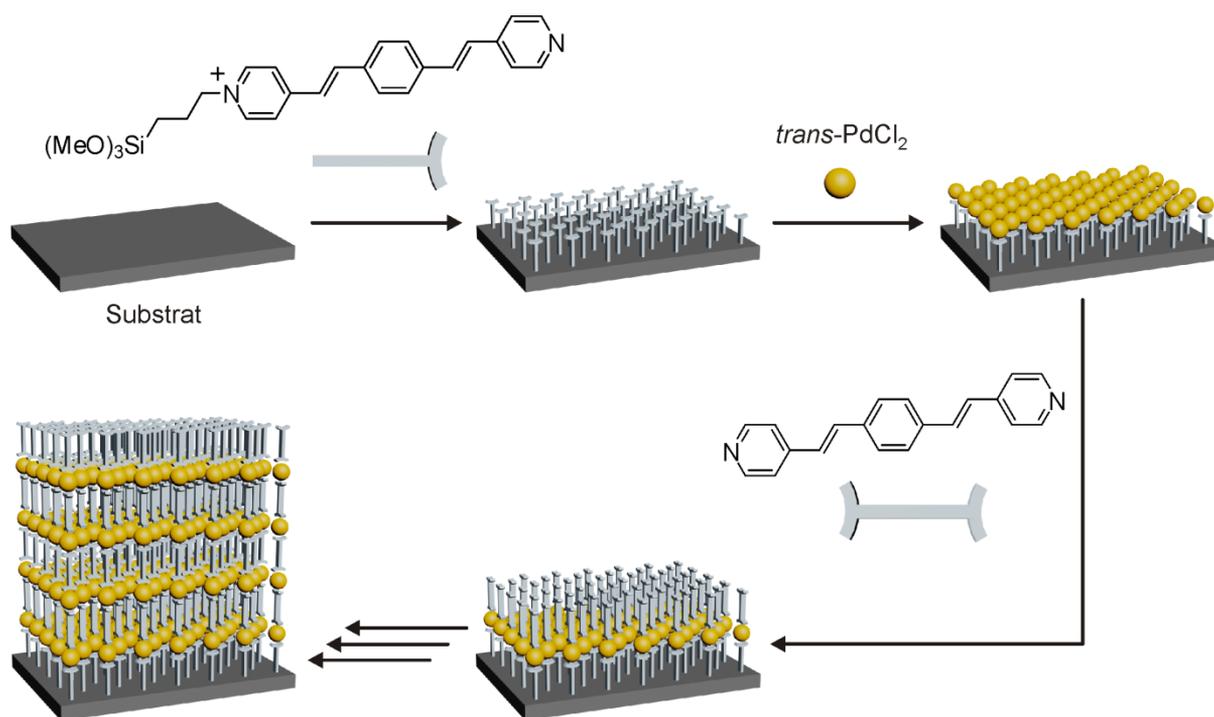
Eine Variante zur Darstellung von organischen Multischichten nach dem Schicht-auf-Schicht-Verfahren stellt die Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen als vermittelnde Wechselwirkung zwischen den einzelnen Moleküllagen dar. Marks *et al.* verwirklichten den Aufbau von Multischichten, bei denen die einzelnen molekularen Schichten über Wasserstoffbrückenbindungen (jeweils drei für die Verbindung zweier Moleküle) miteinander verbunden waren (Abbildung 31).<sup>167-168</sup> Die einzelnen Moleküle besitzen jeweils zueinander komplementäre Bindungsstellen, so dass sich durch das Schicht-auf-Schicht-Verfahren auf der Oberfläche Oligomere aus *head-to-tail*-verbundenen Molekülen zu einer Multischicht formen.



**Abbildung 31:** Multischichten auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen nach Marks *et al.*

Die Verwirklichung eines Schicht-auf-Schicht-Aufbaus von organischen Multischichten wird sehr oft durch die Verwendung von Koordinationschemie verwirklicht.<sup>169</sup> Dabei vermitteln

Metallionen die Bindung der organischen Moleküle auf der Oberfläche, die als Liganden eingesetzt werden. Mit die ersten Untersuchungen zu derartigen Multischichten wurden von Israel Rubinstein *et al.* durchgeführt. Er verwendete Koordinationseinheiten bestehend aus Tetrahydroamatliganden und entsprechend achtfachkoordinierenden Metallen wie Zr(IV) und Ce(IV).<sup>100,170-174</sup> Sehr häufig verwendete Liganden bei der Herstellung von Koordinationsmultischichten sind Pyridine und Terpyridine, da diese, wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, sehr stabile Komplexe mit Übergangsmetallionen bilden können.<sup>32</sup> Besonders erfolgreich auf diesem Gebiet ist die Gruppe um Milko E. van der Boom, die sich schon seit einigen Jahren mit dem Aufbau organischer Multischichten auf der Basis von Metallkoordination beschäftigt.<sup>175-179</sup> Eines der ersten Beispiele verwendet einen Dipyridinliganden als organisches Molekül, welches mittels Koordination an *trans*-PdCl<sub>2</sub> nach dem Prinzip des Schicht-auf-Schicht-Wachstums zum Aufbau von Multischichten dient (Abbildung 32).<sup>175</sup> Dabei wird das zu beschichtende Substrat zunächst mit einer pyridin-terminierten Monoschicht versehen und dann anschließend abwechselnd mit *trans*-PdCl<sub>2</sub> und dem Dipyridinliganden beschichtet. Dies kann über mehrere Schritte wiederholt werden, bis sich die gewünschte Multischicht gebildet hat. In weiteren Studien gelang es van der Boom durch die Verwendung mehrzähliger Liganden auch oberflächengebundene metallorganische Netzwerke (MOFs) herzustellen.<sup>177-179</sup>



**Abbildung 32:** Schematische Darstellung der Schicht-auf-Schicht-Selbstorganisation eines Dipyridinliganden und *trans*-PdCl<sub>2</sub> als Metallzentrum.

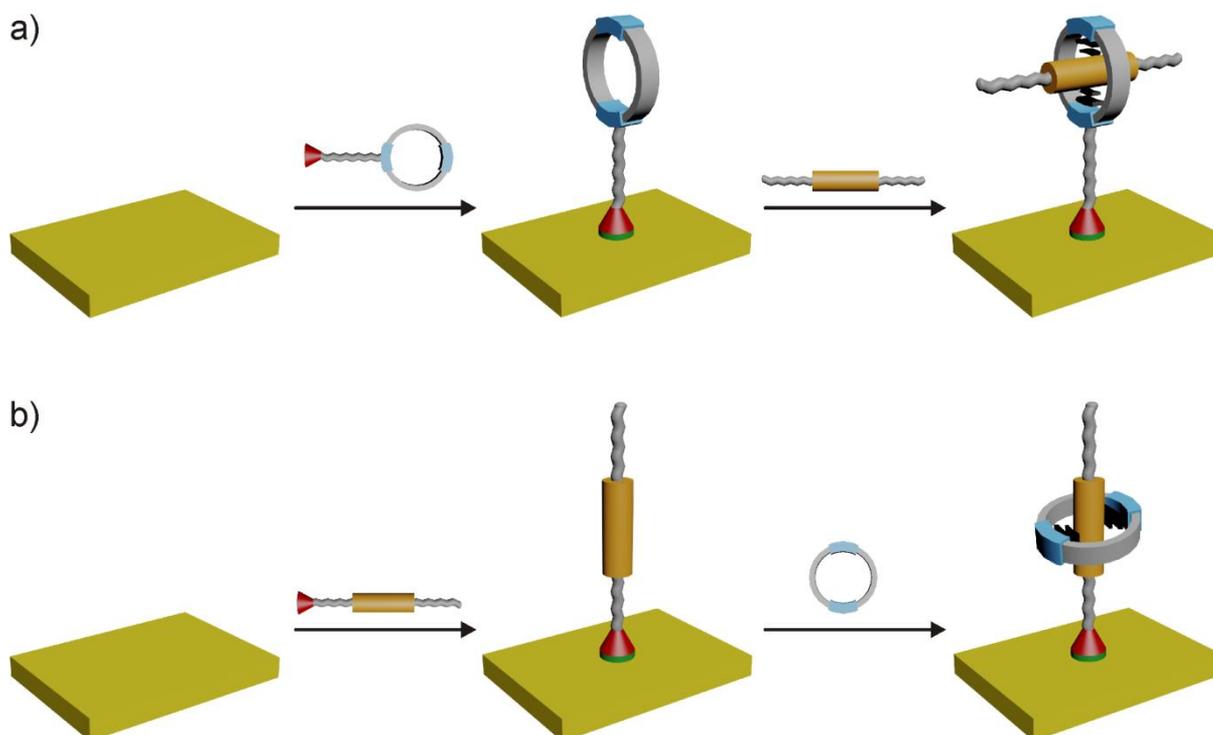
Die Untersuchung derartiger MOFs beschäftigt auch Wöll und Fischer *et al.* in ihren Arbeiten.<sup>169,180-182</sup> Zharnikov und Gupta gelang es auf der Basis von Metallkoordination einfache gemischte Multischichten aufzubauen.<sup>183</sup> Dabei stellten sie zunächst eine Multischicht aus pyridin-funktionalisierten Terpyridin-Rutheniumkomplexen her, die über Ag(I) oder Cu(II) Zentren miteinander verbunden sind. Als abschließende Schicht koordinierten sie einen pyridin-funktionalisierten Terpyridin-Eisenkomplex auf die zuvor hergestellte Multischicht und konnten so zwei verschiedene Terpyridinkomplexe in einer Multischicht abscheiden.

### 3.2.3 Makrozyklen, Pseudorotaxane und (schaltbare) Rotaxane auf Oberflächen

Bei der Untersuchung von schaltbaren Rotaxanen und Catenanen wird sich zunehmend darauf konzentriert die in Lösung synthetisierten und untersuchten Verbindungen auf Oberflächen zu immobilisieren, um makroskopische Effekte erzeugen zu können.<sup>8,184-189</sup> Bisher gelang es vor allem Makrozyklen, Pseudorotaxane und Rotaxane als Monoschichten auf festen Substraten abzuscheiden. Zunächst wurden vor allem Pseudorotaxane und nicht schaltbare Rotaxane in Monolagen auf Oberflächen abgeschieden.

Dabei wurden die entsprechenden Verbindungen mit einer oberflächenaktiven Kopfgruppe funktionalisiert, so dass eine direkte Bindung der Moleküle zum Substrat entsteht. Für die Darstellung von Pseudorotaxanen auf Oberflächen werden hauptsächlich zwei unterschiedliche Herangehensweisen verfolgt (Abbildung 33). Zum einen kann zunächst ein geeigneter Makrozyklus auf einer Oberfläche immobilisiert werden und anschließend in diesen eine passende Achse eingefädelt werden, um das gewünschte Pseudorotaxan zu bilden (Abbildung 33a). Zum anderen ist es auch möglich, zunächst ein Achsenmolekül auf einem Substrat aufzubringen und anschließend auf dieses einen Makrozyklus zu fädeln (Abbildung 33b). Für beide Herangehensweisen wurden bereits mehrere Beispiele realisiert.<sup>190-195</sup>

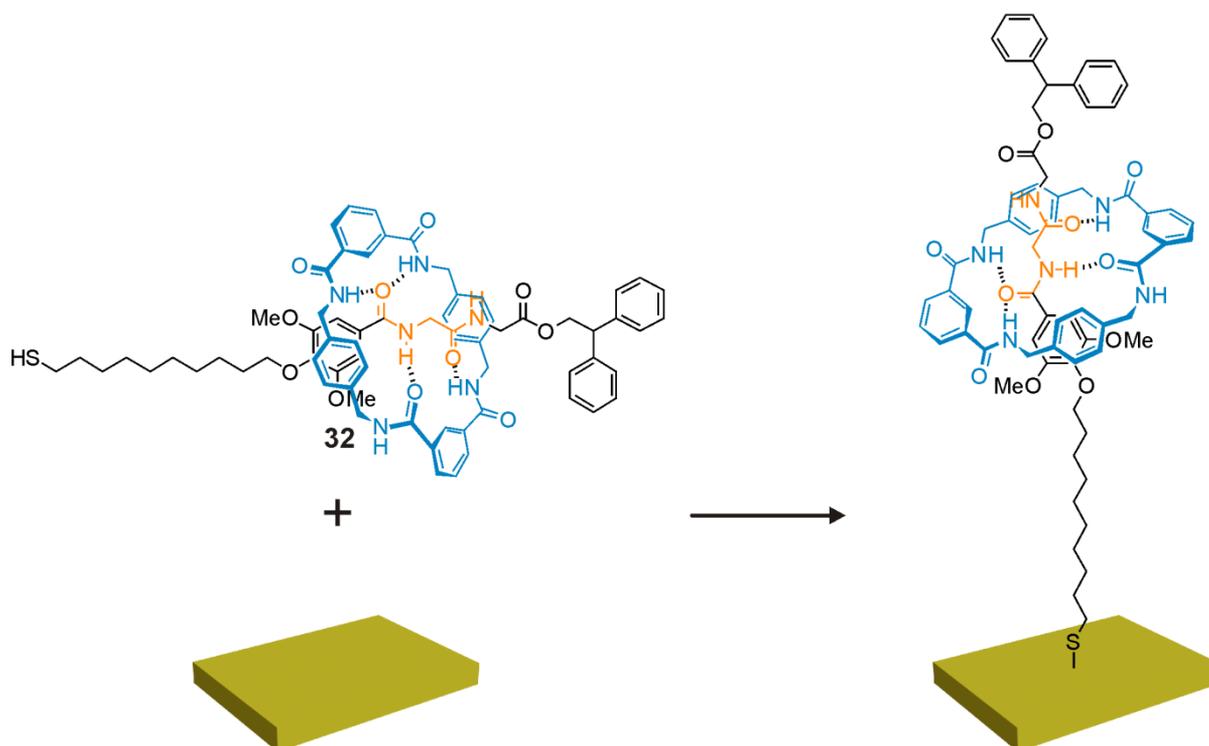
Stoddart *et al.* realisierten die Bildung von oberflächengebundenen Pseudorotaxanen auf beide Weisen mit Hilfe des schon in Abbildung 19 gezeigten Bisviologen-Makrozyklus. Zunächst gelang es ihnen eine Tetrathiafulvalen-(TTF)-Bindungsstation mit einem Disulfid zu funktionalisieren und auf einer Goldoberfläche abzuscheiden. Auf die TTF-Bindungsstation konnte nun ein Bisviologen-Makrozyklus aufgefädelt werden, so dass ein entsprechendes Pseudorotaxan gebildet werden konnte. Des Weiteren gelang es ihnen das Auf- und Abfädeln des Makrozyklus elektrochemisch zu kontrollieren.<sup>193</sup> In einem späteren Beispiel konnte gezeigt werden, dass sich ein mit einem Disulfid funktionalisierter Bisviologen-Makrozyklus ebenfalls auf Gold abscheiden lässt und anschließend das Ein- und Ausfädeln einer TTF-Bindungsstation elektrochemisch kontrollieren werden kann.<sup>195</sup>



**Abbildung 33:** Darstellung eines immobilisierten Pseudorotaxans auf zwei unterschiedlichen Wegen. a) Einfädeln eines Achsenmoleküls in einen zuvor abgeschiedenen Makrozyklus und b) das Auffädeln eines Makrozyklus auf eine zuvor immobilisierte Achse.

Rudolf *et al.* funktionalisierten die Achse eines einfachen [2]Rotaxans mit einer Alkylkette mit terminalem Thiol. Das so erhaltene [2]Rotaxan **32** auf der Basis eines Tetralactam-Makrozyklus und einer Diamidstation lässt sich über die Bindung der Achse auf einer Goldoberfläche immobilisieren (Abbildung 34).<sup>196</sup> In derselben Studie gelang es auch, entsprechende Catenane auf Goldoberflächen abzuschneiden. Diese relativ frühen Beispiele bezogen sich jedoch noch auf nicht schaltbare Rotaxane, so dass in diesen Fällen auch keine äußeren Stimuli zum Einsatz kamen und keine makroskopischen Effekte erzielt werden konnten.

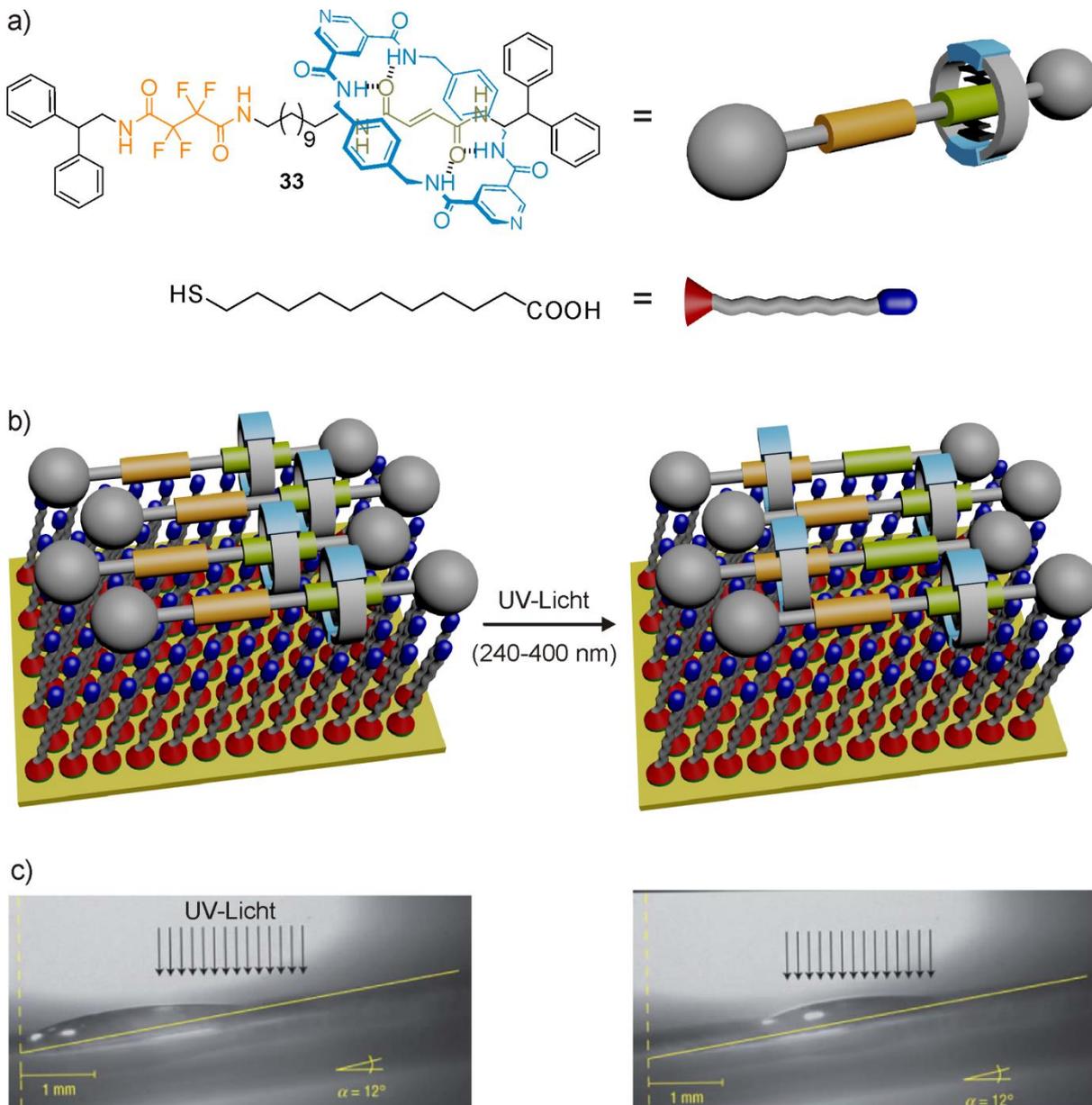
Dies gelang Rudolf in Zusammenarbeit mit Leigh und Zerbetto *et al.* einige Jahre später.<sup>197</sup> Sie konstruierten ein [2]Rotaxan **33** aus einer photoschaltbaren Achse und einem pyridin-substituierten Tetralactam-Makrozyklus (Abbildung 35a). Die eine der beiden Stationen der Achse besteht aus einer fluorierten Diamidstation, während die andere Station eine photosensitive Fumarsäureamidstation darstellt. Die Schaltung des Rotaxans **33** beruht demnach auf der gleichen *cis/trans*-Isomerie der Doppelbindung wie schon bei dem in Abbildung 20 diskutierten [2]Rotaxan. Das Rotaxan **33** konnte auf einer mit Carbonsäure terminierten SAM auf Gold abgeschieden werden. Die Physisorption des Rotaxans auf der SAM gelingt durch Wechselwirkungen der Pyridine innerhalb des Makrozyklus mit den Carbonsäuren auf der Oberfläche.



**Abbildung 34:** Abscheidung eines thiol-funktionalisierten [2]Rotaxans auf Gold.

Durch die Bestrahlung der Oberfläche mit UV-Licht isomerisieren einige der Olefine in der Achse von *trans* nach *cis*, woraufhin die Makrozyklen zur fluorierten Bindungsstelle wandern (Abbildung 35b). Auf diese Weise sind nun mehr Fluorgruppen auf der Oberfläche „verdeckt“, wodurch sich die Oberflächenhydrophilie erhöht. Das heißt die Wechselwirkung zwischen einem Lösungsmitteltropfen und der Oberfläche ändert sich. Durch die Schaltung des immobilisierten Rotaxans **33** lassen sich also die Oberflächeneigenschaften ändern. Des Weiteren kann durch die lokale Änderung der Oberflächenbenetzbarkeit (punktueller Einstrahlen von Licht auf bestimmte Regionen) ein Diiodmethantropfen über mehrere Millimeter und sogar eine Steigung von 12° hinaufbewegt werden (Abbildung 35c). Dies gelingt, indem ein Bereich direkt neben einem Tropfen auf der Oberfläche bestrahlt wird und somit die Rotaxane in diesem Bereich schalten. Der Flüssigkeitstropfen wird nun von dem geschalteten Bereich angezogen, so dass sich der Tropfen letztlich über die Oberfläche bewegt. Auf diese Weise lässt sich durch die Schaltung eines Rotaxans ein makroskopischer Effekt erzeugen, der sogar mit bloßen Augen zu erkennen ist.

In einem anderen Beispiel von Stoddart *et al.* gelang es ebenfalls, einen makroskopischen Effekt aufgrund der Schaltung von Rotaxanen zu erzeugen, die auf einem mit Goldbeschichteten Mikrocantilever abgeschieden wurden.<sup>198</sup>



**Abbildung 35:** Transport eines Tropfens entlang einer angewinkelten Oberfläche. a) Struktur des verwendeten photoschaltbaren Rotaxans **33** und des SAM-Moleküls, b) schematische Darstellung der physisorbierten Rotaxane auf der carboxsäureterminierten SAM vor und nach der Schaltung und c) Foto der Tropfenbewegung vor und nach der Oberflächenschaltung.

Sie entwarfen ein schaltbares [3]Rotaxan **34**, welches aus einer Achse mit vier Bindungsstellen und zwei Makrozyklen besteht (Abbildung 36a). Wie schon in vorangegangenen Beispielen (Abbildung 19) wird auch hier ein Bisviologen-Makrozyklus verwendet, der mit Disulfidgruppen versehen wurde, um eine Bindung des Rotaxans **34** zu einer Goldoberfläche zu ermöglichen. Das Achsenmolekül ist symmetrisch aufgebaut, so dass sich zwei Naphthalin-(NP)-Bindungsstationen nahe dem Achsenzentrum befinden und zwei Tetrathiafulvalen-(TTF)-Bindungsstationen weiter außen in die Achse eingebaut sind.



Distanz zwischen den beiden auf der Oberfläche gebundenen Makrozyklen, was zu einer Beugung des Cantilevers führt. Durch eine anschließende Reduktion des TTFs „entspannt“ sich der Cantilever wieder. Dieser Kontraktions- und Entspannungsprozess kann in mehreren Zyklen elektrochemisch kontrolliert wiederholt werden und erinnert daher sehr stark an die Bewegung eines natürlichen Muskels.

Ein nächster Schritt in der Forschung auf dem Gebiet immobilisierter und schaltbarer Rotaxane wäre die bisher nur in Monolagen abgetrennten molekularen Schalter auch in Multischichten abzuscheiden. Die so erzeugten schaltbaren Multischichten könnten das Anwendungspotenzial von schaltbaren Rotaxanen deutlich steigern, da ein größerer makroskopischer Effekt als bisher beobachtet zu erwarten wäre.

### 3.3 Charakterisierung organischer Dünnschichten

Die Entwicklung der modernen Oberflächenchemie war stets durch die Entwicklung entsprechender Oberflächenanalysemethoden limitiert, weshalb diese beiden Gebiete sehr eng miteinander verwurzelt sind. Daher gewann die Oberflächenchemie auch erst ab den 1960er Jahren durch die Einführung der Ultrahochvakuumtechnik (UHV) und der damit verbundenen oberflächenempfindlichen Analysetechnik mehr und mehr an Bedeutung.<sup>85-88</sup> Eine weitere Verbesserung der Oberflächenanalytik gelang durch die Entwicklung hochauflösender Mikroskopiemethoden ab den 1980er Jahren. Mittlerweile wurde eine sehr große Anzahl an verschiedenen Oberflächenanalysemethoden entwickelt. Die Kombination mehrerer Methoden ermöglicht es heutzutage auch, sehr komplexe molekulare Strukturen auf Oberflächen zu untersuchen. In Tabelle 3 sind einige der wichtigsten Analysetechniken aufgeführt.

Dazu gehören die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Ionen-Streuspektroskopie (ISS=LEIS), Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS), Infrarot-Reflektions-Adsorptions-Spektroskopie (IRAS), Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Rastertunnelmikroskopie (STM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Kontaktwinkelmessungen. In den folgenden Unterkapiteln wird nur auf diejenigen Methoden eingegangen, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation angewendet wurden.

Analysemethoden	Informationen über die Struktur der Oberfläche	Information über die Oberflächenzusammensetzung
Beugung niederelektronischer Elektronen ( <b>LEED</b> )	Ja	Nein
Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <b>XPS</b> )	Nein	Ja
Auger-Elektronen-Spektroskopie ( <b>AES</b> )	Nein	Ja
Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie ( <b>NEXAFS</b> )	Nein	Ja
Ionen-Streu-Spektroskopie ( <b>ISS = LEIS</b> )	Ja	Ja
Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie ( <b>SIMS</b> )	Nein	Ja
Infrarot-Reflektions-Adsorptions-Spektroskopie ( <b>IRAS</b> )	Nein	Ja
Rasterkraftmikroskopie ( <b>AFM</b> )	Ja	Nein
Rastertunnelmikroskopie ( <b>STM</b> )	Ja	Nein
Transmissionselektronenmikroskopie ( <b>TEM</b> )	Ja	Nein
Kontaktwinkelmessungen	Nein	bedingt

**Tabelle 3:** Zusammenstellung einiger wichtiger Oberflächenanalysemethoden mit einer prinzipiellen Angabe über deren Informationsgehalt.

### 3.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann als klassische Methode bezeichnet werden und erfreut sich breiter Anwendung auf dem Gebiet der Oberflächencharakterisierung. Die XPS gehört zur Gruppe der Photoelektronenspektroskopien und beruht im Prinzip auf dem sogenannten Photoeffekt. Dieser wurde 1887 von H. Hertz<sup>199</sup> und W. Hallwachs<sup>200</sup> entdeckt und später von A. Einstein<sup>201</sup> erklärt, wofür er unter anderem 1921 den Physiknobelpreis erhielt. In den 1950er und 1960er Jahren wurde die Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie von Siegbahn *et al.* stark vorangetrieben. 1981 erhielt er für seine Arbeiten ebenfalls den Nobelpreis. Bei dem Photoeffekt handelt es sich um ein Phänomen, bei dem durch das Einwirken äußerer elektromagnetischer Strahlung Elektronen aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern herausgelöst werden (Photonenemission). Im Falle der hochenergetischen Röntgenstrahlung, die in der XPS eingesetzt wird (meist 1-2 keV), handelt es

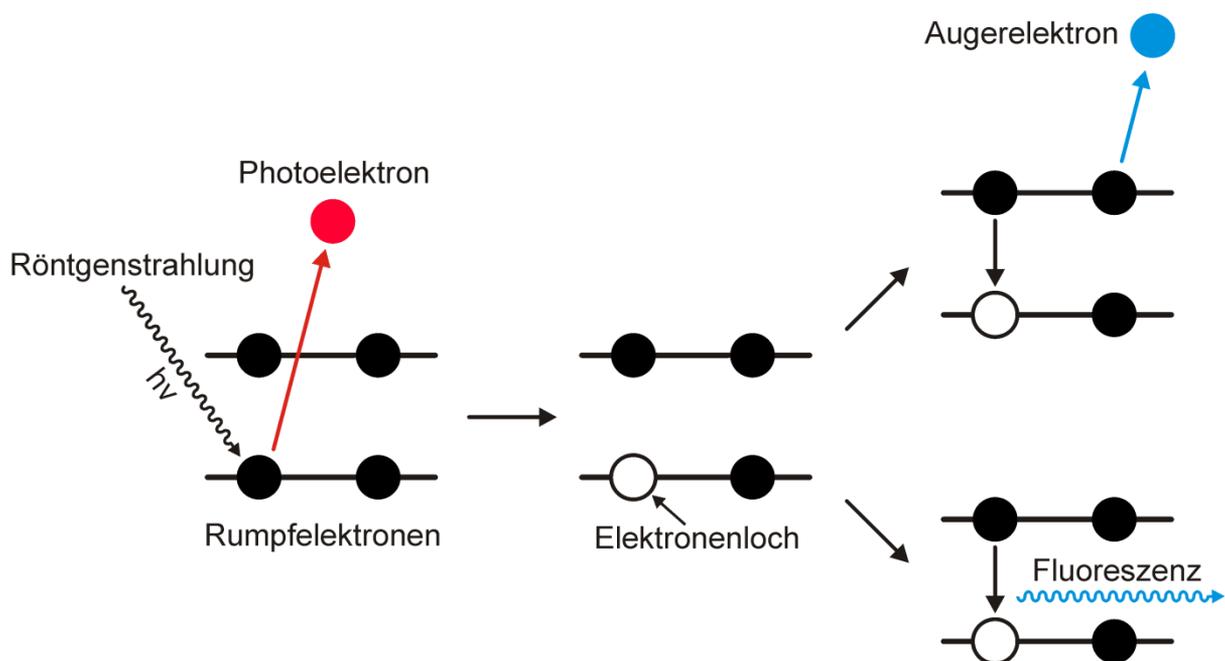
sich um innere Rumpfelektronen, die aus dem Atomverbund gelöst werden (Abbildung 37). Das hierdurch entstandene Elektronenloch wird durch ein Elektron aus einem höheren Niveau besetzt. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder in Form von Fluoreszenz abgegeben werden oder auf ein anderes Elektron im Atomverbund übertragen werden, welches in Folge als sogenanntes Augerelektron emittiert wird.

Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der emittierten Photoelektronen kann mit Hilfe eines geeigneten Analysators gemessen werden. Aus der ermittelten kinetischen Energie des Photoelektrons kann bei bekannter Energie der eingestrahlten Photonen  $E_{photon}$  und bekannter gerätespezifischer Austrittsarbeit  $\theta$  die Bindungsenergie  $E_B$  des emittierten Elektrons bestimmt werden (Gleichung 1).

$$E_{kin} = E_{photon} - E_B - \theta$$

**Gleichung 1:** Zusammenhang zwischen der gemessenen kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen und deren Bindungsenergie im Atom nach Einstein.

