Programmierbare supramolekulare Multischichten:

Schicht-für-Schicht-Abscheidung von Tetralactam-Makrozyklen auf Goldoberflächen



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

vorgelegt von

Johannes Poppenberg

aus Berlin

Eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie Institut für Chemie der Freien Universität Berlin

20.12.2012

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

Johannes Poppenberg

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Juni 2009 bis Dezember 2012 am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin 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: 01.03.2013

Zusammenfassung

Mechanisch verriegelte Moleküle wie Rotaxane und Catenane sind in der Lage, mit mechanischer Bewegung auf molekularer Ebene auf externe Signale zu reagieren und gelten daher als Prototypen für die Synthese molekularer Maschinen. Um die nanoskopische Bewegung einzelner Rotaxane in eine makroskopische umzuwandeln und damit Arbeit zu verrichten, ist es notwendig, diese Moleküle in großen, möglichst geordneten Arealen an Grenzflächen abzuscheiden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Tetralactam-Makrozyklen auf verschiedenen selbstorganisierten Monoschichten über eine metallkoordinierte Schichtfür-Schicht-Selbstorganisation in Multischichten abzuscheiden.

Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit zahlreiche selbstorganisierte Monoschichten als Templatschichten hergestellt, mittels XPS, NEXAFS-Spektroskopie, ToF-SIMS und AFM charakterisiert und auf ihre Koordinationseigenschaften hin untersucht. Jede der hergestellten Monoschichten weist dabei bestimmte Eigenschaften auf, sodass je nach Anforderung für spätere Anwendung die geeignete Schicht gewählt werden kann. Schema 1 zeigt sämtliche dafür verwendete Moleküle.



Schema 1 Die während der vorliegenden Arbeit verwendeten Thiole.

Während die pyridinterminierten Thiole als monomolekulare Schichten abgeschieden werden konnten, erforderte die Erzeugung einer geordneten Monoschicht aus den terpyridinterminierten Thiolen entweder die Abscheidung gemischter Monoschichten (TDT/DT, TPT/PhT) oder eine nachträgliche Funktionalisierung über eine Klick-Reaktion (TPA/AUD). Untersuchungen über gemischte Monoschichten mit TDT/DT zeigten, dass die Zusammensetzung der Monoschicht über das Verhältnis der beiden Thiole in der Beschichtungslösung direkt beeinflusst werden kann, während dies bei TPT/PhT

möglich ist. In diesem Fall scheidet sich grundsätzlich ein bestimmtes Verhältnis ab, sobald beide Komponenten in Lösung vorliegen.¹ Hier zeigt sich Einfluss des *spacers* auf die Eigenschaften der Monoschicht sehr anschaulich. **PDT** bildet Monoschichten die mit Schwefelsäure reversibel protoniert und mit Ethanol wieder deprotoniert werden können. Die Fähigkeit, Palladium(II)-Ionen zu binden, hängt dabei direkt vom Protonierungsgrad ab.

Des Weiteren gelang es, einen diterpyridinfunktionalisierten Tetralactam-Makrozyklus zu synthetisieren und mittels eines Schicht-für-Schicht-Abscheidungsprozesses zur Herstellung von Multischichten mit einer Höhe von über 50 nm einzusetzen. Mit winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Makrozyklen eine Vorzugsorientierung aufweisen. Es konnten sowohl Eisen(II)-, als auch Nickel(II)-Ionen erfolgreich zur Verknüpfung der organischen Schichten eingesetzt werden. Die alternierende Abscheidung von Eisen(II)-, als auch von Nickel(II)-Ionen, innerhalb einer Multischicht gelang ebenfalls, sodass es möglich war, programmierbare Seguenzen in die Multischichtstruktur zu integrieren. Über XPS konnte nachgewiesen werden, dass die Metalle tatsächlich in unterschiedlichen Schichten vorliegen und kein Austausch zwischen den Schichten stattfindet. Somit konnte gezeigt werden, dass man mit der erarbeiteten Prozedur in der Lage ist, kontrolliert stabile und definierte supramolekulare Architekturen auf einer Monoschicht abzuscheiden.

Um zu zeigen, dass die erzeugten Multischichten mit externen Stimuli adressiert werden können, wurde zuerst ein Squarainderivat als Gastmolekül abgeschieden. Mittels Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie und XPS konnte gezeigt werden, dass der Gast tatsächlich in der Kavität des Makrozyklus bindet und somit ein Pseudorotaxan bildet. Im Anschluss abgeschiedene Chlorid-Ionen waren in der Lage, den Gast wieder aus dem Wirt zu verdrängen. Somit konnte der *proof of concept* erbracht werden, dass die erarbeitete Prozedur Multischichten liefert, die auf externe Signale reagieren.

Summary

Mechanically interlocked molecules such as rotaxanes and catenanes can respond with mechanical motion at the molecular level to external signals and are therefore considered as prototypes for the synthesis of molecular machines. To convert the movement of individual nanoscopic rotaxanes into a macroscopic movement, i.e. to perform work, it is necessary to deposit these molecules in highly ordered arrays at interfaces. The aim of the present work is the deposition of tetralactam macrocycles on self-assembled monolayers as metal-coordinated multilayers.

For this purpose, several self-assembled monolayers were prepared as template layers, characterized by XPS, NEXAFS spectroscopy, ToF-SIMS and AFM and studied with regard to their coordination properties. Each of the monolayers prepared thereby exhibits specific properties, so that depending on the requirements for the subsequent application, the suitable layer can be selected. Scheme 2 shows all the molecules used in the present study for the deposition of self-assembled monolayers.



Scheme 2 The thiols used for the deposition of self-assembled monolayers.

While the pyridin-terminated thiols were solely deposited as monomolecular compounds, the deposition of ordered monolayers from the terpyridine-terminated thiols demanded either the deposition of mixed monolayers (TDT/DT, TPT/PhT) or a subsequent functionalization via a click-reaction (TPA/AUD). Investigations about the mixed monolayer TDT/DT showed that the composition on the surface can directly be affected by the ratio of both thiols in the depositing solution. This is not possible for TPT/PhT.¹ This demonstrates the influence of the spacer to the properties of the monolayer. Deposition of PDT on gold results in self-assembled monolayers, which can be reversibly protonated with sulfuric acid and

deprotonated with ethanol. The ability to coordinate to palladium (II) ions directly depends on the degree of protonation.

Furthermore it was possible to synthesize a diterpyridin functionalized tetralactam macrocycle and use it by means of a layer-by-layer deposition process for the preparation of multilayers with a height of about 50 nm. Angle-dependent NEXAFS spectroscopy was used to show that the macrocycles have a preferential orientation. It was possible to use both, iron (II) and nickel (II) ions, for linking the organic layers. The alternating deposition of iron (II) and nickel (II) ions in one multilayer assembly was also successful, so it was possible to integrate programmable sequences into the multilayer structure. XP-spectra revealed the metals to reside in different layers, and in fact no exchange reaction occurs between the layers. Thus, it could be shown that the developed procedure can be used for the controlled deposition of stable and defined supramolecular architectures on self-assembled monolayers.

In order to show that the generated multilayers can be addressed by external stimuli, first a squaraine derivative was deposited as a guest molecule. By means of transmissions-UV/Vis-spectroscopy and XPS we were able to show that the guest actually binds inside the cavity of the macrocycle, forming a pseudorotaxane. Deposition of chloride ions, which bind stronger to the macrocycle, caused the displacement of the squaraine-derivatives out of the cavity of macrocycles, providing the proof of concept, that the developed procedure yields multilayers which are addressable by external stimuli.

Inhaltsverzeichnis

1		EINLEITUNG1					
2	ZIEL DER ARBEIT						
3	3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN						
	3.	1	Supi	RAMOLEKULARE CHEMIE	. 5		
		3.1.	1	Mechanisch verriegelte Moleküle	. 8		
		3.1.	2	Rotaxan-basierte molekulare Schalter	11		
	3.	2	Selb	STORGANISIERTE MONO- UND MULTISCHICHTEN	16		
		3.2.	1	Selbstorganisierte Monoschichten auf Goldoberflächen	18		
		3.2.	2	Metall-koordinierte Multischichten	26		
		3.2.	3	Charakterisierung selbstorganisierter Mono- und Multischichten	30		
	3.	3	ROT	axan-basierte molekulare Schalter auf Oberflächen	50		
4		VEF	RZEIC	CHNIS UND ZUSAMMENFASSUNGEN DER ERFOLGTEN PUBLIKATIONEN	56		
	4.	1	SUC	CESSIVE COORDINATION OF PALLADIUM(II)-IONS AND TERPYRIDINE LIGANDS TO A PYRIDYL-TERMINATED)		
			SELF	F-ASSEMBLED MONOLAYER ON GOLD	56		
		4.1.	1	Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit	56		
		4.1.	2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit	56		
	4.	2	Evid	DENCE OF CLICK AND COORDINATION REACTIONS ON A SELF-ASSEMBLED MONOLAYER BY SYNCHROTRON			
			RAD	DIATION-BASED XPS AND NEXAFS	59		
		4.2.	1	Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit	59		
		4.2.	2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit	59		
	4.	3	Inte	RMIXED TERPYRIDINE-FUNCTIONALIZED MONOLAYERS ON GOLD: NON-LINEAR RELATIONSHIP BETWEE	N		
			TER	PYRIDYL DENSITY AND METAL-ION COORDINATION PROPERTIES	61		
		4.3.	1	Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit	61		
		4.3.	2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit	61		
	4.	4	DEP	OSITION OF ORDERED LAYERS OF TETRALACTAM MACROCYCLES AND ETHER ROTAXANES ON PYRIDINE-			
			TER	MINATED SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS ON GOLD	64		
		4.4.	1	Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit	64		
		4.4.	2	Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit	64		

	4.5 INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL N K NEXAFS OF AZIDE, 1,2,3-TRIAZOLE AND TERPYRIDYL GROUPS BY				
	DFT SPECTRUM SIMULATIONS				
		4.5.1	1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit		
		4.5.2	2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit 66		
	4.6	6	PROGRAMMABLE, ORDERED MULTILAYERS OF NANOMETER-SIZED MACROCYCLES AND STIMULI CONTROLLED		
			PSEUDO-ROTAXANE FORMATION ON SOLID SUPPORT		
		4.6.1	1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit67		
		4.6.2	2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit67		
5	SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK				
6		LITE	RATUR		
7		ANH	IANG77		
	7.:	1	Dank		
	7.2	2	LEBENSLAUF UND PUBLIKATIONSLISTE		
	7.3	3	KOPIEN DER VERÖFFENTLICHTEN ARBEITEN		
7.3.1 Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridir		7.3.1	1 Successive coordination of palladium(II)-ions and terpyridine ligands to a pyridyl-		
			terminated self-assembled monolayer on gold81		
7		7.3.2	2 Evidence of click and coordination reactions on a self-assembled monolayer by		
			synchrotron radiation-based XPS and NEXAFS101		
	7.3.3		3 Intermixed Terpyridine-functionalized Monolayers on Gold: Non-Linear Relationship		
			between Terpyridyl Density and Metal-Ion Coordination Properties		
	7.3.4		4 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on		
			Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold		
		7.3.5	5 Interpretation of experimental N K NEXAFS of azide, 1,2,3-triazole and terpyridyl groups		
7.3.6			by DFT spectrum simulations		
		7.3.6	6 Programmable, Ordered Multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles and Stimuli		
			controlled Pseudo-rotaxane Formation on Solid Support		

1 Einleitung

Die Miniaturisierung hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem der wichtigsten und am schnellsten wachsenden Forschungsgebiete entwickelt und befasst sich mit der Verkleinerung von Geräten und Strukturen aller Art bei gleichzeitiger Beibehaltung der Funktion. Besonders die Miniaturisierung elektronischer Bauteile ist Gegenstand aktueller Forschung weltweit. Die treibende Kraft dahinter ist der stetige Wunsch nach höherer Leistung bei gleichzeitig geringerer Größe und geringerem Energieverbrauch. Am besten lässt sich dieser Prozess anhand des Mooreschen Gesetzes veranschaulichen, welches besagt, dass sich die Komplexität integrierter Schaltkreise mit minimalen Komponentenkosten alle 12 – 24 Monate verdoppelt.²

Um dieses Ziel einzuhalten, haben sich Forscher bisher hauptsächlich des *Top-Down*-Ansatzes bedient. Bei diesem Ansatz werden bestehende Komponenten verkleinert, während die eigentliche Funktion erhalten bleibt. Auf diese Weise ist es mittlerweile gelungen, nanoskalierte Strukturen herzustellen. In diesem Größenbereich kann es jedoch vorkommen, dass sich die Materialeigenschaften stark verändern. Solche Veränderungen sind nur schwer vorherzusagen und eine weitere Miniaturisierung ist nicht immer ohne weiteres möglich. Daher ist es nötig, alternative Strategien zur kontrollierten Erzeugung nanoskalierter Strukturen zu entwickeln und ein tieferes Verständnis der molekularen Vorgänge in diesem Größenbereich zu erlangen.

Aus diesem Grund gewinnt der *Bottom-Up*-Ansatz immer mehr an Bedeutung. Dieser Ansatz geht von den kleinst-möglichen, zur Verfügung stehenden Bausteinen aus; Molekülen oder sogar einzelnen Atomen. Werden diese Bausteine mit den richtigen Bindungsmotiven ausgestattet und unter den geeigneten Bedingungen zusammengegeben, können sie sich über Selbstorganisationsprozesse zu sehr komplexen und funktionalen supramolekularen Strukturen anordnen. Beispielsweise gelang es unter dem Einsatz von molekularen Schaltern einen Datenspeicher mit 10¹¹ bit/cm² herzustellen.³ Nach dem Mooreschen Gesetz müsste eine solche Dichte erst im Jahr 2017 erreicht werden.⁴

Die bereits erwähnten molekularen Schalter haben neben dem Einsatz als Datenspeicher, eine weitere mögliche Anwendung als Prototypen molekularer Maschinen. Um die exakte Definition molekularer Maschinen gibt es unterschiedliche Ansichten.⁵⁻⁷ Eine weitgehend akzeptierte Definition stammt von J. Fraser Stoddart aus dem Jahr 2000: *"Eine molekulare Maschine kann als Anordnung einer bestimmten Anzahl von molekularen Komponenten definiert werden, die dahingehend konzipiert wurden, als Reaktion auf geeignete externe Stimulation (input), mechanische oder ähnliche Bewegungen auszuführen (output)."⁵*

Man kann generell zwischen natürlichen und künstlichen molekularen Maschinen unterscheiden. Die bekanntesten Vertreter natürlicher molekularer Maschinen sind sowohl

1

die ATP-Synthase, als auch der Aktin-Myosin-Komplex. Die ATP-Synthase nutzt einen Protonengradienten über eine Membran um Adenosindiphosphat (ADP) in Adenosintriphosphat (ATP) umzuwandeln und speichert damit Energie in chemischer Form. Der Protonengradient wird wiederum von Protonenpumpen aufrechterhalten. Die gespeicherte chemische Energie in Form von ATP wird vom Aktin-Myosin-Komplex genutzt um eine mechanische Bewegung eines Muskels hervorzurufen. Damit sich ein Muskel tatsächlich makroskopisch bewegt, müssen allerdings unzählige dieser Komplexe konzertiert und synchron kontrahieren.

Von der Natur inspiriert, versuchen Wissenschaftler seit einigen Jahren künstliche molekulare Maschinen herzustellen. Die Herausforderung besteht darin, Systeme zu erzeugen, die Bewegung auf molekularer Ebene ausführen können. Mittlerweile existieren mehrere Herangehensweisen um dieses Ziel zu erreichen, wobei dem Einsatz von mechanisch verriegelten Molekülen (*Mechanically interlocked molecules*, MIMs) und monomolekularen Motoren nach Feringa die größte Aufmerksamkeit zu Teil wird.^{6, 8-9} Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich an MIMs gearbeitet, sodass der Feringa-Motor hier nicht im Detail erläutert wird. Mechanisch verriegelte Moleküle wie zum Beispiel Rotaxane bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Komponenten die mechanisch aneinander gebunden sind und über schwache Wechselwirkungen miteinander interagieren. Unter den richtigen Voraussetzungen ist es möglich, die beiden Komponenten durch den Einsatz externer Stimulation relativ zueinander mechanisch zu bewegen (Abbildung 1).



Abbildung 1 Schematische Darstellung eines möglichen Schaltprozesses eines Rotaxans.

Obwohl in den letzten zwei Jahrzehnten eine Vielzahl solcher schaltbarer Rotaxane entwickelt wurde, existieren lediglich einige wenige Beispiele für makroskopische Effekte, die damit erzielt werden konnten.¹⁰⁻¹¹ Der Grund dafür ist die Tatsache, dass diese Moleküle zumeist ungeordnet in Lösung untersucht und geschaltet wurden. Die Schaltung eines einzelnen, isolierten Moleküls ist natürlich zu gering um einen wirklichen makroskopischen Effekt zu erzielen. Ähnlich wie beim Aktin-Myosin-Komplex im menschlichen Muskel, ist es notwendig, diese Verbindungen in großen, möglichst geordneten Arealen anzuordnen, in denen sie konzertiert und gerichtet im Ensemble agieren können. Aus diesem Grund arbeiten zahlreiche Gruppen daran, MIMs an Grenzflächen, auf Oberflächen, auf Nanopartikeln oder in *metal-organic frameworks* (MOFs) zu immobilisieren.^{7, 12-15}

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines langfristig angelegten Großprojekts, das auf die kontrollierte Abscheidung von MIMs auf Oberflächen abzielt, wie im Folgenden näher erläutert wird. Dabei sollen zuvor in Lösung synthetisierte Rotaxane auf selbstorganisierten Monoschichten über Metallkoordination abgeschieden werden. Die sterisch anspruchsvollen Stoppergruppen der Achse sollen dabei mit komplementären Eigenschaften ausgestattet werden, damit auch hier über laterale Wechselwirkungen ein Selbstorganisationsprozess stattfinden und eine hohe Ordnung gewährleistet werden kann (Abbildung 2).



Abbildung 2 Schematische Darstellung des Ziels des Gesamtprojekts.

