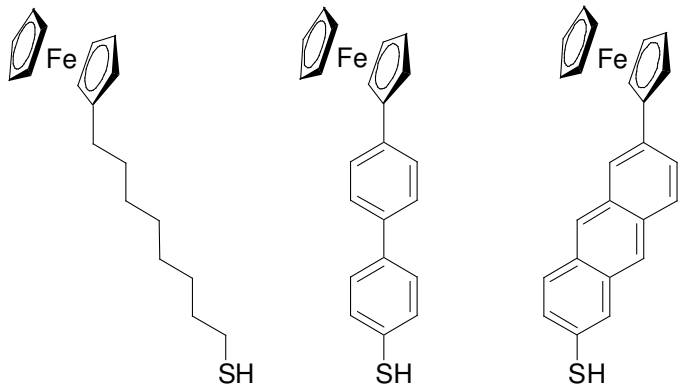
6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Thiole mit unterschiedlichen elektrochemisch aktiven Gruppen synthetisiert. Selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) dieser Moleküle auf Gold wurden zum einen verwendet, um den Ladungstransfermechanismus durch organische Moleküle zu untersuchen. Zum anderen wurden die Monoschichten zur gezielten Bewegung von Flüssigkeiten in einem Mikrofluidik-System optimiert.

Zur Untersuchung des Ladungstransfers mittels Impedanzspektroskopie erwiesen sich ausschließlich Thiole mit Ferrocen als elektrochemisch aktiver Gruppe als geeignet. Durch die Bestimmung der Ladungstransferraten von α-Ferrocenylalkan-ω-thiolen mit unterschiedlichen Kettenlängen konnte sowohl die in dieser Arbeit verwendete Messmethode zur Bestimmung der Ladungstransferraten validiert, als auch der in der Literatur[I,II] vorgeschlagene *superexchange*-Tunnelmechanismus für aliphatische Brücken untermauert werden.

Bei der Untersuchung von Ferrocenthiolen mit chemisch unterschiedlichen, aber gleich langen Brücken wurde festgestellt, dass die Ladungstransferrate k_{et} der Moleküle stark von der Größe des HOMO-LUMO-Abstandes der Brücke abhängig ist (Abbildung I).



k_{et} [s^{-1}]	**$4.5 * 10^5$**	**$1 * 10^6$**	**$>> 1 * 10^6$**
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ [eV]	**8**	**5.4**	**3.6**

Abbildung I: Ladungstransferraten durch Ferrocenthiole mit gleich langen, aber chemisch unterschiedlichen Spacern

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Anwendung der dargestellten Ferrocenthiole als SAMs in einem Mikrofluidik-System zum verlustfreien Transport kleinster Flüssigkeitsmengen untersucht. Das Transportprinzip beruht auf der reversiblen Änderung der Benetzungseigenschaften von SAMs aus Ferrocen-terminierten Thiolen bei der elektrochemischen Reduktion bzw. Oxidation (Abbildung II).

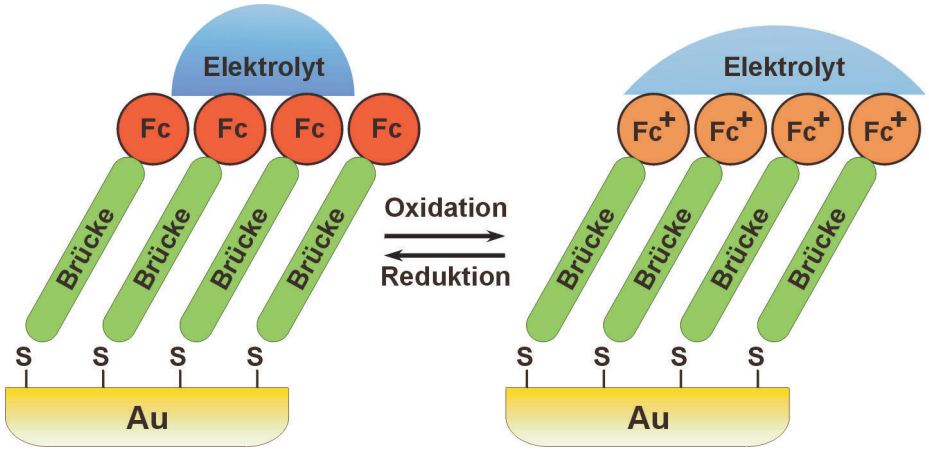


Abbildung II: Gezielte, reversible Änderung der Benetzungseigenschaften von SAM-bedeckten Oberflächen über Potenzialänderungen

Dazu wurden an unstrukturierten Goldsubstraten systematische Untersuchungen der Parameter durchgeführt, die zu einer Optimierung der Schalteigenschaften der SAMs führen. Neben der Größe der potenzialinduzierten Kontaktwinkeländerung der Elektrolytlösung werden Schalteigenschaften von SAMs in dieser Arbeit durch die Reversibilität des Schaltprozesses und die absoluten Werte der Kontaktwinkel (KW) des Elektrolyten bewertet.