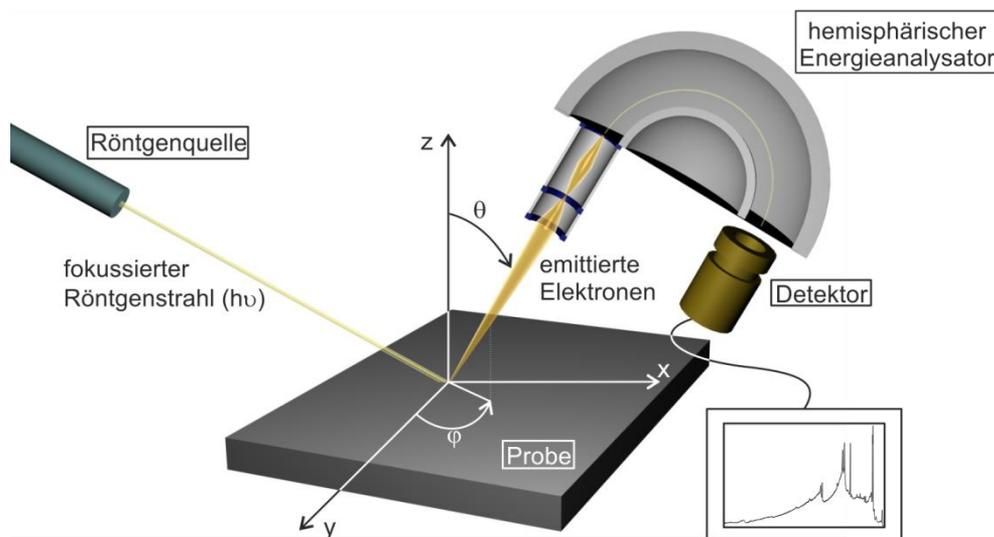
Die Bindungsenergie eines Elektrons ist charakteristisch für das Element, aus dem es stammt. Auf diese Weise lässt sich die elementare Zusammensetzung auf einer Oberfläche mittels XPS analysieren. Die Tiefe der mittels XPS analysierbaren Schichten beträgt in der Regel ~10 nm, was nicht der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, sondern der durch Streuung der Elektronen an darüber liegenden Schichten verringerten Austrittswahrscheinlichkeit der emittierten Photoelektronen geschuldet ist.



**Abbildung 37:** Schematische Darstellung der Photoionisation bei einer XPS-Messung.

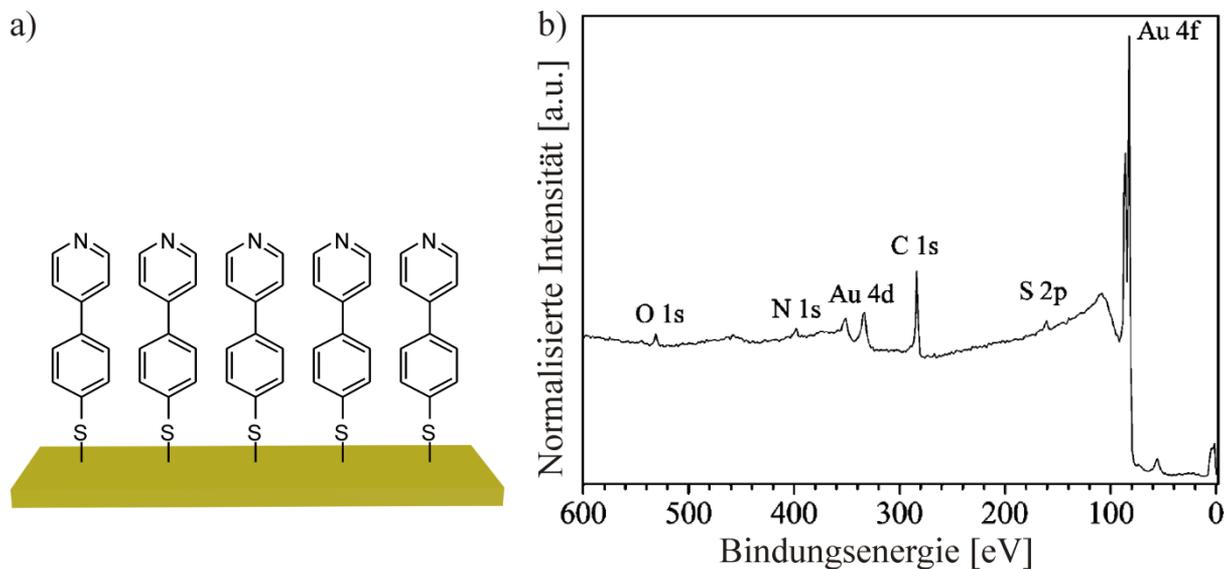
Die infolge von Sekundärprozessen bei der XPS entstehenden Augerelektronen können ebenfalls im Hinblick auf das zugrundeliegende Element analysiert werden.

Der Aufbau eines typischen XPS-Experiments ist in Abbildung 38 dargestellt.<sup>202</sup> Das eigentliche Experiment, also die Bestrahlung einer Probe findet in einer UHV-Kammer statt, um eine ausreichende Lebensdauer der emittierten Photoelektronen bis zum Erreichen des Analysators zu gewährleisten. Die Probe wird mit Röntgenstrahlung beschossen, wobei es sich um unterschiedliche Röntgenquellen und damit unterschiedliche Photonenenergien handeln kann (typisch: Al-K $\alpha$ -Strahlung mit  $h\nu = 1436,6$  eV). Über ein Linsensystem werden die emittierten Photoelektronen in den Energieanalysator geleitet. Dieses Linsensystem kann in unterschiedlichen Winkeln zur Oberfläche ausgerichtet werden, wodurch sich die Oberflächen sensitivität der Messung beeinflussen lässt. Mit einem größeren Winkel  $\theta$  ( $0^\circ \rightarrow 90^\circ$ ) des Analysators zur Oberflächennormalen  $z$  erhöht sich auch die Oberflächen sensitivität. Im hemisphärischen Energieanalysator kann ein bestimmtes Energiefenster (Passenergie) eingestellt werden, welches dafür sorgt, dass nur Elektronen in einem bestimmten Energiebereich durchgelassen werden und auf den Detektor (Sekundärionenvervielfacher) treffen.



**Abbildung 38:** Schematischer Aufbau einer typischen XPS-Apparatur.<sup>202</sup>

Wie oben beschrieben lässt sich mittels XPS die elementare Zusammensetzung auf einer Oberfläche ermitteln. Dabei können sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen getroffen werden. In Abbildung 39 ist ein XPS-Übersichtsspektrum einer SAM aus 4-(4-Mercaptophenyl)pyridin auf Gold gezeigt.<sup>150</sup> Es sind neben den charakteristischen Goldsignalen des Substrates deutlich Signale für Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel zu erkennen.

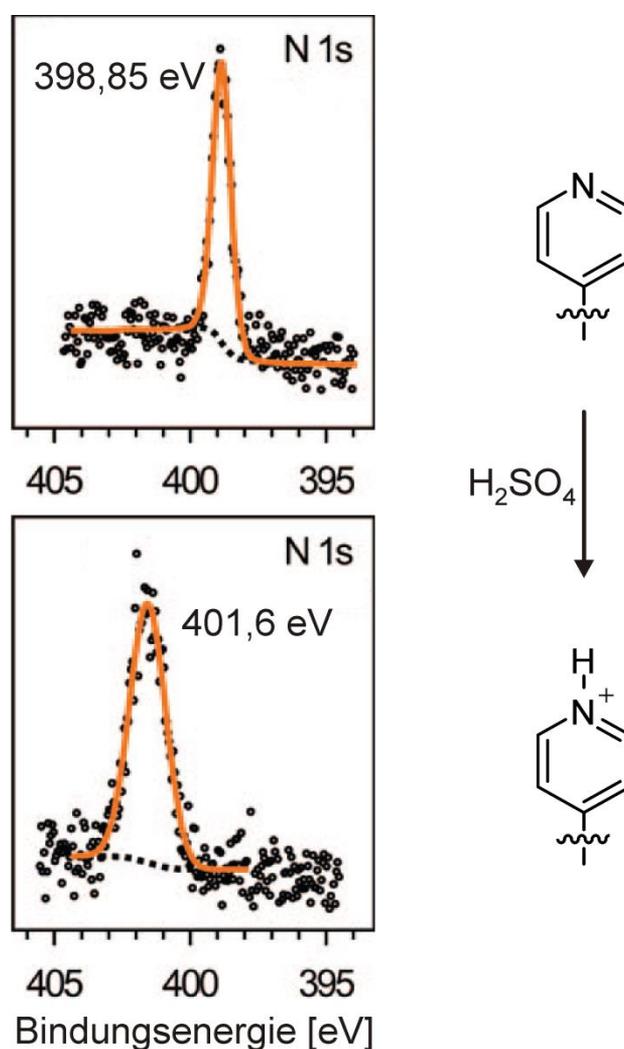


**Abbildung 39:** a) Darstellung der untersuchten 4-(4-Mercaptophenyl)pyridin-SAM auf Gold und b) XPS-Übersichtsspektrum der hergestellten SAM. Abbildung b) wurde mit Genehmigung aus Zubavichus, Y.; Zharnikov, M.; Yang, Y.; Fuchs, O.; Umbach, E.; Heske, C.; Ulman, A.; Grunze, M.; Langmuir **2004**, 20, 11022-11029 übernommen und angepasst. Copyright 2004 American Chemical Society.

Die detektierten Signale spiegeln qualitativ die elementare Zusammensetzung des SAM-Moleküls wider. Des Weiteren können schon mit dem bloßen Auge ungefähre quantitative Abschätzungen zur Menge der drei Elemente auf der Oberfläche getroffen werden. So ist näherungsweise im Übersichtsspektrum zu erkennen, dass das Molekül in etwa die gleiche Anzahl an Schwefel und Stickstoffatomen beinhaltet und eine im Vergleich dazu deutlich höhere Anzahl an Kohlenstoffatomen. Am Beispiel des Golds ist zu erkennen, dass die XPS in der Lage ist aus verschiedenen Rumpfniveaus Photoelektronen zu emittieren. In diesem Falle sind zum Beispiel sowohl Elektronen aus einem Au 4d- als auch aus einem Au 4f-Niveau betroffen.

Neben Übersichtsspektren werden häufig auch hochaufgelöste Spektren der einzelnen Elementregionen für eine detailliertere Analyse herangezogen. Hierdurch kann die genaue Bindungsenergie der gefundenen Elektronen bestimmt werden. Im Falle des N 1s-Niveaus beispielsweise findet man im Allgemeinen Bindungsenergien um 400 eV. Diese können im Bereich einiger eV verschoben sein. Diese Verschiebungen lassen Rückschlüsse auf die chemische beziehungsweise elektronische Umgebung eines Stickstoffatoms innerhalb eines Molekülverbandes zu. So führt zum Beispiel die Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Atoms zu einer Erhöhung der Bindungsenergie der Elektronen. Mit Hilfe von XPS lassen sich also nicht nur grundsätzliche Aussagen über die elementare Zusammensetzung einer Oberfläche tätigen, sondern ebenfalls Rückschlüsse auf den Bindungszustand der Atome. Zharnikov *et al.* haben pyridin-terminierte SAMs wie zum Beispiel in Abbildung 39a gezeigt

hinsichtlich ihrer Protonierbarkeit untersucht.<sup>101,150</sup> Dazu wurden die pyridin-terminierten SAMs in eine schwefelsaure Lösung getaucht. Die hierdurch vollzogene Protonierung des Pyridinstickstoffs kann mithilfe von Detailspektren der Stickstoffregion im XPS verfolgt werden (Abbildung 40). Dabei wird zunächst im unprotonierten Zustand eine Bindungsenergie von 398,85 eV für die Elektronen im Stickstoffatom gefunden. Durch die Protonierung des Pyridinstickstoffs verändert sich die chemische Umgebung des Stickstoffs drastisch, was durch eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergie um knapp 3 eV auf 401,6 eV zu erkennen ist. Des Weiteren kann durch diese Methode auch eine vollständige Protonierung der oberflächengebundenen Pyridine nachgewiesen werden.



**Abbildung 40:** Nachweis der Protonierung einer pyridin-terminierten SAM mittel XPS-Detailspektren der N 1s-Region. Die Spektren wurden mit Genehmigung aus Silien, C.; Buck, M.; Goretzki, G.; Lahaye, D. e.; Champness, N. R.; Weidner, T.; Zharnikov, M.; Langmuir **2009**, 25, 959-967 übernommen und angepasst. Copyright 2008 American Chemical Society.

Ein weiterer Vorteil der XPS liegt darin, dass sich mit ihrer Hilfe auch die Dicke von organischen Schichten auf einem Festkörper bestimmen lassen. Hierzu kann zum Beispiel die Abschwächung des Substratsignals verwendet werden. Die Schichtdicke  $d$  der aufgetragenen Schicht ergibt sich dann bei bekannter beziehungsweise abgeschätzter mittlerer freier Weglänge  $\lambda$  der Photoelektronen aus Gleichung 2.

$$d = -\lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \frac{I_E}{I_0}$$

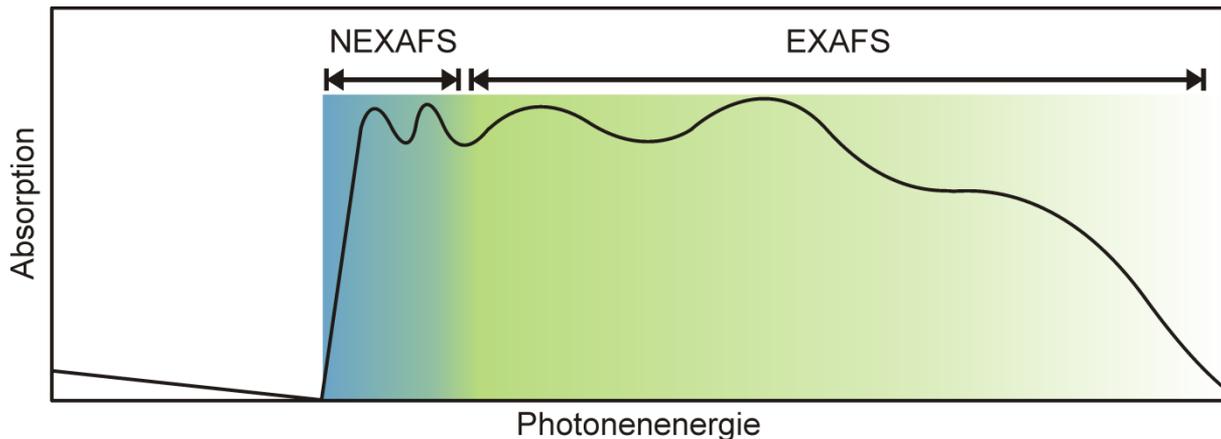
**Gleichung 2:** Schichtdickenberechnung mit  $\theta =$  Emissionswinkel,  $I_0 =$  Signalintensität des Reinsubstrats und  $I_E =$  Signalintensität des Substrates mit einer Adsorbatschicht der Dicke  $d$ .

### 3.3.2 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS)

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS) leitet sich aus der in den 1920er Jahren entdeckten Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) ab. Die bei NEXAFS untersuchte Feinstruktur neben der Absorptionskante wurde erstmals von Kossel<sup>203</sup> beschrieben und von Kronig<sup>204</sup> theoretisch erklärt. Die Entwicklung der NEXAFS zu einer aussagekräftigen, analytischen Methode gelang erst ab den 1970er Jahren und gewann seitdem im Bereich der Oberflächenanalytik immer mehr an Bedeutung, wobei sie stets weiterentwickelt wurde.<sup>205</sup>

Bei der NEXAFS wird wie auch bei der XPS der photoelektrische Effekt genutzt, wobei, wie der Name der Methode schon verrät, nicht direkt die Bindungsenergie der emittierten Photoelektronen bestimmt wird, sondern die Energie der absorbierten Strahlung. Das heißt, es werden nicht die Photoelektronen selbst detektiert, sondern die durch die Anregung der Rumpfelektronen bei einer bestimmten Anregungsenergie entstehenden Sekundäreffekte (Fluoreszenz, Augerelektronen etc.). Dementsprechend wird die eingestrahlte Energie im NEXAFS-Experiment innerhalb eines festgelegten Bereichs variiert, während sie bei der XPS konstant gehalten wird. Dazu bedarf es einer Strahlungsquelle, die monochromatische und linear polarisierte Röntgenstrahlung über einen definierten spektralen Bereich zur Verfügung stellt. Eine solche Synchrotronstrahlung liefern Elektronenspeicherringe wie der Speicherring an der Großforschungseinrichtung BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung II). Man unterscheidet die Röntgenabsorptionsspektroskopie je nach spektralem Bereich in NEXAFS und EXAFS. Während sich NEXAFS auf den Bereich nahe der Röntgenabsorptionskante, also den Energiebereich des Ionisationspo-

tentials eines Elementes bezieht, wird mit EXAFS der Bereich oberhalb der Absorptionskante erfasst (Abbildung 41).



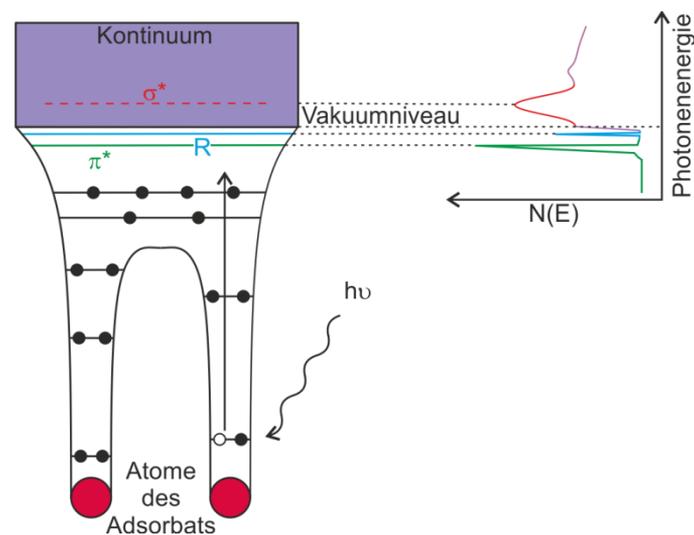
**Abbildung 41:** Darstellung der Röntgenabsorption und Aufteilung in Nahkanten- (NEXAFS) und Fernkantenbereich (EXAFS).

Die Absorptionskante entsteht durch die Absorption eines Röntgenquants durch ein inneres Rumpfelektron. Dabei wird im NEXAFS-Experiment die Photonenenergie schrittweise erhöht (zum Beispiel um 0,1 eV), bis die nötige Energie zur Anregung eines Rumpfelektrons ins Vakuum oder in unbesetzte Valenz- oder Rydberg-Zustände erreicht wird. Dies geschieht schlagartig, weshalb im Spektrum eine scharfe Absorptionskante beobachtet wird. Die Anregung der Elektronen in unterschiedliche Zustände (beispielsweise  $\pi^*$  und  $\sigma^*$ ) spiegelt sich durch einzelne voneinander getrennte Kanten wider. Dabei entspricht der im Spektrum gefundene Energiebetrag exakt der Energie, die für den Elektronenübergang nötig ist. Bei weiterer Erhöhung der Photonenenergie wird ein Absorptionskontinuum durch eine ständige Anregung der Elektronen über einen Bereich von mehreren eV im Spektrum beobachtet, bis die Absorptionskante langsam abfällt.<sup>205</sup>

Am Beispiel des Kohlenstoffs lassen sich die möglichen Elektronenübergänge gut veranschaulichen (Abbildung 42). Dabei können im Bereich der C K-Absorptionskante Elektronen aus dem C 1s-Niveau in verschiedene unbesetzte und anti-bindende Molekülorbitale angeregt werden. Bei einer Photonenenergie von etwa 285 eV findet eine Anregung in  $\pi^*$ -Orbitale statt. Eine etwas höhere Photonenenergie führt zur Anregung in Rydberg-Orbitale, die auch als C-H\*-Orbitale bezeichnet werden. Anregungen in  $\sigma^*$ -Orbitale finden bei höheren Energien oberhalb der Absorptionskante statt, da sie sich oberhalb des Ionisationspotentials befinden.

Wie schon oben erwähnt, wird die Absorption der eingestrahelten Photonen nicht direkt gemessen, sondern durch die Detektion von Sekundärprozessen, die aus der Quantenabsorp-

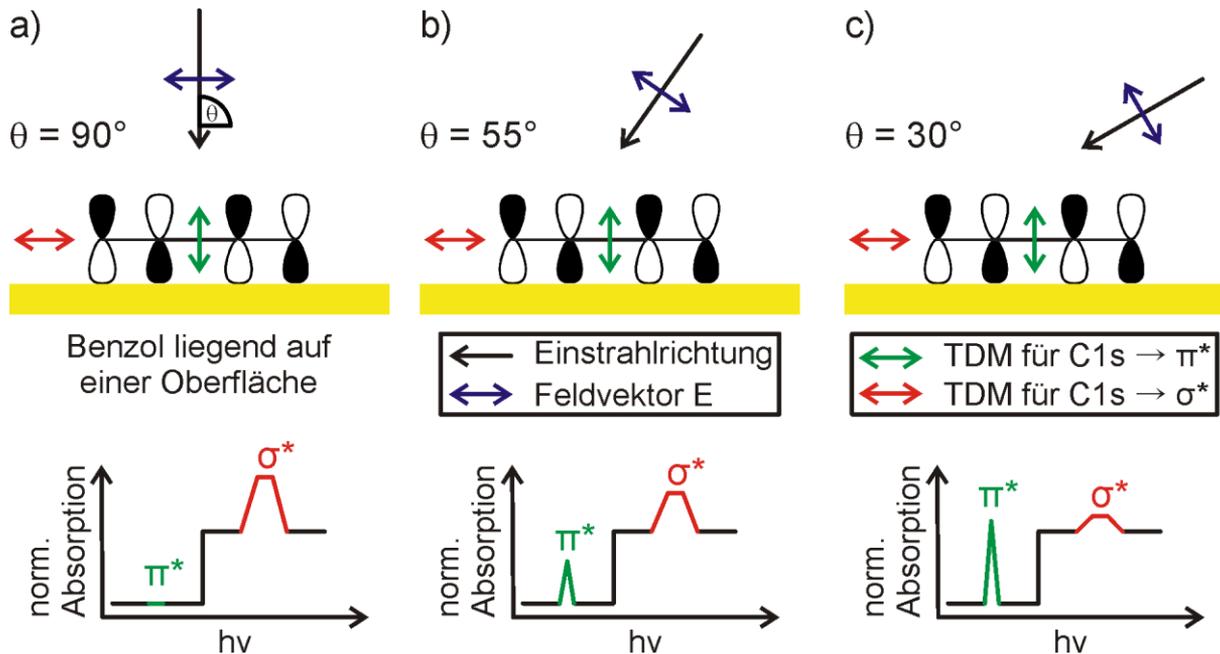
tion resultieren. Die Anregung der Elektronen durch die Röntgenabsorption führt zu Sekundärprozessen, wie Fluoreszenz, inelastischer Streuung der Elektronen oder der Emission von Augerelektronen. Das Detektieren all dieser Effekte wird als Gesamtelektronenausbeute (TEY) bezeichnet. Es ist aber auch möglich nur den höher energetischen Anteil der emittierten Elektronen und Photonen zu messen (PEY). Dies hat den Vorteil, dass ein höheres Signal/Rausch-Verhältnis erzielt wird.<sup>205</sup>



**Abbildung 42:** Mögliche Elektronenübergänge in einem NEXAFS-Experiment zur Untersuchung der C K-Kante und das daraus resultierende Spektrum.<sup>206</sup>

Ein besonderer Vorteil der NEXAFS liegt in der Möglichkeit durch winkelabhängige Messungen Aussagen über die Orientierung der adsorbierten Moleküle auf einer Oberfläche treffen zu können. Falls die Moleküle eine Vorzugsorientierung auf der Oberfläche aufweisen, tritt ein sogenannter Lineardichroismus-Effekt auf, der die anisotrope Absorption des einstrahlten Lichtes darstellt. Dies ist möglich, da das linear polarisierte Licht nur eine Polarisationssebene besitzt, wobei der elektrische Feldvektor senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichts steht. Der elektrische Feldvektor  $E$  wechselwirkt mit dem Übergangsdipolmoment der Molekülorbitale, falls beide überlappen. Die gemessene Absorptionsintensität wird umso größer, je größer der Überlapp beider Größen ist. Die Überlappung wird maximal, wenn beide parallel zueinander stehen und null, wenn sie senkrecht zueinander stehen. Durch die Veränderung des Einstrahlwinkels verändert sich auch der Überlappungsquerschnitt des Feldvektors und des Übergangsdipolmoments, falls die adsorbierten Moleküle eine Vorzugsorientierung auf der Oberfläche aufweisen. Daraus resultieren unterschiedliche Absorptionsintensitäten bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln, woraus sich beispielsweise die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche ermitteln lässt.<sup>205</sup> Dies soll in Abbildung 43 an der Orientie-

zung eines Benzolmoleküls zur Oberfläche veranschaulicht werden. Es wird der Fall betrachtet, dass ein Benzolmolekül flach auf einer Oberfläche liegt.

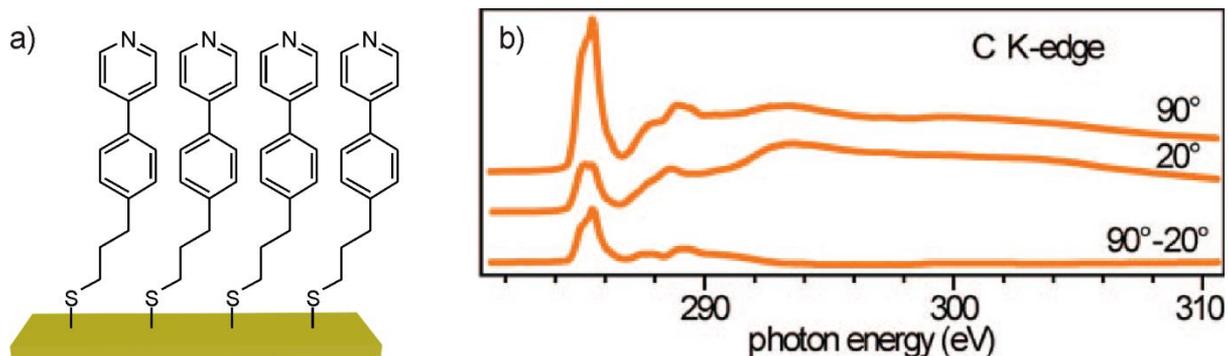


**Abbildung 43:** Veranschaulichung des Lineardichroismus-Effekts anhand der Orientierung eines Benzolmoleküls zu einer Oberfläche.

Das bedeutet, dass das Übergangsdipolmoment (TDM) des  $\sigma^*$ -Molekülorbitals parallel und das des  $\pi^*$ -Molekülorbitals senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist. Wird nun die Röntgenstrahlung in einem  $90^\circ$  Winkel ( $\theta$ ) zur Oberfläche eingestrahlt, steht der Feldvektor E des linear polarisierten Lichtes parallel zur Oberfläche und hat damit einen maximalen Überlapp mit dem TDM des  $\sigma^*$ -Molekülorbitals und keinen mit dem des  $\pi^*$ -Molekülorbitals (Abbildung 43a). Daher wird im NEXAFS-Spektrum auch keine Intensität für den Elektronenübergang ins  $\pi^*$ -Molekülorbital detektiert aber eine besonders große für den Elektronenübergang ins  $\sigma^*$ -Molekülorbital. Bei einem Einstrahlwinkel von  $55^\circ$  zur Oberfläche nimmt der Überlapp und damit auch die Intensität im Spektrum für die Absorption des Lichtes für das  $\pi^*$ -Molekülorbital zu und für das  $\sigma^*$ -Molekülorbital ab (Abbildung 43b). Dieser Trend verstärkt sich weiter, wenn der Einstrahlwinkel zur Oberfläche weiter verkleinert wird (zum Beispiel auf  $30^\circ$ , Abbildung 43c).

Zharnikov *et al.* haben ihre in Kapitel 3.3.1 angesprochenen pyridin-terminierten SAMs neben einer XPS auch einer winkelabhängigen NEXAFS-Analyse der C K-Kante unterzogen. Dazu wurden von der in Abbildung 44a gezeigten SAM NEXAFS-Experimente mit einem Einstrahlwinkel der Synchrotronstrahlung von  $90^\circ$  und  $20^\circ$  durchgeführt und ein Differenzspektrum ( $90^\circ$ - $20^\circ$ ) beider Messungen gebildet (Abbildung 44b).<sup>101</sup> Es ist deutlich zu erken-

nen, dass die Absorptionsintensität der  $\pi^*$ -Region bei  $90^\circ$  Einstrahlwinkel deutlich höher ist als bei  $20^\circ$ , was sich in einem deutlichen Ausschlag im Differenzspektrum widerspiegelt. Bezogen auf die SAM bedeutet das, dass die Aromaten vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche angeordnet sind.



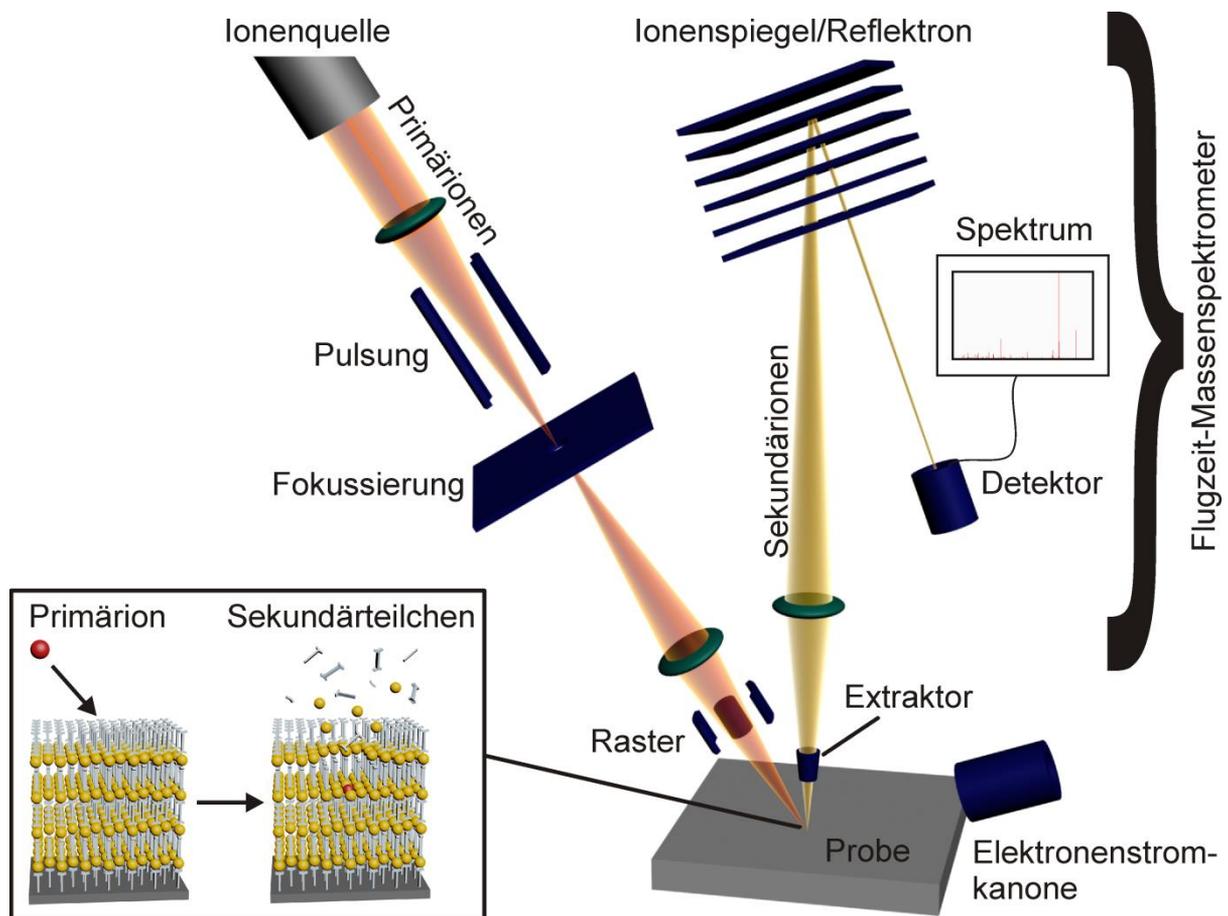
**Abbildung 44:** Winkelabhängige NEXAFS-Untersuchung einer pyridin-terminierten SAM auf Gold. Die Spektren wurden mit Genehmigung aus Silien, C.; Buck, M.; Goretzki, G.; Lahaye, D. e.; Champness, N. R.; Weidner, T.; Zharnikov, M.; Langmuir **2009**, 25, 959-967 übernommen und angepasst. Copyright 2008 American Chemical Society.