Die templatierende Monoschicht muss mit Endgruppen funktionalisiert sein, die in der Lage sind, ein Metallion so zu koordinieren, dass nachträglich noch ein sterisch anspruchsvolles Supramolekül wie ein Rotaxan daran binden kann. Anschließend sollen abwechselnd Schichten aus Metallionen und Rotaxanen abgeschieden werden, bis schließlich eine Multischicht aus schaltbaren MIMs entstanden ist. Dabei kann in jeder organischen Schicht das gleiche oder bei jedem Beschichtungsschritt ein anderes Rotaxan abgeschieden werden. Wenn diese Struktur hergestellt und spektroskopisch nachgewiesen wurde, kann die Oberfläche dann über den Einsatz geeigneter externer Stimulation wie zum Beispiel durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge oder Redoxreaktionen, reversibel geschaltet werden. Je nachdem, mit welchen Eigenschaften die Rotaxane zuvor ausgestattet wurden, kann man auf diese Weise verschiedene makroskopische Effekte erhalten. Solche Effekte könnten beispielsweise eine Veränderung der Benetzbarkeit oder der Farbe der Oberfläche sein.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Prozedur zu erarbeiten, mit der kontrolliert stabile und geordnete metallkoordinierte Multischichten von Supramolekülen auf Oberflächen abgeschieden werden können. Dabei war es wichtig, eine möglichst breite Basis zu schaffen, da in folgenden Arbeiten mit dieser Prozedur sowohl verschiedene schaltbare Moleküle, als auch Nanopartikel auf Oberflächen abgeschieden werden sollen. Es ist daher unerlässlich eine große Anzahl an Templatschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen, damit auf die verschiedenen sterischen oder elektronischen Eigenschaften der abzuscheidenden Komponenten schnell und effizient reagiert werden kann.

- i) Herstellung und Charakterisierung mehrerer selbstorganisierter Monoschichten, die jeweils unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, sodass flexibel auf die Anforderungen der späteren Beschichtung eingegangen werden kann.
- ii) Synthese geeigneter Makrozyklen und Rotaxane, die möglichst gute Eigenschaften zur Koordination an Übergangsmetallionen aufweisen.
 Besonderes Augenmerk muss hierbei auf die Reinheit der synthetisierten Verbindungen gelegt werden.
- iii) Durchführung und spektroskopische Untersuchung eines Schicht-für-Schicht-Wachstums der synthetisierten Supramoleküle auf einer selbstorganisierten Monoschicht mit verschiedenen Metallionen.
- iv) Kontrollierte Herstellung programmierter Multischichten mit verschiedenen Metallionen innerhalb einer Struktur.
- V) Um einen *proof of concept* zu erbringen, sollen die erzeugten Multischichten für eine reversible Pseudorotaxanbildung auf der Oberfläche genutzt werden.
 Die Achse soll durch den Einsatz eines externen Stimulus wieder entfernt werden können.

Die beschriebene Vorgehensweise ist in Abbildung 3 veranschaulicht:



Abbildung 3 Kurzdarstellung der geplanten Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Supramolekulare Chemie

Jean-Marie Lehn, einer der Pioniere der supramolekularen Chemie, definierte sie wie folgt: "Supramolekulare Chemie ist die Chemie der intermolekularen Bindung und sie beschäftigt sich mit Strukturen und Funktionen von Einheiten, die durch Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet werden."¹⁶

Die supramolekulare Chemie befasst sich also mit Interaktionen verschiedener Moleküle untereinander und mit ihrer Umgebung. Diese Interaktionen finden zumeist über sogenannte schwache oder nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie zum Beispiel ionische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen, statt. Diese Wechselwirkungen sind reversibel, d.h. es ist eine dynamische Fehlerkorrektur und somit ein Selbstorganisationsprozess möglich. Dies kann man sich zunutze machen, indem man relativ simple, einzelne Bausteine mit bestimmten Bindungsmotiven und Eigenschaften ausstattet. Gibt man diese Bausteine in den richtigen Verhältnissen und unter geeigneten Bedingungen zusammen, selbstorganisieren sie sich zu derjenigen Struktur welche die maximale Stärke bzw. Anzahl nicht-kovalenter Wechselwirkungen beinhaltet. Unter Berücksichtigung der thermodynamisch günstigsten Struktur ist es ist somit möglich, eine äußerst komplexe Struktur mit vorher definierten Eigenschaften erschaffen. Diese sind in der Regel sehr stabil, obwohl die einzelnen Wechselwirkungen sehr schwach sind. Eine Übersicht der Bindungsstärken kovalenter und schwacher Wechselwirkungen ist in Tabelle 1 gezeigt.

Wechselwirkung	Bindungsenergie in kJ/mol
kovalente Bindung	120 – 500
Ion-Ion Wechselwirkung	40 – 380
koordinative Bindung	80 - 340
Ion-Dipol Wechselwirkung	40 – 210
Wasserstoffbrückenbindung	12 – 160
Kation-π Wechselwirkung	4 – 80
Dipol-Dipol Wechselwirkung	4 – 40
π-π Wechselwirkung	4 – 20
Van-der-Waals-Wechselwirkung	4 – 20

Tabelle 1 Übersicht über die wichtigsten Bindungsarten und ihre Stärken.¹⁷

Die ersten Arbeiten die heute dem Bereich der supramolekularen Chemie zugerechnet werden, stammen von Emil Fischer aus dem 19. Jahrhundert und beschäftigten sich vor allem mit dem Verständnis der Interaktionen von Enzym-Substrat-Komplexen über das Schlüssel-Schloss-Prinzip.¹⁸ Ein besseres Verständnis der nicht-kovalenten Wechselwirkungen wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts erlangt, als das Konzept der Wasserstoffbrückenbindungen erstmals von Latimer und Rodebush beschrieben wurde.¹⁹ Die fundamentale Bedeutung dieser Entdeckung kann besser eingeschätzt werden wenn man bedenkt, dass die Aufklärung der DNA-Doppelhelix-Struktur von Watson und Crick ohne ein tiefes Verständnis von Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich gewesen wäre.

Mitte des letzten Jahrhunderts begann Pedersen schließlich systematische Untersuchungen über die Verbindungen von Alkalimetallen mit Kronenethern durchzuführen.²⁰ Ausgehend davon wurden weitere Pionierarbeiten von Jean-Marie Lehn und Donald Cram durchgeführt, die sich mit Kryptanden bzw. Sphäranden beschäftigten und schließlich die Begriffe Wirt-Gast-Chemie und supramolekulare Chemie prägten. Folgerichtig erhielten Pederson, Lehn und Cram 1987 den Nobelpreis für Chemie für ihre Forschung im Bereich supramolekularer Chemie.

Besonders die Wirt-Gast-Chemie hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem weitläufigen Forschungszweig mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten wie zum Beispiel im Bereich der Sensorik entwickelt. Als Wirte fungieren dabei zumeist makrozyklische Moleküle. Einige der bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind in Abbildung 4 gezeigt.



Kronenether



Kryptand



Calixaren









Carcerand

Cyclodextrin



Als Gastmoleküle können dabei einfache Alkalimetalle oder Ammoniumionen im Falle des Kronenethers oder des Kryptanden, bzw. große organische Moleküle im Falle des Carcerands oder des Cyclodextrins eingesetzt werden. Die Einlagerung eines Gastes in den Wirt wird dabei sowohl von enthalpischen als auch von entropischen Faktoren beeinflusst, sodass bei Vorhersagen grundsätzlich das gesamte System und nicht nur die Bindungsenergie zwischen Wirt und Gast betrachtet werden muss. In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem der Tetralactam-Makrozyklus nach Hunter und Vögtle als Wirt verwendet (Abbildung 5).²¹⁻²²



Abbildung 5 Unfunktionalisierter Tetralactam-Makrozyklus nach Hunter und Vögtle.

Dieser Makrozyklus weist zahlreiche Eigenschaften auf, die ihn zu einem idealen Wirt für das vorliegende Projekt machen: i) die vier konvergierenden Amidprotonen können einen Gast über Wasserstoffbrückenbindungen in der Kavität binden;²³⁻²⁴ ii) der Makrozyklus kann über Isophthalsäureeinheiten am oberen und unteren Ende mit einer Vielzahl die unterschiedlicher funktioneller Gruppen ausgestattet werden;²⁵ iii) aus vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass der Makrozyklus in geordneten, zweidimensionalen iv) Strukturen auf Gold- bzw. Kupferoberflächen abgeschieden werden kann;²⁶⁻²⁷ Kristallstrukturen zeigten. dass die Makrozyklen im Festkörper über Wasserstoffbrückenbindungen sehr gut packen können, sodass erwartet werden kann, dass es zu einer dichten und stabilen Packung auf der Oberfläche kommt.²⁸

Außerdem wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist, mechanisch verriegelte Moleküle (*Mechanically interlocked molecules*, MIMs) bestehend aus Tetralactam-Makrozyklen zu erzeugen. Solch mechanisch verriegelte Moleküle sollen in Zukunft als molekulare Maschinen oder molekulare elektronische Bauteile eingesetzt werden.^{7, 29} Da sich die vorliegende Arbeit mit der Anwendbarkeit solcher Moleküle beschäftigt, wird dieser Bereich im Folgenden näher erläutert.

3.1.1 Mechanisch verriegelte Moleküle

Der Ausdruck "mechanisch verriegelte Moleküle" beschreibt Systeme, bei denen mindestens zwei Molekülteile über eine mechanische Bindung aneinander gebunden sind. D.h. sie können nur durch den Bruch einer kovalenten Bindung voneinander getrennt werden, obwohl sie nicht kovalent aneinander gebunden sind. Es existieren zahlreiche verschiedene Möglichkeiten, Moleküle auf diese Weise miteinander zu verbinden, die wichtigsten Vertreter dieser Molekülklasse sind allerdings Catenane und Rotaxane. Als Vorstufen dieser beiden Verbindungen werden häufig Pseudorotaxane verwendet, die noch nicht mechanisch verriegelt worden sind. (Abbildung 6).



Abbildung 6 Schematische Darstellung der wichtigsten Vertreter mechanisch verriegelter Moleküle und eines Pseudorotaxans.

Catenane bestehen aus mindestens zwei makrozyklischen Molekülen, die wie Glieder einer Kette ineinander verschlungen sind und daher nur getrennt werden können, wenn einer der beiden Makrozyklen zerbrochen wird. Ein Rotaxan besteht aus einem Makrozyklus durch den ein lineares Molekül, die Achse, hindurch gefädelt ist. An den Enden der Achse befinden sich sterisch anspruchsvolle Gruppen, die als Stopper verhindern sollen, dass sich Wirt und Gast voneinander trennen können.

Die ersten Synthesen mechanisch verriegelter Moleküle, welche zu Beginn der 1960er Jahre von Edel Wassermann durchgeführt wurden, basierten noch auf einem rein statistischen Ansatz, sodass nur sehr geringe Ausbeuten erhalten werden konnten.³⁰⁻³¹ Außerdem gab es wenn überhaupt nur sehr schwache Wechselwirkungen der Komponenten untereinander. Eine nachträgliche Beeinflussung der Struktur durch äußere Stimulation war aufgrund der fehlenden Bindungsstellen unmöglich. In den nächsten Jahrzehnten wurden zwar einige

weitere mechanisch verriegelte Moleküle veröffentlicht, allerdings hatte man auch hier mit sehr geringen Ausbeuten aufgrund fehlender Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten zu kämpfen.³² Jean-Pierre Sauvage war es schließlich, der 1983 als erster ein Templat zur Präorganisation der Einzelkomponenten einsetzte und damit die erste templatgesteuerte Catenan-Synthese mit guten Ausbeuten veröffentlichte (Abbildung 7).³³⁻³⁴



Abbildung 7 Synthese des Catenans nach Sauvage et al. mit Kupfer als Templat.³⁴

Seit diesem Meilenstein hat sich das Feld sehr breit entwickelt, sodass mittlerweile zahllose Beispiele für mechanisch verriegelte Moleküle mit den verschiedensten Eigenschaften und Anwendungen existieren.^{8, 35-36} Benutzte Sauvage zu Beginn ausschließlich Metallkoordination als Templat, so werden mittlerweile auch andere schwache Wechselwirkungen wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen zur Präorganisation der Einzelkomponenten genutzt.²¹

Es haben sich vier unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Rotaxanen etabliert: das *Capping*, das *Clipping*, das *Slipping* und die *activ-template* gesteuerte Methode (Abbildung 8). In allen Fällen ist es zwingend notwendig, dass eine Wechselwirkung zwischen komplementären Bindungsstellen der Achse und des Makrozyklus existiert, da es sonst nicht zur Einfädelung kommt. Beim *Capping* wird zuerst der Makrozyklus mit der ungestopperten Achse zusammengegeben, sodass sich ein Pseudorotaxan bildet. Anschließend werden sterisch anspruchsvolle Stopper hinzugegeben, welche kovalent an beide Enden der Achse binden, sodass eine Dissoziation der beiden Komponenten unmöglich ist. Die *Clipping*-Methode geht von einer bereits gestopperten Achse aus, während der Makrozyklus noch nicht geschlossen vorliegt. Hier ist eine Wechselwirkung zwischen Ring und Achse ebenfalls notwendig. Wenn sich der Makrozyklus um die Bindungsstelle der Achse angeordnet hat, findet der Ringschluss statt. Beim *Slipping* kommt es auf die thermische Stabilität der Komponenten und das Verhältnis vom Durchmesser des Makrozyklus zur Größe des

Stoppers an. Man gibt beide Einzelkomponenten zusammen und erwärmt solange, bis die Achse in die Kavität des Makrozyklus hinein fädeln kann. Sobald nicht mehr genug thermische Energie zur Ausdehung der Kavität zur Verfügung steht, ist eine Dissoziation unmöglich und somit ein Rotaxan entstanden. Bei der *active-template* Methode fungiert ein Metallion als Templat zur Bildung des Rotaxans und zugleich als Katalysator für die Reaktion die letztlich die Achse im Ring einfängt. Das Metallion kann anschließend dissoziieren und eine weitere Reaktion katalysieren, während Achse und Makrozyklus verbunden bleiben. Diese Methode ist besonders zur Synthese von Rotaxanen mit unsymmetrischer Achse geeignet.³⁷



Abbildung 8 Übersicht über die wichtigsten Strategien zur Synthese von Rotaxanen.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Rotaxanen ist der Einsatz als molekulare Schalter. Solche molekularen Schalter werden allgemein als vielversprechende Prototypen für die Entwicklung molekularer Maschinen angesehen.^{8, 38} Im Folgenden wird auf diesen Aspekt genauer eingegangen.

3.1.2 Rotaxan-basierte molekulare Schalter



Eine schematische Darstellung eines rotaxan-basierten molekularen Schalters ist in Abbildung 9 gezeigt.

Abbildung 9 Schematische Darstellung eines rotaxan-basierten molekularen Schalters.³⁹

Hierbei ist die Achse eines Rotaxans mit zwei verschiedenen Bindungsstellen (Stationen) ausgestattet, die jeweils eine unterschiedliche Bindungsaffinität zum Makrozyklus aufweisen. In dem gezeigten Fall bindet der Makrozyklus bevorzugt an die violette Bindungsstation, da sie eine höhere Affinität zu dem Makrozyklus aufweist als die gelbe (a). Dieser Sachverhalt wird durch das dynamische Gleichgewicht K₁ ausgedrückt. Durch den Einsatz geeigneter, externer Stimulation können die Bindungsstellen so beeinflusst werden, dass sich die relativen Bindungsaffinitäten der Stationen umkehren. In dem gezeigten Schema wird das Bindungsverhalten der gelben Station verändert, die nun in grün dargestellt ist (b). Da die grüne Station eine höhere Affinität aufweist als die violette Station, bildet sich ein neues Gleichgewicht K₂ aus und der Makrozyklus bewegt sich hinüber (c). Da diese Prozesse meist reversibel sind, kann diese Bewegung wieder rückgängig gemacht und der Anfangszustand (Gleichgewicht K₁) wieder hergestellt werden (d).³⁹ Die externen Stimuli mit denen der Makrozyklus zwischen den Stationen hin- und hergeschaltet werden kann, können dabei sowohl chemischer, photochemischer als auch elektrochemischer Natur sein.^{6, 8, 38, 40}

Generell ist hierbei zu beachten, dass man in diesem Fall durch das externe Signal nicht direkt den Makrozyklus von der einen auf die andere hinüber stößt, sondern lediglich die Potentialenergiefläche des Systems so verändert, dass das thermodynamische Minimum nun auf der anderen Seite liegt und das System dann in diesen Zustand übergeht. Diese Tatsache steht im Gegensatz zur alltäglichen Beobachtung aus der makroskopischen Welt, in der man es gewöhnt ist, Dinge direkt, also zum Beispiel durch Einsatz des Fingers, zu bewegen.⁷

Das erste Beispiel eines rotaxan-basierten molekularen Schalters wurde 1994 von J. Fraser Stoddart veröffentlicht.⁴¹ Als die zwei verschiedenen Stationen innerhalb der Achse verwendete er eine Benzidin- und eine Biphenoleinheit, die mit jeweils unterschiedlichen Bindungsenergien das elektronenarme Viologengerüst des Makrozyklus binden (Abbildung 10 oben). Der Ring liegt zu 84% auf der Benzidin- und zu 16% auf der Biphenol-station vor.



Abbildung 10 Schaltprozess des ersten rotaxan-basierten molekularen Schalter nach Stoddart et al.⁴¹

Durch Zugabe von Trifluoressigsäure werden die Stickstoffatome des Benzidins protoniert. Die Bindungsaffinität des Rings zu dieser Station sinkt nun erheblich durch die Abstoßung der positiven Ladungen ab und der Ring befindet sich nun nahezu ausschließlich auf der Biphenolstation. Zugabe von Pyridin als Base macht diesen Prozess rückgängig und stellt das alte Gleichgewicht wieder her (Abbildung 10). Dieser Prozess konnte neben dem Einsatz von Säure/Base als externe Stimulation außerdem noch durch einen elektrochemischen Redoxprozess reversibel gesteuert werden.

Seit diesem Beispiel wurden zahlreiche weitere rotaxan-basierte molekulare Schalter veröffentlicht.^{6, 42} Im Folgenden wird nur eine kleine Auswahl erläutert.

Ein weiteres Beispiel eines rotaxan-basierten molekularen Schalters ist in Abbildung 11 gezeigt.



Abbildung 11 Molekularer Schalter nach Leigh et al.43

Bei diesem Beispiel von Leigh et al. werden Wasserstoffbrücken zur Bindung zwischen den Stationen von Ring und Achse genutzt.⁴³ Der Makrozyklus enthält vier Amideinheiten und wird daher ebenfalls als Tetralactam-Makrozyklus bezeichnet. Die vier Amidprotonen sind in Richtung der Kavität des Rings ausgerichtet und stehen daher als Wasserstoffbrückenbindungsdonor zur Verfügung. Die in violett dargestellte Diamideinheit weist zu Beginn, aufgrund von insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen, eine höhere Bindungsaffinität zum Makrozyklus auf. Die Phenoleinheit (gelb) hingegen kann nur sehr schwache Wasserstoffbrücken eingehen, wodurch der Makrozyklus zu 95% an die Diamidstation bindet. Durch Zugabe von Base wird das Phenol zum Phenolat deprotoniert und kann nun deutlich stärke Wasserstoffbrücken eingehen, sodass nun die die gelbe Bindungseinheit die höhere Affinität zum Ring hat. Dieser Prozess ist durch Zugabe von Säure vollständig reversibel.