Es wurde eine starke Abhängigkeit der Schalteigenschaften der SAMs festgestellt von:

1.) der Art des verwendeten Ferrocenthiols: aliphatische Thiole sind besser geeignet als aromatische Thiole
2.) der zum Schalten angelegten Spannung: ± 200 mV sind optimal
3.) dem Mischungsverhältnis der Thiole im gemischten SAM: ein Anteil von 17% - 50% Ferrocenthiol im gemischten SAM führt zu den besten Schalteigenschaften
4.) der Rauigkeit des Goldsubstrates: glatte Goldsubstrate führen zu geringerer Kontakwinkelhysterese

Die anderen untersuchten Parameter (Lösungsmittel der Thiollösung, Einlegzeit der Substrate in die Thiollösung und verwendete Elektrolytlösung) hatten eine untergeordnete Bedeutung für das Schaltverhalten des SAMs.

Durch die in dieser Arbeit durchgeführte systematische Studie der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Schalteigenschaften von Ferrocenthiol-SAMs konnte das Schaltverhalten dieser SAMs, verglichen mit Literaturwerten[III,IV], stark verbessert werden (Abbildung III).

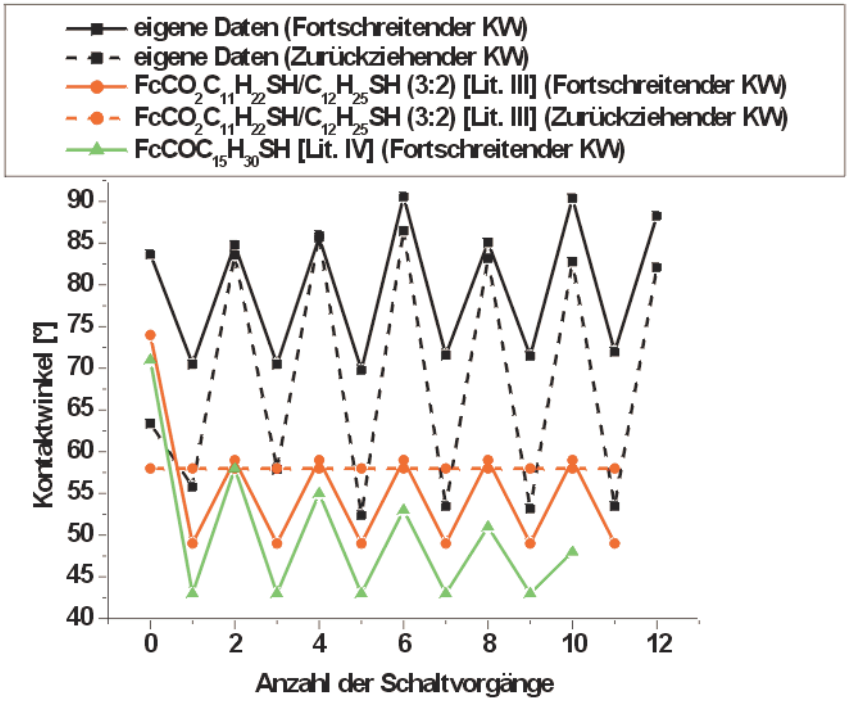


Abbildung III: Vergleich der Schalteigenschaften eines in dieser Arbeit dargestellten gemischten SAMs aus $FcC_8H_{16}SH/C_7H_{15}SH$ (1:1), mit zwei Literaturwerten.

[I] J. J. Sumner, K. Weber, L. A. Hocket,S. E. Creager, *J. Phys. Chem. B*, 104, **2000**, 7449-7454.

[II] J. F. Smalley, H. O. Finklea, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, S. E. Creager, J. P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S. W. Feldberg, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 2004-2013.

[III] N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 10, **1994**, 1493-1497.

[IV] J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *Langmuir*, 10, **1994**, 4380-4387.