### 3.3.3 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Mit Hilfe der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) kann die Zusammensetzung dünner Filme auf Oberflächen untersucht werden, wobei sogenannte Sekundärionen einer Probenoberfläche analysiert werden, die durch den Beschuss der Probe mit Primärionen emittieren. Die ersten der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ähnlichen Untersuchungen unternahm Thomson 1910 als er die Emission von Ionen und Atomen aus einer Oberfläche beobachtete, während er sie mit Ionen beschoss.<sup>207</sup> Diese Methode wurde dann vor allem durch das Aufkommen von Vakuumtechniken ab den 1940er Jahren sukzessive weiterentwickelt.<sup>208-213</sup> Die moderne, sogenannte statische ToF-SIMS, wie wir sie heute benutzen, wurde erstmals in den 1970er Jahren von Benninghoven durchgeführt.<sup>214</sup> Dabei wird eine sehr geringe Primärionendichte verwendet, die dafür sorgt, dass jedes Oberflächenmolekül im Mittel nur einmal getroffen wird.<sup>215</sup> Dies führt zu einer relativ milden Ionisierung des Oberflächenmaterials, was es erlaubt, intakte oberflächengebundene Moleküle zu ionisieren und zu detektieren. Heutzutage werden vor allem Flugzeit-Massenspektrometer als Analysatoren und  $C_{60}^+$  oder Bismuthionencluster als Primärionen verwendet.<sup>216</sup>

Die SIMS eignet sich sehr gut, um dünne Filme organischer Moleküle zu untersuchen. Die massenspektrometrische Analyse der adsorbierten Moleküle erfolgt dabei genauso wie bei

der herkömmlichen Massenspektrometrie durch die Auswertung von Molekülionen und charakteristischen Molekülfragmenten. Bei der SIMS werden die ionisierten Moleküle oder Fragmente durch den Beschuss einer Probe mit kleinen Primärionen erzeugt. Dabei besitzen die beschleunigten Primärionen typischerweise Energien im Bereich von 10-40 keV. Diese Energie wird beim Aufprall auf eine Probenoberfläche auf die adsorbierten Moleküle oder Atome übertragen und pflanzt sich innerhalb der Schichten fort. Bei hinreichend großer Energie können einzelne Moleküle oder ihre Fragmente aus der Oberfläche herausgelöst werden (Abbildung 45, Kasten). Wurden sie dabei ionisiert oder handelt es sich ohnehin um Ionen, können sie massenspektrometrisch untersucht werden. Dies gilt sowohl für An- als auch für Kationen. Der Großteil der abgelösten Sekundärteilchen (~90%) ist allerdings neutral geladen und steht daher keiner massenspektrometrischen Analyse zur Verfügung.<sup>87,217</sup> Die Eindringtiefe der Primärionen bei der statischen SIMS beträgt nur wenige Moleküllagen und eignet sich deshalb hervorragend zur Analyse organischer Schichten, da oberflächengebundene Moleküle unfragmentiert ionisiert werden können.



**Abbildung 45:** Schematischer Aufbau eines ToF-SIMS-Experiments. Im Kasten ist die Ionisation der Oberfläche durch ein Primärion dargestellt.<sup>202</sup>

Die statische SIMS kann daher als weitestgehend zerstörungsfreie Oberflächenanalytik angesehen werden. Sie ist also sehr oberflächensensitiv. Die Stärke des Fragmentierungsgrades der Moleküle hängt dabei auch von der Art der verwendeten Primärionen ab. Eine besonders milde Ionisierung gelingt beispielsweise mit Bismuthionenclustern.<sup>216</sup> Im Gegensatz dazu werden bei der sogenannten dynamischen SIMS mittels eines starken, andauernden Primärionenbeschusses ganze Schichten nach und nach abgetragen. Dies eignet sich wiederum zur Aufnahme von Höhenprofilen, wobei die Oberfläche nahezu vollständig zerstört wird.<sup>87,215</sup>

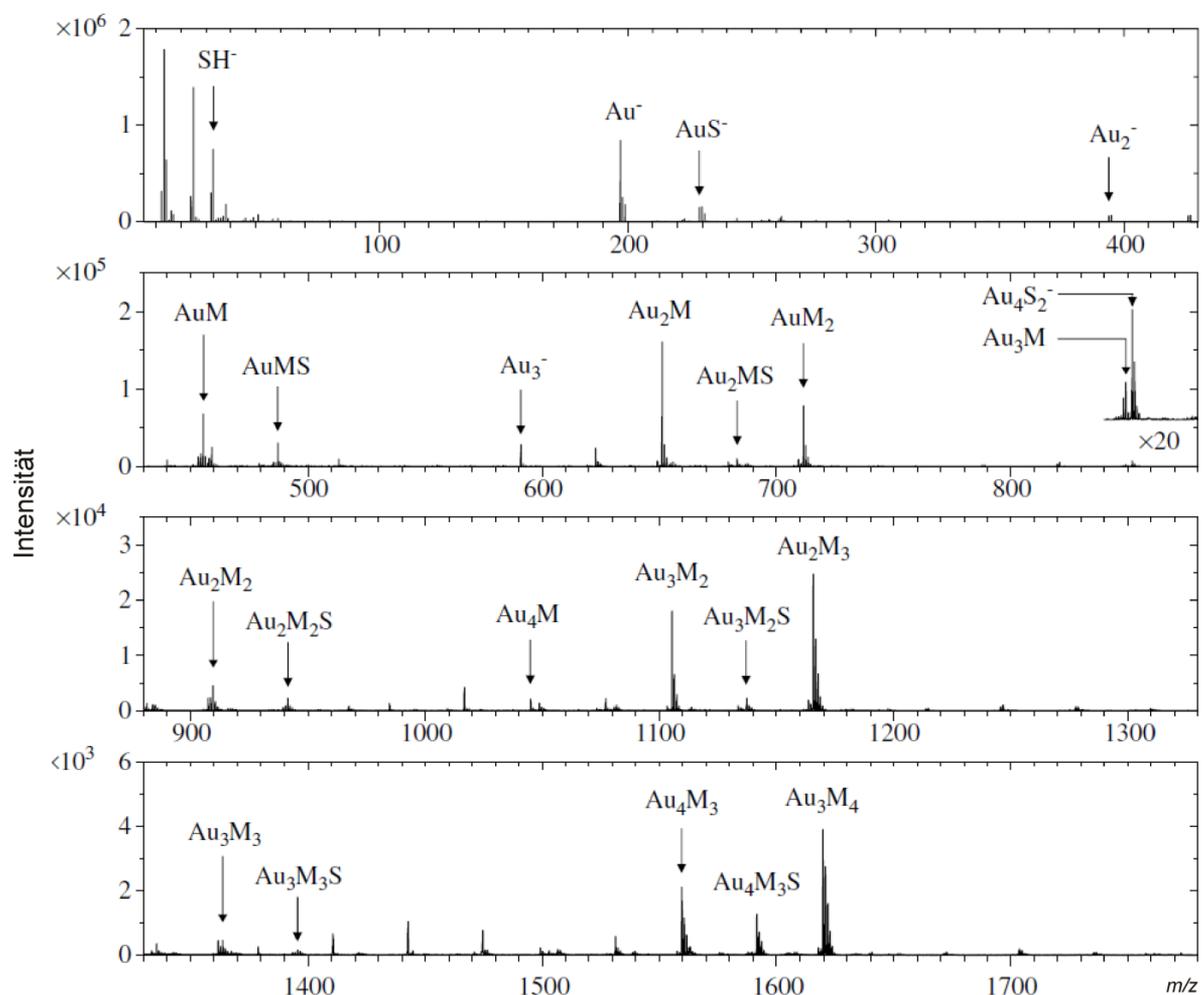
Um Stöße der Primär- und Sekundärionen mit Gasmolekülen zu verhindern, wird ein SIMS Experiment im Ultrahochvakuum durchgeführt. Der Aufbau eines ToF-SIMS-Experiments besteht aus mehreren Komponenten (Abbildung 45). Die Primärionen werden in einer Primärionenquelle generiert, beschleunigt und anschließend auf eine entsprechende Probe fokussiert. Dabei spielt der sogenannte Pulsgeber eine wichtige Rolle, der den Primärionenstrom in sehr engen Abständen pulst ( $< 1\text{ ns}$ ). Auf diese Weise schlagen immer nur eine begrenzte Anzahl an Primärionen pro Ionisationsevent auf der Oberfläche auf. Man spricht daher auch von der sogenannten nichtkontinuierlichen Ionisation. Nach der Ionisation der Probe werden die frei gewordenen Sekundärionen in dem sogenannten Extraktor beschleunigt und für die Analyse im Flugzeitspektrometer fokussiert. Bei der massenspektrometrischen Flugzeitanalyse werden die Ionen aufgrund ihrer unterschiedlich langen Flugdauer im Spektrometer voneinander getrennt. Dabei gilt, dass schwerere Ionen bei gleicher kinetischer Energie auch langsamer fliegen und damit länger für das Zurücklegen der gleichen Strecke benötigen als leichtere Ionen. Diese Art der Massenselektion setzt voraus, dass alle Ionen unabhängig von ihrer Masse zunächst durch ein Potential  $V$  auf die gleiche kinetische Energie gebracht werden. Die Ionen mit der Ladungszahl  $z$  fliegen dann über eine festgelegte Distanz  $l$  bis sie den Detektor erreichen. Die Ionen mit der kleineren Masse  $m$  erreichen diesen entsprechend früher als die schwereren. Die benötigte Flugzeit wird gemessen und gemäß Gleichung 3 einem  $m/z$  Verhältnis zugeordnet.

$$t = l \sqrt{\frac{m}{2zV}}$$

**Gleichung 3:** Mathematischer Zusammenhang zwischen der Flugzeit  $t$  und dem  $m/z$  Verhältnis eines Ions.

Letztlich erreichen die Ionen einen Detektor, in dem sie detektiert werden. Dies ist in modernen Geräten oft ein Multichannelplate-Detektor, welcher neben der reinen Massenmessung auch ein 2D-Imaging der Probenoberfläche zulässt.<sup>87,215</sup>

Besonders Alkylthiole auf Goldoberflächen wurden bereits sehr ausführlich mittels ToF-SIMS analysiert.<sup>218-227</sup> Sohn *et al.* analysierten eine Hexadecanthal-SAM auf Gold mittels ToF-SIMS (Abbildung 46).<sup>221</sup> Im Massenspektrum sind viele charakteristische Signale zu erkennen. Dazu gehören die für Thiol-SAMs auf Gold typischen Gold- und Gold-Schwefel-Cluster. Im niedrigen Massenbereich konnten in eher geringer Intensität charakteristische Fragmente des Alkylthiols gefunden werden. Im höheren Massenbereich dominieren vor allem Gold-Alkylthiol-Cluster ( $Au_xM_y^-$ ). In etwas geringerer Intensität werden auch Gold-Schwefel-Alkylthiol-Cluster gefunden. Auf diese Weise gelang der Nachweis von Hexadecanthal auf der Goldoberfläche.



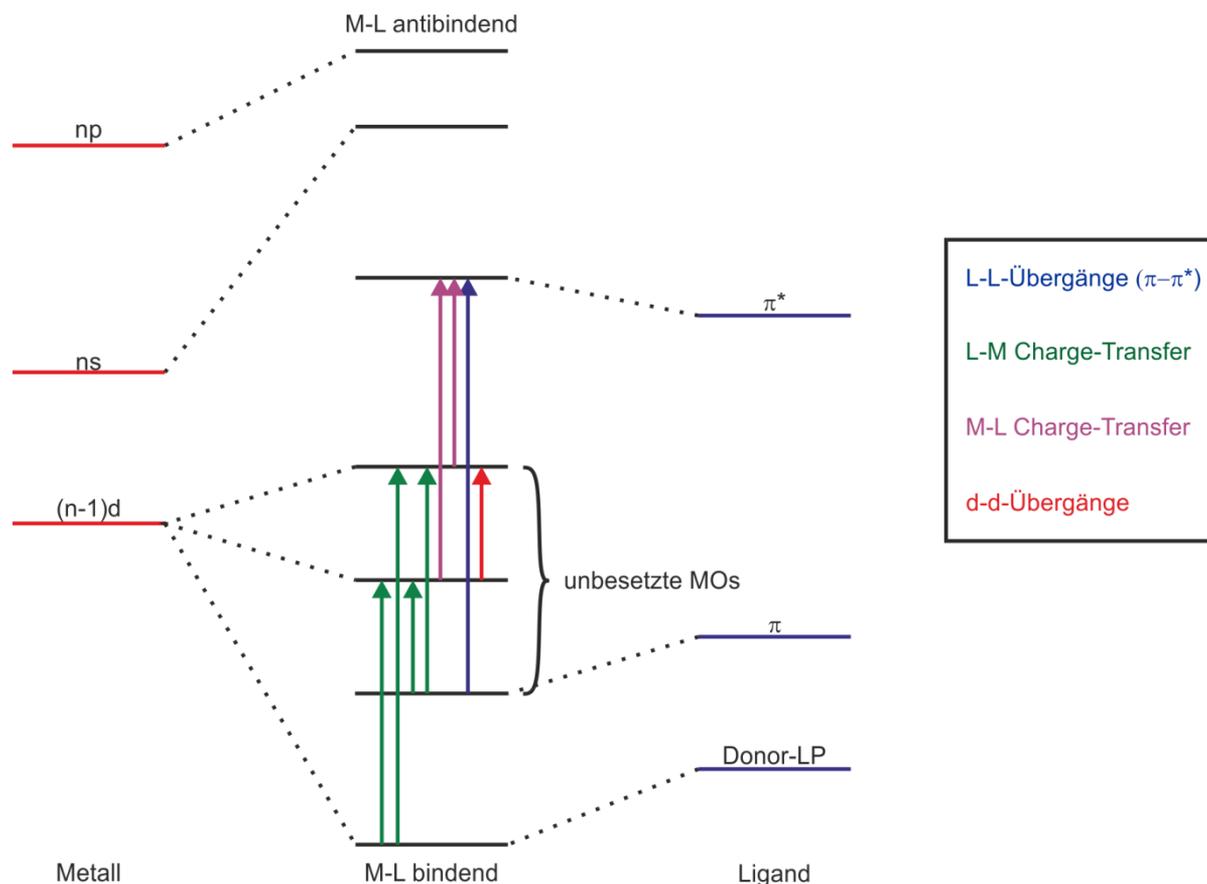
**Abbildung 46:** ToF-SIMS-Spektrum einer Hexadecanthal-SAM auf Gold. Das Spektrum wurde mit Genehmigung aus Sohn, S.; Schroeder, M.; Lipinsky, D.; Arlinghaus, H. F. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1222-1226 übernommen und angepasst. Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Ltd.

### 3.3.4 Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie

Bei der Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie handelt es sich um eine Methode der Absorptionsspektroskopie, bei der die Lichtabsorption einer Probe im ultravioletten und sichtbaren spektralen Bereich gemessen wird. Dies betrifft typischerweise einen Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm. Die UV/Vis-Spektroskopie gehört zu den Elektronenspektroskopien, da Elektronen durch die von außen einwirkende monochromatische, elektromagnetische Strahlung von ihrem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben werden. Im Gegensatz zur in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen XPS werden keine kernnahen Elektronen von inneren Niveaus angeregt, sondern Valenzelektronen, also die am weitesten außen liegenden Elektronen im Atomverbund. Dies ist der viel geringeren Anregungsenergie als bei der XPS geschuldet. Da die Valenzelektronen für die chemischen Bindungen in einem Molekül verantwortlich sind, lässt sich mit der UV/Vis-Spektroskopie der Bindungszustand von Atomen oder Molekülen sehr gut untersuchen. Bei organischen Molekülen lassen sich nur ungesättigte Systeme untersuchen. Dies liegt daran, dass die HOMO-LUMO-Aufspaltung der  $\sigma$ -Orbitale viel größer ist als die der  $\pi$ -Orbitale. Daher ist ein Elektronenübergang von  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  im Gegensatz zum  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei der relativ geringen Energie des eingestrahlten Lichtes nicht möglich. Insbesondere bei konjugierten Systemen können  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auch in den sichtbaren Bereich fallen. Je größer beispielsweise die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen in einem Molekül ist, desto weniger Energie wird für die Anregung der Elektronen benötigt und die Lichtabsorption verschiebt sich in Richtung des längerwelligen Bereichs. Des Weiteren sind auch Elektronenübergänge von nicht bindenden, freien Elektronenpaaren detektierbar. Wiederum werden aufgrund der geringeren Aufspaltung meist  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge beobachtet, wobei hier auch  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge im UV-Bereich möglich sind.<sup>228-229</sup>

Bei Organometallkomplexen spielen neben den schon erwähnten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb der Liganden (L-L-Übergänge) zusätzlich noch drei weitere Übergänge eine wichtige Rolle (Abbildung 47). Dazu gehören die farbenintensiven d-d-Übergänge innerhalb der Metallzentren und die *charge-transfer*-Übergänge zwischen Metall und Ligand. Letztere in *charge-transfer*-Komplexen vorkommende Übergänge teilen sich nochmal in zwei unterschiedliche Typen auf. Zum einen M-L-*charge-transfer*-Elektronenübergänge vom Metall zum Liganden (*metal-to-ligand charge-transfer*, MLCT), bei denen Elektronen vom d-Orbital des Metalls (Elektronendonator) zum  $\pi^*$ -Orbital des Liganden (Elektronenakzeptor) angeregt werden. Diese kommen häufig bei koordinativen Bindungen vor, bei denen Metallionen mit niedrigen Oxidationszahlen involviert sind. Zum anderen gibt es auch den umgekehrten Fall, bei dem Elektronenübergänge im *charge-transfer*-Komplex vom Liganden

zum Metall stattfinden (*ligand-to-metal charge-transfer*, LMCT). Dies trifft meist auf Organometallkomplexe mit elektronenarmen Metallionen mit hohen Oxidationszahlen zu. Eine Elektronenanregung ist nur dann möglich, wenn der Energiebetrag der eingestrahlten Strahlung genau dem Übergang des Elektrons von einem bindenden in ein anti-bindendes Orbital entspricht. Kommt es zu einer Elektronenanregung wird ein Teil der Energie in dem entsprechenden Wellenlängenbereich absorbiert, was sich in einer Intensitätsänderung des Lichtstrahls bei der entsprechenden Wellenlänge auswirkt.



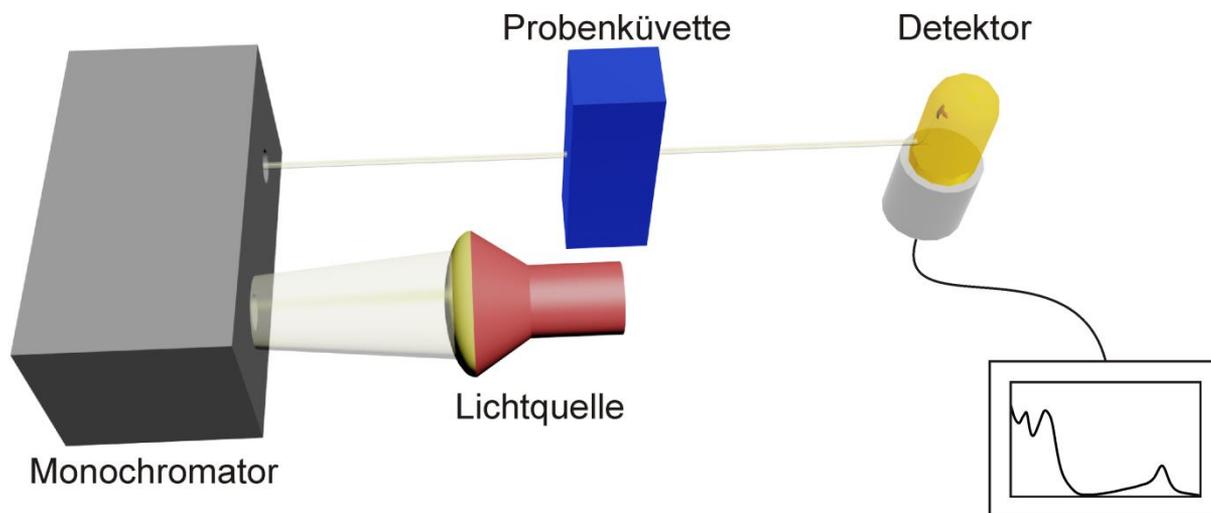
**Abbildung 47:** Mögliche Elektronenübergänge in einem Organometallkomplex.<sup>202</sup>

Über diese Intensitätsänderung ( $I = I_0 - I_{abs}$ ) kann bei bekannter Schichtdicke  $d$  und Konzentration  $c$  der Probe die Extinktion  $E_\lambda$  des Mediums für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnet werden (Gleichung 4).<sup>228</sup>

$$E_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I_{abs}}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

**Gleichung 4:** Lambert-Beer-Gesetz zur Bestimmung der Extinktion.

Ein UV/Vis-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten. Dies sind die Lichtquelle, der Monochromator, die Probenküvette und ein Detektor (Abbildung 48). Die Lichtquelle deckt wie schon oben erwähnt einen Wellenlängenbereich von 200 bis mindestens 800 nm ab. Der Monochromator dient der Lichtwellenselektion, woraufhin Licht einer bestimmten Wellenlänge durch eine Küvette mit einer Probenlösung gestrahlt wird. Anschließend wird die Intensität des aus der Küvette austretenden Lichts im Detektor ermittelt.

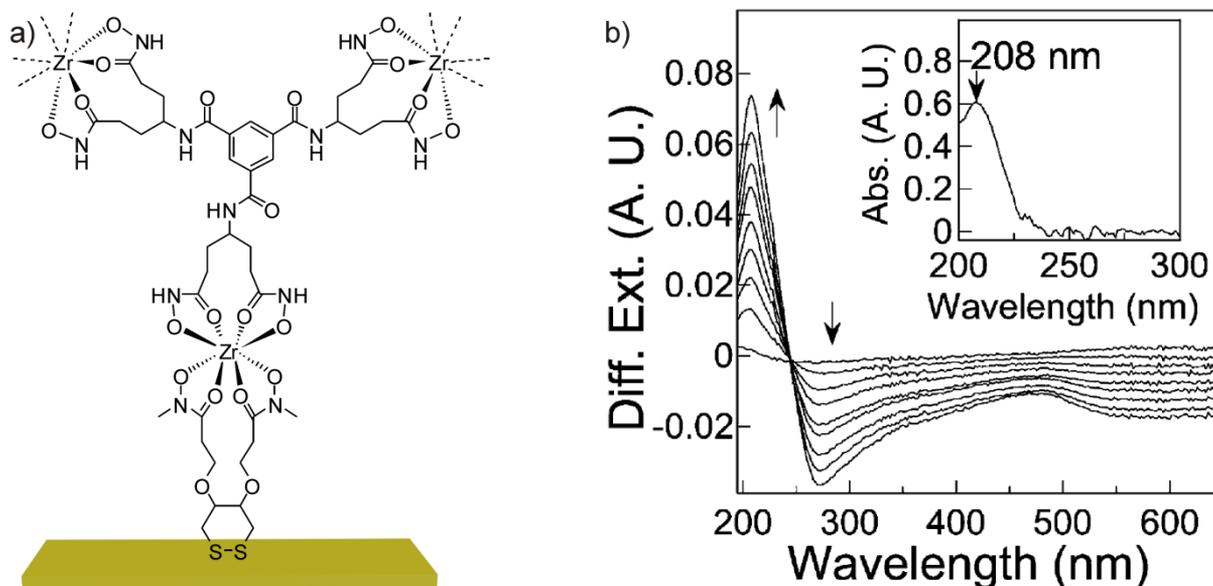


**Abbildung 48:** Schematischer Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers.<sup>202</sup>

Bei der Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie werden üblicherweise gelöste Proben gemessen. Es ist allerdings auch möglich dünne Schichten organischer beziehungsweise metallo-supramolekulare Komplexe auf Oberflächen zu analysieren. Voraussetzung hierfür ist die Transparenz oder auch Semitransparenz des Substrats. Daher eignen sich besonders Glassubstrate,<sup>175-178</sup> die beispielsweise Si-OH terminiert sind und im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung fanden. Um Molekülschichten auf Goldoberflächen untersuchen zu können, müssen semitransparente Goldoberflächen verwendet werden, da Goldsubstrate üblicherweise nicht durchsichtig sind. Dazu können mit sehr dünnen Goldschichten (bis ca. 20 nm) beschichtete Glasoberflächen verwendet werden, die lichtdurchlässig sind und daher für die Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie adsorbierter Moleküle geeignet sind.<sup>170,173-174</sup>

Wie schon in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, verwendeten Wanunu und Rubinstein *et al.* Hydroxamatliganden und das achtfachkoordinierende Metallzentrum Zr(IV) zum Aufbau metallo-supramolekularer Multischichten auf Gold.<sup>174</sup> Sie verwendeten einen Hexahydroxamatliganden und  $Zr(acac)_4$  als Metallkomplex zum Aufbau verzweigter Multischichten auf semitransparenten 15 nm dicken Goldfilmen auf Quarzglas (Abbildung 49a). Um ein kontinuierliches Schichtwachstum der Multischichten nachzuweisen, wurde nach jedem Beschichtungsschritt mit dem Liganden ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abbildung 49b). Dazu wurde zu-

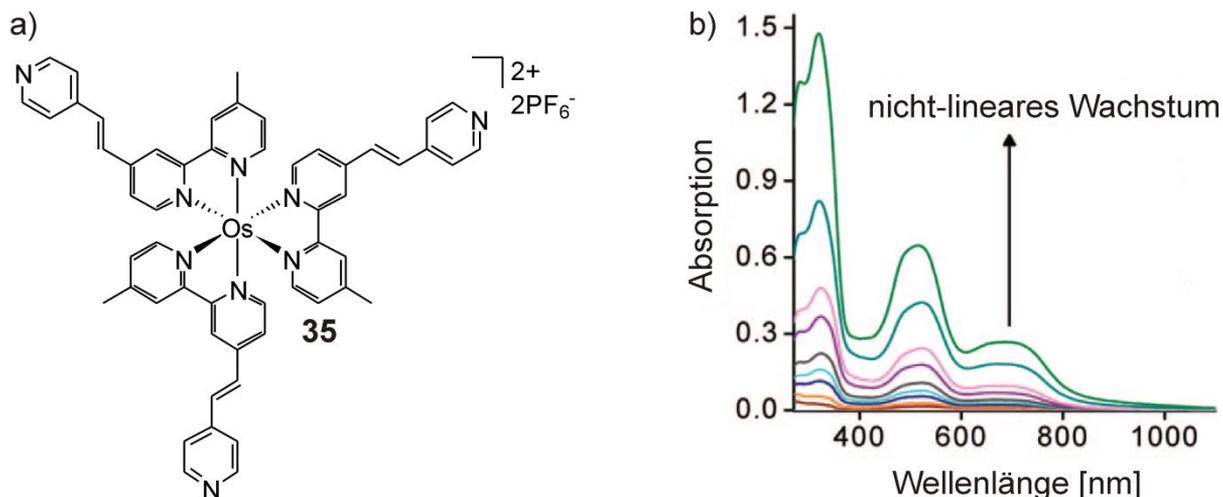
nächst die Absorptionsbande des Hexahydroxamatliganden für den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in Lösung ermittelt, die bei 208 nm identifiziert werden konnte (Abbildung 49b, Kasten) und sich auch auf der Oberfläche nach der Abscheidung des Liganden wiederfindet. Während der Multischichtbildung nach dem Schicht-auf-Schicht-Verfahren kann ein schrittweiser Anstieg der Adsorptionsbande bei 208 nm beobachtet werden, der das kontinuierliche Wachstum der metallo-supramolekularen Multischicht widerspiegelt. Des Weiteren kann die Bildung der Multischicht auf der metallischen Oberfläche durch die Verringerung der Gesamtextinktion in höheren Wellenlängenbereichen der Spektren beobachtet werden, die durch die Veränderung der Oberflächenreflektion zustande kommt.<sup>230</sup> Der Anstieg der sogenannten Plasmonresonanz der Goldoberfläche bei etwa 480 nm weist ebenfalls auf ein erfolgreiches Wachstum der Multischicht hin.<sup>170</sup>



**Abbildung 49:** Transmissions-UV/Vis-Spektren einer metallo-supramolekularen Multischicht aus insgesamt acht organischen Schichten auf semitransparentem Gold. a) Schematische Darstellung der Multischicht und b) UV/Vis-Spektren nach jedem Abscheidungsschritt eines organischen Liganden. Im Kasten ist das UV/Vis-Lösungsspektrum des Liganden dargestellt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit Genehmigung aus Wanunu, M.; Vaskevich, A.; Cohen, S. R.; Cohen, H.; Arad-Yellin, R.; Shanzer, A.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17877–17887 übernommen und angepasst. Copyright 2005 American Chemical Society.

Motiei und van der Boom *et al.* konnten das Schichtwachstum ihrer metallo-supramolekularen Multischichten auf Glas ebenfalls mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgen.<sup>177</sup> Als Liganden verwendeten sie einen mit drei Pyridinen substituierten Bipyridin-Osmium(II)-Komplex **35** (Abbildung 50a). **35** wurde in Multischichten durch die Koordination der Pyridine an *trans*-PdCl<sub>2</sub>-Metallzentren abgeschieden. Die UV/Vis-Spektren zeigen einen kontinuierlichen, nicht-linearen Anstieg der für den Komplex **35** typischen Absorptionsban-

den, was das erfolgreiche Multischichtenwachstum zeigt (Abbildung 50b). Als Absorptionsbanden konnten die charakteristischen singulett und triplett MLCT-Banden des Osmiumkomplexes **35** bei 510 und 680 nm sowie die ligandenzentrierte Bande bei 320 nm und die darunter liegenden  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Bipyridinliganden identifiziert werden.



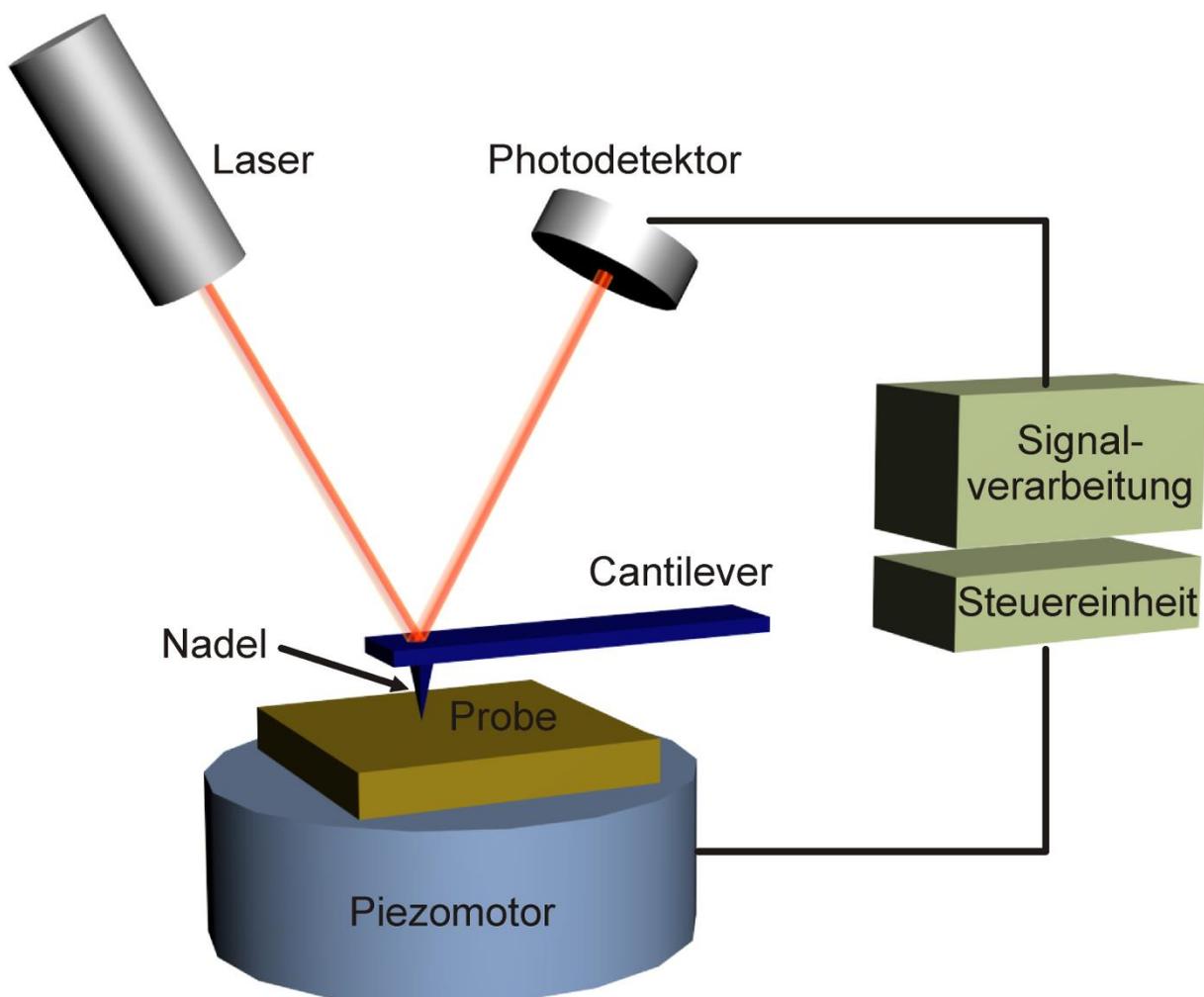
**Abbildung 50:** Transmissions-UV/Vis-Spektren einer metallo-supramolekularen Multischicht aus dem in a) gezeigten Osmiumkomplex **35**. In b) sind die UV/Vis-Spektren nach jedem Abscheidungsschritt des Komplexes gezeigt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit Genehmigung aus Motiei, L.; Altman, M.; Gupta, T.; Lupo, F.; Gulino, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8913-8915 übernommen und angepasst. Copyright 2008 American Chemical Society.