Eine weitere, als Bindungsstelle in Rotaxanen eingesetzte Klasse von Molekülen sind Squaraine. Ein Squarain ist ein Fluoreszenzfarbstoff mit einer sehr intensiven Absorptionsbande im sichtbaren Bereich. Des Weiteren weist dieser Farbstoff eine sehr hohe thermische Stabilität auf, sodass ein Einsatz im Bereich der Sensorik naheliegt. Die starke Fluoreszenz des Squarains ist in seiner Struktur begündet, die in Abbildung 12 mit allen mesomeren Grenzstrukturen gezeigt ist. Der zentrale Vierring ist formal ein Aromat mit zwei π -Elektronen und ist somit planar. Dadurch ist eine Delokalisierung der Elektronen über das gesamte System hin möglich. Die beiden elektronenreichen Anilinderivate schieben

Elektronendichte in den elektronenarmen Vierring und sorgen somit für ein Donor-Akzeptor-Donor System, welches die starke Fluoreszenz ermöglicht.



Abbildung 12 Mesomere Grenzformeln des Squarains.

Durch den Angriff von Nukleophilen können Squaraine leicht zerstört und die Fluoreszenz ausgelöscht werden. Um diese Substanzklasse trotzdem einer breiten Anwendbarkeit zukommen zu lassen, wurden Rotaxane synthetisiert, deren zentrale Bindungsstation ein Squarain ist. Die Sauerstoffatome können als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren wirken, wodurch ein Squarain als Templat für einen Tetralactam-Makrozyklus fungieren kann (Abbildung 13). Während die Fluoreszenz durch die Einlagerung in den Makrozyklus abgeschwächt wird, nimmt die Stabilität gegenüber Nukleophilen zu.⁴⁴



Abbildung 13 Squaraine-Rotaxan nach Smith et al.44

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fluoreszenzabschwächung des Squarains innerhalb der Makrozykluskavität zur Synthese von Sensoren zur molekularen Erkennung von kleinen Anionen wie Chlorid oder Acetat benutzt werden kann. Wird ein Pseudorotaxan aus einem Tetralactam-Makrozyklus und einem Squarainderivat als Achse, Chloridionen ausgesetzt, so verdrängt das Chlorid die Achse aus der Kavität (Abbildung 14). Dabei steigt die Fluoreszenz des Squarains sprunghaft an, da nun keine Abschwächung mehr stattfindet.⁴⁵⁻⁴⁶



schwache Fluoreszenz

starke Fluoreszenz

Abbildung 14 Verdrängung des Squarains aus dem Makrozyklus durch Chloridionen.⁴⁵⁻⁴⁶

Ebenso war der Einbau eines Squarains in einen molekularen Schalter möglich, der anschließend reversibel durch die Zugabe von Chloridionen geschaltet werden konnte. Der Schaltprozess findet dadurch statt, dass das Chloridion stärker an den Makrozyklus bindet, aber nicht mehr neben die Squarainstation in die Kavität hinein passt. Dadurch bewegt sich der Makrozyklus zu einer sterisch weniger anspruchsvolleren Position der Achse, sodass das Chloridion nun in den Ring binden kann. Diese Position ist höchstwahrscheinlich der Triazolring der aus der Synthese des Rotaxans über Klick-Chemie stammt, da das Chloridion hier zusätzlich noch an das positiv polarisierte aromatische Proton des Triazols binden kann. Durch Zugabe von Natrium-tetrakis[(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat (NaBArF) als schwach koordinierendem Anion konnte die Schaltung rückgängig gemacht werden. Dieser Prozess konnte neben den Verschiebungen im NMR-Spektrum und der unterschiedlichen Fluoreszenzintensität außerdem über eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums beobachtet werden.⁴⁷

3.2 Selbstorganisierte Mono- und Multischichten

Monomolekulare Schichten die sich spontan aus organischen Molekülen auf Metalloberflächen bilden, werden als selbstorganisierte Monoschichten bezeichnet (engl. *self-assembled monolayer,* SAM). Die organischen Moleküle bestehen generell aus einer oberflächenaktiven Kopfgruppe, die über Chemisorption an das Substrat bindet, einer *spacer*-Einheit, die sich zumeist über Van-der-Waals-Wechselwirkungen aneinander aufrichten und der funktionalen Endgruppe, die maßgeblich das chemische Verhalten und die Reaktivität der SAM bestimmt (Abbildung 15).



Abbildung 15 Schematischer Überblick über eine selbstorganisierte Monoschicht.

Die Stärke der Bindung an das Substrat kann in Abhängigkeit der Kombination aus Kopfgruppe und Substrat sehr stark variieren und im Fall von Alkylthiolen und Goldoberflächen 188 kJ/mol betragen.⁴⁸ Weitere häufig verwendete Kombinationen sind Disulfide mit Gold und Alkylsilane mit oxidierten Silizium- oder Glasoberflächen. Allerdings existieren eine Vielzahl von möglichen Kombinationen, vor allem Silber, Palladium und Kupfer haben sich neben Gold als geeignete Substrate erwiesen.⁴⁹

Durch verbesserte analytische Methoden zur Charakterisierung und vor allem durch die Entwicklung von Ultrahochvakuumapparaturen hat die Bedeutung von SAMs in der Nanotechnologie seit den 1980er Jahren enorm zugenommen. Die steigende Bedeutung von selbstorganisierten Monoschichten in der aktuellen Forschung kann anhand der Entwicklung der Anzahl der Publikationen über dieses Thema in den Jahren zwischen 1980 und 2009 anschaulich gezeigt werden (Abbildung 16).



2009.

Vor allem die Entwicklung bildgebener, mikroskopischer Verfahren wie Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) haben es möglich gemacht, dass Oberflächen in nahezu atomarer Auflösung auf ihre elektronischen und topologischen Eigenschaften hin untersucht und sogar manipuliert werden können. Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich Thiole auf Goldoberflächen abgeschieden, daher wird dieses Monoschichtsystem im Folgenden näher erläutert.

3.2.1 Selbstorganisierte Monoschichten auf Goldoberflächen

Ralph G. Nuzzo und David L. Allara stellten 1983 das erste Beispiel für die Bildung einer Monoschicht organischer Schwefelverbindungen auf Goldoberflächen vor.⁵⁰ Seitdem wurden zahlreiche weitere Beispiele veröffentlicht, sodass dieses Monoschichtsystem als das mit Abstand am besten untersuchte bezeichnet werden kann, wobei der Einsatz von Thiolen und Disulfiden als organische Komponente am häufigsten ist. Die Gründe dafür sind vielfältig, so ist zum Beispiel die Verarbeitung von Gold simpel im Vergleich zu anderen Metallen, sodass sowohl dünne Goldschichten und Gold-Einkristalle, als auch kolloidales Gold relativ gut zugänglich sind. Ein weiterer wichtiger Grund ist die Tatsache, dass Gold keine hohe Reaktivität mit den meisten Chemikalien aufweist und nicht von Luftsauerstoff oxidiert wird. Dadurch kann unter Umgebungsatmosphäre gearbeitet werden, was den Einsatz von Schutzgastechniken und Ultrahochvakuum minimiert. Des Weiteren ist die starke Affinität zu Schwefel wichtig, da somit Monoschichten erhalten werden können, die sogar in Lösung über Tage und Wochen stabil sind.⁴⁹ Obwohl viele andere Metalle teilweise ähnliche oder sogar bessere Eigenschaften aufweisen, ist es die Kombination all dieser Aspekte, die Gold zu dem meistverwendeten Substrat macht.

Die Abscheidung erfolgt zumeist aus einer schwach konzentrierten Lösung des Thiols in Ethanol bei Raumtemperatur auf einem frisch gereinigten Goldsubstrat. Die Reinigung findet häufig durch Säuren oder Piranha-Lösung (H₂SO₄/H₂O₂ 70%:30%) statt, kann aber auch durch den Einsatz von Plasmareinigern oder Ozon erfolgen. Obwohl die Belegung der Goldoberfläche mit Thiolen innerhalb von Minuten stattfindet, können der Selbstorganisationsprozess und damit die Aufrichtung der Moleküle mehrere Stunden andauern.⁴⁹

Die Bildung einer SAM aus Alkylthiolen auf Gold erfolgt nach weitgehend akzeptierter Meinung über einen mehrstufigen Mechanismus (Abbildung 17), der mit einer ungeordneten Physisorption der Thiole an die Oberfläche beginnt (i). Im nächsten Schritt bildet sich die kovalente Bindung zwischen dem Schwefelatom und dem Gold-Substrat, wobei die Alkylketten hier noch flach auf der Oberfläche liegen (ii). Der exakte Mechanismus der Bildung dieser Bindung ist bisher noch nicht komplett verstanden. Die Gruppe um George Whitesides vermutet aufgrund von XPS-Messungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) eine ionische Bindung des Thiolats an das Gold, wobei nachträglich nicht mehr zwischen dem Einsatz von Thiolen oder Disulfiden unterschieden werden kann.⁵¹ Bei der Frage nach dem Verbleib des Wasserstoffatoms wird mittlerweile davon ausgegangen, dass jeweils zwei Wasserstoffatome zu elementarem Wasserstoff reagieren. Allerdings ist dieser Befund noch Gegenstand aktueller Forschung und bedarf weiterer Klärung.⁵² Anschließend findet die Aufrichtung der Ketten über die Ausbildung und Maximierung der Van-der-Waals-

18

Wechselwirkungen statt (iii), wobei hier erst einige, aufrecht stehende Domänen entstehen, die sich dann über die gesamte Oberfläche ausbreiten bis schließlich eine dicht gepackte Monoschicht entstanden ist (iv). Wie angedeutet, kann es dabei zu Fehlstellen oder Defekten innerhalb der SAM kommen.



Abbildung 17 Die vier Phasen der SAM-Bildung schematisch veranschaulicht.

Im Falle von unfunktionalisierten Alkylthiolen bildet sich ein Verkippungswinkel der Ketten von ca. 30° relativ zur Oberflächennormalen aus.⁵² Durch die Wahl anderer *spacer*-Einheiten oder funktionalisierter Endgruppen kann dieser Winkel beeinflusst werden. Daher werden neben den klassischen Alkylthiolen seit den 1990er Jahren auch immer mehr Arylthiole eingesetzt. Sie weisen neben einem sehr geringen Verkippungswinkel von nahezu 0° relativ zur Oberflächennormalen zusätzlich eine höhere Stabilität als die Alkylketten aufgrund der stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen auf.⁵³ Mittlerweile existieren Beispiele, die Phenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-,⁵⁴ Pyridyl-,⁵⁵ Stilben-Einheiten⁵⁶ oder Kombinationen aus Aromaten und Aliphaten⁵⁷ als *spacer* benutzen.

Die chemischen Eigenschaften einer selbstorganisierten Monoschicht werden nahezu ausschließlich von der funktionalen Endgruppe bestimmt. So ist es beispielsweise möglich, die Benetzbarkeit einer Oberfläche nur durch die Wahl der Endgruppe zwischen hydrophil und hydrophob einzustellen. Der Kontaktwinkel kann zwischen ca. 10° (hydrophil) bei Carbonsäuren oder Alkoholen als Endgruppe und ca. 81° (hydrophob) bei Bromid als Endgruppe variieren.⁵⁸⁻⁵⁹ Im Falle einer SAM mit Alkylgruppen oder Perfluoreinheiten als

Endgruppen können superhydrophobe Oberflächen mit Kontaktwinkeln von weit über 100° erzeugt werden.⁶⁰⁻⁶² Prinzipiell ist es möglich, nahezu alle denkbaren Endgruppen an die SAM anzubringen die für einen bestimmten Zweck notwendig sind, solange sie nicht die Interaktion zwischen dem Substrat und der oberflächenaktiven Kopfgruppe verhindern. Im Fall einer Carbonsäure als Endgruppe bildet sich eine ungeordnete Monoschicht, bei der die Säuren aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen teilweise zur Goldoberfläche ausgerichtet vorliegen. Im Gegensatz dazu bildet sich bei Verwendung eines OHterminierten Thiols eine hoch geordnete Schicht.⁶³ Um auch im Falle des COOH-terminierten Thiols eine geordnete Schicht zu erhalten, kann man entweder geringere Konzentrationen des Thiols oder eine rigide Terphenyleinheit als *spacer* verwenden.⁶⁴

3.2.1.1 Gemischte selbstorganisierte Monoschichten

Bei der Verwendung von größeren, sterisch anspruchsvollen Endgruppen, wie zum Beispiel Terpyridinen, kann es ebenfalls zu Problemen während des Selbstorganisationsprozesses und somit zu einer ungeordneten Schicht kommen. Der Grund dafür ist in Abbildung 18 dargestellt; aufgrund des sterischen Anspruchs der Endgruppe werden die Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten behindert, da die Abstände dazwischen schlicht zu groß sind. Daher kann keine durchgehend selbstorganisierte, dichte Schicht entstehen. Vielmehr liegt ein Großteil der Moleküle ungeordnet vor.



Abbildung 18 Schematische Darstellung einer SAM mit sterisch anspruchsvollen Kopfgruppen.

Um dieses Problem zu beheben wird das Konzept der gemischten Monoschichten angewendet, bei dem zwei verschiedene Thiole in einem bestimmten Verhältnis zueinander aus der gleichen Lösung abgeschieden werden. Dabei verwendet man zumeist ein unfunktionalisiertes Alkyl- oder Arylthiol als eine der beiden Komponenten, sodass sie sich als Platzhalter zwischen den sterisch anspruchsvollen Endgruppen anordnen können (Abbildung 19).



Abbildung 19 Schematische Darstellung einer gemischten SAM.

Allerdings muss jedes System mit großer Sorgfalt auf die Zusammensetzung und die Vermischung hin untersucht werden. Bei Thiolen mit unterschiedlichen Eigenschaften kann es zur Entmischung der beiden Komponenten kommen. In diesem Fall kommt es entweder zur Ausbildung von Domänen der Einzelkomponenten oder aber es scheidet sich lediglich eines der beiden Thiole ab, während das andere in Lösung verbleibt. Untersuchungen haben beispielsweise ergeben, dass ein längeres Alkylthiol bevorzugt vor einem kürzeren abgeschieden wird.⁵⁹ Des Weiteren wird die Affinität der Thiole entscheidend von der Löslichkeit der beiden Komponenten beeinflusst. So ist die Abscheidung eines unfunktionalisierten Alkylthiols über die eines OH-terminierten Thiols in Ethanol präferiert, während sich diese Tendenz in unpolaren Lösungsmitteln umkehrt.⁶⁵

Die Gruppe um Antonino Licciardello von der Universität Catania konnte ein Terpyridinthiol zusammen mit einem unfunktionalisierten Phenylthiol abscheiden und dadurch eine hochgeordnete, aufrecht stehende SAM herstellen, deren Terpyridingruppen zur Komplexierung von Übergangsmetallionen fähig sind (Abbildung 20). Im Falle des reinen Terpyridinthiols liegt die Terpyridingruppe teilweise waagerecht zur Goldoberfläche und kann somit nicht zur Komplexierung von Metallionen genutzt werden.^{1, 66}



Abbildung 20 Bildung einer terpyridinterminierten, gemischten SAM nach Tuccitto et al.¹

3.2.1.2 Chemische Reaktionen auf Monoschichten

Eine weitere Möglichkeit der Immobilisierung sterisch anspruchsvoller Gruppen auf Monoschichten, besteht darin, die Gruppe über nachträgliche Reaktionen an der Endgruppe auf der Oberfläche aufzubringen. Generell können alle Reaktionen auf SAMs erfolgreich durchgeführt werden, deren Reaktionsbedingungen nicht die Monoschicht zerstören oder bei der die funktionellen Gruppen nicht sterisch gehindert sind. Eine unvollständige Liste mit Beispielen für Reaktionen, die bereits erfolgreich auf SAMs durchgeführt wurden, ist in Tabelle 2 dargestellt.

Reaktionstyp	Endgruppe	Reaktionspartner	Gebildete Gruppe	
Oxidation	Alken	KMnO ₄	Keton/Ketol/Diol	
Reduktion	Cyanid	LiAIH ₄	Amin	
Nukleophile	Bromid	Natriumazid	Azid	
Substitution	Bronnia	Nathaniazia		
Acylierung	Aktivester	Amin	Amid	
Kondensation	Alkohol	Carbonsäure	Ester	
Imin-Bildung	Amin	Aldehyd	Imin	
Nukleophile Addition	Amin	Thioisocyanat	Thioharnstoff	
Kreuzkupplung	Arylbromid	Boronsäure	Biphenyl	
Metathese	Terminales Alken	Terminales Alken	Alken	
Diels-Alder	Hydrochinon	Cyclopentadien	Cyclohexen	
1,3 dipolare	Azid	Acetylen	Triazol	
Cycloaddition	ALIU .			

Tabelle 2 Einige ausgewählte Beispiele für Reaktionen auf einer SAM.^{58, 67-73}

Eine besonders häufig eingesetzte Reaktion auf SAMs ist die kupferkatalysierte Variante der 1,3-dipolaren Cycloaddition (Klick-Reaktion) nach Sharpless *et al.*, die im Gegensatz zur unkatalysierten Variante regioselektiv zum 1,4-disubstituierten Triazol abläuft.⁷⁴ Die Vorteile dieser Reaktion sind vielfältig; zum einen kann sie in hohen Ausbeuten durchgeführt werden, was bei Reaktionen auf einer SAM ein elementares Kriterium ist. Weitere Vorteile liegen in den milden Reaktionsbedingungen, der Toleranz vieler funktioneller Gruppen und der Tatsache, dass die entstehenden Nebenprodukte leicht abgewaschen werden können und meistens keine weiteren Reaktionen eingehen. Des Weiteren kann die Reaktion sowohl in wässrigen als auch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die leichte Zugänglichkeit der benötigten azid- bzw. acetylenterminierten SAMs macht die Klick-Reaktion zu einer der attraktivsten Reaktionen zur Immobilisierung sterisch anspruchsvoller

Gruppen oder sogar Biomolekülen auf hoch geordneten Monoschichten.⁷⁵⁻⁷⁸ Schubert *et al.* zeigten die Abscheidung eines Cumarinderivats auf einer azidterminierten SAM. Die Azide konnten über eine nukleophile Substitution auf einer bromterminierten SAM eingeführt werden (Abbildung 21). Beide Reaktionsschritte erfolgten mit hohen Ausbeuten und konnten bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden durchgeführt werden, sodass die unterliegende SAM nicht beschädigt wurde. Dieser Befund wurde mittels XPS, FT-IR und UV/Vis Spektroskopie bestätigt.⁷⁹



Abbildung 21 Auf der Oberfläche durchgeführte Reaktionssequenz von Schubert et al.79

Die bisher gezeigten Beispiele verwenden ausschließlich kovalente und meist irreversible Wechselwirkungen, um an die SAM zu binden. Um aber sterisch anspruchsvolle Moleküle nicht nur zu immobilisieren, sondern dies in geordneten und orientierten Arealen zu tun, ist es nötig, über einen Selbstorganisationsprozess eine Fehlerkorrektur zu ermöglichen. Daher müssen die zugrundeliegenden Bindungen reversibel sein, was meist bei nicht-kovalenten Wechselwirkungen der Fall ist, wie in Abschnitt 2.1 bereits näher erläutert wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden koordinative Bindungen von pyridin- oder terpyridinhaltigen Liganden zu Übergangsmetallen eingesetzt, sodass im Folgenden auf pyridin- und terpyridinterminierte SAMs genauer eingegangen wird.

3.2.1.3 Pyridinterminierte selbstorganisierte Monoschichten

In den letzten 10 Jahren wurden zahlreiche pyridinterminierte SAMs hergestellt und charakterisiert. Die meisten SAMs wurden für eine nachträgliche Komplexierung von Metallionen eingesetzt. Auf diese Weise war es u.a. möglich Sensoren herzustellen, die selektiv auf Cr(VI) Ionen reagieren.⁸⁰

Ausführliche XPS-Studien und Untersuchungen zu dem Verhalten pyridinterminierter SAMs wurden von den Arbeitsgruppen um Abraham Ulman und Michael Grunze durchgeführt, wobei fast ausschließlich aromatische Einheiten als *spacer* eingesetzt wurden.^{53, 81} Der Einsatz einer Kombination aus aromatischen und aliphatischen *spacer*-Einheiten führte ebenfalls zu stabilen, hochgeordneten Monoschichten, wie die Arbeitsgruppen um Christof

Wöll und Andreas Terfort zeigen konnten. Hierbei spielt die Anzahl der Methylen-Einheiten eine entscheidende Rolle bei der Orientierung der terminalen Pyridingruppe (Abbildung 22).⁸²



Abbildung 22 Verschiedene pyridinterminierte SAMs auf Gold.⁸²

Bei einer ungeraden Anzahl von Methylen-Einheiten stehen die aromatischen Gruppen aufrecht, während sie in dem Fall einer geraden Anzahl eine leichte Verkippung aufweisen. Dieser Befund wird als *Even-Odd-effect* bezeichnet.^{57, 83} Silien *et al.* gelang es, auf einer ähnlichen SAM Palladium(II) an die Pyridineinheiten zu koordinieren und anschließend elektrochemisch zu Palladium(0) zu reduzieren, sodass schließlich eine einatomige Palladium-Schicht auf der SAM entstand.

Mit einem ähnlichen Verfahren konnte die Gruppe um Dieter M. Kolb eine einatomige Palladium-Schicht auf einer selbstorganisierten Monoschicht aus 4,4'-Dithiopyridin auf Gold abscheiden.^{55, 84} Des Weiteren gelang es, auf dieser einatomigen Palladium-Schicht eine weitere SAM aus dem gleichen Thiol abzuscheiden, auf der wiederum eine einatomige Metallschicht, in diesem Fall Platin(II), abgeschieden und reduziert werden konnte. Dadurch entstand ein molekularer Doppeldecker, wie in Abbildung 23 anhand von DFT-Berechnungen gezeigt wird.⁸⁵



Abbildung 23 Molekularer Doppeldecker nach Kolb *et al.* Übernommen von Referenz 85 mit Erlaubnis von John Wiley & Sons, © 2009.
In ähnlichen Experimenten war man in der Lage, ein Schicht-für-Schicht-Wachstum auf einer Monoschicht durch eine alternierende Abscheidung von Metallionen und Liganden durchzuführen. Da dieser Ansatz auch in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, wird dieser Aspekt im Folgenden erläutert.

3.2.2 Metall-koordinierte Multischichten

Die Methodik der alternierenden Abscheidung zweier Komponenten mit komplementären Eigenschaften zur kontrollierten Erzeugung von Multischichtstrukturen wurde erstmals 1966 von R. Iler veröffentlicht. Er schied abwechselnd positiv und negativ geladene kolloidale Partikel auf einer Glasoberfläche ab, sodass bei jedem Beschichtungsschritt jeweils nur eine Schicht der Partikel abgeschieden werden konnte. Dadurch war er in der Lage, Filme kolloidaler Partikel mit kontrollierbaren und einheitlichen Schichtdicken zu erzeugen.⁸⁶

Gero Decher zeigte 1997 die alternierende Abscheidung gegensätzlich geladener Polyelektrolyte.⁸⁷ Er verwendete Polystyrolsulfonat und Polyallylamin-hydrochlorid als Elektrolyte und erhielt durch ein Beschichtungs- und Abspülverfahren ein kontrolliertes, lineares Schichtwachstum. Ein wichtiger Aspekt dieser Methodik ist die Tatsache, dass sie präparativ sehr einfach durchzuführen ist.

Das Prinzip der alternierenden Abscheidung gegensätzlich geladener Komponenten, die über Elektrostatik miteinander interagieren, kann auf andere Svsteme und Wechselwirkungen übertragen werden. Vor allem bezüglich der alternierenden Abscheidung von Metallionen und Liganden mit mindestens zwei Bindungsstellen wurden in den letzten zehn Jahren zahlreiche Beispiele veröffentlicht.⁸⁸⁻⁸⁹ Gründe dafür sind u.a. die einfache präparative Handhabung und die Tatsache, dass viele Metall-Ligand-Systeme bereits in Lösung umfassend untersucht wurden. Durchgeführt wird die Bildung solcher Multischichten, indem eine Oberfläche, auf der eine geeignete SAM abgeschieden wurde, abwechselnd in die Metall- bzw. die Ligandlösung getaucht wird (Abbildung 24). Da das Schichtwachstum in den meisten Fällen linear ist, kann dieser Prozess solange durchgeführt werden bis die Multischicht die gewünscht Schichtdicke erreicht hat. Dabei benötigt vor allem die Abscheidung des organischen Liganden sehr viel Zeit, da es sich hier um einen Selbstorganisationsprozess handelt. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung solcher Multischichten und einer eventuellen Serienproduktion stellt diese Tatsache ein Problem dar, obwohl bereits erste Lösungsansätze existieren.⁹⁰



Abbildung 24 Schematische Darstellung der in der Arbeit verwendete Schicht-für-Schicht-Abscheidungsprozedur (Die zuvor durchgeführte Abscheidung der SAM ist nicht im Bild).

Die Gruppe um Israel Rubinstein konnte Zirkoniumionen über Koordination zu einem Bishydroxamat-Liganden auf einer Monoschicht abscheiden. Eine anschließende alternierende Abscheidung eines Bishydroxamat-Liganden und Zirkoniumionen führten zu einem stabilen und linearen Multischichtwachstum.⁹¹

Tuccitto *et al.* verwendeten die in Abschnitt 2.2.1.1 gezeigte terpyridinterminierte, gemischte SAM zur alternierenden Abscheidung von Eisen- bzw. Cobaltionen und Diterpyridin-Liganden (Abbildung 25).



Abbildung 25 Beschichtungsprozedur nach Tuccitto et al.92

Durch die Verwendung des durchkonjugierten Liganden war es ihnen somit möglich, bis 40 nm lange, leitfähige molekulare Kabel herzustellen.

Generell würde man erwarten, dass das Schichtwachstum solcher Systeme linear verläuft, jedoch wurde für einige Systemen anstelle eines linearen, ein exponentielles Schichtwachstum beobachtet. Multischichtsysteme bei denen dieses Phänomen auftritt, werden als *Self-Propagating Molecular Assemblies* (SPMAs) bezeichnet und wurden zuerst von der Arbeitsgruppe von Milko van der Boom veröffentlicht.⁹³⁻⁹⁴ Sie verwendeten Osmiumkomplexe, die jeweils drei freie Pyridingruppen tragen. Diese Komplexe wurden einer SAM abgeschieden, die mit Benzylchlorid terminiert ist (Abbildung 26).



Abbildung 26 Beschichtungsprozedur nach Motiei et al.93

Ein alternierende Abscheidung von Palladiumionen und des Osmiumkomplexes führte zu einem exponentiellen Anstieg der Schichtdicke, wie unabhängig voneinander über Ellipsometrie und Röntgenreflektometrie gezeigt wurde (Abbildung 27).



Abbildung 27 Exponentieller Anstieg der Schichtdicke, gemessen mit Ellipsometrie (blau) und Röntgenreflektometrie (schwarz). Übernommen von Referenz 93 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2008.

Damit ein exponentielles Wachstum möglich ist, muss ein Überschuss einer der beiden Komponenten nach dem jeweiligen Beschichtungsschritt zurückbleiben. Röntgenphotoelektronische Untersuchungen zeigten, dass im Verhältnis zu der Anzahl an freien Koordinationsstellen ein Überschuss an Palladiumionen vorliegt. Es wird davon ausgegangen, dass zusätzliche Palladiumionen während des Beschichtungsschritts in die bereits bestehende Schichtstruktur eindringen und bei der nächsten Beschichtung, also bei der Abscheidung des Liganden, wieder heraus diffundieren. Somit stehen zusätzlich zu den auf der obersten Schicht koordinierten, weitere Metallionen zum Schichtwachstum zur Verfügung. Aus diesem Grund steigt die Schichtdicke nicht linear an, also um eine Schicht pro Zyklus, sondern mit jedem Beschichtungsschritt etwas mehr. Mit steigender Schichtdicke wird dieser Prozess noch weiter beschleunigt, sodass es zu einem exponentiellen Verhalten kommt. Unterstützt wird diese These von der Tatsache, dass bei kürzeren Beschichtungszeiten der Metallionen wieder ein lineares Wachstum beobachtet wurde (Abbildung 28).⁹⁵ In diesem Fall reichte die Zeit offenbar nicht aus, die Palladiumionen in ausreichendem Maß in die Struktur hinein diffundieren zu lassen.



Abbildung 28 Anstieg der Absorptionsintensität in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsschritte; jeweils mit unterschiedlich langer Einwirkzeit des Palladiums, 15 min (rot) bzw. 5 min (schwarz). Übernommen von Referenz 95 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2010.

3.2.3 Charakterisierung selbstorganisierter Mono- und Multischichten

Wie bereits erwähnt, ist die Entwicklung bildgebender analytischer Verfahren als einer der Hauptgründe für den rasanten Anstieg der Anzahl an Publikationen über selbstorganisierte Monoschichten in den letzten drei Jahrzehnten anzusehen. Um eine Oberfläche vollständig zu charakterisieren, ist es allerdings notwendig, mehrere, zueinander komplementäre Analysemethoden einzusetzen. Die eingesetzten Techniken sollten dabei jeweils unterschiedliche Eigenschaften der Moleküle auf der Oberfläche untersuchen und analysieren, sodass letztlich ein möglichst komplettes und umfassendes Bild entsteht. In der vorliegenden Arbeit wurden zu diesem Zweck insgesamt fünf verschiedene Methoden verwendet, von denen im Folgenden kurz das jeweilige Messprinzip und einige relevante Beispiele näher erläutert werden. Jede der verwendeten Techniken hat im Hinblick auf die Analytik von Mono- bzw. Multischichten einige Vor- und Nachteile, auf die kurz am Ende jedes Kapitels eingegangen wird.

3.2.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Photoektronenspektroskopie wird die analysierende Oberfläche zu elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, wodurch dem äußeren Photoeffekt zufolge Elektronen in Atomen, Molekülen oder Festkörpern angeregt und herausgelöst werden können. Anschließend werden diese Elektronen detektiert und analysiert. Je nach Energie der Anregungsphotonen spricht man von Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (<100 eV; UPS) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (>100 eV; XPS). Während bei UPS vor allem Valenzelektronen emittiert werden, regt man bei XPS aufgrund der höheren Energie außerdem Rumpfelektronen aus tieferliegenden, kernnahen Orbitalen an. Da während der vorliegenden Arbeit ausschließlich XPS verwendet wurde, wird diese Technik im Folgenden näher erläutert. Der typische Aufbau eines Photoelektronenspektrometers ist in Abbildung 29 gezeigt.



Abbildung 29 Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers.

Die kinetische Energie der emittierten Elektronen (E_{Kin}) entspricht hierbei genau der Energie der eingestrahlten Photonen (E_{XP}) abzüglich der Bindungsenergie der Elektronen in kernnahen Orbitalen (E_{BE}), die aufgebracht werden muss um diese herauszulösen. Diese Bindungsenergie ist elementspezifisch und - begrenzt - auch bindungsspezifisch. Zusätzlich muss die spezifische Austrittsarbeit des jeweiligen Spektrometers (ϕ) berücksichtigt werden. Somit kann man bei bekannter Energie der eingestrahlten Photonen über Gleichung **1** Rückschlüsse über die Bindungsenergie und damit qualitative und quantitative Informationen über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche erhalten.

$$E_{BE} = E_{XP} - E_{kin} - \varphi$$
 1

In der folgenden Abbildung ist ein Übersichts-XP-spektrum einer Alkylthiol-SAM gezeigt, die auf einer Goldoberfläche abgeschieden wurde.



Abbildung 30 Übersichts-XP-Spektrum einer Dekanthiol-SAM.

Neben den Goldsignalen sind Signale für Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff zu erkennen. Während Kohlenstoff und Schwefel auf eine erfolgreiche Abscheidung der Monoschicht hinweisen, resultiert das Sauerstoffsignal aus Verunreinigungen aus der umgebenden Atmosphäre.

Mithilfe von hochaufgelösten XPS-Messungen der Regionen einzelner Elemente ist es möglich, sehr kleine Unterschiede in den Bindungsenergien der jeweiligen Elektronen zu detektieren, sodass genaue Information über die elektronische Umgebung und damit den Bindungszustand einzelner Atome erhalten werden können. Auf diese Weise ist es zum Beispiel möglich, mehrere unterschiedliche Atome eines Elements, die sich in einem Molekül befinden, anhand ihrer elektronischen Eigenschaften voneinander zu unterscheiden. Des Weiteren kann man Reaktionen, die an einer SAM durchgeführt werden, mittels XPS verfolgen und teilweise Informationen über die Ausbeute auf der Oberfläche erhalten.

So konnte beispielsweise die in Abbildung 31 gezeigte Reaktionssequenz, bei der ein terminales Brom gegen ein Azid substituiert wird, welches dann im Anschluss eine Klick-Reaktion eingeht, über die in Abbildung 32 gezeigten hochaufgelösten Stickstoff- (a,b) und Eisen-Regionen (c) verfolgt werden.

32



Abbildung 31 Durchgeführte Reaktionssequenz nach Schubert et al.69

In Abbildung 32 a ist ein breites Signal bei ca. 400 eV zu sehen. Anhand der Breite des Signals ist deutlich zu erkennen, dass hier mehr als eine Stickstoffspezies vorliegt. Dieser Befund deckt sich mit den Erwartungen, da in einer Azid-Einheit mehrere, elektronisch voneinander verschiedene Stickstoffatome vorliegen, die sich in ihrer Bindungsenergie unterscheiden. Nachdem die 1,3-dipolare Zykloaddition durchgeführt wurde, haben alle Stickstoffatome aromatischen Charakter und sind anhand ihrer Bindungsenergie nicht mehr zu unterscheiden, sodass nur noch ein schärferes Signal in der Region zu sehen ist (Abbildung 32b). Die Fe 2p Region zeigt deutlich die Gegenwart von Eisen an. Die Aufspaltung in zwei Komponenten bei 709,9 eV und 722,8 eV ist charakteristisch für den abgeschiedenen Terpyridin-Eisen-Komplex.⁶⁹



Abbildung 32 Hochaufgelöste XP-Spektren; a,b: N 1s Region; c: Fe 2p Region. Übernommen von Referenz 69 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2008.

Eine weitere Möglichkeit, Reaktionen auf einer SAM mittels XPS zu verfolgen, ist das Einführen sogenannter Markergruppen, die sich in Bindungsenergie deutlich von allen anderen Elementen eines Systems unterscheiden, sodass sie eindeutig zuzuordnen sind. In Abbildung 33 ist eine Reaktion gezeigt, bei der terminale Anilingruppen mit Thioisocyanaten zu Thioharnstoffen reagierten.⁶⁸



Abbildung 33 Auf der Oberfläche durchgeführte Reaktion nach Dietrich et al.68

Das Thioisocyanat ist mit zwei Trifluormethylgruppen markiert, dadurch kann diese Reaktion nun zusätzlich zur Stickstoffregion, auch über die hochaufgelöste Spektren der Kohlenstoff-, und der Fluorregion verfolgt werden. In Abbildung 34 sind die C 1s und N 1s Spektren jeweils vor (a,b) und nach (d,e) der Reaktion gezeigt. Die Trifluormethylgruppen lassen sich als Marker einsetzen, da sich die elektronische Umgebung und damit die Bindungsenergie des dreifach fluorierten Kohlenstoffatoms signifikant von allen anderen Kohlenstoffatomen unterscheidet. Es ist somit möglich, die Bindungsbildung mit der Thioisocyanatspezies anhand der C 1s Spektren (Abbildung 34a,d) zu belegen. Im Bereich der Bindungsenergie des C 1s erscheint nach der Reaktion ein neues Signal bei ca. 294 eV, welches der Trifluormethylgruppe zugeordnet werden kann. Aufschluss über die erfolgte Reaktion kann auch in den N 1s Spektren gefunden werden. Zu Beginn der Reaktion liegt neben dem freien Amin etwas protoniertes Amin auf der Oberfläche vor. (Abbildung 34b). Nach durchgeführter Reaktion, wurde das Amin zu großem Teil in den Thioharnstoff umgewandelt, wobei genau genommen nicht zwischen dem zuvor bereits vorhandenen Ammonium und dem Thioharnstoff unterschieden werden kann. Diese beiden Informationen zusammen genommen zeigen, dass die gewünschte Reaktion erfolgreich durchgeführt wurde.



Abbildung 34 C 1s und N 1s Spektren vor (a,b) und nach (d,e) der durchgeführten Reaktion auf der Oberfläche. Übernommen von Referenz 68 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2010.

Es ist also möglich, detaillierte Informationen über die Zusammensetzung einer Monoschicht mittels XPS zu erhalten. Wendet man sich jedoch komplexeren Systemen wie Multischichten zu, erschwert die Vielzahl von Atomen und Molekülen die Auswertung der Spektren erheblich. Daher ist es nötig, einen anderen Ansatz zur Interpretation dieser Spektren zu wählen.