### 3.3.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) wurde erstmals 1986 von Binnig, Quate und Gerber beschrieben.<sup>231</sup> Sie gehört damit zu den jungen Oberflächenanalysemethoden der sich rasch entwickelnden modernen Mikroskopietechniken. Die AFM ist in der Lage, Bilder einer Oberfläche in nahezu atomarer Auflösung zu liefern.<sup>232-235</sup> Sie hat also eine ähnlich hohe Auflösung wie man es von Rastertunnelmikroskopen kennt. Dabei hat die AFM den großen Vorteil, dass mit ihr sowohl leitende als auch nicht leitende Oberflächen untersucht werden können. Dies ist besonders vorteilhaft in Hinsicht auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Multischichten. Die Messmethode beruht darauf, dass sich zwischen einer sehr feinen Nadel (Tip) und einer Oberfläche Kräfte ausbilden, wenn diese in räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Die Nadel kann dabei je nach Messmethode mit der Oberfläche in Kontakt treten oder berührungsfrei über eine Oberfläche geführt werden, so dass eine zerstörungsfreie Messung möglich ist. Im Idealfall hat die Spitze der Nadel die Größe eines Atoms, um eine maximale Auflösung zu garantieren. Zum Aufnehmen eines AFM-Bildes wird die Nadel in einem vorgegebenen Raster über die Oberfläche geführt. Die

Änderungen des Oberflächenprofils äußern sich in einer ständigen Änderung der Kräfte zwischen Oberfläche und Tip, wodurch die Nadel messbar ausgelenkt wird. Die herrschenden Kräfte liegen typischer Weise zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-11}$  Newton. Je nach Oberflächenbeschaffenheit können Auflösungen von bis zu 0,1-10 nm erreicht werden.<sup>87,93</sup>

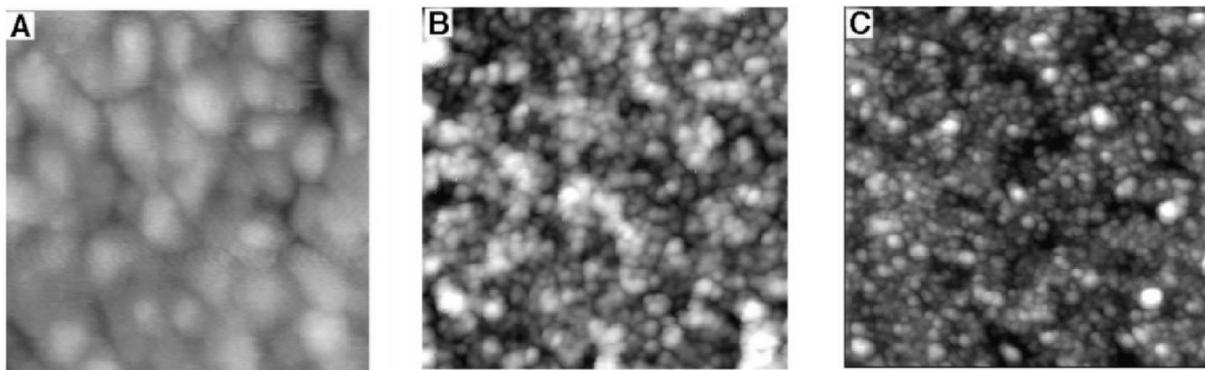
Für AFM-Messungen können verschiedene Messmodi verwendet werden. Bei dem klassischen Kontakt-Modus tritt die AFM-Spitze in direkten mechanischen Kontakt mit der Oberfläche. Im ursprünglichen *constant height mode* wird die Nadel während des Abrasterns in einer konstanten Höhe zur Oberfläche gehalten und die Auslenkung der Nadel durch die auftretenden Kräfte entsprechend der Oberflächenstruktur ermittelt. Beim sogenannten *constant force mode* wird die herrschende Kraft zwischen Tip und Oberfläche konstant gehalten, indem sich die Feder der Höhe im Oberflächenprofil anpasst, was ebenfalls gemessen werden kann.



**Abbildung 51:** Schematischer Aufbau eines AFM-Instruments.

Im Nicht-Kontakt-Modus erfolgt die Anregung der Nadel dynamisch, das heißt die Nadel wird in Schwingung entsprechend ihrer Resonanzfrequenz gebracht und so entlang einer Oberfläche gefahren. Durch Wechselwirkungen der schwingenden Nadel mit der Oberfläche verschiebt sich die Resonanzfrequenz, was ebenfalls ein Maß für das Oberflächenprofil darstellt. Dieser Modus erreicht die höchste Auflösung.<sup>236</sup> Es ist auch möglich den sogenannten intermittierenden Modus (*tapping mode*) zu verwenden. Hierbei handelt es sich wie beim Nicht-Kontakt-Modus um eine dynamische Anregungsmethode, wobei die Anregung mit der Resonanzfrequenz extern vorgenommen wird. Dadurch führt die Änderung der Resonanzfrequenz bei Wechselwirkungen der Oberfläche mit der Nadel zu einer Änderung der Schwingungsamplitude beziehungsweise der Phase.

Bei einem AFM-Experiment kann die Probe beispielsweise durch ein piezoelektrisches Element unter einer Nadel bewegt werden, deren Spitze die Probe scannt (Abbildung 51). Die dabei auftretenden Kräfte an der Spitze führen zu einer Auslenkung des sogenannten Cantilevers, an dem die Nadel angebracht ist. Um die Auslenkung hochaufgelöst messen zu können wird beispielsweise ein Laserstrahl verwendet, der auf die Nadel gerichtet ist und dessen Reflektion mit Hilfe eines Photodetektors registriert wird. Die Steuerung des Experiments läuft über einen Controller, der zum einen die Bewegung des Piezoelements steuert und zum anderen die erhaltenen Signale verarbeitet.

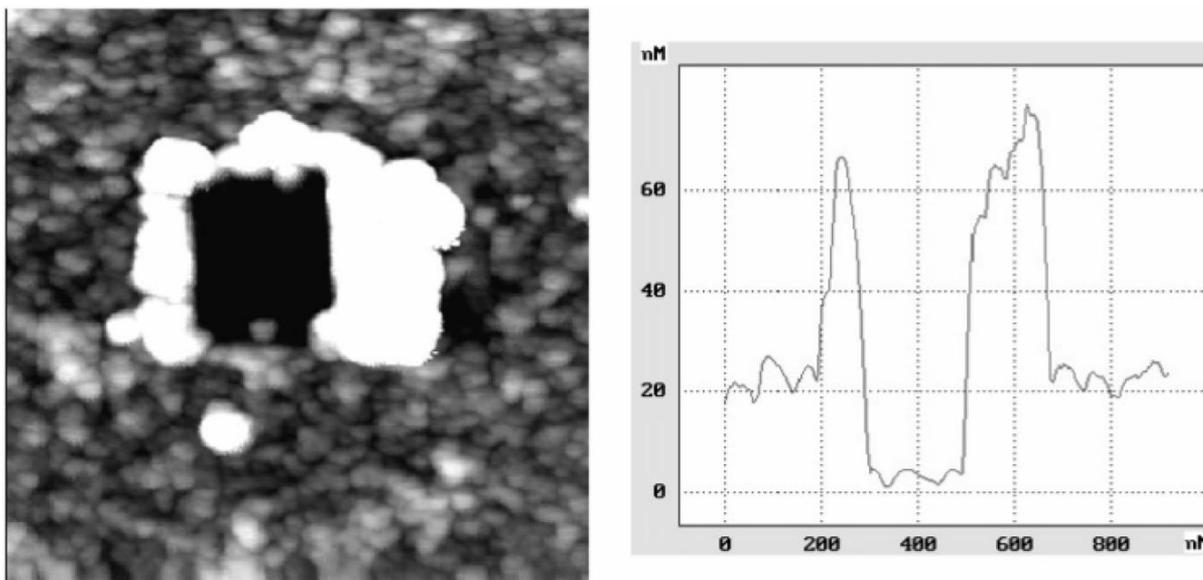


**Abbildung 52:** AFM-Bilder einer unbeschichteten Goldoberfläche (A) und einer Hydroxamatliganden-Multischicht auf Gold mit  $Zr(acac)_4$  (B) oder  $ZrCl_4$  (C) als Metallsalze. Die AFM-Bilder wurden mit Genehmigung aus Doron-Mor, I.; Cohen, H.; Cohen, S. R.; Popovitz-Biro, R.; Shanzer, A.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Langmuir* **2004**, 20, 10727-10733 übernommen. Copyright 2004 American Chemical Society.

Rubinstein *et al.* haben ihre auf Hydroxamatliganden und Zr(IV) beziehungsweise Ce(IV) basierenden Multischichten mittels AFM untersucht (Abschnitt 3.2.2 und 3.3.4).<sup>171</sup> Sie konnten feststellen, dass sich die Oberflächen ihrer Multischichten auf Gold deutlich von unbehandel-

ten Goldoberflächen unterscheiden (Abbildung 52). Es ist zu erkennen, dass die Multischichtstruktur deutlich kleinere Domänen aufweist als die reine Goldoberfläche.

Des Weiteren gelang es ihnen AFM-Experimente zur Bestimmung der Schichtdicke zu verwenden (Abbildung 53). Mit Hilfe der Nadel konnte ein kleiner Bereich der Multischicht im Kontaktmodus des AFM-Geräts weggekratzt werden. Dabei wurden alle Schichten bis zum Goldsubstrat entfernt, wodurch ein „Fenster“ entstand. Die Schichtdicke der Multischicht entsprach dann der Tiefe des „Fensters“. Durch diese Messungen konnte festgestellt werden, dass die Dicke einer Schicht innerhalb einer Multischicht mit  $Zr(acac)_4$  als Metallquelle beispielsweise 1,4 nm und mit  $ZrCl_4$  2,4 nm beträgt. Daraus ist zu ersehen, dass die Nanophase der verwendeten Zirkoniumspezies die Schichtdicke der Multischicht deutlich beeinflusst.

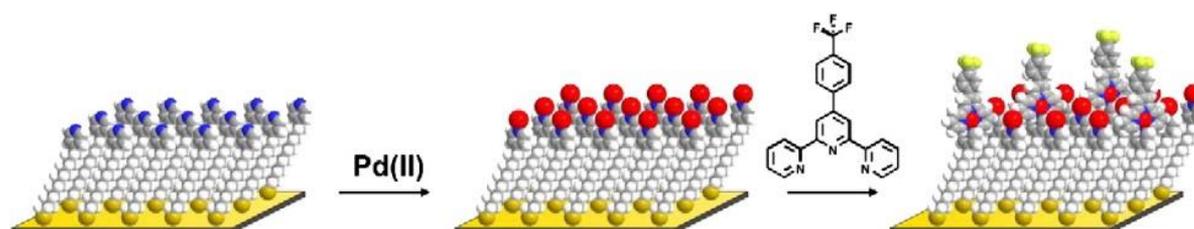


**Abbildung 53:** AFM-Bild des Kratzexperiments bei einer Hydroxamatliganden-Multischicht auf Gold mit  $ZrCl_4$  und Höhenprofil des abgekratzten „Fensters“. Die Grafik wurde mit Genehmigung aus Doron-Mor, I.; Cohen, H.; Cohen, S. R.; Popovitz-Biro, R.; Shanzer, A.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Langmuir* **2004**, 20, 10727-10733 übernommen. Copyright 2004 American Chemical Society.

## 4 Programmierbare, metallo-supramolekulare Multischichten auf Goldoberflächen

### 4.1 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  
*Surf. Sci.* **2012**, 606, 367-377



Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit ist 2012 in der Fachzeitschrift *Surface Science* erschienen. Eine Kopie der Originalarbeit befindet sich am Ende des Kapitels 4.1. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright © 2012 Elsevier.**

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2011.10.020>

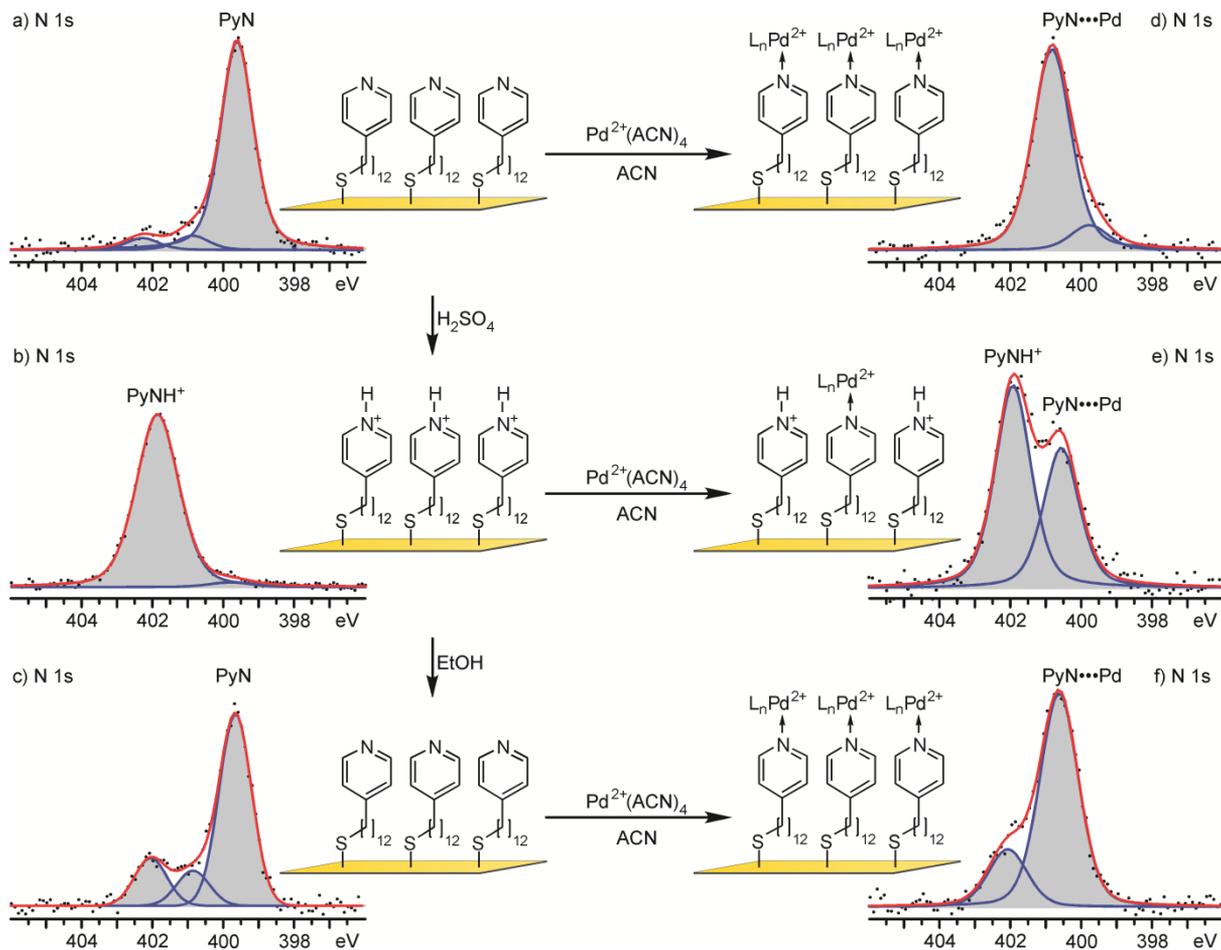
#### 4.1.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Oberflächenbeschichtungen wurden von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Protonierungsexperimente mit den hergestellten SAMs geschahen in Eigenleistung. Die Abscheidung des Terpyridinliganden wurde von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die ToF-SIMS-Messungen wurden von Erik Darlatt in Zusammenarbeit mit Hyegeun Min durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenar-

beit mit Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

#### 4.1.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

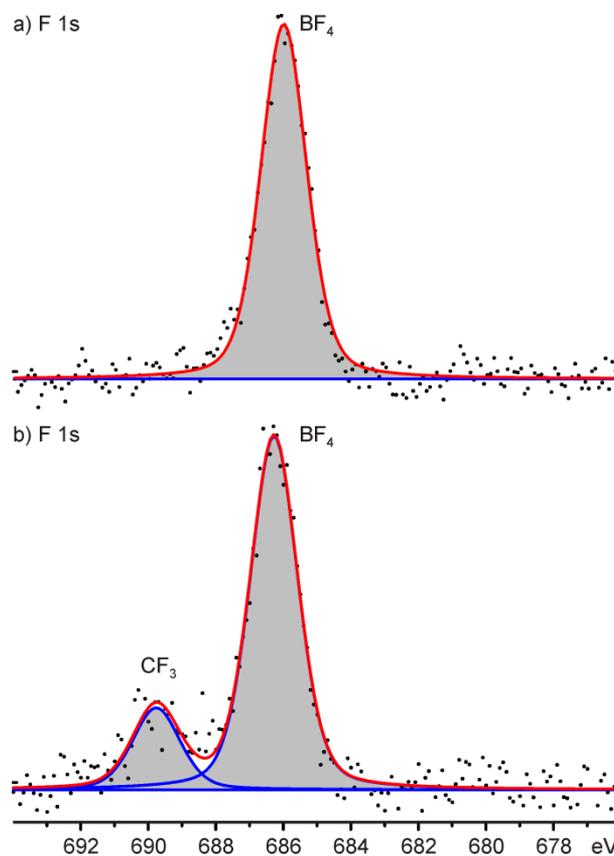
Als Fundament für den geplanten Aufbau von Multischichten wurde eine pyridin-terminierte SAM etabliert und bezüglich ihrer Protonierungs- und Koordinationseigenschaften von Palladium(II)-Ionen und deren anschließende Koordination mit Terpyridinliganden untersucht. Zunächst wurde ein oberflächenaktives Alkylthiol mit einer Pyridin-Gruppe funktionalisiert. Es wurde 12-(Pyridin-4-yl)-dodecan-1-thiol (**PDT**) synthetisiert und auf einer Goldoberfläche abgeschieden. Zur Analyse der neuen SAM wurde XPS, NEXAFS und ToF-SIMS herangezogen. Mittels XPS konnten die erwarteten atomaren Spezies Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden. In den hochaufgelösten Spektren der einzelnen Elemente konnten die gefundenen Hauptkomponenten einer Schwefel-Gold-Bindung im Schwefelspektrum, einem Pyridinstickstoff im Stickstoffspektrum und Alkyl- beziehungsweise Arylkohlenstoffen im Kohlenstoffspektrum eindeutig zugeordnet werden. Die NEXAFS-Experimente zeigten bezüglich der untersuchten Kohlenstoff- und Stickstoffatome die gleiche atomare Zusammensetzung der SAM wie sie auch mit XPS nachgewiesen wurde. Mit Hilfe von winkelabhängigen NEXAFS-Messungen der Kohlenstoffkante (C K-Kante) konnte eine Vorzugsorientierung der Alkylketten der **PDT**-SAM detektiert werden, die eine aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche nahelegt. Die aromatischen Pyridin-Substituenten zeigten hingegen keinerlei Vorzugsorientierung auf der Oberfläche. Mittels ToF-SIMS Untersuchungen konnte ebenfalls die Bildung der **PDT**-SAM nachgewiesen werden. Neben den für eine Alkylthiol-SAM auf Gold typischen  $\text{Au-S-(CH}_2)_n^+$  und  $\text{Au}_n\text{S}^+$  Fragmentationen konnten auch der Molpeak und charakteristische Molekülfragmente von **PDT** gefunden werden. Des Weiteren wurden Protonierungsexperimente mit der pyridin-terminierten SAM durchgeführt. Die Protonierung des Pyridinstickstoffs mit schwefelsaurer Lösung konnte sowohl im N 1s- (Abbildung 54 a-c) als auch im C 1s-XP-Spektrum nachgewiesen werden. In den N 1s-Spektren ist eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergie durch die Protonierung des Stickstoffs von 399,8 eV zu 401,9 eV zu erkennen. Eine fast vollständige Deprotonierung ist durch das Spülen der Oberfläche mit Ethanol möglich. Somit konnte gezeigt werden, dass die Protonierung der SAM reversibel ist. Die Koordination der Palladium(II)-Ionen konnte ebenfalls durch eine Verschiebung der Bindungsenergien im N 1s-XP-Spektrum (Abbildung 50 d-f) und der N K-Kante im NEXAFS-Spektrum nachgewiesen werden.



**Abbildung 54:** Untersuchung des Protonierungs- und Koordinationsverhaltens der **PDT-SAM** mittels XPS der N 1s-Region: a) unbehandelte **PDT-SAM**, b) protonierte **PDT-SAM**, c) deprotonierte **PDT-SAM**, d) mit Palladium(II)-Ionen koordinierte **PDT-SAM**, e) Palladium(II)-Koordination nach der Protonierung der **PDT-SAM** und f) Palladium(II)-Koordination nach einem Protonierungs/Deprotonierungszyklus der **PDT-SAM**.

Die hier gezeigten N 1s-Spektren zeigen eine signifikante Verschiebung der Bindungsenergie des Stickstoffsignals von 399,8 eV zu 400,8 eV durch die Metallkoordination des Pyridinstickstoffs. Die Protonierung der SAM verhindert eine nahezu vollständige Koordination mit Palladium(II)-Ionen, was durch eine Deprotonierung der SAM wieder möglich wird. Dies liegt daran, dass die Protonierung des Pyridinstickstoffs in Konkurrenz zur Palladiumkoordination steht. Dieses Konkurrenzverhalten ist somit ein indirekter Nachweis dafür, dass die Palladium(II)-Ionen an den Stickstoff auf der SAM koordinieren und nicht unspezifisch binden. Die erfolgreiche Abscheidung von Palladium konnte auch durch den Nachweis von Palladium und dem verwendeten Tetrafluorborat-Gegenion im Pd 3d- beziehungsweise F 1s- und B 1s-XP-Spektrum (Abbildung 55a) und im ToF-SIMS-Spektrum durch die Detektion von Palladium-**PDT**-Fragmenten bestätigt werden.

Um die Zugänglichkeit der Palladium-Pyridin-Komplexe auf der Oberfläche für eine weitere Koordination von sterisch anspruchsvolleren Liganden nachzuweisen, wurde ein fluormarkierter Terpyridinligand, 4'-(Trifluormethyl)phenyl-2,2':6',6''-terpyridin (**TpyCF<sub>3</sub>**), synthetisiert und auf der palladierten SAM abgeschieden. Die erfolgreiche Koordination von **TpyCF<sub>3</sub>** konnte durch den Nachweis der CF<sub>3</sub>-Gruppe im F 1s-XP-Spektrum gezeigt werden (Abbildung 55b). Des Weiteren wurden im ToF-SIMS-Spektrum nach der Koordination von **TpyCF<sub>3</sub>** auf der Oberfläche Terpyridin-Palladium-Komplexe und **TpyCF<sub>3</sub>** selbst detektiert, was ebenfalls die Bildung des erwarteten Komplexes auf der SAM zeigt. Es wurde gezeigt, dass sich das untersuchte dreischichtige System als Grundlage für weitere Studien mit anderen Terpyridinliganden und den Aufbau von Multischichten sehr gut eignet.



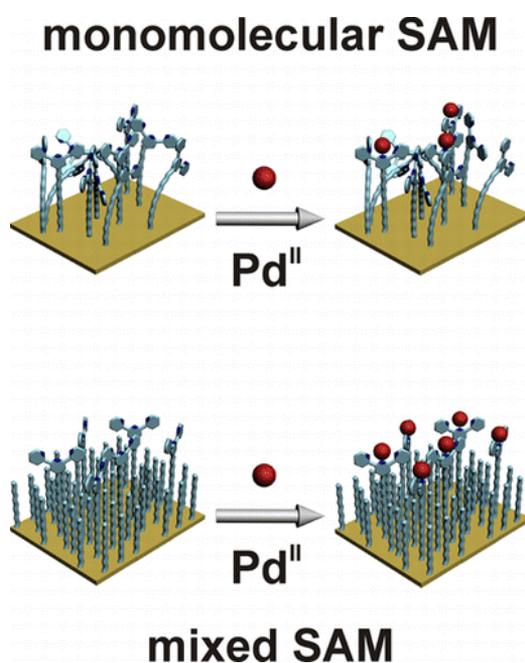
**Abbildung 55:** F 1s-XP-Spektren: a) nach der Palladium(II)-Koordination einer PDT-SAM und b) nach der **TpyCF<sub>3</sub>**-Koordination einer palladierten PDT-SAM.

Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

## 4.2 Intermixed Terpyridine-Functionalized Monolayers on Gold: Non-Linear 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

*Langmuir* **2012**, *28*, 10755-10763



Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit ist 2012 in der Fachzeitschrift *Langmuir* erschienen. Eine Kopie der Originalarbeit befindet sich am Ende des Kapitels 4.2. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright © 2012 American Chemical Society.**

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1021/la301644r>

#### 4.2.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

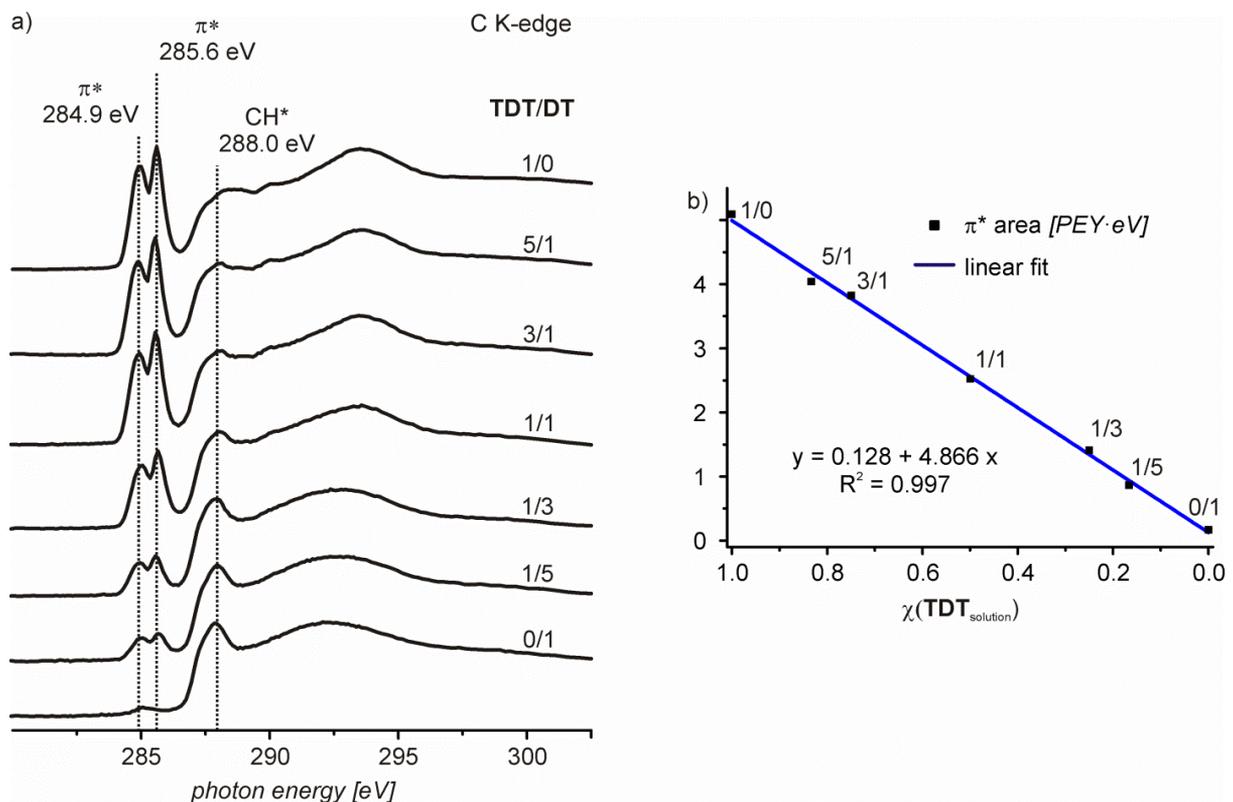
Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Herstellung der Monoschichten wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die Synthese der Vergleichsverbindung **TPT** und die damit erfolgten Beschichtungsexperimente geschahen in Eigenleistung. Die Abscheidung des Palladiums wurde von Johannes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

#### 4.2.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Wie schon im vorangegangenen Kapitel 4.1 wurde eine selbstorganisierte Monoschicht, als Grundlage für den Aufbau von Multischichten, ausführlich untersucht. In diesem Falle handelte es sich um eine terpyridin-terminierte Monoschicht, die als gemischte Monoschicht aus einem terpyridin-funktionalisierten und einem unfunktionalisierten Alkylthiol hergestellt wurde und in dieser Arbeit bezüglich des optimalen Mischungsverhältnisses beider Komponenten und der darauf abgestimmten Koordination von Palladium(II)-Ionen untersucht wurde. Die Etablierung verschiedener SAM-Systeme als Templatschicht für die spätere Abscheidung von Multischichten ist vorteilhaft, um bei der Deposition verschiedener Moleküle flexibel in der Auswahl des passenden Fundaments zu sein.

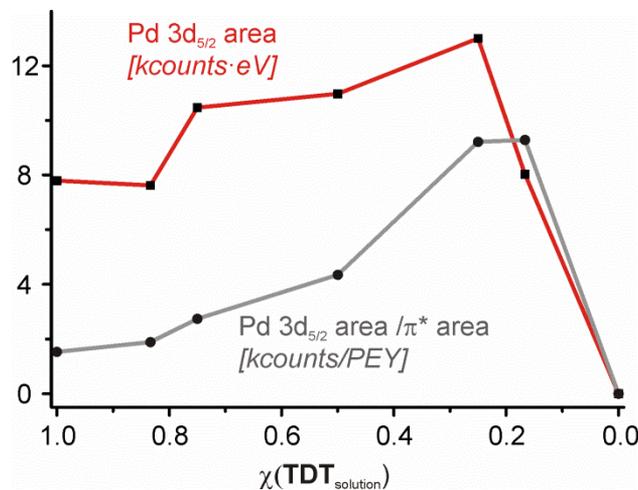
Für die Herstellung der neuen, gemischten SAM wurde eine Mischung aus 1-Decanthiol (**DT**) und dem neu synthetisierten 12-(2,2':6',6''-Terpyridin-4'-yl)dodecan-1-thiol (**TDT**) auf einer Goldoberfläche abgeschieden. Zur Herstellung einer bereits bekannten Vergleichsschicht wurde eine Mischung aus (4-Mercaptophenyl)-2,2':6',6''-terpyridin (**TPT**) und Mercaptobenzol (**PhT**) verwendet. Die Charakterisierung der SAMs erfolgte mittels XPS, NEXAFS, ToF-SIMS und AFM. In den XP-Spektren der **TDT**- und **TPT**-SAMs werden nur die erwarteten atomaren Spezies Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff bei den typischen Bindungsenergien gefunden. Molekülionen und charakteristische Fragmente von **TDT** und **TPT** können in ToF-SIMS-Messungen nachgewiesen werden, so dass XPS und ToF-SIMS die Existenz der SAMs belegen. Die detaillierte Analyse der gemischten Monoschichten erfolgte vor allem mit Hilfe der NEXAFS-Spektroskopie. Winkelabhängige Messungen der C K-Kante zeigen, dass die **TPT**-Moleküle (Depositionslösung: **TPT:PhT** 1:1) vorzugsweise aufrecht auf

der Oberfläche orientiert vorliegen, während die Terpyridingruppe des **TDT** in der SAM (Depositionslösung: **TDT:DT** 1:1) keine Vorzugsorientierung zeigen. Dem gegenüber sind die Alkylketten in dieser SAM vorzugsweise aufrecht orientiert, was bei SAMs, die aus Lösungen mit einem sehr hohen **TDT**-Anteil abgeschieden wurden, nicht der Fall ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das **TDT/DT**-Verhältnis der Abscheidungslösung direkte Auswirkungen auf die Zusammensetzung der resultierenden SAM hat (Abbildung 56), was für das **TPT/PhT**-System in früheren Studien nicht beobachtet wurde. Die molekulare Zusammensetzung der **TDT/DT**-SAMs kann aus dem sich ändernden Verhältnis der  $\pi^*$ - und  $\text{CH}^*$ -Absorption zueinander bei unterschiedlichen Mischverhältnissen der beiden Komponenten in der Abscheidungslösung ermittelt werden. Da die  $\pi^*$ -Resonanz gleichzeitig die Terpyridine repräsentiert, kann sie als Indikator für die Menge an abgeschiedenem **TDT** dienen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von **TDT/DT** in Lösung und auf der Oberfläche. Die Zusammensetzung der SAM lässt sich also durch das **TDT/DT**-Verhältnis in der Depositionslösung bestimmen.



**Abbildung 56:** a) C K-Kante einer gemischten **TDT/DT**-SAM aus Depositionslösungen mit unterschiedlichen **TDT/DT**-Verhältnissen und b) linearer Zusammenhang zwischen den Peakflächen der  $\pi^*$ -Resonanz der verschiedenen in a) gezeigten **TDT/DT**-SAMs, die den Terpyridinanteil auf der Oberfläche widerspiegeln und dem molaren Verhältnis der Abscheidungslösung ( $\chi(\text{TDT}_{\text{solution}}) = [\text{TDT}]/([\text{TDT}] + [\text{DT}])$ ).

Palladium(II)-Ionen wurden auf den unterschiedlichen **TDT/DT**-SAMs abgeschieden, um zu ermitteln, welches das optimale **TDT/DT**-Verhältnis für die Koordination der Metallionen an die Terpyridine darstellt. Die erfolgreiche Koordination der Palladium(II)-Ionen konnte mittels C 1s-, N 1s- und Pd 3d-XPS, N K-Kanten-NEXAFS und ToF-SIMS nachgewiesen werden. Es wurde die Menge an koordinierten Palladium(II)-Ionen über die jeweilige Peakfläche des Pd 3d<sub>5/2</sub>-Signals ermittelt. Die Erwartung, dass eine größere Anzahl an Terpyridinen auf der Oberfläche auch zu einer größeren Menge an abgeschiedenem Palladium führt, also dem in Abbildung 56 gezeigten linearen Verhalten folgt, trifft nicht zu. Während bei einem 1/0 oder 5/1 Verhältnis von **TDT/DT** in Lösung nur eine relativ geringe Menge an Palladium(II)-Ionen abgeschieden werden kann, steigt sie bei kleineren Verhältnissen an. Die maximale Metallabscheidung gelingt bei einem **TDT/DT**-Verhältnis von 1/3 (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Absolute Werte der Pd 3d<sub>5/2</sub>-Peakfläche (rote Linie) und Pd 3d<sub>5/2</sub>-Peakfläche geteilt durch die Peakflächen der jeweiligen  $\pi^*$ -Resonanz in der C K-Kante (graue Linie) gegenüber dem molaren Verhältnis der Abscheidungslösung ( $\chi(\text{TDT}_{\text{solution}}) = [\text{TDT}]/([\text{TDT}] + [\text{DT}])$ ).

Dass die Menge des koordinierten Metalls nicht direkt mit der Menge an vorhandenem Terpyridin auf der Oberfläche zusammenhängt, zeigt sich auch in entsprechenden N 1s-XP-Spektren. Es wird vermutet, dass für eine erfolgreiche Palladiumkoordination vielmehr die Zugänglichkeit der Terpyridine an der Oberfläche der SAMs verantwortlich ist. In den gemischten Monoschichten stehen die **TDT**-Moleküle und damit auch die Terpyridine aufrechter, was durch eine dichtere Packung der Alkylketten mit den **DT** Molekülen zustande kommt. Bei einer reinen **TDT**-SAM liegen die Moleküle ungeordnet vor, wodurch viele Terpyridine nicht nach oben gerichtet sind und somit auch nicht für eine Koordination von Metallionen zur Verfügung stehen. Dies kann in C K-Kanten-NEXAFS-Experimenten bestätigt werden und lässt Rückschlüsse darauf zu, dass es bei den gemischten Monoschichten in weiten

Teilen nicht zu einer Inselbildung und damit zu einer Separierung der beiden Komponenten **TDT** und **DT** kommt, sondern zu einer echten Durchmischung.

Letztlich unterscheidet sich die neue, gemischte **TDT/DT**-SAM wesentlich von der bereits bekannten **TPT/PhT**-SAM. Zum einen weisen die Terpyridine an der Oberfläche eine gewisse Flexibilität auf, die gerade für die weitere Koordination sterisch anspruchsvoller Liganden von Bedeutung sein könnte. Zum anderen wirkt der Alkylspacer im Gegensatz zum Phenylspacer isolierend und erweitert somit das Repertoire an verfügbaren SAM-Systemen für den Aufbau verschiedener Multischichten.

Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

### 4.3 Evidence of Click and Coordination Reactions on a Self-Assembled Monolayer by Synchrotron Radiation Based XPS and NEXAFS

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

*J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2012**, 185, 85–89

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit ist 2012 in der Fachzeitschrift *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* erschienen. Eine Kopie der Originalarbeit befindet sich am Ende des Kapitels 4.3. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright © 2012 Elsevier.**

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2012.02.004>

#### 4.3.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

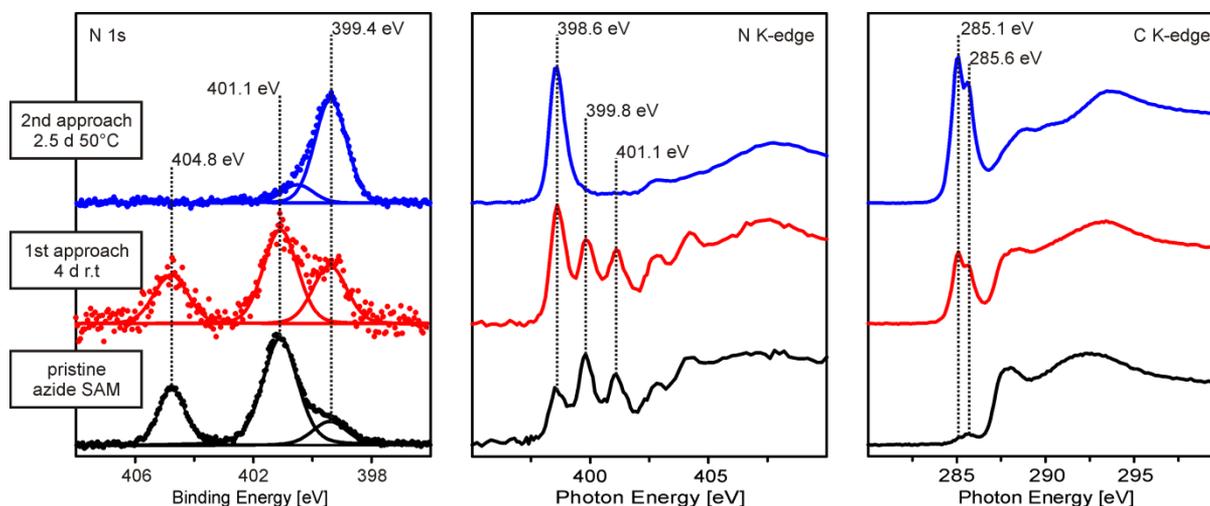
Die XPS und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Klick-Reaktionen auf der Oberfläche wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die Synthese der eingesetzten Verbindungen wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Herstellung der azid-terminierten SAMs geschah in Eigenleistung. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

#### 4.3.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Es wurde mittels XPS und NEXAFS die 1,3-dipolare Cycloaddition (Click-Reaktion) eines Ethinylterpyridins an eine azid-terminierte SAM untersucht und deren Zugänglichkeit für die Koordination von Palladium(II)-Ionen geprüft.

1,2-Bis(11-azidoundecyl)-disulfid wurde synthetisiert und verwendet, um eine dicht gepackte und hochgeordnete azid-terminierte SAM auf Gold herzustellen, was mittels XPS und

NEXAFS nachgewiesen wurde. 4'-Ethinylphenyl-2,2':6',6''-terpyridin wurde synthetisiert und in einer kupfer-katalysierten Click-Reaktion an die azid-terminierte SAM gebunden. Hierdurch entstand eine terpyridin-terminierte SAM. Es wurden zwei unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet und der Erfolg der Click-Reaktion mittels N 1s-XPS und N und C K-Kanten-NEXAFS untersucht (Abbildung 58). Die ersten Reaktionsbedingungen sahen eine Umsetzung über vier Tage bei Raumtemperatur vor, während in der zweiten Reaktionsvariante die Umsetzung über zweieinhalb Tage bei 50 °C durchgeführt wurde.



**Abbildung 58:** N 1s-XPS, N und C K-Kanten-NEXAFS einer azid-terminierten SAM vor der Click-Reaktion (schwarze Spektren), nach vier Tagen Click-Reaktion bei Raumtemperatur (rote Spektren) und nach zweieinhalb Tagen Click-Reaktion bei 50 °C (blaue Spektren).

Die unbehandelte Azid-SAM zeigt die typischen zwei Komponenten im N 1s-Spektrum bei einer Bindungsenergie von 401,1 eV und 404,8 eV für die elektronenreicheren beziehungsweise elektronenärmeren Stickstoffatome. In der N K-Kante werden drei scharfe Signale für das Azid bei einer Photonenenergie von 398,6 eV, 399,8 eV und 401,1 eV gefunden, während das C K-Kanten-Spektrum wie erwartet nur CH\*-Resonanzen für die Alkylkette zeigt. Nach einer Click-Reaktion bei Raumtemperatur über vier Tage verändern sich die Spektren in einigen Bereichen. Neben neuen Signalen sind auch noch die Signale der Ausgangs-SAM zu erkennen. Die deutlich angestiegenen Resonanzen bei 399,4 eV im N 1s-XP-Spektrum und bei 398,6 eV im N K-Kanten-NEXAFS-Spektrum können klar dem gebildeten Triazol zugeordnet werden, während die Azidkomponenten weiterhin in beiden Spektren zu erkennen sind. Dies lässt zwar auf eine erfolgreiche aber auch unvollständige Click-Reaktion schließen. Zusätzlich können im C K-Kanten-Spektrum  $\pi^*$ -Resonanzen detektiert werden, die die erfolgreiche Terpyridinfunktionalisierung verdeutlichen. Die Click-Reaktion bei einer erhöhten Temperatur von 50 °C führt zu einer vollständigen Umsetzung auf der Oberfläche, was sich

in den N 1s- und N K-Kanten-Spektren durch die Detektion von nur noch einer Hauptkomponenten und keinerlei Azidsignalen widerspiegelt. Des Weiteren steigt die  $\pi^*$ -Resonanz im C K-Kanten-NEXAFS-Spektrum deutlich an. Somit konnten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die die Terpyridindichte auf der Oberfläche deutlich erhöhen.

Die so erhaltene terpyridin-terminierte SAM wurde bezüglich ihrer Palladium(II)-Ionen Koordination getestet. Hierzu wurden Palladium(II)-Ionen auf den Oberflächen abgeschieden und die erfolgreiche Koordination wie auch schon in den vorangegangenen Kapiteln 4.1 und 4.2 mittels Pd 3d- und N 1s-XPS sowie N K-Kanten-NEXAFS nachgewiesen. Im S 1s-*hard*-XP-Spektrum konnte nachgewiesen werden, dass die Gold-Schwefel-Bindung der SAM durch die Click-Reaktion und die anschließende Koordination von Palladium(II)-Ionen weitestgehend unberührt bleibt. Dies stellt die Qualität der erhaltenen SAM auch nach der Click-Reaktion sicher.

Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

## 4.4 Interpretation of Experimental N K NEXAFS of Azide, 1,2,3-Triazole and Terpyridyl Groups by DFT Spectrum Simulations

Erik Darlatt, Alexei Nefedov, Christoph H.-H. Traulsen, Johannes Poppenberg, Sebastian Richter, Paul M. Dietrich, Andreas Lippitz, René Illgen, Julius Kühn, Christoph A. Schalley, Christof Wöll, Wolfgang E.S. Unger

*J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2012**, *185*, 621-624

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit ist 2012 in der Fachzeitschrift *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* erschienen. Eine Kopie der Originalarbeit befindet sich am Ende des Kapitels 4.4. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright © 2012 Elsevier.**

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2012.09.008>

### 4.4.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Oberflächenbeschichtungen geschahen in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg und Christoph H.-H. Traulsen. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt in Zusammenarbeit mit Andreas Lippitz, Rene Illgen, Paul. M. Dietrich und Julius Kühn durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse wurde von Erik Darlatt durchgeführt. Die Simulation der NEXAFS-Spektren wurde von Alexei Nefedov durchgeführt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

### 4.4.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem ähnlichen Click-System wie es auch schon in Abschnitt 4.3 vorgestellt wurde. Der Fokus liegt auf dem Vergleich der experimentell erhaltenen N K-Kanten-NEXAFS-Spektren vor und nach der Click-Reaktion mit entsprechenden quantenchemisch berechneten Spektren und der Untersuchung des Strahlenschadens durch

die Einwirkung von Röntgenstrahlung während der NEXAFS-Experimente auf die unterschiedlichen SAMs.

Ausgangsmaterial war die schon im vorangegangenen Abschnitt 4.3 beschriebene azid-terminierte SAM auf Gold und deren optimierte Click-Reaktion mit einem Ethinylterpyridin. Zusätzlich wurde auch die Click-Reaktion von 1-Hexin auf der azid-terminierten SAM unter den gleichen Bedingungen untersucht. Die Verwendung von 1-Hexin hat den Vorteil, dass im N K-Kanten-Spektrum nur  $\pi^*$ -Resonanzen des Triazols detektiert werden, die sich somit gesondert von den Terpyridinsignalen untersuchen lassen. Die gefundenen Komponenten im N K-Kanten-Spektrum der Azid-SAM konnten eindeutig durch die quantenchemischen Berechnungen (DFT) identifiziert und zugeordnet werden. Auf diese Weise konnte die Azidstruktur auf der Oberfläche theoretisch bestätigt werden. Auch für den Fall der Click-Reaktion mit 1-Hexin stimmten das experimentell erhaltene und das berechnete Spektrum nahezu perfekt überein, so dass in diesem Fall die Bildung eines Triazolrings auf der Oberfläche theoretisch bestätigt werden konnte. Deutlich komplexer fällt das Produkt der Click-Reaktion mit dem Ethinylterpyridin auf der Oberfläche aus, da sich hier im  $\pi^*$ -Bereich der N K-Kante die Signale des Triazolrings und des Terpyridins überlagern. Die DFT-Berechnung sagt hier eine einigermaßen klare Trennung der Triazol- und Terpyridinsignale voraus, die sich auch in den experimentell ermittelten Spektren widerspiegelt. Die quantenchemischen Rechnungen stellen also ein probates Mittel zur Simulation entsprechender experimentell erhaltener Spektren dar und unterstützen somit die Schlussfolgerungen, die aus den erhaltenen experimentellen Ergebnissen auch schon in Abschnitt 4.3 getätigt wurden.

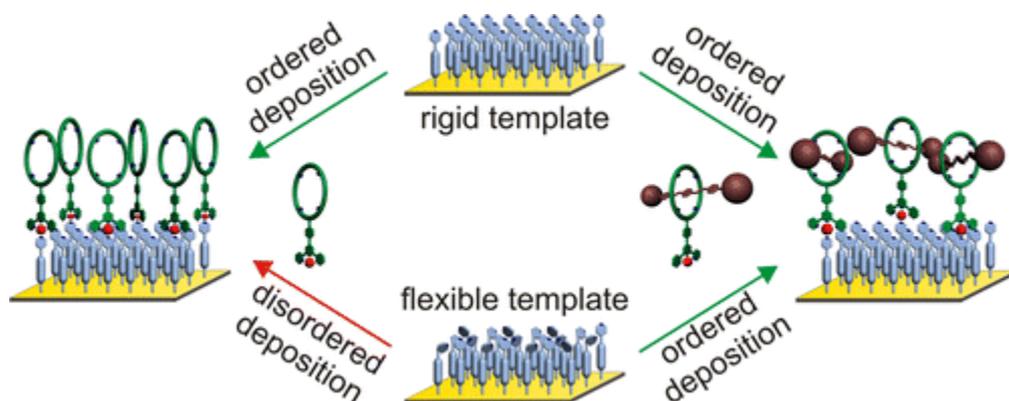
Zusätzlich wurde der Strahlenschaden untersucht, der sich durch die Bestrahlung der organischen Schichten mit Röntgenstrahlung während der NEXAFS-Messungen ergeben kann. Hierzu wurde zunächst eine azid-terminierte SAM unterschiedlich lange bestrahlt (4-90 min.) und die resultierenden N K-Kanten analysiert. Es ergab sich ein deutlicher Abbau der azid-typischen Signale bei andauernder Bestrahlung. Der beobachtete Zerfall konnte dem Verlust von  $N_2$  zugeordnet werden, wodurch sich auf der Oberfläche Imine oder auch Azoverbindungen durch die Dimerisierung zweier benachbarter Moleküle bilden. Dem gegenüber wurden auch nach 90 Minuten intensiver Bestrahlungszeit einer mit 1-Hexin reagierten Azid-SAM keinerlei Strahlenschäden festgestellt. Die SAMs sind demnach nach der Click-Reaktion deutlich stabiler.

Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

## 4.5 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles 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

*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16289-16297



Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit ist 2012 im *Journal of the American Chemical Society* erschienen. Eine Kopie der Originalarbeit befindet sich am Ende des Kapitels 4.5. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright** © 2012 American Chemical Society.

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1021/ja306212m>

### 4.5.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

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 in Eigenleistung. Die Synthese des Stilbenthiois und dessen Abscheidung auf Goldoberflächen wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die Kontrollexperimente bezüglich der unfunktionalisierten Monoschichten wurden von Christoph H.-H. Traulsen 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 Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen in Eigenleistung. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

#### 4.5.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

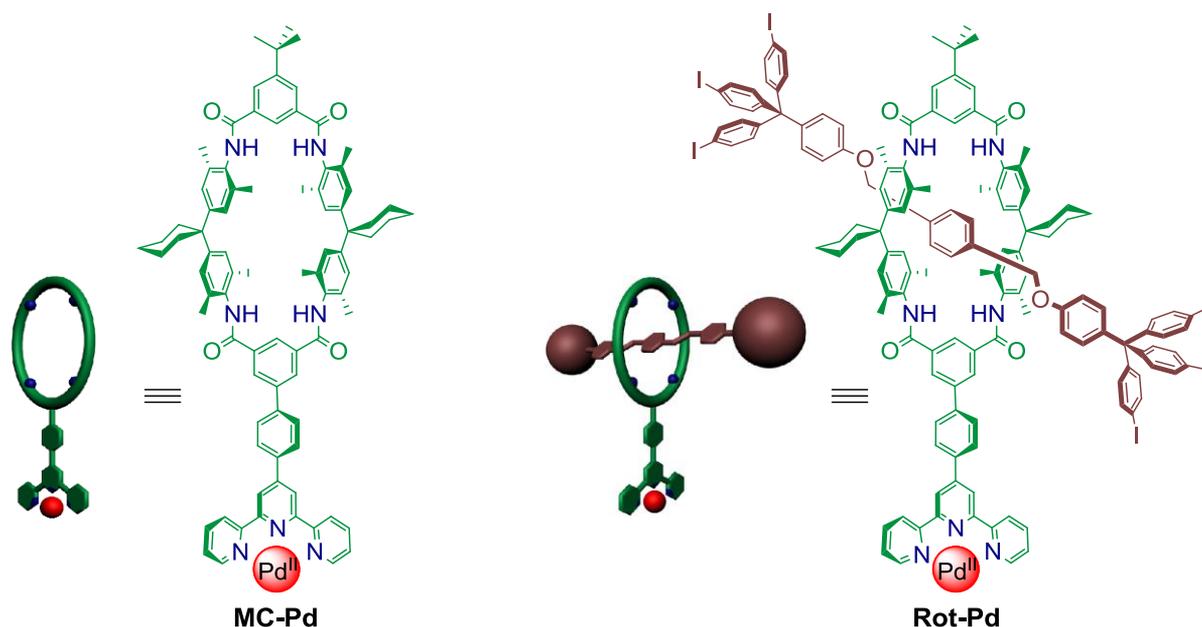
In dieser Studie wurde die metallo-supramolekulare Abscheidung von Tetralactam-Makrozyklen und den entsprechenden Ether-Rotaxanen auf zwei unterschiedlichen pyridin-terminierten SAMs untersucht. NEXAFS und ToF-SIMS wurde verwendet, um die Orientierung der abgeschiedenen Supramoleküle und deren Abscheidungszeit auf den SAMs zu ermitteln.

Als pyridin-terminierte SAM wurde zum einen das in Kapitel 4.1 untersuchte 12-(Pyridin-4-yl)-dodecan-1-thiol (**PDT**) auf Gold verwendet und zum anderen eine neuartige SAM, die aus dem in fünf Stufen neu synthetisierten (E)-4-(Pyridin-4-yl)stilbenthiole (**PST**) ebenfalls auf Gold hergestellt wurde. Es wurde also der eher flexible Alkylspacer im **PDT** gegen einen eher starren Stilbenspacer im **PST** ausgetauscht. Die neue **PST**-SAM wurde, wie schon in den vorangegangenen Kapiteln 4.1, 4.2 und 4.3 für die anderen SAMs beschrieben, mittels XPS, ToF-SIMS und NEXAFS detailliert charakterisiert. Es zeigte sich in winkelabhängigen NEXAFS-Messungen der N und C K-Kante, dass die **PST**-Moleküle eine aufrechte Vorzugsorientierung innerhalb der SAM aufweisen. Dies betrifft sowohl die Stilbenspacer als auch die terminalen Pyridine. Dem gegenüber zeigten die **PDT**-SAMs keinerlei Vorzugsorientierung der Pyridine (Kapitel 4.1). Die Auswirkungen dieser Unterschiede bezüglich Orientierung und Flexibilität der Pyridine innerhalb der beiden Templatschichten **PDT** und **PST** auf die Koordination von Makrozyklen und Rotaxanen wurde im Weiteren genauer untersucht.

Dazu wurden einseitig mit Terpyridinen funktionalisierte Tetralactam-Makrozyklen (**MC**) und die entsprechenden terpyridin-funktionalisierten Ether-Rotaxane (**Rot**) synthetisiert. Zur leichteren Identifizierung der Rotaxane auf den Oberflächen wurden diese mit Iod als Markergruppen funktionalisiert. **MC** und **Rot** wurden mit Palladium(II)-Ionen an ihren Terpyridinen komplexiert (Abbildung 59) und als Palladiumkomplexe **MC-Pd** und **Rot-Pd** auf den beiden pyridin-terminierten SAMs abgeschieden.

Die erfolgreiche Koordination von **MC-Pd** auf den beiden SAMs **PST** und **PDT** konnte mittels XPS über das Pd 3d-Spektrum sowie eines ansteigenden Peakflächenverhältnisses von C 1s/Au 4f nachgewiesen werden. Mit Hilfe von Kontrollexperimenten konnte gezeigt werden,

dass die Makrozyklen ausschließlich über eine Metallkoordination an die SAMs gebunden sind. Des Weiteren konnte die Abscheidung des Makrozyklus in der NEXAFS N K-Kante durch die Detektion von palladium(II)-koordiniertem Stickstoff und Amidstickstoff und im ToF-SIMS-Spektrum durch die Beobachtung von  $[\mathbf{MC}+\mathbf{H}]^+$ - und  $[\mathbf{MC}+\mathbf{Pd}]^+$ -Fragmentationen auf den Oberflächen bewiesen werden.

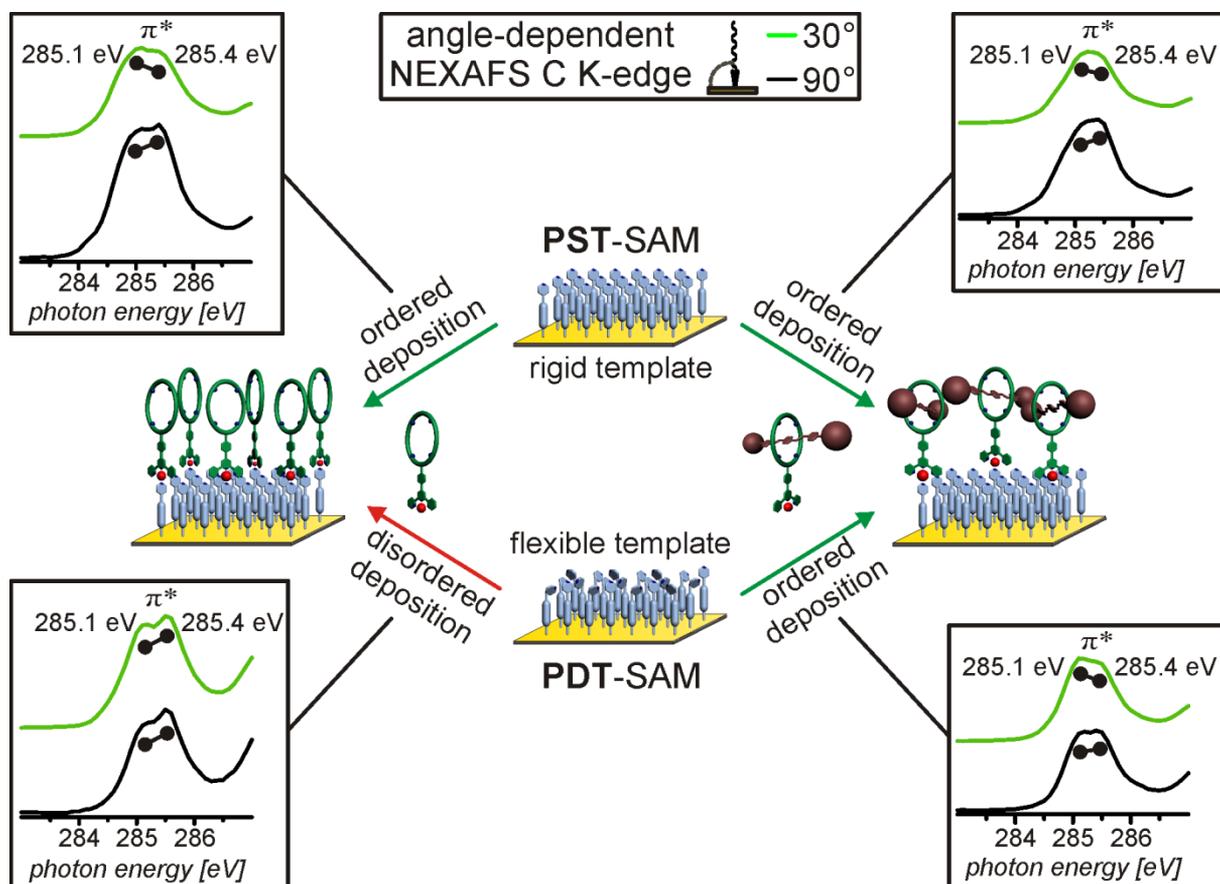


**Abbildung 59:** Schematische Darstellung des palladium(II)-koordinierten Tetralctam-Makrozyklus **MC-Pd** und Rotaxans **Rot-Pd**.

Der Nachweis für die erfolgreiche Abscheidung des deutlich komplexeren Rotaxans auf den pyridin-terminierten Oberflächen gelang ebenfalls mittels XP- und NEXAFS-Spektroskopie. Im I 3d-XP-Spektrum konnten die iod-substituierten Stopper und im Pd 3d-Spektrum konnten Palladium(II)-Ionen nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde ein deutlicher Anstieg des C 1s/Au 4f-Peakflächenverhältnisses nach der Abscheidung von **Rot-Pd** verzeichnet und in der NEXAFS N K-Kante konnten die erwarteten Stickstoffspezies nachgewiesen werden. Die Abgeschiedene **MC-Pd**-Menge auf einer **PST**-SAM wurde mit Hilfe der NEXAFS N K-Kante und ToF-SIMS nach unterschiedlichen Beschichtungszeiten quantitativ analysiert, um eine ausreichende Depositionszeit für die vollständige Bedeckung der SAM mit Makrozyklen zu ermitteln. Während sich nach einer Stunde Reaktionszeit noch eine unvollständige Bedeckung mit **MC** zeigte, konnte eine vollständige Umsetzung nach spätestens 24 Stunden Reaktionszeit gezeigt werden. Besonders die ToF-SIMS erwies sich bei der quantitativen Analyse der abgeschiedenen Menge an Makrozyklus als besonders hilfreich. Um zu ermitteln, ob die flexiblere **PDT**- oder starrere **PST**-SAM besser als Templatschicht für die Koordinati-

on von **MC-Pd** geeignet ist, wurde ebenfalls mittels ToF-SIMS die quantitative Menge des abgeschiedenen Makrozyklus auf beiden SAMs bestimmt. Es zeigte sich, dass die starrere **PST-SAM** mit den vorzugsorientierten terminalen Pyridinen besser für die Koordination von **MC-Pd** geeignet ist und somit die bevorzugte Templatschicht darstellt.

Um eine mögliche Vorzugsorientierung von **MC** beziehungsweise **Rot** auf den beiden SAMs zu untersuchen, wurde winkelabhängige NEXAFS-Spektroskopie verwendet. Während die koordinierten Makrozyklen nur auf der **PST-SAM** und nicht auf der **PDT-SAM** eine Vorzugsorientierung zeigen, lagen die Rotaxane auf beiden Templatschichten geordnet vor (Abbildung 60).



**Abbildung 60:** Winkelabhängige NEXAFS-Messungen der N K-Kante nach der Koordination von **MC-Pd** oder **Rot-Pd** auf einer **PST-** oder **PDT-SAM**.

Der Templateffekt, der sich durch die starrere **PST-SAM** ergibt, spielt also bei der Abscheidung geordneter Makrozyklenschichten eine deutlich größere Rolle als bei der Abscheidung geordneter Rotaxanschichten. Liegt **MC** oder **Rot** in einer Vorzugsorientierung auf der Oberfläche vor, so kann ein Lineardichroismus in der C K-Kante des NEXAFS-Spektrums beobachtet werden, der nur von den Makrozyklen oder Rotaxanen herrührt. Während die  $\pi^*$ -

Resonanz bei 285,1 eV gegenüber der bei 285,4 eV im 30°-Spektrum dominiert, dreht sich dieses Verhältnis bei Winkeländerung des einfallenden Lichtes um, und die  $\pi^*$ -Resonanz bei 285,4 eV dominiert gegenüber der bei 285,1 eV im 90°-Spektrum.