Aus diesem Grund werden mit XPS häufig Schichtdicken bestimmt. Dies ist über die Abschwächung des Goldsignals bei steigender Schichtdicke möglich. Zu diesem Zweck setzt man die Intensität des Goldsignals einer frisch gereinigten Goldoberfläche (I₀) und einer beschichteten (I) miteinander ins Verhältnis. Kennt man die mittlere freie Weglänge der

Elektronen in der Multischicht (λ) und den Emissionswinkel (θ), kann über Gleichung **2** die Schichtdicke (d) berechnet werden.⁹⁶⁻⁹⁷

$$d = \lambda \cdot \cos\theta \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Bei Systemen mit bekannter Dichte kann man die freie Weglänge der Elektronen abschätzen und so zu recht zuverlässigen Werten kommen. Im Falle von großen, supramolekularen Systemen, wie zum Beispiel Makrozyklen oder Rotaxane, fällt diese Abschätzung allerdings sehr schwer, da Unregelmäßigkeiten wie beispielsweise Hohlräume die mittlere freie Weglänge beeinflussen. Die Verlässlichkeit dieser Methode wurde unter anderem von Wanunu *et al.* untersucht, die das Schichtdickenwachstum einer metall-koordinierten Multischicht mit vier verschiedenen Methoden (Ellipsometrie, Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, XPS) verfolgte und dabei in allen Fällen auf nahezu identische Werte kamen (Abbildung 35).⁹⁶



Abbildung 35 Auftragung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Anzahl Schichten mit vier verschiedenen Methode; 1: Ellipsometrie, 2: Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie, 3: Rasterkraftmikroskopie, 4: XPS. Übernommen von Referenz 96 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2005.

Eine weitere, übliche Methode, um ein Schicht-für-Schicht-Wachstum mit XPS zu verfolgen, ist die Berechnung von Verhältnissen der Kohlenstoff- zu Goldintensität (C/Au-Verhältnis) nach jedem erfolgten Beschichtungsschritt. Da jedoch die Goldintensität mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, während die Kohlenstoffintensität gleichzeitig zunimmt, kommt es hier zu einem sehr starken Anstieg des C/Au-Verhältnisses auch bei geringer Schichtdicke. Beide Methoden haben gemein, dass sie zum einen stark von der Dichte der organischen Schicht abhängen, die meistens unbekannt ist und höchstens abgeschätzt werden kann. Zum anderen sind sie nur so weit einsetzbar wie die Goldoberfläche noch detektiert wird. Bei einer ausreichend dicken und dichten Multischicht kann es vorkommen, dass kein Goldsignal mehr gefunden wird. Damit man auch in diesem Fall ein Multischichtwachstum über sehr viele Schichten verfolgen kann, gibt es die Möglichkeit, die Intensitäten des Metallions und charakteristischer Elemente des Liganden nach jedem erfolgten Beschichtungsschritt zu messen. Für eine solche Messung wird ein alternierendes Verhalten der Intensitäten erwartet, da beispielsweise die Metallionen entweder die oberste Schicht der Struktur darstellen oder von einer organischen Schicht bedeckt sind. Dies lässt sich anschaulich zeigen anhand des oben erwähnten Beispiels von der Gruppe um Milko van der Boom, die abwechselnd Palladiumionen und Osmiumkomplexe als Liganden abschieden. Das berechnete Verhältnis der Intensitäten von Palladium bzw. Osmium zeigt das erwartete Verhalten und gibt einen starken Hinweis darauf, dass ein kontrolliertes Schichtwachstum vorliegt (Abbildung 36).⁹³



Abbildung 36 Verhältnis der Palladium- und Osmium-Intensitäten in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungsschritte. Übernommen von Referenz 93 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2008.

Dieses alternierende Verhalten allein ist allerdings noch kein eindeutiger Beweis, da man im Falle eines wiederholten Abwaschens jeder Schicht dasselbe Verhalten erwarten würde. In diesem speziellen Fall ist beispielsweise parallel eine Messung der Schichtdicke notwendig. Generell lässt sich sagen, dass es grundsätzlich notwendig ist, zusätzlich zu XPS noch weitere Analysemethoden zu verwenden, um tatsächlich eine komplette Charakterisierung einer Mono- als auch einer Multischicht zu gewährleisten.

3.2.3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie)

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung und die Struktur von Monoschichten zu erhalten, kann Röntgenabsorptionsspektroskopie eingesetzt werden. Hierfür wird durchstimmbare, monochromatische, linear polarisierte Röntgenstrahlung verwendet, die man durch Einsatz eines Elektronenspeicherrings (Elektronensynchrotron) erzeugen kann. In einem solchen Synchrotron werden Elektronen oder andere Teilchen auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und schließlich in eine Kreisbahn injiziert. Bewegen sich Elektronen auf einer Kreisbahn so wird elektromagnetische Strahlung tangential emittiert, die zur Durchführung verschiedener Experimente verwendet werden kann.

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden, ähnlich der XP-Spektroskopie Elektronen aus kernnahen Orbitalen angeregt. Regt man diese Elektronen in Bereiche weit oberhalb der Röntgenabsorptionskante an, spricht man von EXAFS- bzw. SEXAFS-Spektroskopie (*Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Bei Anregungen in Bereiche nahe der Röntgenabsorptionskante spricht man von NEXAFS-Spektroskopie (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*). Im Folgenden wird auf die Methode der NEXAFS-Spektroskopie genauer eingegangen, da sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

Bei der NEXAFS-Spektroskopie regt die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung Elektronen aus kernnahen Orbitalen in unbesetzte, antibindende Orbitale (σ^* und π^*) und Rydbergorbitale an. Wird ein Elektron angeregt, entsteht ein Kernloch, in das nun ein höher liegendes Elektron relaxiert, wobei Energie in Form von Röntgenfluoreszenz frei wird. Diese Strahlung kann entweder emittiert oder aber auf ein weiteres Elektron übertragen werden, welches dann als Augerelektron emittiert wird (Abbildung 37). Dabei kann es über sekundäre Stoßprozesse einen Schwarm von Sekundärelektronen hervorrufen. Diese Elektronen werden detektiert und sind ein indirekter Nachweis für eine erfolgte Anregung bei der Energie der jeweils eingestrahlten Wellenlänge.



Abbildung 37 Energiediagramm des Photoabsorptionsprozess.⁹⁸

Die Anregungsenergie lässt sowohl Rückschlüsse über das jeweilige Element (Absorptionskante) als auch über den jeweiligen Bindungszustand zu. Das Energieschema der Methode ist in Abbildung 38 gezeigt.



Abbildung 38 Elektronische Vorgänge und Energieschema einer NEXAFS-Messung.99

Weiterhin ist es möglich, mithilfe von winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie Informationen über die räumliche Orientierung von Molekülen innerhalb einer dünnen Schicht zu erhalten. Zu diesem Zweck lässt man die einfallende Röntgenstrahlung aus mehreren verschiedenen Winkeln auf die Oberfläche treffen. Weisen die auf der Oberfläche absorbierten Moleküle eine Vorzugsorientierung auf, so gilt dies auch für das Übergangsdipolmoment der Elektronenanregung (*Transition Dipole Moment*, TDM). Da die einfallende Röntgenstrahlung linear polarisiert ist, hängt die beobachtete Intensität des emittierten Elektronenschwarms direkt mit dem Einfallswinkel zusammen. So ergeben sich unterschiedliche Absorptionsintensitäten bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (Linearer Dichroismus). Abbildung 39 zeigt die Kohlenstoffkante einer Dekanthiol-SAM, die unter drei verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen wurde. Es ist ein deutlicher linearer Dichroismus im Bereich der σ^* - und Rydbergorbitale zu erkennen.



Abbildung 39 Winkelabhängiges NEXAFS-Spektrum der Kohlenstoffkante einer Dekanthiol-SAM.

Auf diese Weise ist es möglich, entweder exakte Berechnungen über den Verkippungswinkel der absorbierten Moleküle zur Oberflächennormalen durchzuführen oder rein qualitative Informationen zu erhalten, ob eine SAM vorzugsorientiert oder rein zufällig angeordnet vorliegt. Eine exakte Bestimmung des Verkippungswinkels ist allerdings nur bei relativ simplen SAM-Molekülen wie Alkylketten oder Phenylgruppen möglich und erfordert den Einsatz zahlreicher verschiedener Einfallswinkel um eine möglichst exakte Berechnung zu gewährleisten. Für eine unfunktionalisierte SAM aus Oktadekanthiol auf Gold konnte beispielsweise ein Verkippungswinkel von 32° ± 3 zur Oberflächennormalen ermittelt werden.⁹⁹ Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten, pyridinterminierten SAMs konnte eine aufrechte Orientierung des *spacers* ermittelt werden, obwohl hier auf eine exakte Berechnung des Verkippungswinkels verzichtet wurde. Aus diesem Grund wird auf die genaue Berechnungsmethode nicht genauer eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung der Prozedur kann in den folgenden Quellen gefunden werden.^{83, 100-101}

Eine Berechnung der Orientierung der Makrozyklen und Rotaxane war aufgrund der Komplexität des Systems ebenfalls nicht möglich. Hier kann lediglich festgestellt werden, dass ein linearer Dichroismus vorliegt. Das erlaubt lediglich eine Aussage darüber, dass die Moleküle einer gewissen Ordnung im Hinblick auf den Winkel zur Oberflächennormalen unterliegen. Die Frage, wie die Moleküle orientiert sind, kann mit dieser Technik nicht beantwortet werden. In zukünftigen Arbeiten sollte versucht werden, diese Fragestellung durch den Einsatz von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) zu klären.

Des Weiteren darf nicht unerwähnt bleiben, dass winkelabhängige NEXAFS-Spektroskopie keinerlei Aussagen darüber erlaubt, ob die Moleküle aneinander ausgerichtet sind oder zueinander wahllos verdreht vorliegen. Dies kann im Hinblick auf das Gesamtprojekt wichtig

40

sein, da es entscheidend ist, dass sich die Achsen der Rotaxane parallel zueinander ausrichten. Die Klärung dieser Fragestellung bedarf des Einsatzes weiterer Analysetechniken.

3.2.3.3 Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis-Spektroskopie werden die zu untersuchenden Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts (ca. 200 – 800 nm) bestrahlt. Der schematische Aufbau eines Einstrahl-Transmissions-UV/Vis-Spektrometers ist in Abbildung 40 gezeigt.



Abbildung 40 Schematischer Aufbau eines Einstrahl-Transmissions-UV/Vis-Spektrometers.

Sofern die eingestrahlte Wellenlänge genau der Energiedifferenz zwischen einem besetzten, bindenden und einem unbesetzten, antibindenden Energieniveau entspricht, kann eine Anregung eines Elektrons in ein höheres Niveau erfolgen. Bei der entsprechenden Wellenlänge findet dann eine Absorption statt, die anschließend detektiert wird und Aufschluss über die untersuchte Substanz geben kann. Da die Aufspaltung von σ -Orbitalen generell größer ist als bei π -Orbitalen, finden $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge bei kürzeren Wellenlängen statt, die zumeist außerhalb des Messbereichs liegen. Daher werden in der UV/Vis-Spektroskopie hauptsächlich $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und Anregungen aus freien Elektronenpaaren detektiert.

Bei Komplexen können außerdem Übergänge zwischen Metallzentrum und Ligand und umgekehrt stattfinden, die als MLCT- (*Metall-to-Ligand-Charge-Transfer*) bzw. LMCT- (*Ligand-to-Metal-Charge-Transfer*) Banden bezeichnet werden. MLCT-Banden treten vor allem bei Komplexen mit Metallionen in einer niedrigen Oxidationsstufe auf, während LMCT-Banden bei höher oxidierten Metallen auftreten. Des Weiteren sind die bereits erwähnten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Liganden, sowie d-d-Übergänge des Metalls möglich (Abbildung 41).





Abbildung 41 Mögliche elektronische Übergänge bei Komplexen.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde ein herkömmliches Transmissions-UV/Vis-Spektrometer zur Untersuchung von Komplexverbindungen auf Oberflächen genutzt. Zu diesem Zweck wurden semitransparenten Goldoberflächen verwendet, die anstelle der Küvette in die Probenkammer gestellt wurden. Die eingesetzten Substrate müssen zwar eine dünne Goldschicht aufweisen (bis maximal 20 nm), aber dennoch lichtdurchlässig sein. Diese Methode wurde zuerst von DiMilla *et al.* in der Arbeitsgruppe von George Whitesides im Jahr 1994 zur Untersuchung der Abscheidung von Biomolekülen auf Alkylthiol-SAMs eingesetzt.¹⁰² Erste Untersuchungen zu Komplexverbindungen auf Monoschichten mittels UV/Vis-Spektroskopie wurden von Postlethwaith *et al.* 1995 anhand von Cobalt-Komplexen auf Porphyrinterminerten SAMs durchgeführt.¹⁰³

Schubert *et al.* wiesen die Dekomplexierung eines Terpyridin-Eisen-Komplexes auf einer Oberfläche mittels UV/Vis-Spektroskopie nach (Abbildung 42).⁶⁹



Abbildung 42 Dekomplexierung eines Eisenkomplexes mit HEDTA ((2-Hydroxyethyl)ethylenediaminetriacetic acid).⁶⁹

Das in Abbildung 43 a gezeigte UV/Vis-Spektrum des Terpyridin-Eisen-Komplexes auf der Oberfläche zeigt zwei deutliche Absorptionsbanden. Neben der prominenten Bande bei ca. 340 nm, die für den $\pi \to \pi^*$ -Übergänge des Liganden steht, ist die charakteristische MLCT-Bande bei 580 nm zu sehen. Nach erfolgter Dekomplexierung ist die MLCT-Bande beinahe vollständig verschwunden, was für eine nahezu komplette Reaktion spricht. Die Bande des Liganden bei 340 nm bleibt bestehen, hat aber wie erwartet an Intensität verloren.



Abbildung 43 UV/Vis-Spektren des Eisenkomplexes auf der Oberfläche vor (a) und nach (b) der Dekomplexierung. Übernommen von Referenz 69 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2008.

Die Untersuchung von Monoschichten mittels Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie ist normalerweise nur dann möglich, wenn man entweder ein sehr großes Molekül abscheidet (Biomolekül) oder ein System mit einer sehr starken Absorptionsbande. Da man letztlich nur eine Schicht mit der Dicke eines einzigen Moleküls untersucht, ist in allen anderen Fällen die Intensität zu gering, um tatsächliche Aussagen treffen zu können. Daher wurde diese Methode in der vorliegenden Arbeit zur Verfolgung des Schicht-für-Schicht-Wachstums supramolekularer Metallkomplexe auf Oberflächen verwendet, da man auf diese Weise den Anstieg der Absorptionsbanden bei gleichzeitigem Schichtwachstum sehr anschaulich zeigen kann. Dies wurde zuvor bereits u.a. von der Arbeitsgruppe um Milko van der Boom mit anderen Ligandsystemen gezeigt.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ Altman *et al.* verwendeten eine alternierende Abscheidung von Palladium und Pyridinliganden um das in Abbildung 44 gezeigte Multischichtsystem herzustellen.



Abbildung 44 Schematische Darstellung der Schicht-für-Schicht-Abscheidungsprozedur nach Altman et al.¹⁰⁵

Der Schichtzuwachs wurde mit Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie untersucht, wie in Abbildung 45 zu erkennen ist. Die charakteristische Bande für den Palladium-Pyridin-Komplex steigt mit jedem weiteren Beschichtungsschritt linear an, was ein sehr reguläres Schichtwachstum belegt.



Abbildung 45 Anstieg der Absorptionsintensität mit jedem Beschichtungsschritt; rechts oben: Auftragung der Absorption über die Schichtanzahl. Übernommen von Referenz 105 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2006.

Grundsätzlich kann mit Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie der Wachstum einer Multischicht qualitativ verfolgt werden, allerdings ist es nicht möglich strukturelle Informationen zu erhalten. Auch eine Quantifizierung der gemessenen Spektren ist nur bei hinreichend untersuchten und bekannten Systemen möglich. Insgesamt sollte die Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie vor allem in Kombination mit XPS und NEXAFS eingesetzt werden, da man so Informationen über die elementare Zusammensetzung, die Struktur und Orientierung, sowie die Absorptionseigenschaften der Oberfläche erhält.

3.2.3.4 Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)

Um eindeutig zu belegen, welche Moleküle sich auf einer Oberfläche befinden, kann Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) verwendet werden. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Oberfläche unter Hochvakuum mit geladenen Teilen aus einer Ionenquelle (Primärionen) beschossen. Durch Stöße zwischen den Primärionen und den auf der Oberfläche befindlichen Molekülen kann Energie auf die absorbierten Moleküle übertragen werden. Dies kann Bindungsbrüche und Ladungstransfer zur Folge haben, sodass weitere geladene Teilchen die Oberfläche verlassen (Sekundärionen), die anschließend mittels eines Flugzeit-Massenspektrometers analysiert werden (Abbildung 46).¹⁰⁶ Im Falle der Untersuchung von SAMs mit ToF-SIMS kann es an vielen verschiedenen Stellen der Moleküle zu Bindungsbrüchen, sowie zu Umlagerungsreaktionen und Rekombinationen der Sekundärionen untereinander kommen. Diese Prozesse führen selbst bei relativ simplen SAMs zu äußerst komplexen Spektren.¹⁰⁷



Abbildung 46 Schematischer Aufbau eines Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers.

Tuccitto *et al.* verwendeten diese Methode um das Schichtwachstum des in Abbildung 25 gezeigten Systems zu belegen.⁹² Abbildung 47 zeigt jeweils ein Spektrum nach einem (a) und nach fünf Beschichtungsschritten (b). Das linke der beiden Signale repräsentiert ein Fragment der SAM, während das rechte Signal den auf der Oberfläche gebildeten Komplex repräsentiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität des SAM-Signals mit steigender Schichtdicke abnimmt, während die des Komplexes zunimmt.



Abbildung 47 ToF-SIMS-Spektren nach einem (a) und fünf Beschichtungsschritten (b). Übernommen von Referenz 92 mit Erlaubnis der Nature Publishing Group, © 2008.

ToF-SIMS kann sowohl erfolgreich zur Untersuchung von Mono- als auch von Multischichten eingesetzt werden. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Komplexität der Spektren sehr von dem jeweiligen System abhängt und es gerade bei Multischichten teilweise schwierig sein kann, die entscheidenden Signale zu erkennen und richtig zu interpretieren.