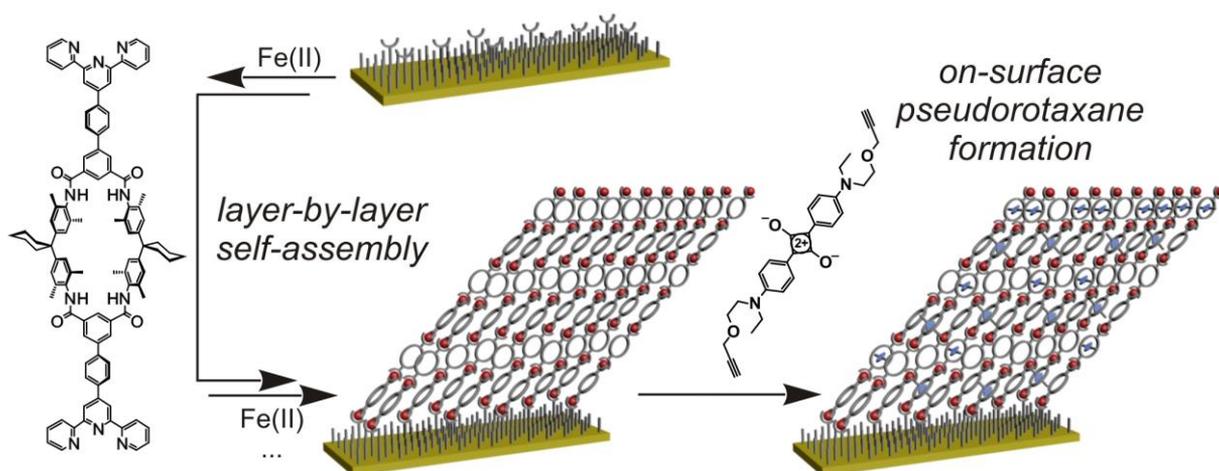
Diese Arbeit beschreibt zum ersten Mal die Abscheidung von orientierten Makrozyklen und Rotaxanen auf SAMs und stellt somit eine wichtige Grundlage für den Aufbau weitgehend geordneter Multischichten molekularer Maschinen und mechanisch verriegelter Schalter dar. Die Orientierung derartiger Moleküle auf Oberflächen ist von besonderer Bedeutung, wenn es darum geht einen makroskopischen Effekt aus der konzertierten Bewegung aller adsorbierten Moleküle zu erzeugen.

Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

## 4.6 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

*Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3131-3139



Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde im Fachjournal *Chemical Science* veröffentlicht. Eine Kopie der Originalarbeit in der Form zum Zeitpunkt der Dissertationseinreichung befindet sich am Ende des Kapitels 4.6. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright © 2013 The Royal Society of Chemistry.**

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1039/C3SC50558H>

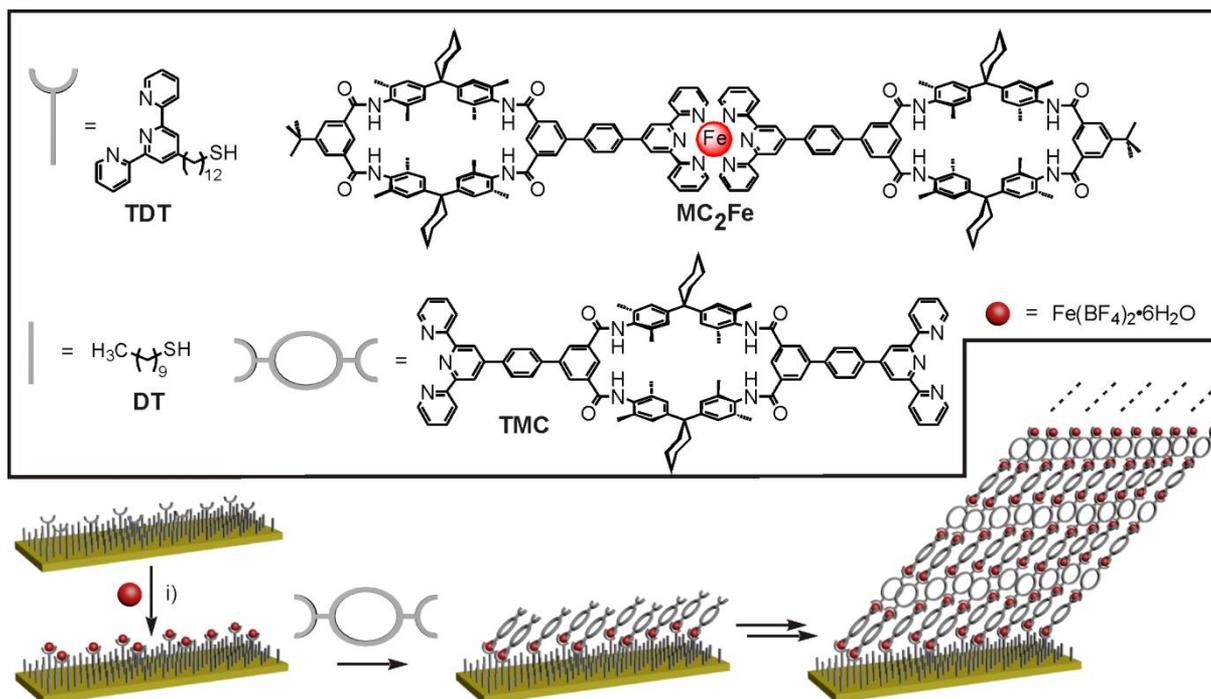
### 4.6.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

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 in Eigenleistung durchgeführt. Die Herstellung der Monoschicht, die Synthese und die Untersuchung des Testkom-

plexes wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die Synthese des Squaraindervats 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 zusammen mit Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt und Thomas Heinrich durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

#### 4.6.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

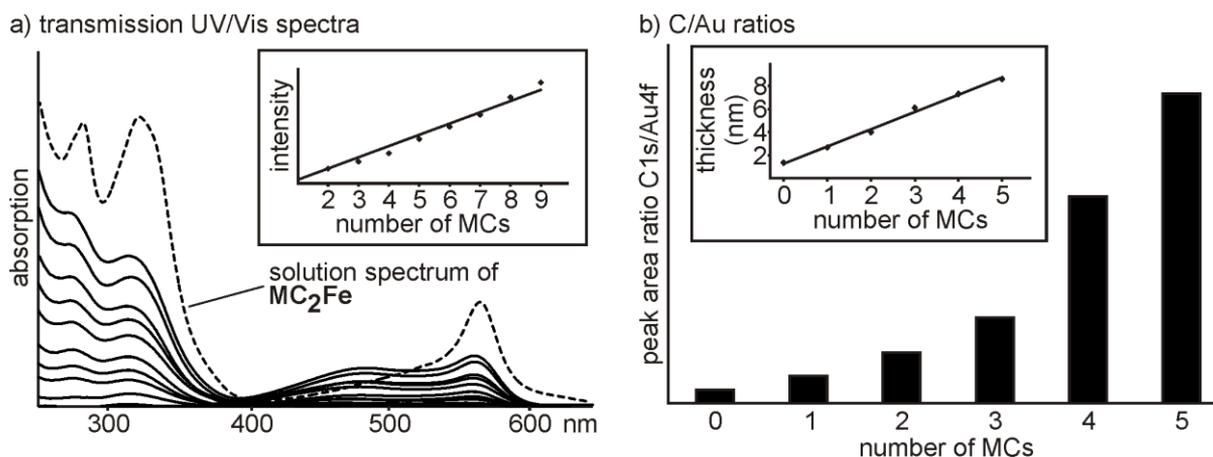
Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau von metallo-supramolekularen Multischichten aus terpyridin-funktionalisierten Tetralactam-Makrozyklen auf Gold. Des Weiteren wurden die Multischichten bezüglich der Orientierung der Makrozyklen und der reversiblen Bildung von Pseudorotaxanen innerhalb der Schichten untersucht.



**Abbildung 61:** Im Kasten oben sind die verwendeten Verbindungen schematisch dargestellt und unten ist das Vorgehen zur Herstellung der Multischichten nach dem Schicht-auf-Schicht-Verfahren ebenfalls schematisch gezeigt.

Für die Bildung der Multischichten wurde ein ähnlicher Tetralactam-Makrozyklus wie in Kapitel 4.5 verwendet. Um metall-kordinierte Multischichten mit dem Makrozyklus herstellen zu können, musste dieser allerdings mit zwei Terpyridingruppen funktionalisiert werden, so dass zunächst der diterpyridin-funktionalisierte Tetralactam-Makrozyklus (**TMC**) synthetisiert wurde (Abbildung 61, oben). In diesem Zusammenhang wurde die Aufreinigung der Verbindungen mittels Dialyse entwickelt und etabliert.

Die Multischichten wurden ausgehend von einer gemischten **TDT/DT**-Templatschicht (Kapitel 4.2) durch die abwechselnde Abscheidung von Eisen und **TMC** auf der SAM hergestellt (Abbildung 61, unten). Ein derartiger Multischichtaufbau wird auch als Schicht-auf-Schicht-Verfahren bezeichnet. Die Charakterisierung und das Wachstum der Multischichten wurden mittels Transmissions-UV/Vis- und XP-Spektroskopie durchgeführt. Die alternierende Abscheidung von Makrozyklen und Eisen(II)-Ionen konnte im UV/Vis über den alternierenden Anstieg der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ca. 270 nm, die die Abscheidung des Makrozyklus widerspiegelt und der Eisen-Terpyridin LC-Bande bei ca. 320 nm, die die Koordination der Eisen(II)-Ionen anzeigt, nachgewiesen werden. Ein weiterer Nachweis der alternierenden Abscheidung gelang mittels XPS über die alternierend ansteigende Fe 2p<sub>3/2</sub>-Peakfläche nach der Deposition von Eisen(II) und deren Abfall nach dem Abscheiden des **TMCs**.



**Abbildung 62:** Charakterisierung einer Multischicht aus **TMC** und Eisen(II)-Ionen: a) Transmissions-UV/Vis-Spektren nach jedem Makrozyklus-Abscheidungsschritt. Die gestrichelte Linie zeigt das Lösungsspektrum des Testkomplexes **MC<sub>2</sub>Fe**. Im Kasten ist das Wachstum der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ca. 270 nm linear gefittet. b) Im XPS ermittelte C 1s/Au 4f-Peakflächenverhältnisse nach jedem Makrozyklus-Abscheidungsschritt. Der Kasten zeigt die Schichtdickenabschätzung nach jeder Makrozyklus-Abscheidung auf Basis der Abschwächung des Au 4f<sub>7/2</sub>-Signals.

In Abbildung 62a sind die UV/Vis-Spektren jeweils nach jeder Makrozyklen-Abscheidung bis zur neunten **TMC**-Schicht gezeigt, die sich dem Lösungsspektrum des Testkomplexes **MC<sub>2</sub>Fe** in Lösung immer weiter angleichen. Es ist neben dem Anstieg der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ca. 270 nm, der LC-Bande bei ca. 320 nm und der MLCT-Bande des Komplexes bei ca. 560

nm auch der Anstieg der Oberflächenplasmonresonanz bei ca. 470 nm zu erkennen, was das erfolgreiche Multischichtenwachstum bestätigt. Zudem wird ein lineares Wachstum der Multischicht beobachtet (Abbildung 62a, Kasten). XPS-Untersuchungen zeigen ebenfalls das erfolgreiche Multischichtenwachstum durch einen erwarteten Anstieg der C 1s/Au 4f-Peakflächenverhältnisse nach der Abscheidung jeder **TMC**-Schicht (Abbildung 62b).

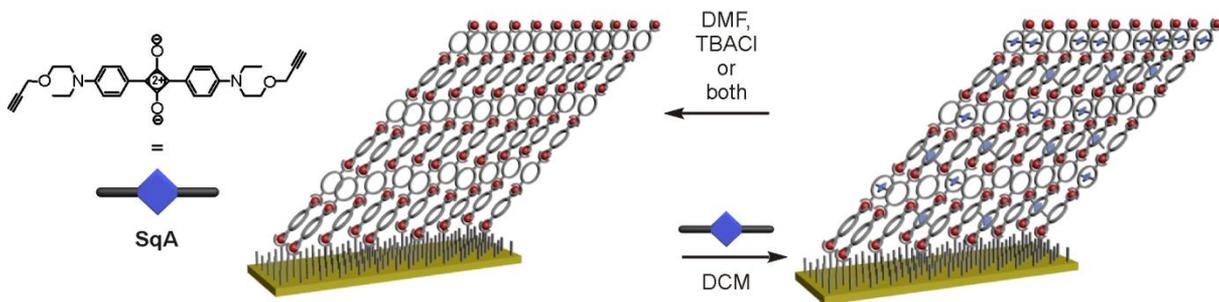
Außerdem kann ein kontinuierliches und lineares Schichtdickenwachstum aus der Abschwächung des Goldsignals im XPS ermittelt werden (Abbildung 62b, Kasten). Die Schichtdicke einer Makrozyklusschicht beläuft sich im Durchschnitt für alle in dieser Arbeit vorgestellten Multischichten auf etwa 1,4 - 1,8 nm. Der berechnete Eisen-Eisen Abstand des zweifach koordinierten Makrozyklus beläuft sich allerdings auf 3,55 nm, woraus sich ein Verkippungswinkel der Makrozyklen in der Multischicht von ca.  $28^\circ \pm 5^\circ$  zur Oberfläche ergibt.

Zur Veranschaulichung der molekularen Strukturen in der Multischicht wurde eine Multischicht bestehend aus der **TDT/DT**-SAM, einer koordinierten Eisenschicht und einer **TMC**-Schicht, die wiederum mit einer weiteren Schicht Eisen(II)-Ionen koordiniert ist, modelliert und mittels MM2-Rechnung optimiert. Es zeigte sich eine äußerst dichte Packung der Makrozyklen, wobei sich die Makrozyklen in einem Verkippungswinkel von  $38^\circ$  zur Oberfläche anordnen, um laterale Wechselwirkungen zu optimieren und sterische Hinderung zu minimieren. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen überein. Die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Makrozyklen sorgen für eine besonders hohe Stabilität der Multischicht, die selbst durch die Behandlung mit basischer EDTA-Lösung über 12 Stunden nicht messbar beschädigt wird. Auch in den Multischichten konnte eine klare Vorzugsorientierung der Makrozyklen mittels winkelabhängiger C K-Kanten-NEXAFS nachgewiesen werden, wobei die Messungen erneut die Verkippung der Makrozyklen um etwa  $30^\circ$  zur Oberfläche bestätigen.

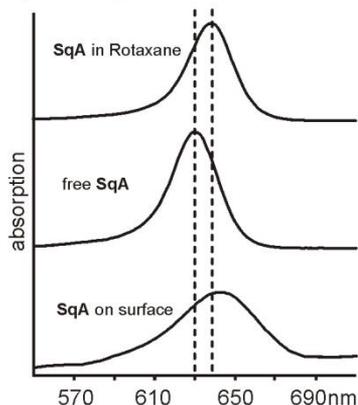
Auch mit Nickel(II)- statt Eisen(II)-Ionen lassen sich Multischichten aus **TMC** herstellen. Dies gelingt mit Zink(II)-Ionen nicht. Basierend auf dieser Beobachtung wurden erfolgreich Multischichten des Makrozyklus unter der abwechselnden Verwendung von Eisen und Nickel in einer Multischichtsequenz aufgebaut. Die Charakterisierung aller weiteren Multischichten verlief analog zur Analyse der **TMC**-Multischicht mit Eisen(II)-Ionen über UV/Vis- und XPS-Messungen.

Um die Zugänglichkeit der Makrozyklen in der Multischicht für Gastmoleküle zu untersuchen, wurde der UV-aktive Squaraingast (**SqA**) synthetisiert und auf der Oberfläche in die Makrozyklen eingelagert (Abbildung 63a). Die erfolgreiche Einlagerung von **SqA** in die Makrozyklen auf der Oberfläche konnte mittels UV/Vis- und XP-Spektroskopie nachgewiesen werden. Während frei vorliegendes **SqA** in Lösung eine UV/Vis-Bande bei 632 nm aufweist, ver-

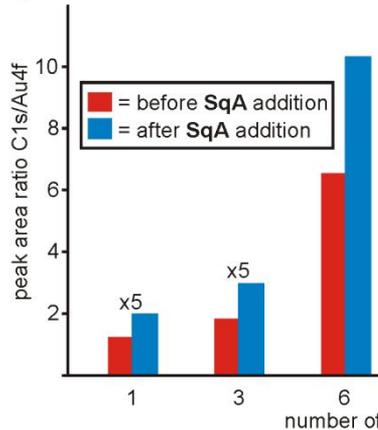
schiebt sich diese zu 640-650 nm, wenn **SqA** in den Makrozyklus eingelagert wird (Abbildung 63b). Mit Hilfe konkurrierender Gäste ( $\text{Cl}^-$ , Acetat oder DMF) kann **SqA** auch wieder aus den Kavitäten der **TMCs** in der Multischicht ausgelagert werden, was sich durch das Verschwinden der Absorptionsbande bei 652 nm bemerkbar macht. So konnte das reversible Ein- und Auslagern von **SqA** auf der Oberfläche über mehrere Zyklen beobachtet werden. Mittels C 1s/Au 4f- und N 1s/Au 4f-Peakflächenverhältnissen konnte ebenfalls die Einlagerung von **SqA** über XPS nachvollzogen werden (Abbildung 63c und d). In beiden Fällen steigt das Peakflächenverhältnis durch die Bindung von **SqA** signifikant an. Dies geschah sogar bei unterschiedlich hohen Multischichten immer um den gleichen Faktor, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich der Squaraingast nicht nur in die jeweils oberste **TMC**-Schicht einlagert, sondern auch die weiter unten liegenden Schichten erreicht. Aufgrund der erhaltenen N 1s-XPS-Daten wird davon ausgegangen, dass die eingelagerten Squaraine auf der Oberfläche in einem Verhältnis von **SqA:TMC** von 1:3 vorliegen.

a) Deposition of **SqA** on multilayer assemblies

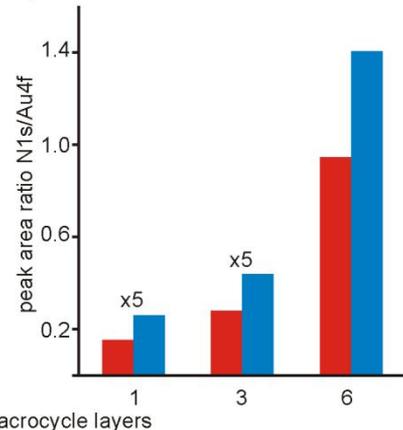
b) UV/Vis spectra



c) C/Au ratios



d) N/Au ratios



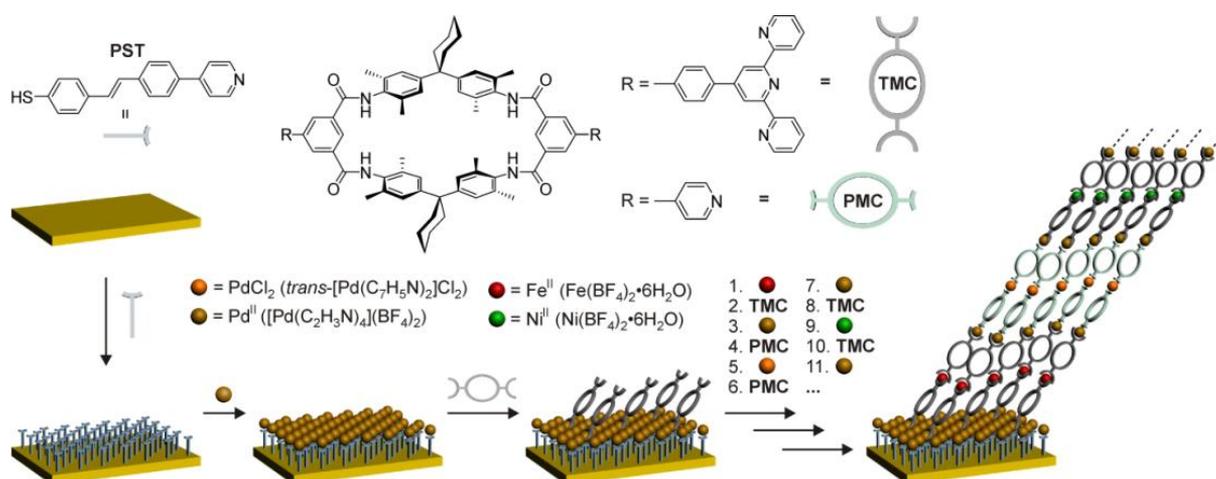
**Abbildung 63:** a) Schematische Darstellung des Squaraingastes (**SqA**) und seiner reversiblen Einlagerung in die **TMC**- Multischicht. b) UV/Vis-Spektren von **SqA** in einem Rotaxan (oben), frei in Lösung (mitte) und eingelagert in eine Multischicht aus neun **TMC**-Lagen (unten). c) und d) Vergleich der C 1s/Au 4f- beziehungsweise der N 1s/Au 4f-Peakflächenverhältnisse vor (rot) und nach (blau) der Einlagerung von **SqA** in die Multischichten aus unterschiedlich vielen **TMC**-Schichten.

Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

## 4.7 Sequence-Programmable Multi-Component Multilayers of Nanometer-Sized Tetralactam Macrocycles on Gold Surfaces

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

*J. Phys. Chem. C*, **2013**, DOI: 10.1021/jp405492v



Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde im Fachjournal *The Journal of Physical Chemistry C* veröffentlicht. Eine Kopie der Originalarbeit in der Form zum Zeitpunkt der Dissertationseinreichung befindet sich am Ende des Kapitels 4.7. Die Reproduktion und Verwendung der Arbeit erfolgt mit Genehmigung des Verlags. **Copyright © 2013 American Chemical Society.**

Die Arbeit ist online verfügbar unter:

<http://dx.doi.org/10.1021/jp405492v>

### 4.7.1 Erklärung zur Eigenleistung in dieser Arbeit

Die Synthese der Komplexe **tBuPMC<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>** und **tBuTMC-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 in Eigenleistung durchgeführt. Die Synthese des dipyridin-funktionalisierten Makrozyklus **PMC** und die daraus hergestellte Multischicht mit *trans*-PdCl<sub>2</sub> wurde von Christoph H.-H. Traulsen in Zusammenarbeit mit Charlene Leppich

durchgeführt. Die Herstellung der **TMC** Multischichten mit Eisen(II)-Ionen auf der **PST-SAM** wurde von Johannes Poppenberg durchgeführt. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Thomas Heinrich durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen und Thomas Heinrich. Das Erstellen des Konzepts und das Verfassen des Manuskripts geschahen in Eigenleistung. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskripts bei.

#### 4.7.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

In dieser Arbeit wurde eine gemischte Multischicht aus zwei verschiedenen Makrozyklen und vier unterschiedlichen Metallzentren hergestellt und gezeigt, dass sich die gemischte Multischicht durch die Abscheidungssequenz programmieren lässt.

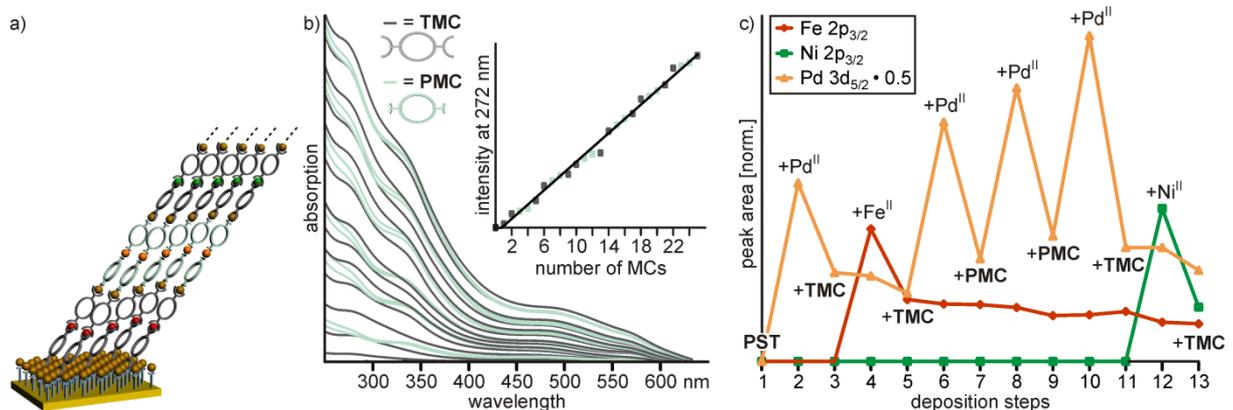
Diese Arbeit baut auf der vorangegangenen Arbeit in Kapitel 4.6 auf und erweitert die Anwendung des Schicht-auf-Schicht-Verfahrens zum Aufbau von Multischichten. Hierzu wurde ein neuer dipyridin-funktionalisierter Tetralactam-Makrozyklus **PMC** synthetisiert und zusammen mit dem bereits eingeführten diterpyridin-funktionalisierten Makrozyklus **TMC** für den Aufbau von Multischichten verwendet. Zur Koordination zweier **PMCs** über zwei Pyridin-Gruppen wurde das linear koordinierende *trans*-PdCl<sub>2</sub> als Metallzentrum gewählt. Die Multischichten in dieser Arbeit wurden alle über das Schicht-auf-Schicht-Verfahren auf einer pyridin-terminierten **PST-SAM** aufgebaut.

Zunächst wurde eine Multischicht aus **PMC** und *trans*-PdCl<sub>2</sub> hergestellt. Das kontinuierliche Schichtwachstum konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie und XPS nachgewiesen werden. Die Programmierbarkeit der Metall-Makrozyklen-Sequenzen konnte mittels Pd 3d- und N 1s-XPS gezeigt werden. Für die durchschnittliche Schichtdicke einer *trans*-PdCl<sub>2</sub>-**PMC**-Doppelschicht ergaben sich ca. 1,17 nm, was auf einen Verkippungswinkel der Makrozyklen zur Oberfläche von etwa 28° schließen lässt. Dies entspricht den in Kapitel 4.6 für die **TMC**-Multischichten gefundenen Verkippungswinkeln. Mittels UV/Vis-Analyse wurde ein sich selbst fortpflanzendes Wachstum der Multischicht für höhere Schichten festgestellt. Dies trat nicht auf, wenn eine Multischicht aus **TMC** und Fe(II) auf einer **PST-SAM** aufgebaut wurde, und ist auf eine Einlagerung von Metallionen in der Multischicht in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung zurückzuführen.

In einer ersten einfach gemischten Multischicht wurden die beiden Makrozyklen **PMC** und **TMC** abwechselnd abgeschieden und über das quadratisch planare Pd(II)-Ion koordiniert. Auch in diesem Falle wurde das Schichtwachstum mit Hilfen von UV/Vis-Spektroskopie untersucht und ein sich selbst fortpflanzendes Wachstumsverhalten beobachtet.

Deutlich komplexere Multischichten wurden aus **PMC**, **TMC**, Pd(II), *trans*-PdCl<sub>2</sub>, Fe(II) und Ni(II) programmiert (Abbildung 64a). Die Abscheidungssequenzen wurden so gewählt, dass sich immer zwei **PMC**-Schichten mit zwei **TMC**-Schichten abwechseln. Für die Koordination zweier **PMCs** wurde *trans*-PdCl<sub>2</sub>, zweier **TMCs** Fe(II) oder Ni(II) und von **PMC** und **TMC** Pd(II) verwendet, so dass sich eine Multischichtsequenz ergab, die sich erst nach 16 AbscheidungsSchritten wiederholt (**PST**→(Pd(II)→**TMC**→Fe(II)→**TMC**→Pd(II)→**PMC**→*trans*-PdCl<sub>2</sub>→**PMC**→Pd(II)→**TMC**→Ni(II)→**TMC**→Pd(II)→**PMC**→*trans*-PdCl<sub>2</sub>→**PMC**)<sub>n</sub>).

Das Schichtwachstum konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 64b). Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 272 nm und der Plasmonenresonanz bei 467 nm zu erkennen, welches mit einem linearen Schichtwachstum korreliert. Des Weiteren lässt sich im UV/Vis-Spektrum erkennen, welcher der beiden Makrozyklen die Multischicht gerade nach oben hin abschließt, da sich der Verlauf der UV/Vis-Banden für beide Fälle unterscheidet. Schließt die Multischicht mit **TMC** ab, so ist die Bande bei etwa 280 nm deutlicher ausgeprägt (dunkelgraue Spektren). Ist die oberste Schicht eine **PMC**-Schicht, so fällt die Absorptionsbande bei 340 nm stärker aus (blau-graue Spektren). Da die Änderung der UV/Vis-Spektren mit der Makrozyklenabfolge in der Abscheidungssequenz genau übereinstimmt, kann so die Programmierbarkeit der beiden Makrozyklen in der Multischicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 64:** a) Schematische Darstellung der hergestellten gemischten Multischicht aus **PMC**, **TMC**, Pd(II), *trans*-PdCl<sub>2</sub>, Fe(II) und Ni(II). b) UV/Vis-Spektren aufgenommen nach jedem Makrozyklus-Beschichtungsschritt (oben rechts: Auftragung der Intensitäten bei 272 nm über die Anzahl der Makrozyklusschichten mit einem linearen Fit) und c) die ermittelten Pd 3d<sub>5/2</sub>, Fe 2p<sub>3/2</sub> und Ni 2p<sub>3/2</sub> Peakflächen nach jedem Beschichtungsschritt.

Dass sich Metall- und Makrozyklenschichten abwechseln, konnte mittels N 1s-XPS bestätigt werden. Die XPS-Analyse zeigt auch ein lineares Wachstum der Multischicht über die C 1s/Au 4f-Verhältnisse und die ermittelten Schichtdicken. Hier wurde eine durchschnittliche Makrozyklen-Schichtdicke von etwa 1,22 nm gefunden, die erwartungsgemäß zwischen der

Makrozyklen-Schichtdicke in einer Multischicht aus **PMC** und **TMC** liegt und einen Verkipfungswinkel der Makrozyklen von ca.  $24^\circ$  zur Oberfläche ergibt. Die Programmierbarkeit der eingesetzten Metalle konnte ebenfalls durch XPS-Experimente nachgewiesen werden, indem nach jedem Beschichtungsschritt die Peakflächen der jeweiligen Metallsignale bestimmt wurden (Abbildung 64c). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peakflächen der einzelnen Metalle nur dann zunehmen, wenn sie als neue Schicht abgeschieden wurden. In allen anderen Fällen, in denen Makrozyklen oder die jeweils anderen Metalle abgeschieden wurden, sinken die Peakflächenintensitäten.

Die Kombination der durchgeführten UV/Vis- und XPS-Studien zeigt die Programmierbarkeit der gemischten Multischicht durch die verwendete Abscheidungssequenz. Letztlich konnte in winkelabhängigen C K-Kanten-NEXAFS-Messungen eine Vorzugsorientierung der Makrozyklen nachgewiesen werden. Zusammenfassend wurde ein Abscheidungsverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe programmierte Multischichten geordneter Makrozyklen auf Oberflächen erzeugt werden können. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf das Fernziel des Gesamtprojektes, welches den Aufbau von Multischichten aus verschiedenen schaltbaren Rotaxanen vorsieht.