3.2.3.5 Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic force microscopy)

Die Raster-Kraft-Mikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber entwickelt und hat seitdem im Bereich der Oberflächenchemie und Nanotechnologie an Bedeutung gewonnen.¹⁰⁸ Der Vorteil gegenüber Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) liegt vor allem darin begründet, dass auch nicht-leitende Oberflächen analysiert werden können. Diese Methode beruht darauf, dass eine nanoskopisch kleine Nadel (*Tip*) in räumliche Nähe zu der zu untersuchenden Oberfläche gebracht wird. Diese Nadel ist an einer Blattfeder (*Cantilever*) befestigt, die über Piezoelemente exakt gesteuert werden kann. Bewegt man diese Nadel nun in einem Raster über die Oberfläche, so kann man die Bewegungen der Blattfeder mithilfe optischer Sensoren messen und aufzeichnen (Abbildung 48).



Abbildung 48 Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Bewegt sich die Nadelspitze über die Oberfläche, so kann sie durch Wechselwirkungen mit der Struktur der Oberfläche entweder angezogen oder abgestoßen werden, d.h. die Blattfeder wird entweder nach oben oder nach unten ausgelenkt. Dabei wird sie gebogen, was wiederum detektiert und in ein Signal umgewandelt werden kann. Wird dieser Vorgang über die ganze Breite einer Probe durchgeführt, so erhält man zunächst ein zweidimensionales Höhenprofil der Oberfläche. Wird die gesamte Oberfläche auf die Weise abgerastert, so erhält man ein dreidimensionales Abbild der topologischen Eigenschaften (Abbildung 49).¹⁰⁹ Hierbei entspricht jeder Messpunkt einem Pixel in dem erzeugten Bild. Die laterale Auflösung eines Rasterkraftmikroskops hängt u.a. vom Krümmungsradius der Nadelspitze ab und kann bis zu 0,1 nm betragen.



Abbildung 49 Drei- und zweidimensionales Profil einer untersuchten Oberfläche nach Malham *et al.* Übernommen von Referenz 109 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2009.

Ein Rasterkraftmikroskop kann prinzipiell in drei verschiedenen Modi betrieben werden: im Kontakt-Modus, im Nicht-Kontakt-Modus und im intermittierenden Modus. Beim Kontakt-Modus steht die Nadelspitze in mechanischem Kontakt zur Oberfläche. Die Position der Blattfeder wird direkt durch die topografischen Eigenschaften der Probe beeinflusst. Nachteile dieser Methode sind zum einen die Zerstörung der Probenoberfläche, besonders bei weichen Substraten und die Tatsache, dass Material von der Oberfläche an der Spitze haftet und das Ergebnis verfälschen kann. Wenn man im Nicht-Kontakt-Modus misst, befindet sich die Nadelspitze wenige Nanometer über der Oberfläche, sodass zwar eine Auslenkung der Blattfeder durch intermolekulare Kräfte stattfindet, nicht jedoch eine Zerstörung der untersuchten Oberfläche. Nachteile des Nicht-Kontakt-Modus sind geringere Messgeschwindigkeiten und eine schlechtere Auflösung als im Kontakt-Modus. Beim intermittierenden Modus oszilliert die Blattfeder mit einer Frequenz, mit der die Spitze jeweils nur kurz auf der Probe aufsetzt und diese danach wieder verlässt. Dadurch können einerseits die Zerstörung der Probe und die Aufnahme von Material an der Nadelspitze vermieden werden und gleichzeitig eine bessere Auflösung und eine höhere Messgeschwindigkeit als beim Nicht-Kontakt-Modus erreicht werden.

Mithilfe von AFM ist man beispielsweise in der Lage, die Entstehung von SAMs auf einer Oberfläche zu beobachten. In Abbildung 50 ist eine Sequenz von vier Bildern derselben Mica-Probe zu unterschiedlichen Zeitpunkten (10 s, 20 s, 30 s, 2 Std) während der Beschichtung mit Oktadekantrichlorsilan gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass das Substrat zu Beginn nur auf wenigen Arealen von der Substanz bedeckt ist, die sich dann während des Beschichtungsvorgangs ausbreiten und schließlich die gesamte Oberfläche bedecken (Abbildung 50).¹¹⁰



Abbildung 50 AFM-Bilder einer entstehenden SAM zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Übernommen von Referenz 110 mit Erlaubnis von Elsevier, © 1999.

In der vorliegenden Arbeit waren die auf der Oberfläche abgeschiedenen Strukturen zu klein, um mit dem zur Verfügung stehenden AFM-Gerät detektiert zu werden. Aus diesem Grund konnte diese Methode hier nur unterstützend eingesetzt werden, um die Reinheit und Uniformität der hergestellten Proben nachzuweisen. Mittlerweile existieren allerdings Geräte, die in der Lage sind, mit der benötigten Auflösung zu messen, sodass es über eine mögliche Kooperation mit der AG Rabe der HU Berlin eventuell möglich sein könnte, die Strukturen mittels AFM zu zeigen.

3.3 Rotaxan-basierte molekulare Schalter auf Oberflächen

Neben den rotaxan-basierten molekularen Schaltern existieren vor allem Beispiele für die Abscheidung des Feringa-Motors auf Oberflächen.^{9, 111-113} Obwohl auch mit diesem System beeindruckende Resultate erzielt wurden, befasst sich der vorliegende Abschnitt ausschließlich mit rotaxan-basierten molekularen Schaltern.

Mittlerweile existiert eine große Anzahl an sehr gut untersuchten molekularen Schaltern, die mit einer großen Bandbreite an externen Stimuli geschaltet werden können. Bisher ist es dennoch kaum gelungen, diese Systeme zur Verrichtung von Arbeit zu nutzen. Einer der Hauptgründe dafür ist die Tatsache, dass fast alle dieser Beispiele ausschließlich in Lösung untersucht wurden. Damit diese Systeme in der Lage sind, einen makroskopischen Effekt zu erzeugen oder eine relevante, nutzbare Kraft aufzubringen, müssen sie im Ensemble zur gleichen Zeit in die gleiche Richtung schalten. In Lösung sind die Moleküle isotrop verteilt, sodass sich die Bewegung der Rotaxane gegenseitig aufhebt und man dadurch keine Nettobewegung des Gesamtsystems erhält. Es ist bei Untersuchungen in Lösung nicht einmal möglich festzustellen, ob sich während eines Schaltprozesses der Ring relativ zur Achse oder die Achse relativ zum Ring bewegt. Um dieses Problem zu lösen, versuchen Wissenschaftler seit einigen Jahren, diese molekularen Schalter an Grenzflächen jedweder Art in großen, hochgeordneten Arealen zu immobilisieren, ganz nach dem Vorbild der Natur, in der molekulare Maschinen wie die ATP-Synthase zum Beispiel in Membranen eingebaut sind. Im Laufe der letzten Jahre wurden einige Beispiele für Rotaxane an Grenzflächen veröffentlicht. Diese Grenzflächen können dabei Membranen, Nanopartikel oder auch feste Oberflächen sein.^{4, 13, 114-115}

David Leigh *et al.* zeigten, dass es möglich ist, einen Tropfen Diiodmethan nur durch die Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm um wenige Millimeter auf einer Oberfläche zu bewegen.¹¹ Zu diesem Zweck wurde ein Rotaxan synthetisiert, das durch Lichteinstrahlung in die eine und durch Erwärmen auf 115°C in die andere Richtung geschaltet werden kann (Abbildung 51). Der Schaltprozess wird durch eine photoinduzierte Isomerisierung der Doppelbindung der Fumaramidstation eingeleitet, die ein 50:50 Gemisch der E/Z-Isomere liefert. Die Bewegung des Makrozyklus findet dabei nur bei der Hälfte der Rotaxane statt. Die Besonderheit an dem in Abbildung 51 gezeigten Rotaxan ist die Perfluorgruppe die durch den Schaltprozess von dem Makrozyklus bedeckt wird. Die Pyridingruppen am äußeren Rand des Makrozyklus dienen als funktionelle Gruppe zur Abscheidung auf einer selbstorganisierten Monoschicht.



Abbildung 51 Schaltbares Rotaxan nach Leigh et al.¹¹

Wird ein solches Rotaxan auf einer Oberfläche abgeschieden, so sollte sich der Kontaktwinkel dieser Oberfläche durch den Schaltprozess signifikant verändern. In vorherigen Studien wurde gezeigt, dass ein ähnliches Rotaxan, ebenfalls mit Pyridingruppen an den äußeren Seiten des Makrozyklus, auf einer mit einer Carbonsäure terminierten Monoschicht geordnet abgeschieden werden kann. Dabei waren die Achsen des Rotaxans parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen legen dabei nahe, dass das Rotaxan über Wasserstoffbrückenbindungen der protonierten Pyrdiniumgruppen des Rings an die deprotonierten terminalen Carbonsäuren der Monoschicht bindet.¹¹⁶

Mit dieser bereits etablierten Methode wurde das beschriebene Rotaxan geordnet auf einer säureterminierten Monoschicht abgeschieden und durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 254 nm geschaltet. Durch die erfolgte Isomerisierung der Doppelbindung befindet sich der Ring nun bei 50% der Rotaxane auf der perfluorierten Station (Abbildung 52). Dadurch veränderte sich die Benetzbarkeit der Oberfläche, was über Kontaktwinkelmessungen mit mehreren verschiedenen Lösungsmitteln nachgewiesen wurde, wobei die größte Änderung des Winkels bei Diiodmethan erreicht wurde.

51



Abbildung 52 Photoinduzierter Schaltprozess auf einer SAM. Übernommen von Referenz 11 mit Erlaubnis der Nature Publishing Group, © 2005.

Diese Eigenschaft konnte für den makroskopischen Transport eines Diiodmethantropfens über eine Oberfläche benutzt werden (Abbildung 53). Gibt man einen Tropfen Diiodmethan auf die umgeschaltete Oberfläche (Abbildung 53a) und bestrahlt ihn einseitig mit UV-Licht, so ändert sich der Kontaktwinkel nur auf einer Seite des Tropfens (Abbildung 53b). Der Tropfen breitet sich an dieser Seite aus, sodass die andere Seite zu einem kleineren Kontaktwinkel gezwungen wird als es die Benetzbarkeit eigentlich zulässt. Ab einem bestimmten Punkt wird dieser Zustand energetisch so ungünstig, dass sich der Tropfen um bis zu 1,5 mm vorwärts in die Richtung des tieferen Kontaktwinkels, also des Lichtstrahls, bewegt (Abbildung 53c).



Abbildung 53 Photoinduzierte Tropfenbewegung nach Leigh *et al.* Übernommen von Referenz 11 mit Erlaubnis der Nature Publishing Group, © 2005.

Mit dieser Methode war es möglich den Tropfen eine Steigung von 12° hinauf zu bewegen, einzig durch die Bestrahlung der Oberfläche mit UV-Licht.

Einen künstlichen molekularen Muskel, mit dem eine massive Oberfläche gebogen werden kann, veröffentlichte die Arbeitsgruppe um J. Fraser Stoddart im Jahr 2005, indem sie ein symmetrisches Rotaxan auf einer Goldoberfläche abschieden.^{10, 117} Die Achse des verwendeten Rotaxans verfügt auf jeder Seite über zwei verschiedene Bindungsstellen, eine Tetrathiafulvalen- (TTF) und eine elektronenreiche Naphthalenstation. Auf jeder Seite befindet sich ein Makrozyklus aus einem Viologengerüst, der mit einem Liponsäurederivat zur Bindung an die Oberfläche funktionalisiert wurde. Die Schaltung erfolgt über eine Oxidation der TTF-Station, wodurch sich der Ring auf die Naphthalenstation bewegt (Abbildung 54).



Abbildung 54 Molekularer Muskel nach Stoddart et al.¹⁰

Eine Monoschicht dieses, als molekularer Muskel bezeichnete Rotaxan wurde auf einem dünnen Balken abgeschieden, der auf der Oberseite mit einer dünnen Goldschicht beschichtet wurde (Abbildung 55 oben). Oxidation der TTF-Station resultiert in einem Schaltprozess auf der Oberfläche und somit einer Kontraktion des molekularen Muskels. Da sich viele Millionen dieser Muskeln zur gleichen Zeit bewegen, kommt es zu einer makroskopischen Krümmung des Balkens um bis zu 35 nm (Abbildung 55 unten).⁴



Abbildung 55 Kontraktion und Expansion des molekularen Muskels auf einem dünnen Goldbalken. Übernommen von Referenz 7 mit Erlaubnis von ACS Publications, © 2005.

In einer anderen Herangehensweise, die erst seit kurzer Zeit durch eine Kooperationen der Arbeitsgruppen von J. Fraser Stoddart und Omar Yaghi bearbeitet wird, versucht man schaltbare Rotaxane oder Catenane in stabile und hochgeordnete *metal-organic frameworks* (MOFs) einzubauen. Das Ziel dieses Projekts ist es, molekulare Schalter in einem regelmäßigen Gitter mit definierten Abständen zu arrangieren und so die Stabilität von MOFs mit der Dynamik künstlicher molekularer Schalter zu kombinieren.^{7, 15, 118} Mittlerweile konnten bereits MOFs mit integrierten, hochgeordneten Catenanen erzeugt und untersucht werden (Abbildung 56).



Abbildung 56 Catenane integriert in ein *metal-organic framework*. Übernommen von Referenz 118 mit Erlaubnis von John Wiley & Sons, © 2010.

4 Verzeichnis und Zusammenfassungen der erfolgten Publikationen

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

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde 2012 in Surface Science veröffentlicht:

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.

Reproduktion und Verwendung dieser Arbeit geschehen mit Genehmigung des Verlages (© **2012** Elsevier).

Die veröffentlichte Version der Publikation ist im Anhang zu finden.

4.1.1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit

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

4.1.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

In dieser Veröffentlichung wurde eine neuartige, pyridinterminierte, selbstorganisierte Monoschicht auf Goldoberflächen hergestellt und mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) und ToF-SIMS eingehend untersucht. Zu diesem Zweck wurde zuerst eine neue Reinigungsprozedur für Goldoberflächen mit konzentrierter Salzsäure erarbeitet. Mittels winkelabhängiger NEXAFS-Spektroskopie wurde eine aufrechte Vorzugsorientierung der Alkylkette der SAM festgestellt. Im Gegensatz dazu liegen die terminalen Pyridingruppen ungeordnet vor. Im weiteren Verlauf wurde das chemische Verhalten der Pyridine genauer untersucht. Dafür wurden die Pyridingruppen mit Schwefelsäure protoniert und anschließend wieder deprotoniert. Dieser reversible Protonierungs/Deprotonierungzyklus wurde mit hochaufgelöster XP-Spektroskopie verfolgt. Anhand der N 1s-Regionen der unmodifizierten, der protonierten und der deprotonierten SAM konnte dieser Prozess verfolgt werden. Es war eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergie der Hauptkomponente von 399.7 eV zu 401.9 eV und wieder zurück zu erkennen (Abbildung 57a-c).



Abbildung 57 N 1s Spektren und Übersicht über die erfolgten Protonierungs- und Komplexierungs-versuche an der PDT-SAM.

Der Einfluss der Protonierung auf die Koordinationseigenschaften der Pyridingruppen wurde untersucht, indem die SAM im unmodifizierten, im protonierten und im deprotonierten Zustand mit Palladium(II)-Ionen komplexiert wurde. In Abhängigkeit von Protonierungsgrad der SAM konnte dabei ein unterschiedlich großer Anteil der Pyridine komplexiert werden. Im Falle der unmodifizierten SAM konnte die größte Menge an Palladium abgeschieden werden, während die Pyridine im Falle der protonierten SAM blockiert waren (Abbildung 57d-f).

Um zu zeigen, dass die abgeschiedenen Palladium(II)-Ionen noch für eine nachträgliche Komplexbildung mit einer Terpyridinkomponente zur Verfügung stehen, wurde ein Terpyridin mit einer Trifluormethangruppe als Marker funktionalisiert und auf der Oberfläche abgeschieden. Über die F 1s-Region im XP-Spektrum und ToF-SIMS-Messungen konnte zweifelsfrei belegt werden, dass die Terpyridinkomponente an das abgeschiedene Palladium koordiniert und einen neuen Komplex bildet. Aus diesem Grund ist die hergestellte pyridinterminierte SAM ein geeigneter Kandidat für weitere Untersuchungen im Hinblick auf die metallkoordinierte Abscheidung von sterisch anspruchsvollen Molekülen.

4.2 Evidence of click and coordination reactions on a selfassembled monolayer by synchrotron radiation-based XPS and NEXAFS

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde 2012 in *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* veröffentlicht:

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.

Reproduktion und Verwendung dieser Arbeit geschehen mit Genehmigung des Verlages (© **2012** Elsevier).

Die veröffentlichte Version der Publikation ist im Anhang zu finden.

4.2.1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen wurde in Eigenleistung durchgeführt. Die Herstellung der Monoschichten wurde von Sebastian Richter durchgeführt. Die Klick-Reaktionen auf der Oberfläche wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die XPSund NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Konzept und das Verfassen des Manuskriptes wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskriptes bei.

4.2.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Eine azidterminiertes Alkyldisulfid (**AUD**) wurde synthetisiert und auf einer Goldoberfläche als selbstorganisierte Monoschicht abgeschieden. Diese Monoschicht wurde mittels XPS und NEXAFS-Spektroskopie ausführlich charakterisiert. Dabei weist die Alkylkette eine aufrechte Vorzugsorientierung auf. Um zu untersuchen, ob die SAM nachträglich über eine Klick-Reaktion funktionalisiert werden kann, wurde ein Terpyridinderivat (**TPA**) synthetisiert, dass mit einer terminalen Acetylengruppe ausgestattet wurde. Anschließend wurden Klick-Reaktionen auf der Oberfläche bei Raumtemperatur und bei 50°C durchgeführt (Abbildung 58).



Abbildung 58 Bedingungen der Klick-Reaktionen auf der SAM.

Die Reaktion wurde mittels hochaufgelöster XP-Spektren der N 1s -Region, sowie NEXAFS-Spektren der Kohlenstoff- und der Stickstoff-Kante verfolgt. Es stellte sich heraus, dass die Reaktion bei Raumtemperatur nur unvollständig verläuft, während bei 50°C eine vollständige Umsetzung der Azide stattfindet. Auf den mit dieser Methode immobilisierten Terpyridinen konnten im Anschluss erfolgreich Palladium(II)-Ionen über koordinative Wechselwirkung abgeschieden werden. Des Weiteren konnte über hochaufgelöste XP-Spektren der S 1sund S 2p-Region festgestellt werden, dass die Gold-Schwefel-Bindung auch nach erfolgter Klick-Reaktion und Metallabscheidung noch intakt ist.
4.3 Intermixed Terpyridine-functionalized Monolayers on Gold: Non-Linear Relationship between Terpyridyl Density and Metal-Ion Coordination Properties

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde 2012 in Langmuir veröffentlicht:

C.H.-H. Traulsen, E. Darlatt, S. Richter, J. Poppenberg, S. Hoof, W.E.S. Unger, C.A. Schalley; *Langmuir*, **2012**, *28*, 10755-10763.

Reproduktion und Verwendung dieser Arbeit geschehen mit Genehmigung des Verlages (© **2012** American Chemical Society).

Die veröffentlichte Version der Publikation ist im Anhang zu finden.

4.3.1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Herstellung der Monoschichten wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die Abscheidung des Palladiums geschah in Eigenleistung. Die Synthese der Vergleichsverbindung **TPT** und die damit erfolgten Beschichtungsexperimente wurden von Sebastian Richter durchgeführt. Die XPS-, NEXAFS- und ToF-SIMS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Konzept und das Verfassen des Manuskriptes wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskriptes bei.

4.3.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Da das Ziel des Gesamtprojektes die metallkoordinierte Abscheidung von Multischichten ist, sollten neben pyridinterminierten, auch terpyridinterminierte Monoschichten hergestellt und analysiert werden, sodass eine möglichst große Anzahl an verschiedenen Metallionen für die nachträgliche Koordinationschemie auf der Oberfläche genutzt werden kann. Zu diesem Zweck wurde ein terpyridinterminiertes Alkylthiol (**TDT**) synthetisiert und auf Goldoberflächen abgeschieden. Es stellte sich heraus, dass sich, aufgrund des sterisch anspruchsvollen Terpyridins, keine geordnete, aufrecht stehende Monoschicht ausbilden kann. Aus diesem Grund wurde das bereits in Abschnitt 3.2.1.1 näher erläuterte Konzept der gemischten

Monoschichten angewendet, indem ein unfunktionalisiertes Alkylthiol (**DT**) zur Beschichtungslösung hinzugegeben wurde (Abbildung 59).



Abbildung 59 Abscheidung der gemischten SAM aus TDT und DT.

Um das Verhältnis der beiden Thiole zu ermitteln bei dem die größte Menge an Metallionen abgeschieden werden kann, wurden Monoschichten mit verschiedenen Verhältnissen der Thiole zueinander abgeschieden und mit XPS und NEXAFS-Spektroskopie untersucht (**TDT/DT**: 1/0, 5/1, 3/1, 1/1, 1/3, 1/5, 0/1). Aus den jeweiligen Kohlenstoff-Kanten konnte über die Intensität der π^* -Resonanz auf den jeweiligen Anteil an Terpyridin innerhalb der SAM geschlossen werden. Es stellte sich heraus, dass die Menge an Terpyridin auf der Oberfläche linear mit dem Anteil an **TDT** in der Beschichtungslösung zusammenhängt (Abbildung 60a). Im Fall eines Phenyl-, anstelle eines Alkyl-*spacers* ist eine solch gezielte Einflussnahme auf das System nicht möglich. In diesem Fall scheidet sich stets die gleiche gemischte SAM ab, unabhängig von der Zusammensetzung der Beschichtungslösung.¹



Abbildung 60 a) Auftragung der Terpyridinmenge auf der Oberfläche (bestimmt über die π*-Resonanz im NEXAFS-Spektrum) über den Anteil TDT in Lösung; b) Auftragung der Palladium(II)menge auf der Oberfläche (bestimmt über die Intensität des Pd 3d-Signals im XP-Spektrum) über den Anteil TDT in Lösung.

Auf den verschiedenen gemischten SAMs wurden nun Palladium(II)-Ionen abgeschieden, um festzustellen, welche Menge an Terpyridin optimal für die Koordination der Metallionen ist. Die Palladiummenge wurde bei jeder SAM über die Intensität des Pd 3d-Signals im XP-Spektrum bestimmt und über den jeweiligen Anteil der Terpyridinkomponente **TDT** in Lösung aufgetragen (Abbildung 60b). Die größte Anzahl an Palladium-Ionen konnte bei einem Verhältnis von TDT/DT 1/3 abgeschieden werden, obwohl im diesem Fall eigentlich deutlich weniger Terpyridine auf der Oberfläche vorhanden sind als beispielsweise im Fall der reinen TDT-SAM. Um diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse näher zu untersuchen, wurden winkelabhängige NEXAFS-Spektren aufgenommen, die zeigten, dass die Alkylketten im Fall der reinen TDT-SAM ungeordnet vorliegen, während sie im Fall der TDT/DT 1/3-SAM aufrecht stehend angeordnet sind. Die ungeordnet vorliegenden Terpyridine stehen teilweise nicht senkrecht zur Oberfläche, sodass sie für eine Koordination an die Palladium-Ionen nicht zur Verfügung stehen. Somit konnte die TDT/DT 1/3-SAM als ideale Templat-Schicht für die im folgenden Projekt untersuchte metallkoordinierte Abscheidung von Multischichten ermittelt werden.

4.4 Deposition of Ordered Layers of Tetralactam Macrocycles and Ether Rotaxanes on Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde 2012 in *Journal of the American Chemical Society* veröffentlicht:

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.

Reproduktion und Verwendung dieser Arbeit geschehen mit Genehmigung des Verlages (© **2012** American Chemical Society).

Die veröffentlichte Version der Publikation ist im Anhang zu finden.

4.4.1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit

Die Synthese der Makrozyklen und Rotaxane, sowie deren Palladiumkomplexe und die damit erfolgten Beschichtungsexperimente wurden von Sebastian Richter durchgeführt. Die Synthese von des Stilbenthiols und dessen Abscheidung auf Goldoberflächen wurde in Eigenleistung durchgeführt. Einige Startmaterialien für die Synthese wurden in Sattler Zusammenarbeit mit Dominik und Anja Sokolowski hergestellt. Die Kontrollexperimente bezüglich der unfunktionalisierten Monoschichten wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die XPS-, NEXAFS- und ToF-SIMS-Messungen wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Konzept und das Verfassen des Manuskriptes wurden von Sebastian Richter durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskriptes bei.

4.4.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Um die in dem Gesamtprojekt verwendeten Tetralactam-Makrozyklen und –Rotaxane über Metallkoordination auf SAMs abzuscheiden, wurden zwei verschiedene pyridinterminierte Thiole synthetisiert und auf Goldoberflächen abgeschieden (Abbildung 61). Die SAMs unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten *spacers*, einer flexiblen Alkylkette (**PDT**) bzw. einer rigiden Stilbengruppe (**PST**).



Abbildung 61 Die beiden in diesem Artikel verwendeten SAMs.

Die unterschiedlichen *spacer* haben Auswirkungen auf die Eigenschaften der terminalen Pyridine. Winkelabhängige NEXAFS-Spektroskopie ergab, dass die Pyridingruppen im Fall von **PDT** ungeordnet vorliegen, während sie im Fall von **PST** eine Vorzugsorientierung aufweisen. Die unterschiedliche Flexibilität des Pyridins wirkt sich auf die Koordinationseigenschaften der beiden SAMs aus.

Auf beiden SAMs wurden die in Abbildung 62 gezeigten vorkomplexierten Tetralactam-Makrozyklen (**MC-Pd**) und –Rotaxane (**Rot-Pd**) abgeschieden. Alle Oberflächen wurden anschließend mit XPS, NEXAFS-Spektroskopie und ToF-SIMS untersucht.



Abbildung 62 Die verwendeten vorkomplexierten Moleküle MC-Pd und Rot-Pd.

Bei Untersuchungen der Abscheidung von **MC-Pd** auf beiden SAMs stellte sich heraus, dass an die rigide SAM eine deutlich größere Menge des Makrozyklus koordinieren kann als an die flexible. Während die Makrozyklen im Fall von **PDT** ungeordnet vorliegen, zeigen winkelabhängige NEXAFS-Spektren im Fall von **PST** einen linearen Dichroismus auf, woraus geschlossen werden kann, dass die Makrozyklen geordnet vorliegen. Im Fall der Rotaxane **Rot-Pd** bildeten sich auf beiden SAMs geordnete Schichten.

4.5 Interpretation of experimental N K NEXAFS of azide, 1,2,3triazole and terpyridyl groups by DFT spectrum simulations

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde 2013 in *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* veröffentlicht:

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.

Reproduktion und Verwendung dieser Arbeit geschehen mit Genehmigung des Verlages (© **2013** Elsevier).

Die veröffentlichte Version der Publikation ist im Anhang zu finden.

4.5.1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur Arbeit

Die Synthese der eingesetzten Verbindungen und die Oberflächenbeschichtungen geschahen in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter 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 Konzept und das Verfassen des Manuskriptes wurden von Erik Darlatt durchgeführt. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskriptes bei.

4.5.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Um die Klick-Reaktion auf der Oberfläche noch näher zu untersuchen und die Bedingungen weiter zu optimieren, wurden die experimentell erhaltenden NEXAFS-Spektren vor und nach erfolgter Reaktion mit DFT-Simulationen der Spektren verglichen. Die einzelnen π^* -Resonanzen in den Stickstoffkanten konnten den einzelnen Stickstoffatomen in der Azidgruppe bzw. der Triazoleinheit zugeordnet werden. Des Weiteren konnte der Einfluss von Strahlenschäden auf beide funktionelle Gruppen untersucht werden. Während die Azidgruppe sehr anfällig war und nach 90 Minuten beinahe komplett zerstört war, zeigte sich, dass der Triazolring sehr stabil gegenüber Röntgenstrahlung ist. Nach 90 Minuten zeigte sich keinerlei Strahlenschaden.

4.6 Programmable, Ordered Multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles and Stimuli controlled Pseudo-rotaxane Formation on Solid Support

Die in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit wurde in Chemical Science veröffentlicht:

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.

Verwendung dieser Arbeit geschehen mit Genehmigung des Verlages (© 2013 RSC).

Die eingereichte Version dieser Arbeit ist im Anhang zu finden.

4.6.1 Erklärung zum eigenen Beitrag zur 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 in Eigenleistung durchgeführt. Die Herstellung der Multischicht mit verschiedenen Metallen in einer Sequenz wurde von Sebastian Richter durchgeführt. Die Herstellung der Monoschicht, die Synthese und die Untersuchung des Testkomplexes wurden von Christoph H.-H. Traulsen durchgeführt. Die Synthese des Squarainderivats wurde zusammen mit Katharina Huth durchgeführt. Die UV/Vis-Messungen der Multischichten wurden in Zusammenarbeit mit Thomas Heinrich und Peter M. Deutinger durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Eigenleistung. Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden von Erik Darlatt und Thomas Heinrich durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse geschah in Zusammenarbeit mit Sebastian Richter, Christoph H.-H. Traulsen und Erik Darlatt. Das Konzept und das Verfassen des Manuskriptes geschahen in Eigenleistung. Alle Autoren trugen zur endgültigen Fassung des Manuskriptes bei.

4.6.2 Inhalt und Zusammenfassung der Arbeit

Um metallkoordinierte Multischichten aus Makrozyklen auf Goldoberflächen abzuscheiden, wurde ein Diterpyridinmakrozyklus (**MC**) synthetisiert (Abbildung 63 Kasten). Dieser Makrozyklus kann von zwei Seiten an Metallionen koordinieren. Als unterliegende Templatschicht wurde die bereits beschriebene, gemischte (**TDT/DT** 1/3) SAM verwendet. Über eine alternierende Abscheidung von Eisen(II)-Ionen und **MC** konnten die Multischichten

erfolgreich hergestellt werden. Mit dieser Schicht-für-Schicht-Abscheidung konnten Multischichten von über 50 nm Höhe aufgebaut werden, bei der sich über 30 Makrozyklusschichten auf der Oberfläche befinden (Abbildung 63).



Abbildung 63 Schematische Darstellung der Schicht-für-Schicht-Abscheidung der Multischichten; Kasten: Der verwendete Diterpyridinmakrozyklus und der Eisenkomplex.

Die Multischichten wurden mittels Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Zu diesem Zweck wurden semitransparente Goldoberflächen benutzt, die aus einer 20 nm dicken Goldschicht auf einer Glasoberfläche bestehen. Nach jedem Beschichtungsschritt wurde ein Spektrum aufgenommen, sodass das Schichtwachstum anhand des Anstieges der Intensität der jeweiligen Absorptionsbanden verfolgt werden konnte (Abbildung 64a). Eine Auftragung der Absorptionsintensität über die Anzahl der abgeschiedenen Makrozyklen zeigte einen linearen Anstieg der Intensität (Abbildung 64b). Diese Tatsache belegt, dass ein kontrolliertes Schichtwachstum vorliegt, bei dem die Struktur mit jedem Beschichtungsschritt um genau eine Makrozyklus-Schicht wächst.



Abbildung 64 a) Anstieg der unterschiedlichen Absorptionsbanden nach dem jeweiligen Beschichtungsschritt für die ersten sechs Schichten; b) Auftragung der Absorptionsintensität bei 280 nm über die Anzahl der abgeschiedenen Makrozyklusschichten.

Mittels XP-Spektroskopie konnte das Schichtwachstum über die Anstiege des C/Au-Verhältnisses und der Schichtdicke verfolgt werden. In beiden Fällen ergab sich ein linearer Anstieg, was die Ergebnisse der Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie bestätigt. Die Intensität der Eisenregion bei 709,9 eV steigt an und sinkt ab, je nachdem ob gerade ein Metallion oder der Makrozyklus abgeschieden wurde (Abbildung 65).



Abbildung 65 a) Auftragung der Eisen-Intensität bei 709,9 eV über die Anzahl der Beschichtungsschritte; b) Auftragung der Schichtdicke über die Anzahl der Makrozyklusschichten.

Winkelabhängige NEXAFS-Spektren zeigen eine Vorzugsorientierung der Makrozyklen innerhalb der Multischicht an. Diese Vorzugsorientierung wird vermutlich durch gegenseitige laterale Wechselwirkungen der dicht gepackten Makrozyklen untereinander hervorgerufen. Eine exakte Berechnung der Orientierung der Makrozyklen konnte aufgrund der Komplexität des Systems nicht durchgeführt werden.

Ein Austausch der Eisen(II)-Ionen gegen Nickel(II)-Ionen war erfolgreich, in diesem Fall wurden äquivalente spektroskopische Daten erhalten. Im Falle von Zink, Cobalt, Mangan und Kupfer fand kein reproduzierbares Schichtwachstum statt, was an der schwächeren Bindung zu dem Terpyridinligand liegt, sodass die Makrozyklusschicht nach jedem Beschichtungsschritt wieder abgewaschen wird.

Die Sequenz der Metallionen konnte außerdem durch die Herstellung von Multischichten mit verschiedenen Metallionen innerhalb einer Struktur programmiert werden. Zu diesem Zweck wurden abwechselnd Eisen(II)- und Nickel(II)-Ionen abgeschieden.

Zusätzlich wurde eine reversible Pseudorotaxanbildung auf der Oberfläche erfolgreich durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Squarainderivat als Gastmolekül synthetisiert und auf der Oberfläche abgeschieden. Mittels XPS und Transmissions-UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich der Gast in die Makrozykluskavitäten einlagert. Durch Chlorid-Ionen als externem Stimulus konnte die Achse wieder aus dem Makrozyklus verdrängt werden.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist ein wichtiger Schritt in Richtung der Abscheidung von rotaxanbasierten molekularen Schaltern an Grenzflächen. Es konnten zum ersten Mal orientierte Areale aus Tetralactam-Makrozyklen auf verschiedenen selbstorganisierten Monoschichten über eine metallkoordinierten Schicht-für-Schicht-Abscheidung hergestellt werden. Über eine Nickel(II)-Ionen alternierende Abscheidung von Eisen(II)und können dabei programmierbare Sequenzen in die Schichtstruktur integriert werden. Reversible Pseudorotaxanbildung auf der Oberfläche zeigte, dass die Strukturen zugänglich für externe Stimuli und damit Schaltprozesse sind.

Die Beispiele der Tropfenbewegung von David Leigh und des molekularen Muskels von J. Fraser Stoddart demonstrieren sehr anschaulich, wie weit die Forschung in diesem Bereich bereits ist. Dennoch war man mit beiden Ansätzen nicht in der Lage, die erzeugte Bewegungsenergie tatsächlich zu nutzen. An diesen Beispielen kann man erkennen, dass man sich nicht nur auf bestehende Systeme konzentrieren, sondern neue, innovative Ansätze erarbeiten sollte. Die Forschung produziert seit mehreren Jahren Beispiele für rudimentäre molekulare Maschinen, ohne dass ein wirklicher Fortschritt auszumachen ist. Die beiden bereits erwähnten, eindrucksvollsten Beispiele stammen aus dem Jahr 2005. Sämtliche dieser Maschinen sind bisher von rein akademischem Interesse und noch weit davon entfernt, eine nützliche Aufgabe über die molekulare Ebene hinaus erfüllen zu können. Zahlreiche bisher ungelöste Probleme stehen noch bevor, beispielsweise die Frage nach der Lebenszeit der eingesetzten Moleküle oder die Überwindung der Grenze von nanoskopischen Bewegungen hin zu makroskopischen Effekten. Gerade im Hinblick auf diese Fragestellung stellt die vorliegende Arbeit die Grundlage für einen möglichen Lösungsansatz dar. Durch die Abscheidung von schaltbaren Supramolekülen in geordneten Arealen sollte es gelingen, die nanoskopische Bewegung jeder einzelnen Achse in eine konzertierte und gleichgerichtete makroskopische Bewegung aller Achsen umzuwandeln und diese Energie zur Verrichtung von Arbeit zu nutzen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind neuartig im Hinblick auf die kontrollierte Herstellung metallkoordinierter Multischichten. Zum bisherigen Zeitpunkt existieren generell nur wenige Beispiele für die kontrollierte Abscheidung von komplexen Molekülen wie Makrozyklen in Multischichten. Die hier vorgestellte Programmierbarkeit durch den Einsatz verschiedener Metalle innerhalb einer Multischichtstruktur, hat eine Komplexität erreicht, die zum aktuellen Zeitpunkt noch einzigartig ist. Durch den Einsatz eines Dipyridinmakrozyklus kann diese Komplexität auf die organischen Liganden erweitert und damit noch weiter erhöht werden. Auch die auf der Oberfläche durchgeführte Wirt-Gast-Chemie in Multischichten stellt eine Neuheit dar.