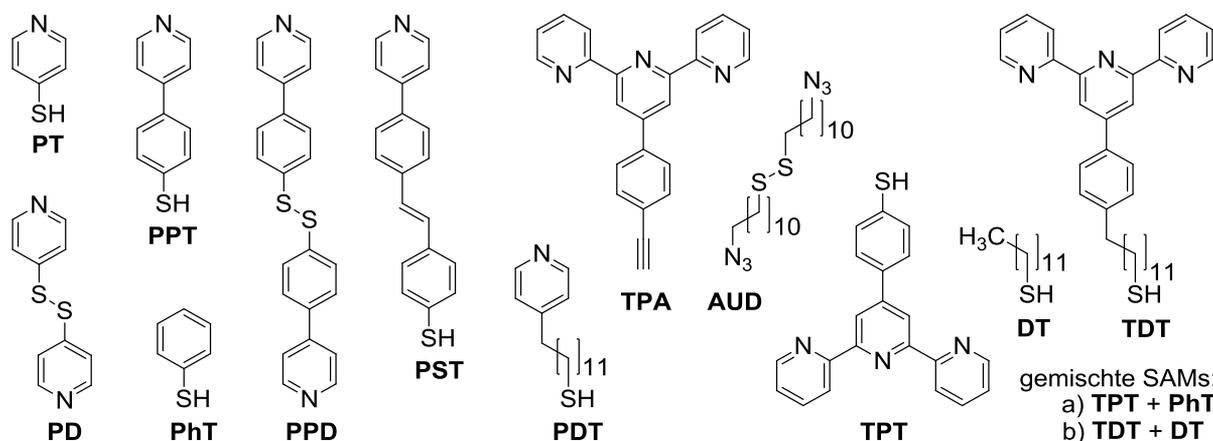
Eine Kopie der Originalarbeit ist in der Online-Version  
aus verlagsrechtlichen Gründen nicht enthalten

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit kann in drei große Bereiche aufgeteilt werden, die für die Zielsetzung des Projektes eng miteinander verbunden wurden: (i) Die Synthese organischer Verbindungen, (ii) Die Oberflächenabscheidung organischer Moleküle und (iii) die Analytik der abgeschiedenen Mono- und Multischichten. Da es sich hier um die ersten Arbeiten innerhalb des gesamten Forschungsvorhabens handelt, wurde vor allem eine breite Basis zur langfristigen Etablierung des Projektes geschaffen. Hierzu konnten bereits erste Teilprojekte erfolgreich umgesetzt und abgeschlossen werden, die als Fundament für alle weiteren Forschungsarbeiten innerhalb des Gesamtprojektes dienen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten, die dabei erreichten wichtigsten Projektziele auf allen drei Gebieten (Synthese, Oberflächenbeschichtung und -Analytik) sowie einen Ausblick auf bereits erreichte und noch bevorstehende Ziele, die nicht mehr in dieser Arbeit veröffentlicht werden konnten, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Als festes Substrat für den Aufbau der Multischichten wurde Gold gewählt, da seine Chemie für das Aufbringen organischer Monoschichten bereits sehr gut erforscht ist. Besonders prominent für die Herstellung von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) auf Gold ist die Verwendung von Thiolen und Disulfiden als oberflächenaktive Substanzen. Für den Aufbau von metallo-supramolekularen Multischichten dienen Pyridine und Terpyridine als Liganden, so dass zunächst eine größere Anzahl an pyridin- und terpyridin-funktionalisierten Thiolen synthetisiert wurde (Abbildung 65). Dabei wurden die Thiole bezüglich ihrer Länge und Flexibilität mit unterschiedlichen Spacereinheiten versehen. Dies soll es ermöglichen, im Laufe des Gesamtprojektes, für eine möglichst große Anzahl an unterschiedlichen Anforderungen die passende molekulare Unterlage bereitstellen zu können. Die hergestellten Thiole und Disulfide wurden alle als SAMs auf Gold abgeschieden und vollständig mittels XPS, NEXAFS, ToF-SIMS und AFM charakterisiert.

Die pyridin- und terpyridin-terminierten SAMs wurden erfolgreich auf ihre Koordinationseigenschaften von Metallen getestet. Es wurden Optimierungsexperimente durchgeführt, um eine optimale Koordinationsausbeute der Metalle auf den pyridin- und terpyridin-terminierten Oberflächen zu erhalten. Dazu wurde beispielsweise das optimale Mischungsverhältnis von **TDT** und **DT** für eine gemischte Monoschicht ermittelt, deren Terpyridingruppen besonders gut für die Koordination mit Metallionen zugänglich ist.



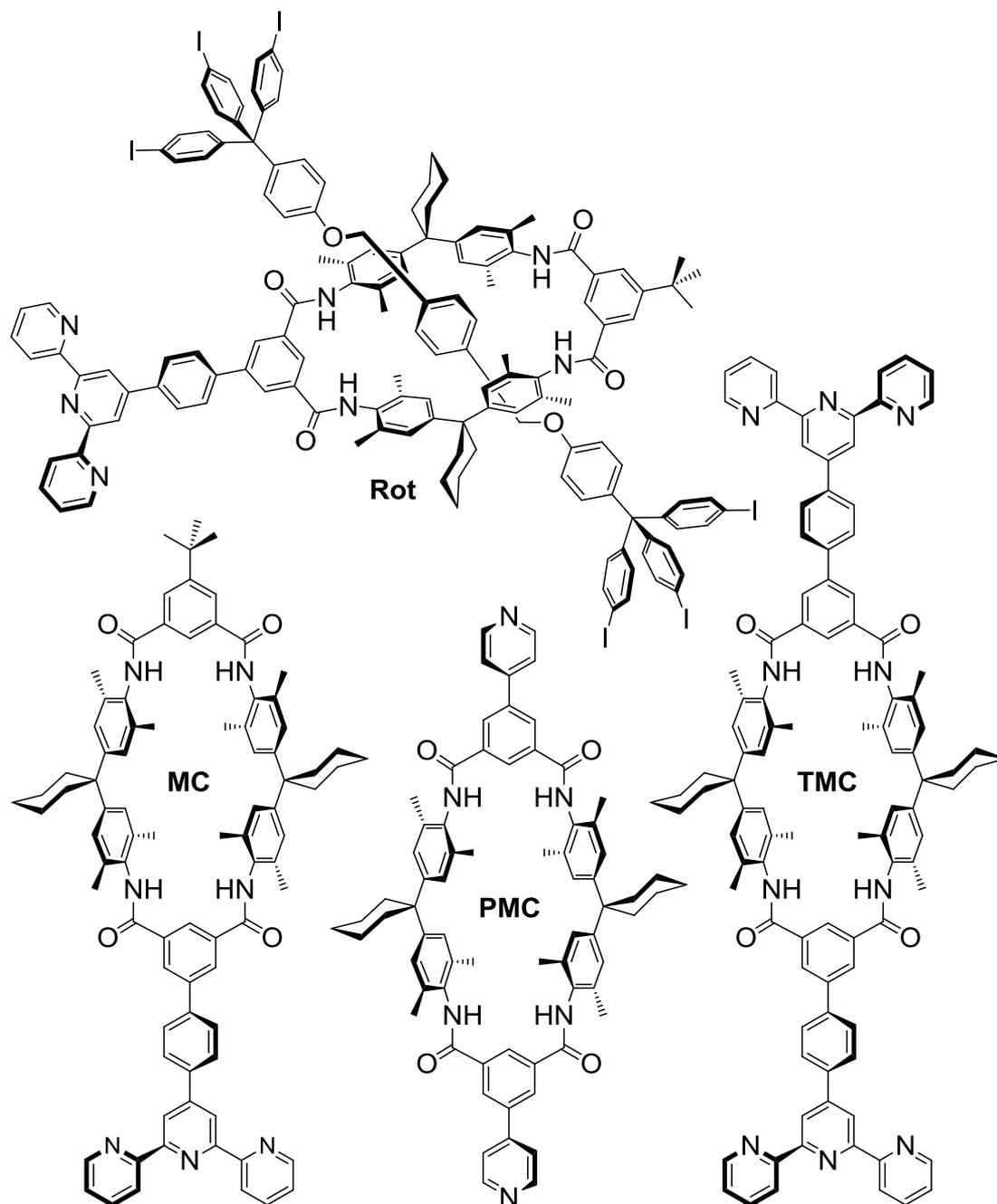
**Abbildung 65:** Schematische Darstellung aller für die SAM-Herstellung verwendeter Thiole und Disulfide.

Hier ergab sich ein Mischungsverhältnis von **TDT/DT** von 1/3. Des Weiteren wurde die Click-Reaktion von **TPA** an eine **AUD**-SAM gründlich studiert, um auch hier eine möglichst dichte Terpyridinterminierung für eine spätere Metallkoordination zu erhalten. In diesem Falle konnten sogar die experimentell erhaltenen analytischen Ergebnisse durch theoretische DFT-Berechnungen bestätigt werden. Dies erlaubte einen detaillierteren Einblick in die Click-Chemie auf Goldoberflächen an azid-terminierten SAMs. In ersten Testreaktionen auf einer mit Palladium(II)-Ionen koordinierten **PDT**-SAM konnten Terpyridinliganden abgeschieden werden, um einen *proof of principle* für die Möglichkeit der metallo-supramolekularen Abscheidung weiterer organischer Schichten auf den erzeugten SAMs zu erbringen. Dieses Experiment stellt den Grundstein für den späteren Aufbau von Multischichten auf der Basis von Metallkoordinationen dar. Die erfolgreiche Herstellung von Oberflächen, die für eine Metallkoordination zugänglich sind und damit den Aufbau von metallo-supramolekularen Multischichten prinzipiell ermöglichen, kann als erstes erfolgreich abgeschlossenes Projektziel im Rahmen des Gesamtprojektes angesehen werden.

Für die Etablierung eines Beschichtungsverfahrens zum Aufbau von Multischichten hochkomplexer und sterisch anspruchsvoller Moleküle, wie den Tetralactam-Makrozyklen und den entsprechenden Rotaxanen, wurde zunächst die Abscheidung von Makrozyklen- und Rotaxan-Monoschichten auf unterschiedlichen SAMs untersucht. Später wurden auch Multischichten aus verschiedenen Makrozyklen und Metallen aufgebaut. Hierfür konnten neben einem Rotaxan verschieden substituierte Makrozyklen synthetisiert werden (Abbildung 66).

Die in der Arbeitsgruppe bereits etablierte Synthese der Tetralactam-Makrozyklen wurde für die Weiterentwicklung der Mono- und Difunktionalisierung der Makrozyklen mit Pyridinen und Terpyridinen verwendet. Eine besondere Herausforderung stellte die schwierige

Aufreinigung der funktionalisierten Verbindungen dar, um einen besonders hohen Reinheitsgrad für die auf Verunreinigungen sehr empfindlich reagierende Oberflächenabscheidung zu erreichen.



**Abbildung 66:** Schematische Darstellung der synthetisierten pyridin- und terpyridin-funktionalisierten Makrozyklen und Rotaxane.

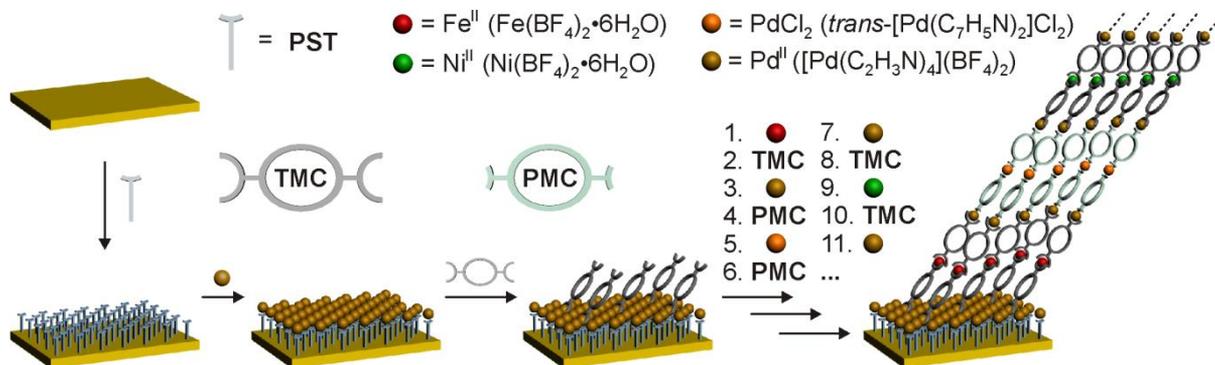
Als Schlüsseltechnik wurde hier erstmals die Verwendung der Dialyse erarbeitet und in produkt-optimierten Aufreinigungsprotokollen etabliert. So gelang es nicht nur hochreine

Verbindungen darzustellen, sondern auch die zeit- und kostenintensive Aufreinigung derartiger Verbindungen deutlich effektiver zu gestalten, als es bisher mittels Säulenchromatographie möglich war. Dies stellt daher ebenfalls die Erfüllung eines wichtigen Projektziels im Verlauf des Forschungsvorhabens dar.

Bei der Abscheidung der Makrozyklen und Rotaxane wurden zunächst dreilagige Multischichten bestehend aus einer SAM, Palladium(II)-Ionen als koordinative Zentren und einer Makrozyklen- beziehungsweise Rotaxanschicht detailliert untersucht. So wurde zum Beispiel die Abscheidung beider Moleküle qualitativ und quantitativ auf den beiden SAMs **PDT** und **PST** untersucht, wobei beispielsweise festgestellt wurde, dass sich die **PST**-SAM mit der starrereren Stilbeneinheit besser für die Abscheidung von **MC** eignet. Eine besonders wichtige Studie beschäftigte sich mit der Orientierung der Supramoleküle auf der Oberfläche. Dies wurde intensiv mittels winkelabhängigen NEXAFS-Messungen untersucht. Es konnten eindeutig Vorzugsorientierungen der Makrozyklen beziehungsweise Rotaxane auf den SAMs nachgewiesen werden. Dies war ein besonders beachtliches Ergebnis, da eine Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche als grundlegend für konzertierte Schaltprozesse abgeschiedener molekularer Schalter gilt. Zusätzlich war es bis dahin das erste Mal, dass eine klare Vorzugsorientierung von derartig komplexen und großen Molekülen wie den mechanisch verriegelten Rotaxanen in einem mehrlagigen Schichtsystem auf einer Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Diese Erkenntnis stellt daher die erfolgreiche Verwirklichung eines besonders wichtigen Projektziels dar.

Als Nächstes wurde für den Aufbau von metallo-supramolekularen Multischichten aus Makrozyklen und Rotaxanen ein Schicht-auf-Schicht-Verfahren entwickelt, bei dem abwechselnd nacheinander Schichten der Metalle und der Makrozyklen abgeschieden wurden. Dabei wird ein terminales Pyridin oder Terpyridin der SAM mit einem passenden Metallion koordiniert. Im Anschluss kann an das oberflächengebundene Metall ein Makrozyklus über die Koordination eines seiner Pyridin- oder Terpyridinsubstituenten koordiniert werden. In diesem Falle werden nur die zweifach pyridin- oder terpyridin-funktionalisierten Makrozyklen **PMC** und **TMC** verwendet, die nun die Oberfläche mit einer unkoordinierten Ligandengruppe abschließen. Diese kann nun wieder mit einem Metall koordiniert werden, welches wiederum in der Lage ist den nächsten Makrozyklus zu binden. Durch die alternierende Abscheidung von Metallen und Makrozyklen lassen sich auf einfache Weise Multischichten konstruieren. Die erfolgreiche Entwicklung des Schicht-auf-Schicht-Verfahrens zum Aufbau von Multischichten aus Makrozyklen war ein weiteres wichtiges Projektziel welches im Rahmen des Forschungsvorhabens bereits erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

In einer weiteren Studie konnten gemischte Multischichten mit programmierten Schichtsequenzen hergestellt werden (Abbildung 67). Dazu wurden die beiden Makrozyklen **PMC** und **TMC** in vorher festgelegten Sequenzen abgeschieden und mit verschiedenen Metallzentren verbunden, so dass sich eine Schichtsequenz ergab, die sich alle 16 Schichten wiederholt. Für die Koordination beziehungsweise Verbindung zweier Terpyridin-Makrozyklen **TMC** wurden Fe(II)- und Ni(II)-Ionen, zweier Pyridin-Makrozyklen **PMC** wurde *trans*-PdCl<sub>2</sub> und eines Pyridins von der **PST**-SAM oder von **PMC** mit einem Terpyridin von **TMC** wurden Pd(II)-Ionen eingesetzt. Insgesamt konnte eine Multischicht aus 51 Schichten mit 25 Makrozyklenschichten und einer Gesamtschichtdicke von etwa 30 nm hergestellt werden. Die Programmierung der Schichten innerhalb der Multischichten konnte mittels XPS- und UV/Vis-Experimenten nachgewiesen werden.



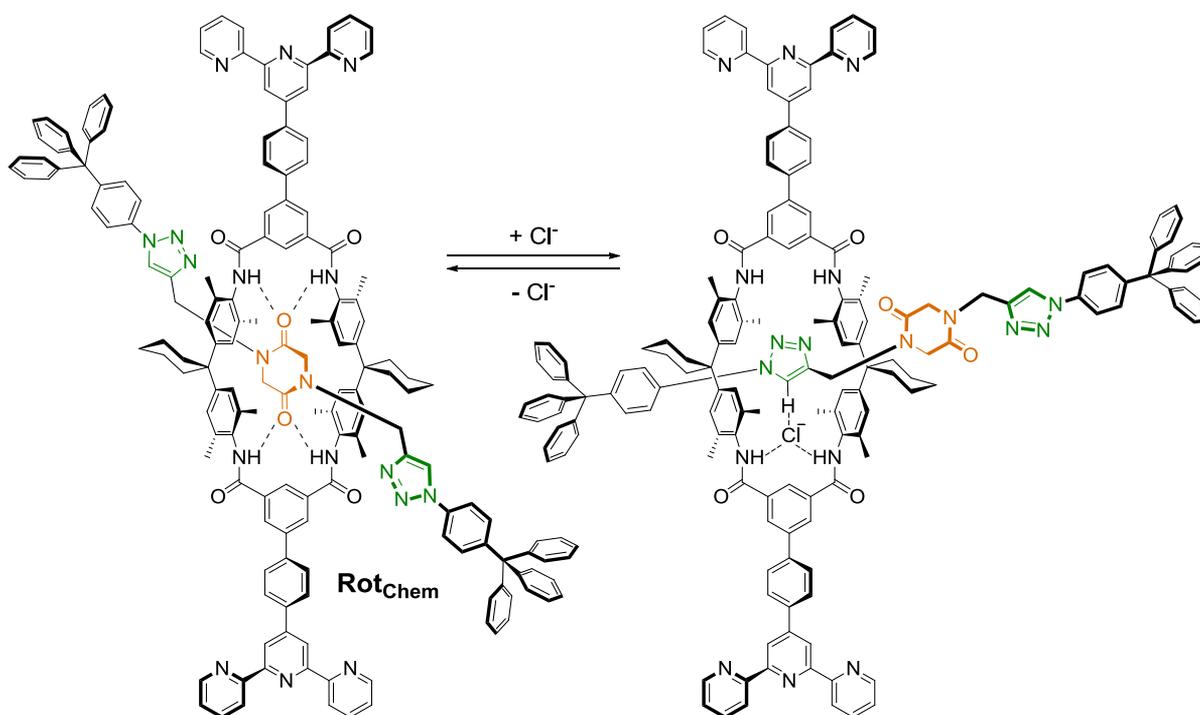
**Abbildung 67:** Aufbau einer gemischten Multischicht aus den beiden Makrozyklen **TMC** und **PMC** sowie den Metallionen Fe(II), Ni(II), Pd(II) und *trans*-PdCl<sub>2</sub>.

In weiteren Experimenten konnte letztlich auch die reversible Pseudorotaxanbildung innerhalb der Multischichten erfolgreich gezeigt werden, bei der in die Makrozyklen auf der Oberfläche ein Squarainmolekül (**SqA**) kontrolliert ein- und ausgefädelt werden konnte. Der Nachweis der reversiblen Ein- und Auslagerung von **SqA** gelang unter anderem mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie. Die UV/Vis-Spektroskopie machte auch den detaillierten Nachweis der Multischichtenbildung und dessen Wachstum möglich. Der große Vorteil war, dass die UV/Vis-Messungen schnell, zuverlässig und kostengünstig jederzeit durchgeführt werden konnten, ohne auf aufwendige UHV-Apparaturen, wie sie beispielsweise für XPS- oder ToF-SIMS-Messungen benötigt werden, angewiesen zu sein. Die erfolgreiche Etablierung der UV/Vis-Technik als effektive Methode zur Charakterisierung der Multischichten stellt daher das bis hierher letzte erreichte Projektziel innerhalb des Gesamtprojektes dar.

Zusammengefasst wurden bisher fünf große Teilziele erreicht: (i) Die Herstellung funktionalisierter Oberflächen für die Metallkoordination, (ii) Die Synthese und Aufreinigung

der Makrozyklen und Rotaxane, (iii) die Abscheidung orientierter Makrozyklen und Rotaxane auf Oberflächen, (iv) die Entwicklung eines Schicht-auf-Schicht-Verfahrens zur Herstellung von Multischichten und (v) die Etablierung der UV/Vis-Spektroskopie als effektive und effiziente Methode zur Multischichtenanalyse.

Das nächste wichtige Projektziel wird die Verwirklichung einer Multischicht aus schaltbaren Rotaxanen sein, die eine molekulare Schaltung der Oberflächen ermöglichen. Hierzu wurden bereits einige interessante Ergebnisse erzielt, die noch während der vorliegenden Arbeit entstanden sind, bei denen allerdings noch vereinzelte Experimente ausstehen. Es handelt sich daher um bisher unveröffentlichte Ergebnisse, die nicht mehr Teil dieser Arbeit sind aber dennoch in Kürze umrissen werden sollen ohne auf analytische Details genauer einzugehen. Auf der Basis des diterpyridin-funktionalisierten Tetralactam-Makrozyklus **TMC** wurde ein chemisch schaltbares Rotaxan **Rot<sub>Chem</sub>** synthetisiert (Abbildung 68).

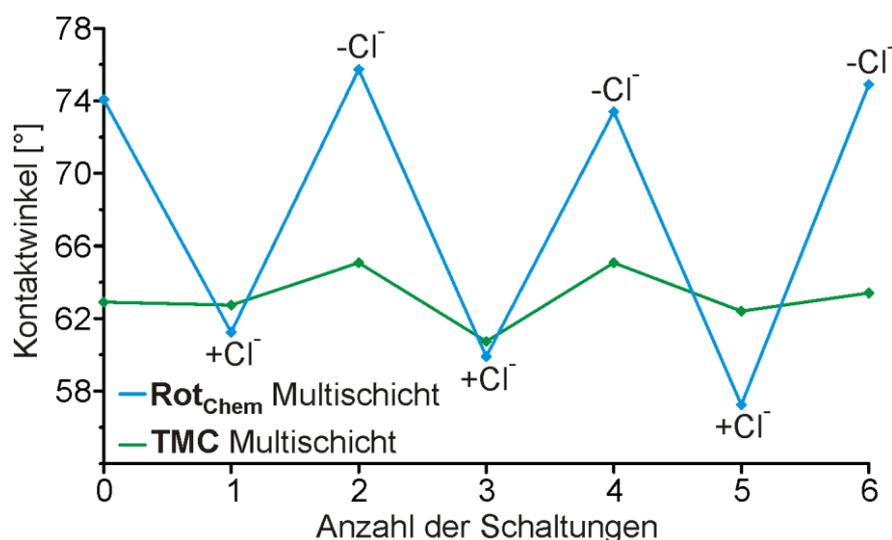


**Abbildung 68:** Schematische Darstellung des chemisch schaltbaren Rotaxans **Rot<sub>Chem</sub>** und dessen Schaltung durch die Zugabe und Entfernung von Chloridionen.

Die Achse des Rotaxans besitzt drei Bindungsstellen. Eine mittlere Station aus einer 2,5-Diketopiperazin-Einheit, die im Ausgangszustand ohne äußere Einflüsse die stärkere Bindungsaffinität zum Makrozyklus besitzt, so dass sich der Makrozyklus an dieser Stelle der Achse befindet. Die beiden schwächer bindenden Stationen außen auf der Achse bestehen aus Triazolringen. Durch die Zugabe eines Anions, wie  $Cl^-$ , wird die Bindung des Diketopiperazins zum Makrozyklus gestört und eine der beiden äußeren Stationen bindet

nun über eine C-H-Cl<sup>-</sup>-Bindung des Triazols an den Makrozyklus, so dass sich dieser nun außen auf der Achse befindet. Durch das Entfernen des Chlorids wird der Prozess umgekehrt und der Makrozyklus bindet wieder in der Mitte der Achse an die Diketopiperazin-Station. Auf diese Weise lässt sich ein reversibler Schaltprozess von **Rot**<sub>Chem</sub> verwirklichen, der mittels NMR-Spektroskopie in Lösung studiert wurde.<sup>202,237</sup>

**Rot**<sub>Chem</sub> konnte bereits erfolgreich in Multischichten auf verschiedenen SAMs abgeschieden werden und wurde bereits bezüglich seiner Schaltung auf der Oberfläche untersucht. Zunächst wurde mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen der Schaltprozess über mehrere Schaltzyklen verfolgt (Abbildung 69). Es konnte eine deutliche Änderung des Kontaktwinkels durch die Zugabe und Entfernung von Chloridionen beobachtet werden. Um zu zeigen, dass dieser Effekt nicht nur durch die einfache Physisorption des Chlorids auf der Multischicht zustande kommt, wurde das gleiche Experiment mit einer nicht schaltbaren Multischicht aus Makrozyklen durchgeführt. In diesem Fall ergibt sich durch die Zugabe und Entfernung von Chloridionen keine deutliche Änderung des Kontaktwinkels.



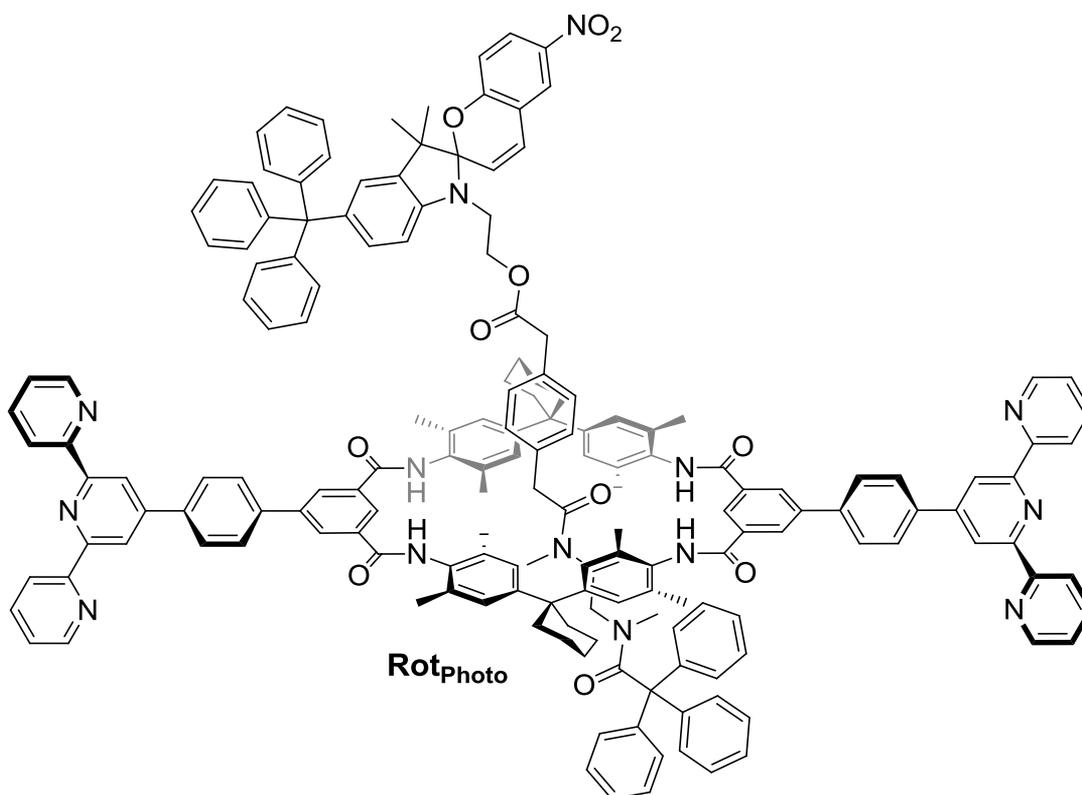
**Abbildung 69:** Kontaktwinkelmessungen über mehrere Schaltzyklen einer Rotaxan-Multischicht (blaue Linie) und einer Makrozyklen-Multischicht (grüne Linie).

Durch diese einfachen Kontaktwinkelmessungen konnte bereits gezeigt werden, dass sich die Benetzbarkeit der modifizierten Goldoberflächen durch einen äußeren Einfluss ändern lässt. Dies stellt eine erste mögliche Anwendung des schaltbaren Multischichtsystems dar.

Um detailliertere Erkenntnisse über die Struktur der Rotaxane auf der Oberfläche beziehungsweise eine Strukturänderung durch einen Schaltprozess zu erhalten, wurden winkelabhängige NEXAFS-Messungen vor und nach den Schaltprozessen durchgeführt. Es konnte eindeutig eine reversible Änderung der Vorzugsorientierung von **Rot**<sub>Chem</sub> durch die

Schaltvorgänge nachgewiesen werden, die eine schaltinduzierte Strukturänderung der Rotaxane nahelegt. Um den Einfluss der Gegenionen genauer zu untersuchen und auszuschließen, dass die Orientierungsänderung der Moleküle nur durch einen einfachen Ein- und Auslagerungsmechanismus der Gegenionen stattfindet, müssen noch einige Kontrollexperimente beispielsweise bezüglich der Größe des Gegenions durchgeführt werden. Die bisher erhaltenen Ergebnisse sprechen allerdings schon sehr deutlich für eine echte molekulare Schaltung von **Rot<sub>Chem</sub>** in Multischichten auf Goldoberflächen.

Der nächste Schritt wäre nun die Verwendung eines zweiten schaltbaren Rotaxans, welches durch einen orthogonalen äußeren Reiz schaltbar ist. Dies wäre beispielsweise ein photoschaltbares Rotaxan **Rot<sub>Photo</sub>**. Auch hier wurde bereits ein entsprechendes Rotaxan **Rot<sub>Photo</sub>** entwickelt und die Synthese begonnen (Abbildung 70). Die Schaltung von **Rot<sub>Photo</sub>** sollte sich durch eine photochemische Öffnung und Schließung des Spiropyrans realisieren lassen.



**Abbildung 70:** Darstellung des geplanten photoschaltbaren Rotaxans **Rot<sub>Photo</sub>**.

Die Abscheidung getrennter Schichten beider Rotaxane **Rot<sub>Chem</sub>** und **Rot<sub>Photo</sub>** in einer Multischicht würde es ermöglichen einzelne Schichten durch unterschiedliche äußere Stimuli zu schalten und so beispielsweise die Oberflächeneigenschaften vielseitig zu verändern. Die Entwicklung weiterer schaltbarer Rotaxane und die Entwicklung prinzipieller

Anwendungsmöglichkeiten der mehrfach schaltbaren Oberflächen wären dann mittel- und langfristige Ziele, um das Projekt abzurunden.

Des Weiteren muss die Charakterisierung der genauen Orientierung der immobilisierten Rotaxane vor und nach den Schaltprozessen vervollständigt werden. Falls sich dabei heraus stellen sollte, dass die Rotaxane nicht gleichgerichtet in den einzelnen Schichten der Multischicht vorliegen und daher nicht unidirektional schalten, müssen geeignete Stopper eingeführt werden, die über intermolekulare nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischeinander die Gleichrichtung der Rotaxane in der Multischicht erzwingen. Dafür würden sich vermutlich eher neutrale, nicht-ionische Wechselwirkungen besonders eignen, um mögliche Konkurrenzreaktionen mit den koordinativen Bindungen für den vertikalen Schichtaufbau zu vermeiden. Auch Wasserstoffbrückenbindungen könnten sich in diesem Zusammenhang als ungeeignet herausstellen, da ungewollte Wechselwirkungen mit den Amidgruppen des Tetralaktam-Makrozyklus auftreten könnten. Besonders geeignet wären daher beispielsweise  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen, die sich eventuell durch die Funktionalisierung der ohnehin bereits verwendeten Tritylstopper von **Rot<sub>Chem</sub>** und **Rot<sub>Photo</sub>** zügig realisieren lassen könnten.

## 6 Danksagungen

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Christoph A. Schalley, der es mir ermöglicht hat meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Mein Dank betrifft vor allem auch die zahlreichen und sehr hilfreichen Diskussionen und Anregungen im Hinblick auf das Forschungsprojekt, so wie das entgegengebrachte Vertrauen, welches mir eine eigenverantwortliche und selbständige Vorgehensweise bei der Planung, Koordination und Durchführung der Forschungsarbeit ermöglicht hat. Herrn Prof. Dr. Rainer Haag möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Bei Herrn Dr. Wolfgang Unger und Herrn Dr. Erik Darlatt möchte ich mich für unsere erfolgreiche Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) bedanken. Nur durch unsere enge Zusammenarbeit war die komplexe Oberflächenanalyse unserer organischen Dünnschichten auf höchstem wissenschaftlichem Niveau möglich.