70

Ein wichtiger Schritt in naher Zukunft muss es nun sein, über den Einsatz weiterer Analysemethoden mehr Informationen über die tatsächliche Struktur der Makrozyklen und Pseudorotaxane innerhalb der Multischichtstruktur zu erhalten. Vor allem die Ausrichtung der Achsen muss untersucht werden, da eine synchrone, konzertierte Schaltbewegung nur bei aneinander ausgerichteten Achsen erfolgen kann. Besonders der Einsatz von Röntgenbeugung könnte hier vielversprechend sein, wie die Gruppe um Christof Wöll bereits an simpleren Systemen zeigte.¹¹⁹⁻¹²⁰

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten bisher keine molekularen Schalter auf den Monoschichten abgeschieden oder gar geschaltet werden. Ein Grund dafür ist, dass zum aktuellen Zeitpunkt nur eine geringe Anzahl molekulare Schalter existieren, die den Tetralactam-Makrozyklus nach Hunter und Vögtle als Wirtmolekül verwenden. Daher ist es für den weiteren Verlauf des Projekts entscheidend, ob man in der Lage ist, schaltbare Rotaxane zu synthetisieren, deren Schaltprozess auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Dies ist beispielsweise über den Einsatz eines Azobenzols als Teil der Achse denkbar, welches dann durch Lichteinstrahlung zwischen der E- und Z-Form isomerisiert werden kann.

Ein weiterer Ansatz ist die Übertragung der hier vorgestellten Abscheidungsprozedur von Goldoberflächen auf Nanopartikel, sodass man weitere Analysetechniken wie zum Beispiel NMR-Spektroskopie verwenden kann. Außerdem könnte eine Übertragung der kontrollierten, reversiblen Aufnahme und Abgabe des Squarains in den Makrozykluskavitäten auf Nanopartikel äußerst interessant im Hinblick auf eine mögliche Einlagerung und Freigabe von weiteren Wirtmolekülen sein.

6 Literatur

- 1. Auditore, A.; Tuccitto, N.; Marzanni, G.; Quici, S.; Puntoriero, F.; Campagna, S.; Licciardello, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2494-2495.
- 2. Moore, G. E. *Electronics* **1965**, *38*, 114-117.
- Green, J. E.; Wook Choi, J.; Boukai, A.; Bunimovich, Y.; Johnston-Halperin, E.; Delonno, E.; Luo, Y.; Sheriff, B. A.; Xu, K.; Shik Shin, Y.; Tseng, H.-R.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Nature* 2007, 445, 414-417.
- 4. Fahrenbach, A. C.; Warren, S. C.; Incorvati, J. T.; Avestro, A.-J.; Barnes, J. C.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. *Adv. Mater.* **2012**, DOI: 10.1002/adma.201201912.
- 5. Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3348-3391.
- 6. Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 72-191.
- Coskun, A.; Banaszak, M.; Astumian, R. D.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 19-30.
- 8. Schalley, C. A.; Beizai, K.; Vögtle, F. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 465-476.
- 9. Feringa, B. L. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 504-513.
- 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.
- 11. Berná, J.; Leigh, D. A.; Lubomska, M.; Mendoza, S. M.; Pérez, E. M.; Rudolf, P.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 704-710.
- 12. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1542-1550.
- 13. Boyle, M. M.; Smaldone, R. A.; Whalley, A. C.; Ambrogio, M. W.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 204-210.
- 14. Davis, J. J.; Orlowski, G. A.; Rahman, H.; Beer, P. D. Chem. Commun. 2010, 46, 54-63.
- 15. Deng, H.; Olson, M. A.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Nat. Chem. 2010, 2, 4.
- 16. Lehn, J.-M. The Nobel Prize in Chemistry, Nobel lecture 1987.
- 17. Goshe, A. J.; Crowley, J. D.; Bosnich, B. Helv. Chim. Acta 2001, 84, 2971-2985.
- 18. Fischer, E. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1894, 27, 2985.
- 19. Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. J. Am. Chem. Soc. 1920, 42, 1419-1433.
- 20. Pedersen, C. J. J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2495-2496.
- 21. Hunter, C. A. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5303-5311.
- 22. Vögtle, F.; Meier, S.; Hoss, R. Angew. Chem. Int. Ed. 1992, 31, 1619-1622.
- 23. Vögtle, F.; Dünnwald, T.; Schmidt, T. Acc. Chem. Res. 1996, 29, 451-460.
- 24. 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.
- 25. 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.
- 26. Kossev, I.; Fahrenholz, S.; Görling, A.; Hieringer, W.; Schalley, C. A.; Sokolowski, M. Synth. Metals **2004**, *147*, 159-164.
- 27. Kossev, I.; Reckien, W.; Kirchner, B.; Felder, T.; Nieger, M.; Schalley, C. A.; Vögtle, F.; Sokolowski, M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 513-519.
- 28. 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.

- 29. Coskun, A.; Spruell, J. M.; Barin, G.; Dichtel, W. R.; Flood, A. H.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4827-4859.
- 30. Wasserman, E. J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 4433-4434.
- 31. Frisch, H. L.; Wasserman, E. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 3789-3795.
- 32. Schill, G.; Schweickert, N.; Fritz, H.; Vetter, W. Angew. Chem. Int. Ed. 1983, 22, 889-891.
- 33. Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P.; Kintzinger, J. P. Tetrahedron Lett. 1983, 24, 5095-5098.
- 34. Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P.; Kern, J. M. J. Am. Chem. Soc. **1984**, *106*, 3043-3045.
- 35. Barin, G.; Forgan, R. S.; Stoddart, J. F. Proc. R. Soc. A 2012, 468, 2849-2880.
- 36. Fang, L.; Olson, M. A.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Goddard III, W. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 17-29.
- 37. Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Lee, A.-L.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530-1541.
- Balzani, V.; Credi, A.; Ferrer, B.; Silvi, S.; Venturi, M., Artificial Molecular Motors and Machines: Design Principles and Prototype Systems. In *Molecular Machines*, Kelly, T. R., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2005; 262, 1-27.
- Brouwer, A. M.; Frochot, C.; Gatti, F. G.; Leigh, D. A.; Mottier, L.; Paolucci, F.; Roffia, S.; Wurpel, G. W. H. Science 2001, 291, 2124-2128.
- 40. Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 445-455.
- 41. Bissell, R. A.; Cordova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. Nature 1994, 369, 133-137.
- 42. Olsen, J.-C.; Griffiths, K. E.; Stoddart, J. F., A Short History of the Mechanical Bond. In *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*, Wiley-VCH **2010**; 65-139.
- 43. Keaveney, C. M.; Leigh, D. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1222-1224.
- 44. Arunkumar, E.; Forbes, C. C.; Noll, B. C.; Smith, B. D. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 3288-3289.
- 45. Gassensmith, J. J.; Barr, L.; Baumes, J. M.; Paek, A.; Nguyen, A.; Smith, B. D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3343-3346.
- 46. Gassensmith, J. J.; Baumes, J. M.; Smith, B. D. Chem. Commun. 2009, 6329-6338.
- 47. Gassensmith, J. J.; Matthys, S.; Lee, J.-J.; Wojcik, A.; Kamat, P. V.; Smith, B. D. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2916-2921.
- 48. Debono, R. F.; Loucks, G. D.; Manna, D. D.; Krull, U. J. Can. J. Chem. 1996, 74, 677-688.
- 49. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1170.
- 50. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4481-4483.
- 51. Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Langmuir **1994**, *10*, 1825-1831.
- 52. Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 1805-1834.
- 53. Ulman, A. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 855-863.
- 54. Sabatani, E.; Cohen-Boulakia, J.; Bruening, M.; Rubinstein, I. *Langmuir* **1993**, *9*, 2974-2981.
- 55. Zhou; Baunach, T.; Ivanova, V.; Kolb, D. M. Langmuir 2004, 20, 4590-4595.
- 56. Malicki, M.; Guan, Z.; Ha, S. D.; Heimel, G.; Barlow, S.; Rumi, M.; Kahn, A.; Marder, S. R. *Langmuir* **2009**, *25*, 7967-7975.
- 57. Cyganik, P.; Buck, M.; Strunskus, T.; Shaporenko, A.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Zharnikov, M.; Wöll, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13868-13878.
- 58. Balachander, N.; Sukenik, C. N. Langmuir **1990**, *6*, 1621-1627.
- 59. Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Angew. Chem. Int. Ed. 1989, 28, 506-512.

- 60. Chesneau, F.; Schupbach, B.; Szelagowska-Kunstman, K.; Ballav, N.; Cyganik, P.; Terfort, A.; Zharnikov, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12123-12137.
- 61. Denayer, J.; Volcke, C.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 269-276.
- 62. James, M.; Darwish, T. A.; Ciampi, S.; Sylvester, S. O.; Zhang, Z.; Ng, A.; Gooding, J. J.; Hanley, T. L. Soft Matter 2011, 7, 5309-5318.
- 63. Kind, M.; Wöll, C. Prog. Surf. Sci. 2009, 84, 230-278.
- 64. Arnold, R.; Azzam, W.; Terfort, A.; Wöll, C. Langmuir 2002, 18, 3980-3992.
- 65. Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7155-7164.
- 66. Battocchio, C.; Polzonetti, G.; Gambino, L.; Tuccitto, N.; Licciardello, A.; Marletta, G. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2006**, *246*, 145-150.
- 67. Sullivan, T. P.; Huck, W. T. S. Eur. J. Org. Chem. 2003, 2003, 17-29.
- 68. 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.
- 69. Haensch, C.; Chiper, M.; Ulbricht, C.; Winter, A.; Hoeppener, S.; Schubert, U. S. *Langmuir* **2008**, *24*, 12981-12985.
- 70. Luo, Y.; Piantek, M.; Miguel, J.; Bernien, M.; Kuch, W.; Haag, R. Appl. Phys. A 2008, 93, 293-301.
- 71. Samanta, D.; Faure, N.; Rondelez, F.; Sarkar, A. Chem. Commun. 2003, 1186-1187.
- 72. Kwon, Y.; Mrksich, M. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 806-812.
- 73. Patel, N.; Davies, M. C.; Hartshorne, M.; Heaton, R. J.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J. B.; Williams, P. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 6485-6490.
- 74. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- 75. Devaraj, N. K.; Miller, G. P.; Ebina, W.; Kakaradov, B.; Collman, J. P.; Kool, E. T.; Chidsey, C. E. D. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8600-8601.
- 76. Samanta, D.; Sarkar, A. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 2567-2592.
- 77. Bryan, M. C.; Fazio, F.; Lee, H.-K.; Huang, C.-Y.; Chang, A.; Best, M. D.; Calarese, D. A.; Blixt, O.; Paulson, J. C.; Burton, D.; Wilson, I. A.; Wong, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8640-8641.
- 78. Hudalla, G. A.; Murphy, W. L. Soft Matter 2011, 7, 9561-9571.
- 79. Haensch, C.; Hoeppener, S.; Schubert, U. S. Nanotechnology 2008, 19, 035703.
- 80. Turyan, I.; Mandler, D. Anal. Chem. 1997, 69, 894-897.
- 81. Zubavichus, Y.; Zharnikov, M.; Yang, Y.; Fuchs, O.; Umbach, E.; Heske, C.; Ulman, A.; Grunze, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 11022-11029.
- 82. Liu, J.; Schüpbach, B.; Bashir, A.; Shekhah, O.; Nefedov, A.; Kind, M.; Terfort, A.; Wöll, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4459-4472.
- 83. Rong, H.-T.; Frey, S.; Yang, Y.-J.; Zharnikov, M.; Buck, M.; Wühn, M.; Wöll, C.; Helmchen, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 1582-1593.
- 84. Baunach, T.; Ivanova, V.; Kolb, D. M.; Boyen, H. G.; Ziemann, P.; Büttner, M.; Oelhafen, P. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2024-2028.
- Eberle, F.; Saitner, M.; Boyen, H.-G.; Kucera, J.; Gross, A.; Romanyuk, A.; Oelhafen, P.; D'Olieslaeger, M.; Manolova, M.; Kolb, D. M. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 122, 351-355.
- 86. Iler, R. K. J. Coll. Interface Sci. 1966, 21, 569-594.
- 87. Decher, G. Science 1997, 277, 1232-1237.
- 88. Haga, M.-a.; Kobayashi, K.; Terada, K. Coordin. Chem. Rev. 2007, 251, 2688-2701.
- 89. Winter, A.; Hoeppener, S.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. Adv. Mater. 2011, 23, 3484-3498.

- 90. Greenstein, M.; Ben Ishay, R.; Maoz, B. M.; Leader, H.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Langmuir* **2010**, *26*, 7277-7284.
- 91. Doron-Mor, I.; Cohen, H.; Cohen, S. R.; Popovitz-Biro, R.; Shanzer, A.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Langmuir* **2004**, *20*, 10727-10733.
- 92. Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. *Nature Mater.* **2009**, *8*, 41-46.
- 93. 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.
- 94. Motiei, L.; Feller, M.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. Chem. Sci. 2012, 3, 66-71.
- 95. Choudhury, J.; Kaminker, R.; Motiei, L.; de Ruiter, G.; Morozov, M.; Lupo, F.; Gulino, A.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 9295-9297.
- 96. Wanunu, M.; Vaskevich, A.; Cohen, S. R.; Cohen, H.; Arad-Yellin, R.; Shanzer, A.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17877-17887.
- 97. Laibinis, P. E.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. J. Phys. Chem. 1991, 95, 7017-7021.
- 98. Hähner, G. Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 1244-1255.
- 99. Arnold, R. Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.
- 100. Frey, S.; Stadler, V.; Heister, K.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Zeysing, B.; Terfort, A. *Langmuir* **2001**, *17*, 2408-2415.
- 101. Stöhr, J. NEXAFS Spectroscopy. Springer: Heidelberg, Germany, 1992.
- 102. DiMilla, P. A.; Folkers, J. P.; Biebuyck, H. A.; Haerter, R.; Lopez, G. P.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem.* Soc. **1994**, *116*, 2225-2226.
- 103. Postlethwaite, T. A.; Hutchison, J. E.; Hathcock, K. W.; Murray, R. W. Langmuir 1995, 11, 4109-4116.
- 104. Wanunu, M.; Popovitz-Biro, R.; Cohen, H.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9207-9215.
- 105. Altman, M.; Shukla, A. D.; Zubkov, T.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem.* Soc. **2006**, *128*, 7374-7382.
- 106. Benninghoven, A. Angew. Chem. Int. Ed. 1994, 33, 1023-1043.
- 107. Graham, D. J.; Ratner, B. D. Langmuir 2002, 18, 5861-5868.
- 108. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Phys. Rev. Lett. 1986, 56, 930-933.
- 109. Malham, I. B.; Bureau, L. *Langmuir* **2009**, *25*, 5631-5636.
- 110. Resch, R.; Grasserbauer, M.; Friedbacher, G.; Vallant, T.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *140*, 168-175.
- 111. 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.
- 112. Kudernac, T.; Ruangsupapichat, N.; Parschau, M.; Macia, B.; Katsonis, N.; Harutyunyan, S. R.; Ernst, K.-H.; Feringa, B. L. *Nature* **2011**, *479*, 208-211.
- 113. Carroll, G. T.; London, G.; Landaluce, T. F.; Rudolf, P.; Feringa, B. L. ACS Nano 2011, 5, 622-630.
- 114. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. ChemPhysChem. 2008, 9, 202-220.
- 115. Coronado, E.; Gavina, P.; Tatay, S. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1674-1689.
- 116. Cecchet, F.; Rudolf, P.; Rapino, S.; Margotti, M.; Paolucci, F.; Baggerman, J.; Brouwer, A. M.; Kay, E. R.; Wong, J. K. Y.; Leigh, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15192-15199.
- 117. Huang, T. J.; Brough, B.; Ho, C.-M.; Liu, Y.; Flood, A. H.; Bonvallet, P. A.; Tseng, H.-R.; Stoddart, J. F.; Baller, M.; Magonov, S. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5391-5393.
- 118. Li, Q.; Sue, C.-H.; Basu, S.; Shveyd, A. K.; Zhang, W.; Barin, G.; Fang, L.; Sarjeant, A. A.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6751-6755.

- 119. Zacher, D.; Schmid, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 176-199.
- 120. Liu, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Liu, J.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 807-810.

7 Anhang

7.1 Dank

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Christoph A. Schalley für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit danken.

Herrn Professor Dr. Rainer Haag danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Wolfgang Unger danke ich für die erfolgreiche Kooperation während des Projektes und für viele lehrreiche Diskussionen über die Interpretation von XPS- und NEXAFS-Spektren.

Dem gesamten Arbeitskreis Schalley danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung während meiner Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich bei Sebastian Richter und Christoph H.-H. Traulsen die zusammen mit mir das Oberflächenprojekt bearbeitet haben. Erik Darlatt danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Messung von ca. 1000 XPS- und NEXAFS-Spektren.

Außerdem bedanke ich mich bei Hilal Sevim, Neslihan Yildirim, Christoph Traulsen, Timon Scheuschner, Peter Deutinger, Katharina Huth, Valentin Kunz und Thomas Heinrich die mir in den letzten drei Jahren im Zuge ihrer Bachelorarbeiten oder Forschungspraktika geholfen haben.

Den Serviceabteilungen um Dr. Andreas Springer und Dr. Andreas Schäfer danke ich für die vielen gemessenen Massen- und NMR-Spektren.

Für die Messungen der AFM-Bilder, die Unterstützung am UV/Vis-Spektrometer und viele hilfreiche Ratschläge danke ich Andrea Schulz.

Großer Dank geht an meine Familie und Freunde die mich immer unterstützt haben. Vor allem danken möchte ich meinen Eltern, Thomas Pickardt und Gisela Poppenberg, sowie Falko Giese, die mich auf den richtigen Weg geführt haben.

Der größte Dank gebührt dem wichtigsten Menschen, Nathalie Pedde. Danke, dass du immer für mich da bist.

7.2 Lebenslauf und Publikationsliste

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Datenschutzgründen nicht enthalten.

7.3 Kopien der veröffentlichten Arbeiten

7.3.1 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.

Aus rechtlichen Gründen ist diese Publikation nicht Teil der Online-Version.

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:

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

7.3.2 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.

Aus rechtlichen Gründen ist diese Publikation nicht Teil der Online-Version.

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:

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

7.3.3 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.

Aus rechtlichen Gründen ist diese Publikation nicht Teil der Online-Version.

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:

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

7.3.4 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.

Aus rechtlichen Gründen ist diese Publikation nicht Teil der Online-Version.

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:

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

7.3.5 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.

Aus rechtlichen Gründen ist diese Publikation nicht Teil der Online-Version.

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:

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

7.3.6 Programmable, Ordered Multilayers of Nanometer-Sized Macrocycles and Stimuli controlled Pseudo-rotaxane Formation on Solid Support

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.

Aus rechtlichen Gründen ist diese Publikation nicht Teil der Online-Version.

Diese Arbeit ist online erhältlich unter:

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