Besonders herzlich möchte ich mich bei allen Arbeitsgruppenmitgliedern für die tolle Zusammenarbeit und die überaus nette Arbeitsatmosphäre bedanken. Mein Dank richtet sich dabei vor allem an die Mitglieder unseres Oberflächenteams bestehend aus Dr. Johannes Poppenberg, Christoph H.-H. Traulsen, Dr. Erik Darlatt, Felix B. Schwarz, Thomas Heinrich und Valentin Kunz, mit denen ich während der vergangenen dreieinhalb Jahren sehr erfolgreich zusammenarbeiten durfte. Bei den vielen Studenten, die sich in Praktika und Bachelorarbeiten mit unserem Projekt beschäftigt haben, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Weiterer Dank gilt Andrea Schulz für die Aufnahme von AFM-Bildern und stellvertretend für die Serviceabteilungen Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie bedanke ich mich bei Dr. Andreas Springer, Fabian Klautzsch und Dr. Andreas Schäfer.

Bei dem Verband der Chemischen Industrie möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung durch ein Chemiefonds-Stipendium bedanken.

Für die großartige Unterstützung in beruflicher und privater Hinsicht möchte ich mich herzlich bei dem wichtigsten Menschen in meinem Leben, Nina Hoffmann, und bei meiner Familie bedanken.

## **7 Lebenslauf**

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

## 8 Publikationsliste

9. *Synthesis and Coordinative Layer-by-Layer Deposition of Pyridine-Functionalized Gold Nanoparticles and Tetralactam Macrocycles on Silicon Substrates*, C. H.-H. Traulsen, V. Kunz, T. Heinrich, S. Richter, M. Holzweber, A. Schulz, L. K. S. von Krbek, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Langmuir* **2013**, eingereicht.
8. *Sequence-Programmable Multi-Component Multilayers of Nanometer-Sized Tetralactam Macrocycles on Gold Surfaces*, S. Richter, C. H.-H. Traulsen, T. Heinrich, J. Poppenberg, C. Leppich, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *J. Phys. Chem. C* **2013**, DOI: 10.1021/jp405492v.
7. *Programmable, Ordered Multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles in Solid Support and Stimuli-Controlled On-Surface Pseudorotaxane Formation*, J. Poppenberg, S. Richter, C. H.-H. Traulsen, E. Darlatt, B. Baytekin, T. Heinrich, P. M. Deutinger, K. Huth, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3131-3139.
6. *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.
5. *Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold*, 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.
4. *Intermixed Terpyridine-functionalized Monolayers on Gold: Non-Linear 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.
3. *Mass Spectrometry and Gas-Phase Chemistry of Supramolecules: A Primer*, E. V. Dzyuba, J. Poppenberg, S. Richter, R. W. Troff, C. A. Schalley, *Supramolecular Chemistry - From Molecules to Nanomaterials*, J.W. Steed, P. Gale (eds.), Wiley, Chichester **2012**.
2. *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. Phen.* **2012**, 185, 85–89.
1. *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.

## 9 Konferenzbeiträge

### Posterpräsentationen

3. *Programmable Layer-by-Layer Self-Assembly of Ordered Multi-Component Multilayers on Gold and Stimuli-Controlled On-Surface Pseudorotaxane Formation*, S. Richter, C. H.-H. Traulsen, J. Poppenberg, T. Heinrich, E. Darlatt, W. E. S. Unger, C. A. Schalley, *SupraChem*, Münster vom 14. bis 15.02.2013
2. *Metal Coordinated Layer-by-Layer Self-Assembly of Macrocycles and Rotaxanes on Gold Surfaces*, S. Richter, J. Poppenberg, E. Darlatt, C. H.-H. Traulsen, M. Tatzke, E. V. Dzyuba, D. Sattler, W. Unger, C. A. Schalley, *Gordon Research Conference: Supramolecules & Assemblies, Chemistry of Lucca* (Barga), Italien vom 19. bis 24.06.2011
1. *The Belousov-Zhabotinsky Reaction as an Engine for the Directed Transportation of Macroscopic Particles on Surfaces*, S. Richter, J. Poppenberg, A. Sokolowski, E. V. Dzyuba, E. Darlatt, W. Unger, C. A. Schalley, *European Colloid and Interface Society (ECIS) Conference*, Prag, Tschechische Republik vom 05. bis 10.09.2010

### Vortragspräsentationen

3. *Metallo-Supramolecular Layer-by-Layer Self-Assembly: Immobilization of Tetralactam Macrocycles and Rotaxanes on Gold Substrates*, VCI Stipendiatentreffen, TU Berlin am 20.01.2012
2. *Layer-by-layer Self-Assembly: From single supramolecules to self-assembled arrays on gold surfaces*, G4 Meeting, Burg Bischofstein vom 21. bis 24.08.2010
1. *Integration of molecular Components into Functional Macroscopic Systems*, G4 Meeting, Universität Bonn vom 04. bis 06.11.2009

## 10 Literatur

- 1 Bardeen, J.; Brattain, W. H. *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 230-231.
- 2 Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- 3 Anelli, P. L.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131-5133.
- 4 Nguyen, T. D.; Tseng, H.-R.; Celestre, P. C.; Flood, A. H.; Liu, Y.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 10029-10034.
- 5 Nguyen, T. D.; Liu, Y.; Saha, S.; Leung, K. C. F.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 626-634.
- 6 Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular Machines Based on Rotaxanes and Catenanes*. In *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*; Sauvage, J.-P., Gaspard, P., Eds.; Wiley, Weinheim, 2010, p 157-212.
- 7 Green, J. E.; Choi, J. W.; Boukai, A.; Bunimovich, Y.; Johnston-Halperin, E.; DeIonno, E.; Luo, Y.; Sheriff, B. A.; Xu, K.; Shin, Y. S.; Tseng, H.-R.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Nature* **2007**, *445*, 414-417.
- 8 Coskun, A.; Banaszak, M.; Astumian, R. D.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 19-30.
- 9 Juluri, B. K.; Kumar, A. S.; Liu, Y.; Ye, T.; Yang, Y.-W.; Flood, A. H.; Fang, L.; Stoddart, J. F.; Weiss, P. S.; Huang, T. J. *ACS Nano* **2009**, *3*, 291-300.
- 10 Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Katsonis, N.; Ramon, B. S.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Feringa, B. L. *Nature* **2006**, *440*, 163-163.
- 11 Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.-i.; Yu, Y.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986-4988.
- 12 van Delden, R. A.; ter Wiel, M. K. J.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Koumura, N.; Feringa, B. L. *Nature* **2005**, *437*, 1337-1340.
- 13 Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
- 14 Nakamoto, R. K.; Baylis Scanlon, J. A.; Al-Shawi, M. K. *Arch. Biochem. Biophys.* **2008**, *476*, 43-50.
- 15 Lewandowski, B.; De, B. G.; Ward, J. W.; Pappmeyer, M.; Kuschel, S.; Aldegunde, M. J.; Gramlich, P. M. E.; Heckmann, D.; Goldup, S. M.; D'Souza, D. M.; Fernandes, A. E.; Leigh, D. A. *Science* **2013**, *339*, 189-193.
- 16 Kloepfer, H. G. *Chem. unserer Zeit* **1973**, *7*, 49-58.
- 17 Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- 18 Steed, J. W.; Atwood, J. L.; Gale, P. A. *Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry*. In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; Steed, J. W., Gale, P. A., Eds.; Wiley, Chichester, 2012.
- 19 Fischer, E. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985.
- 20 Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- 21 Izatt, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 143-147.
- 22 Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- 23 Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; Wiley, Weinheim, 1995.
- 24 Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; Wiley, Chichester, 2009.

- 25 Varshey, D. B.; Sander, J. R. G.; Friščić, T.; MacGillivray, L. R. *Supramolecular Interactions*. In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; Gale, P., Steed, J., Eds.; Wiley, Chichester, 2012.
- 26 Werner, A. *Zeit. anorg. Chem.* **1895**, *8*, 153-197.
- 27 Werner, A. *Zeit. anorg. Chem.* **1897**, *15*, 1.
- 28 Fujita, M.; Ibukuro, F.; Hagihara, H.; Ogura, K. *Nature* **1994**, *367*, 720-723.
- 29 Fujita, M.; Ibukuro, F.; Ogura, K.; Seki, H.; Kamo, O.; Imanari, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 899-900.
- 30 Fujita, M.; Ibukuro, F.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4175-4176.
- 31 Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574-1576.
- 32 Schubert, U. S.; Hofmeier, H.; Newkome, G. R. *Modern Terpyridine Chemistry*; Wiley, Weinheim, 2006.
- 33 Schubert, U. S.; Newkome, G. R.; Manners, I. *Metal-Containing and Metallosupramolecular Polymers and Materials*; American Chemical Society, Washington, 2006.
- 34 Chiper, M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 565-578.
- 35 Andres, P. R.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1043-1068.
- 36 Schmatloch, S.; van den Berg, A. M. J.; Alexeev, A. S.; Hofmeier, H.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9943-9949.
- 37 Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Cation-Binding Hosts*. In *Supramolecular Chemistry*; Steed, J. W., Atwood, J. L., Eds.; Wiley, Chichester, 2009, p 105-222.
- 38 Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Anion Binding*. In *Supramolecular Chemistry*; Steed, J. W., Atwood, J. L., Eds.; Wiley, Chichester, 2009, p 223-284.
- 39 Del Valle, E. M. M. *Process Biochem.* **2004**, *39*, 1033-1046.
- 40 Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Molecular Hosts and Molecular Guests*. In *Supramolecular Chemistry*; Steed, J. W., Atwood, J. L., Eds.; Wiley, Chichester, 2009, p 308-310.
- 41 Hunter, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303-5311.
- 42 Vögtle, F.; Meier, S.; Hoss, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1619-1622.
- 43 Vögtle, F.; Dünwald, T.; Schmidt, T. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451-460.
- 44 Ghosh, P.; Federwisch, G.; Kogej, M.; Schalley, C. A.; Haase, D.; Saak, W.; Lützen, A.; Gschwind, R. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2691-2700.
- 45 Baytekin, B.; Zhu, S. S.; Brusilowskij, B.; Illigen, J.; Ranta, J.; Huuskonen, J.; Russo, L.; Rissanen, K.; Kaufmann, L.; Schalley, C. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10012-10028.
- 46 Adams, H.; Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Spey, S. E.; Urch, C. J.; Sanderson, J. M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4863-4877.
- 47 Kossev, I.; Fahrenholz, S.; Görling, A.; Hieringer, W.; Schalley, C. A.; Sokolowski, M. *Synth. Met.* **2004**, *147*, 159-164.
- 48 Kossev, I.; Reckien, W.; Kirchner, B.; Felder, T.; Nieger, M.; Schalley, C. A.; Vögtle, F.; Sokolowski, M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 513-519.
- 49 Zhu, S. S.; Nieger, M.; Daniels, J.; Felder, T.; Kossev, I.; Schmidt, T.; Sokolowski, M.; Vögtle, F.; Schalley, C. A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5040-5046.
- 50 Braun, O.; Hüntten, A.; Vögtle, F. *J. prakt. Chem.* **1999**, *341*, 542-547.
- 51 Dzyuba, E. V.; Baytekin, B.; Sattler, D.; Schalley, C. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1171-1178.
- 52 Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.

- 53 Schill, G. *Catenanes, Rotaxanes and Knots*; Academic Press, New York, 1971.
- 54 Walba, D. M. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161-3212.
- 55 Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725-2829.
- 56 Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959-1976.
- 57 Leigh, D. A.; Murphy, A. *Chem. Ind.* **1999**, 178-183.
- 58 Breault, G. A.; Hunter, C. A.; Mayers, P. C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5265-5293.
- 59 Sauvage, J.-P.; Dietrich-Buchecker, C. O. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*; Wiley, Weinheim, 1999.
- 60 Chichak, K. S.; Cantrill, S. J.; Pease, A. R.; Chiu, S.-H.; Cave, G. W. V.; Atwood, J. L.; Stoddart, J. F. *Science* **2004**, *304*, 1308-1312.
- 61 Chichak, K. S.; Peters, A. J.; Cantrill, S. J.; Stoddart, J. F. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7956-7962.
- 62 Siegel, J. S. *Science* **2004**, *304*, 1256-1258.
- 63 Schalley, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4399-4401.
- 64 Nierengarten, J. F.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375-376.
- 65 Ibukuro, F.; Fujita, M.; Yamaguchi, K.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014-11015.
- 66 Pentecost, C. D.; Chichak, K. S.; Peters, A. J.; Cave, G. W. V.; Cantrill, S. J.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 218-222.
- 67 Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192-194.
- 68 Dietrich-Buchecker, C. O.; Nierengarten, J. F.; Sauvage, J. P.; Armaroli, N.; Balzani, V.; De, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11237-11244.
- 69 Safarowsky, O.; Nieger, M.; Frohlich, R.; Vogtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1616-1618.
- 70 Adams, H.; Ashworth, E.; Breault, G. A.; Hunter, C. A.; Mayers, P. C. *Nature* **2001**, *411*, 763.
- 71 Feigel, M.; Ladberg, R.; Engels; Herbst-Irmer, R.; Froehlich, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5698-5702.
- 72 Hiratani, K.; Suga, J.-i.; Nagawa, Y.; Houjou, H.; Tokuhisa, H.; Numata, M.; Watanabe, K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5747-5750.
- 73 Hirose, K.; Nishihara, K.; Harada, N.; Nakamura, Y.; Masuda, D.; Araki, M.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2969-2972.
- 74 Griffiths, K. E.; Stoddart, J. F. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 485-506.
- 75 Ghosh, P.; Mermagen, O.; Schalley, C. A. *Chem. Commun.* **2002**, 2628-2629.
- 76 Seel, C.; Vögtle, F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21-24.
- 77 Li, X.-y.; Illigen, J.; Nieger, M.; Michel, S.; Schalley, C. A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1332-1347.
- 78 Schalley, C. A.; Illigen, J. *Templated Synthesis of Interlocked Molecules*. In *Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*; Ariga, K., Nalwa, H. S., Eds.; American Scientific Publishers, Valencia, 2009.
- 79 Broekmann, P.; Dötz, K.-H.; Schalley, C. A. *Top. Curr. Chem.* **2009**, *287*, 1-44.
- 80 Hübner, G. M.; Gläser, J.; Seel, C.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 383-386.
- 81 Bissell, R. A.; Cordova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133-137.
- 82 Cordova, E.; Bissell, R. A.; Spencer, N.; Ashton, P. R.; Stoddart, J. F.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6550-6552.

- 83 Altieri, A.; Bottari, G.; Dehez, F.; Leigh, D. A.; Wong, J. K. Y.; Zerbetto, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2296-2300.
- 84 Gatti, F. G.; Leigh, D. A.; Nepogodiev, S. A.; Slawin, A. M. Z.; Teat, S. J.; Wong, J. K. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5983-5989.
- 85 Ertl, G.; Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; Wiley, Weinheim, 1985.
- 86 Woodruff, D. P.; Delchar, T. A. *Modern Techniques of Surface Science*; Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- 87 Vickerman, J. C.; Gilmore, I. S. *Surface Analysis -The Principal Techniques*; Wiley, Chichester, 2009.
- 88 Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*; Wiley, Chichester, 2008.
- 89 Everett, D. H. *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*; IUPAC Council, Washington, 1971.
- 90 Langmuir, I. *Trans. Faraday Soc.* **1920**, *15*, 62-74.
- 91 Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-1022.
- 92 Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513-538.
- 93 Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films-From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press, London, 1991.
- 94 Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- 95 Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805-1834.
- 96 Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1170.
- 97 Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528-12536.
- 98 Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437-463.
- 99 Dietrich, P. M.; Graf, N.; Gross, T.; Lippitz, A.; Schüpbach, B.; Bashir, A.; Wöll, C.; Terfort, A.; Unger, W. E. S. *Langmuir* **2010**, *26*, 3949-3954.
- 100 Hatzor, A.; Moav, T.; Cohen, H.; Matlis, S.; Libman, J.; Vaskevich, A.; Shanzer, A.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13469-13477.
- 101 Silien, C.; Buck, M.; Goretzki, G.; Lahaye, D. e.; Champness, N. R.; Weidner, T.; Zharnikov, M. *Langmuir* **2009**, *25*, 959-967.
- 102 Traulsen, C. H.-H.; Darlatt, E.; Richter, S.; Poppenberg, J.; Hoof, S.; Unger, W. E. S.; Schalley, C. A. *Langmuir* **2012**, *28*, 10755-10763.
- 103 Poppenberg, J.; Richter, S.; Darlatt, E.; Traulsen, C. H. H.; Min, H.; Unger, W. E. S.; Schalley, C. A. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 367-377.
- 104 Darlatt, E.; Traulsen, C. H. H.; Poppenberg, J.; Richter, S.; Kühn, J.; Schalley, C. A.; Unger, W. E. S. *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **2012**, *185*, 85-89.
- 105 Poirier, G. E.; Pylant, E. D. *Science* **1996**, *272*, 1145-1148.
- 106 Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- 107 Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.
- 108 Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155-7164.
- 109 Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Science* **1988**, *240*, 62-63.
- 110 Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 1825-1831.
- 111 Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152-7167.

- 112 Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2370-2378.
- 113 Fenter, P.; Eisenberger, P.; Li, J.; Camillone, N., III; Bernasek, S.; Scoles, G.; Ramanarayanan, T. A.; Liang, K. S. *Langmuir* **1991**, *7*, 2013-2016.
- 114 Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabinyk, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597-2609.
- 115 Carvalho, A.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. *Langmuir* **2002**, *18*, 2406-2412.
- 116 Li, Z.; Chang, S.-C.; Williams, R. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 6744-6749.
- 117 Muskal, N.; Turyan, I.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 131-136.
- 118 Birdi, K. S. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*; CRC Press, Boca Ratón, 2009.
- 119 Ruckenstein, E.; Li, Z. F. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *113*, 43-63.
- 120 Gandhi, D. D.; Lane, M.; Zhou, Y.; Singh, A. P.; Nayak, S.; Tisch, U.; Eizenberg, M.; Ramanath, G. *Nature* **2007**, *447*, 299-302.
- 121 Cai, Y. *Langmuir* **2009**, *25*, 5594-5601.
- 122 Morrill, A. R.; Duong, D. T.; Lee, S. J.; Moskovits, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 116-119.
- 123 Silverman, B. M.; Wiegand, K. A.; Schwartz, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 225-228.
- 124 Pawsey, S.; Yach, K.; Reven, L. *Langmuir* **2002**, *18*, 5205-5212.
- 125 Hanson, E. L.; Schwartz, J.; Nickel, B.; Koch, N.; Danisman, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16074-16080.
- 126 Hoque, E.; DeRose, J. A.; Hoffmann, P.; Mathieu, H. J.; Bhushan, B.; Cichomski, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174710-174716.
- 127 Hoque, E.; DeRose, J. A.; Kulik, G.; Hoffmann, P.; Mathieu, H. J.; Bhushan, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10855-10861.
- 128 Amalric, J.; Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Ponche, A.; Sotto, A.; Lavigne, J.-P. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 141-149.
- 129 Turgeman, R.; Gershevit, O.; Deutsch, M.; Ocko, B. M.; Gedanken, A.; Sukenik, C. N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5048-5056.
- 130 Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1*, 52-66.
- 131 Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1*, 45-52.
- 132 Buriak, J. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271-1308.
- 133 Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631-12632.
- 134 Cometto, F. P.; Paredes-Olivera, P.; Macagno, V. A.; Patrito, E. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21737-21748.
- 135 Yu, M.; Bovet, N.; Satterley, C. J.; Bengio, S.; Lovelock, K. R. J.; Milligan, P. K.; Jones, R. G.; Woodruff, D. P.; Dhanak, V. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166101-166104.
- 136 Kazempoor, M., *Strukturuntersuchung organischer Moleküle auf Au(111)-Oberflächen*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 2009.
- 137 Finklea, H. O. *Electroanal. Chem.* **1996**, *19*, 109-335.
- 138 Finklea, H. O. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications Theory and Instrumentation*; Wiley, New York, 2000.
- 139 Arce, F. T.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. *Surf. Rev. Lett.* **1997**, *4*, 637-649.
- 140 Kankate, L.; Turchanin, A.; Goelzhauser, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 10435-10438.
- 141 Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.

- 142 Nishi, N.; Hobara, D.; Yamamoto, M.; Kakiuchi, T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1904-1911.
- 143 Strong, L.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1988**, *4*, 546-558.
- 144 Nelson, K. E.; Gamble, L.; Jung, L. S.; Boeckl, M. S.; Naemi, E.; Golledge, S. L.; Sasaki, T.; Castner, D. G.; Campbell, C. T.; Stayton, P. S. *Langmuir* **2001**, *17*, 2807-2816.
- 145 Boozer, C.; Chen, S.; Jiang, S. *Langmuir* **2006**, *22*, 4694-4698.
- 146 Tsai, M.-Y.; Sun, Y.-T.; Lin, J.-C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 474-484.
- 147 Lee, C.-Y.; Gong, P.; Harbers, G. M.; Grainger, D. W.; Castner, D. G.; Gamble, L. J. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3316-3325.
- 148 Auditore, A.; Tuccitto, N.; Marzanni, G.; Quici, S.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Licciardello, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2494-2495.
- 149 Battocchio, C.; Polzonetti, G.; Gambino, L.; Tuccitto, N.; Licciardello, A.; Marletta, G. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2006**, *246*, 145-150.
- 150 Zubavichus, Y.; Zharnikov, M.; Yang, Y.; Fuchs, O.; Umbach, E.; Heske, C.; Ulman, A.; Grunze, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 11022-11029.
- 151 Liu, J.; Schüpbach, B.; Bashir, A.; Shekhah, O.; Nefedov, A.; Kind, M.; Terfort, A.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4459-4472.
- 152 Malicki, M.; Guan, Z.; Ha, S. D.; Heimel, G.; Barlow, S.; Rumi, M.; Kahn, A.; Marder, S. R. *Langmuir* **2009**, *25*, 7967-7975.
- 153 Lewis, P. A.; Donhauser, Z. J.; Mantooth, B. A.; Smith, R. K.; Bumm, L. A.; Kelly, K. F.; Weiss, P. S. *Nanotechnology* **2001**, *12*, 231-237.
- 154 Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Arnold, J. J.; Bumm, L. A.; Shedlock, N. F.; Burgin, T. P.; Jones, L., II; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721-2732.
- 155 Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. *Langmuir* **1990**, *6*, 87-96.
- 156 Colorado, R., Jr.; Lee, T. R. *Langmuir* **2003**, *19*, 3288-3296.
- 157 Tian, D. J.; Pemberton, J. E. *Langmuir* **2003**, *19*, 6422-6429.
- 158 Leggett, G. J. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *479*, 17-38.
- 159 Houston, J. E.; Kim, H. I. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 547-553.
- 160 Burleigh, T. D.; Gu, Y.; Donahey, G.; Vida, M.; Waldeck, D. H. *Corrosion* **2001**, *57*, 1066-1074.
- 161 Jennings, G. K.; Yong, T.-H.; Munro, J. C.; Laibinis, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2950-2957.
- 162 Sullivan, T. P.; Huck, W. T. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 17-29.
- 163 Lee, J. K.; Chi, Y. S.; Lee, J. S.; Kim, Y.-G.; Jung, Y. H.; Oh, E.; Ko, S.-B.; Jung, H.-j.; Kang, P.-S.; Choi, I. S. *Langmuir* **2005**, *21*, 10311-10315.
- 164 Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Chidsey, C. E. D. *Langmuir* **2004**, *20*, 1051-1053.
- 165 Lee, J. K.; Chi, Y. S.; Choi, I. S. *Langmuir* **2004**, *20*, 3844-3847.
- 166 Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319-2340.
- 167 Zhu, P.; Kang, H.; Facchetti, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11496-11497.
- 168 Keinan, S.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1848-1854.
- 169 Zacher, D.; Shekhah, O.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418-1429.
- 170 Doron-Mor, I.; Cohen, H.; Barkay, Z.; Shanzer, A.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5555-5562.

- 171 Doron-Mor, I.; Cohen, H.; Cohen, S. R.; Popovitz-Biro, R.; Shanzer, A.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Langmuir* **2004**, *20*, 10727-10733.
- 172 Greenstein, M.; Ben Ishay, R.; Maoz, B. M.; Leader, H.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Langmuir* **2010**, *26*, 7277-7284.
- 173 Wanunu, M.; Popovitz-Biro, R.; Cohen, H.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9207-9215.
- 174 Wanunu, M.; Vaskevich, A.; Cohen, S. R.; Cohen, H.; Arad-Yellin, R.; Shanzer, A.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17877-17887.
- 175 Altman, M.; Shukla, A. D.; Zubkov, T.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7374-7382.
- 176 Altman, M.; Zenkina, O.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5040-5041.
- 177 Motiei, L.; Altman, M.; Gupta, T.; Lupo, F.; Gulino, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8913-8915.
- 178 Motiei, L.; Feller, M.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 66-71.
- 179 Motiei, L.; Lahav, M.; Freeman, D.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3468-3469.
- 180 Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118-15119.
- 181 Shekhah, O.; Wang, H.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5038-5041.
- 182 Zacher, D.; Schmid, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176-199.
- 183 Mondal, P. C.; Yekkoni Lakshmanan, J.; Hamoudi, H.; Zharnikov, M.; Gupta, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16398-16404.
- 184 Fahrenbach, A. C.; Warren, S. C.; Incorvati, J. T.; Avestro, A.-J.; Barnes, J. C.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 331-348.
- 185 Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 202-220.
- 186 Davis, J. J.; Orłowski, G. A.; Rahman, H.; Beer, P. D. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 54-63.
- 187 Boyle, M. M.; Smaldone, R. A.; Whalley, A. C.; Ambrogio, M. W.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 204-210.
- 188 Schalley, C.; Baytekin, H.; Baytekin, B. *Towards Functional Macrocycles: Self-Assembly and Template Strategies*. In *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future*; Gloe, K., Ed.; Springer, Heidelberg, 2005, p 37-52.
- 189 Schalley, C. A.; Beizai, K.; Vögtle, F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465-476.
- 190 Sheeney-Haj-Ichia, L.; Willner, I. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13094-13097.
- 191 Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Gavina, P.; Romero, F. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6959-6961.
- 192 Kim, K.; Jeon, W. S.; Kang, J.-K.; Lee, J. W.; Jon, S. Y.; Kim, T.; Kim, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2293-2296.
- 193 Bryce, M. R.; Cooke, G.; Duclairoir, F. M. A.; John, P.; Perepichka, D. F.; Polwart, N.; Rotello, V. M.; Fraser, S. J.; Tseng, H.-R. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2111-2117.
- 194 Long, B.; Nikitin, K.; Fitzmaurice, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5152-5160.

- 195 Bunker, B. C.; Huber, D. L.; Kushmerick, J. G.; Dunbar, T.; Kelly, M.; Matzke, C.; Cao, J.; Jeppesen, J. O.; Perkins, J.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Langmuir* **2007**, *23*, 31-34.
- 196 De Nadaï, C.; Whelan, C. M.; Perollier, C.; Clarkson, G.; Leigh, D. A.; Caudano, R.; Rudolf, P. *Surf. Sci.* **2000**, *454-456*, 112-117.
- 197 Berná, J.; Leigh, D. A.; Lubomska, M.; Mendoza, S. M.; Pérez, E. M.; Rudolf, P.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 704-710.
- 198 Liu, Y.; Flood, A. H.; Bonvallet, P. A.; Vignon, S. A.; Northrop, B. H.; Tseng, H.-R.; Jeppesen, J. O.; Huang, T. J.; Brough, B.; Baller, M.; Magonov, S.; Solares, S. D.; Goddard, W. A.; Ho, C.-M.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745-9759.
- 199 Hertz, H. *Ann. Phys. Chem.* **1887**, *267*, 983.
- 200 Hallwachs, W. *Ann. Phys. Chem.* **1888**, *269*, 301.
- 201 Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 132-148.
- 202 Heinrich, T., *Synthese und geordnete Abscheidung von Makrozyklen und schaltbaren [2]Rotaxanen auf Goldoberflächen*, Freie Universität Berlin, Masterarbeit, 2013.
- 203 Kossel, W. *Z. Phys.* **1920**, *1*, 119-134.
- 204 Kronig, R. d. L. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 317-323.
- 205 Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer, Heidelberg, 1992.
- 206 Arnold, R., *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2001.
- 207 Thomson, J. J. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1910**, *15*, 465-471.
- 208 Herzog, R. F. K.; Viehböck, F. P. *Phys. Rev.* **1949**, *76*, 855-856.
- 209 Honig, R. E. *J. Appl. Phys.* **1958**, *29*, 549-555.
- 210 Liebl, H. *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 5277-5283.
- 211 Castaing, R.; Slodzian, G. *J. Microsc.* **1962**, *1*, 395-410.
- 212 Wittmaack, K. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1975**, *17*, 39-50.
- 213 Magee, C. W.; Harrington, W. L.; Honig, R. E. *Rev. Sci. Instrum.* **1978**, *49*, 477-485.
- 214 Benninghoven, A. *phys. stat. sol.* **1969**, *34*, K169-K171.
- 215 Vickerman, J. C.; Briggs, D. *ToF-SIMS - Surface analysis by mass spectrometry*; IM, Manchester, 2001.
- 216 Hofmann, S. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 55-75.
- 217 Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*; Imperial College Press, London, 2004.
- 218 Tencer, M.; Nie, H.-Y.; Berini, P. *Surf. Interface Anal.* **2011**, *43*, 993-997.
- 219 Graham, D. J.; Ratner, B. D. *Langmuir* **2002**, *18*, 5861-5868.
- 220 Auditore, A.; Tuccitto, N.; Quici, S.; Marzanni, G.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Licciardello, A. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *231-232*, 314-317.
- 221 Sohn, S.; Schroeder, M.; Lipinsky, D.; Arlinghaus, H. F. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1222-1226.
- 222 Xi, L.; Zheng, Z.; Lam, N.-S.; Nie, H.-Y.; Grizzi, O.; Lau, W.-M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12111-12115.
- 223 Ghonaim, N. W.; Nieradko, M.; Xi, L.; Nie, H. Y.; Francis, J. T.; Grizzi, O.; Yeung, K. K. C.; Lau, L. W. M. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 1029-1032.
- 224 Schroeder, M.; Sohn, S.; Arlinghaus, H. F. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *231-232*, 164-168.
- 225 Wandass, J. H.; Gardella, J. A., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6192-6195.
- 226 Hagenhoff, B.; Benninghoven, A.; Spinke, J.; Liley, M.; Knoll, W. *Langmuir* **1993**, *9*, 1622-1624.

- 227 Wong, S. C. C.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C. *Surf. Interface Anal.* **2005**, *37*, 721-730.
- 228 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme, Wemding, 2005.
- 229 Lambert, J. B.; Gronert, S.; Shurvell, H. F.; Lightner, D. A. *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*; Pearson, München, 2012.
- 230 Heavens, O. S. *Optical Properties of Thin Solid Films*; Dover Publications, New York, 1991.
- 231 Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- 232 Binnig, G.; Gerber, C.; Stoll, E.; Albrecht, T. R.; Quate, C. F. *Europhys. Lett.* **1987**, *3*, 1281-1286.
- 233 Marti, O.; Drake, B.; Gould, S.; Hansma, P. K. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1988**, *897*, 22-25.
- 234 Marti, O.; Ribi, H. O.; Drake, B.; Albrecht, T. R.; Quate, C. F.; Hansma, P. K. *Science* **1988**, *239*, 50-52.
- 235 Sonnenfeld, R.; Schneir, J.; Drake, B.; Hansma, P. K.; Aspnes, D. E. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 1742-1744.
- 236 Giessibl, F. J.; Hembacher, S.; Bielefeldt, H.; Mannhart, J. *Science* **2000**, *289*, 422-425.
- 237 Dzyuba, E. V.; Kaufmann, L.; Löw, N. L.; Meyer, A. K.; Winkler, H. D. F.; Rissanen, K.; Schalley, C. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4838-4841.